

# PET oxidative Silylenolethercyclisierung

Mechanistische Untersuchungen und  
Steroidsynthese durch Dominoreaktionen

Dissertation

zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades  
der Fakultät für Chemie  
der Universität Bielefeld

vorgelegt von

**Jens Otto Bunte**

Bielefeld 2003



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2000 bis Juni 2003 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Jochen Mattay an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. J. Mattay für die Überlassung des interessanten Themas, die zuverlässige Unterstützung, die vielfältigen Möglichkeiten neue Erfahrungen zu sammeln und die große Freiheit, mit der ich das Thema bearbeiten konnte.

Herrn Prof. Dr. Norbert Sewald danke ich für die freundliche Übernahme der Gutachtertätigkeit.

Von den vielen Menschen, mit denen ich im Laufe der vergangenen zweieinhalb Jahre zusammengearbeitet habe, hat mich ein großer Teil unterstützt, mir neue Ideen vermittelt und mich neu motiviert. Das möchte ich mit der folgenden Danksagung würdigen.

Der Graduiertenförderung des Landes Nordrhein-Westfalen möchte ich für die finanzielle Unterstützung durch ein Doktorandenstipendium danken.

Herrn Dr. Matthias C. Letzel danke ich für die Aufnahme der Massenspektren.

Frau B. Michel danke ich für die Anfertigung der Elementaranalysen.

Frau Beate Neumann und Herrn Dr. Hans-Georg Stammer danke ich für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalyse.

Herrn Peter Mester und Herrn Dr. Andreas Mix bin ich für die umfangreichen NMR-Experimente dankbar.

Herrn Dr. Ulrich Neuert danke ich für die vielen Hilfestellungen in Rechnerfragen und die Erkenntnis, daß man Computer nicht ernst zu nehmen braucht.

Herrn Thomas Geisler bin ich für die durchgeführten Synthesen und den unermüdlichen Kampf gegen Lösungsmittelknappheit dankbar.

Herrn Dieter Barth danke ich für drei Jahre gute Nachbarschaft und die Einblicke in das Innenleben der Universität.

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Schoeller möchte ich für die vielen hilfreichen Tips zur Durchführung von quantenchemischen Rechnungen danken.

Herrn Dr. Michael Oelgemöller danke ich für das Korrekturlesen und die allmorgendlichen E-mails.

Herrn Dr. Lars P. Christmann, Herrn Dr. Heiko Rinderhagen, Herrn Dr. Christian Schiel und Herrn Dr. Lars Ulmer danke ich für die vielen Tips, Anregungen und Hilfen, die sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. Dietmar Kuck danke ich für sein Vertrauen und die vielen bemerkenswerten Unterhaltungen.

Meinen Blockpraktikanten gilt mein besonderer Dank für ihr Interesse und die engagierte Mitarbeit.

Herrn Alexander Breder danke ich dafür, daß ich auch nach dieser Arbeit noch etwas zum Korrekturlesen habe.

Herrn Eike Kevin Heilmann danke ich für sechs Wochen Sommer im Dunkeln.

Frau Birka Hein danke ich für ihr gnadenloses Nachfragen und viele neue Ideen.

Frau Stefanie Rinne bin ich für ihre Unterstützung während des gesamten vergangenen Jahres sehr dankbar.

Herrn Christian Schäfer danke ich für sein unermüdliches Korrigieren und die vielen Tage in Faerûn.

Meinen Eltern, die mir dieses Studium erst ermöglicht haben, danke ich von ganzem Herzen für ihre Geduld und ihre Unterstützung während der gesamten Ausbildung.

Teile dieser Arbeit wurden veröffentlicht:

## Fachzeitschriften

- Jens O. Bunte, Stefanie Rinne, Christian Schäfer, Beate Neumann, Hans-Georg Stammer and Jochen Mattay, „Synthesis and PET oxidative cyclization of silyl enol ethers: build-up of quasi-steroidal carbocycles“, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 45-48

## Tagungsbeiträge

### Vorträge:

- „Oxidative Cyclisierung von Silylenolethern: Synthetisches Werkzeug und mechanistisches Puzzle“, *3rd Workshop of the Graduate School of Chemistry and Biochemistry*, Zentrum für interdisziplinäre Forschung, Bielefeld, 21. Januar 2003.
- „Oxidativer PET an Silylenolethern: Erzeugung von reaktiven Intermediaten für die Synthese von Steroidgerüsten durch Kaskadencyclisierung“, *18. Vortragsstagung der Fachgruppe Photochemie der GdCh*, Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Mülheim an der Ruhr, 7. April 2003.

### Poster:

- Jens O. Bunte, Eike K. Heilmann, Birka Hein, Stefanie Rinne, Christian Schäfer and Jochen Mattay, “Stereoselective Ring Closure Reactions of PET Generated Silyl Enol Ether Radical Cations”, *3rd Workshop of the Graduate School of Chemistry and Biochemistry*, Zentrum für interdisziplinäre Forschung, Bielefeld, 20.-21. Januar 2003.
- Jens O. Bunte and Jochen Mattay, “Stereoselective Ring Closure Reactions of PET Generated Silyl Enol Ether Radical Cations”, *18. Vortragsstagung der Fachgruppe Photochemie der GdCh*, Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Mülheim an der Ruhr, 7.-9. April 2003.



---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Allgemeiner Teil .....</b>	<b>3</b>
2.1	Dominoreaktionen in der organischen Synthese.....	3
2.2	Silylenoletherradikalkationen.....	8
2.3	Elektronentransferprozesse .....	20
<b>3</b>	<b>Zielsetzung .....</b>	<b>25</b>
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>29</b>
4.1	Überlegungen zur Synthese der Silylenolether .....	29
4.2	Untersuchungen an einfachen Silylenolethern.....	31
4.2.1	Synthese.....	32
4.2.2	Elektronendonatoreigenschaften .....	33
4.2.3	Fluoreszenzlöschung .....	36
4.2.4	Untersuchungen zum Silylenoletherradikalkation .....	40
4.2.5	Zusammenfassung .....	45
4.3	Cyclohexenylethyl-substituierte Silylenolether als Modellsysteme für die Cyclisierungsreaktion .....	46
4.3.1	Synthese.....	47
4.3.2	Stereochemische Identifikation .....	52
4.3.3	Überlegungen zum Reaktionsmechanismus.....	59
4.3.4	Radikalische Cyclisierung der Modellsysteme .....	61
4.3.5	Berechnete Reaktionspfade der radikalischen Cyclisierungen .....	66
4.3.6	Mechanistisches Modell der radikalischen Cyclisierung .....	74
4.3.7	Selektivität der radikalischen Absättigungsreaktion .....	80
4.3.8	Berechnete Reaktionspfade der radikalkationischen Cyclisierungen.. .....	83
4.3.9	Mechanistisches Modell der PET oxidativen Cyclisierung .....	94
4.3.10	Zusammenfassung .....	103
4.4	Versuche zur Funktionalisierung des Silylenolether-Ringes	104
4.5	Synthese neuartiger Steroidgerüste durch Dominocyclisierung. .....	106
4.5.1	Dominocyclisierungen auf Basis von Perillylalkohol.....	106
4.5.2	Synthese.....	109

4.5.3	PET oxidative Cyclisierung .....	112
4.5.4	Ergebnisse der Dominocyclisierungen ausgehend von (S)-Perillylalkohol .....	118
4.5.5	Dominocyclisierungen zu 3-oxyfunktionalisierten Steroidgerüsten	119
4.5.6	Ergebnisse der Dominocyclisierungen zu 3-oxyfunktionalisierten Steroidgerüsten.....	129
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>131</b>
<b>6</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>135</b>
6.1	Allgemeine Methoden und Geräte .....	135
6.2	Allgemeine experimentelle Vorschriften.....	141
6.3	Darstellung einfacher Silylenolether.....	144
6.4	Darstellung von Synthesevorstufen .....	148
6.5	Synthese von 10a-Methyl-dodecahydro-4(1 <i>H</i> )-phenanthrenon . .....	158
6.6	Synthese von 3a-Methyldodecahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta[ <i>a</i> ]- naphthalin-1-on .....	168
6.7	Darstellung von 3-(1-Cyclohexenylethyl)-4-(methoxymethyl)- 2-cyclohexen-1-on und Folgereaktionen.....	179
6.8	Synthese von 9-Isopropenyl-10b,12a-dimethylhexadeca- hydrobenzo[ <i>a</i> ]phenanthren-4(1 <i>H</i> )-on.....	183
6.9	Synthese von 8-Methoxy-10b,12a-dimethylhexadeca- benzo[ <i>a</i> ]phenanthren-4(1 <i>H</i> )-on.....	202
6.10	Synthese von 7-Methoxy-9b,11a-dimethylhexadeca- 3 <i>H</i> -cyclopenta[ <i>a</i> ]phenanthren-3-on.....	223
<b>7</b>	<b>Strukturdaten.....</b>	<b>233</b>
7.1	Röntgenstrukturdaten .....	233
7.2	Strukturdaten aus <i>ab initio</i> Berechnungen .....	236
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>291</b>

---

# Abkürzungsverzeichnis

1D-/2D-NMR	ein-/zweidimensionale Kernresonanzspektroskopie
A	Akzeptor
AIBN	Azo- <i>bis</i> -isobutyronitril
au	atomic unit
ax	axial (räumliche Anordnung im Cyclohexankonformer)
CA	Chloranil
CAN	Cer(IV)ammoniumnitrat
CI	chemische Ionisierung
CIP	Kontaktionenpaar
COSY	Correlation Spectroscopy
CV	cyclische Voltammetrie
D	Donor
DCA	9,10-Dicyanoanthracen
DCN	1,4-Dicyanonaphthalin
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	Dimethylformamid
EI	Elektronenstoßionisierung
DMSO	Dimethylsulfoxid
ENC	Begegnungskomplex
$E_p$	anodisches Oxidationspotential
eq	äquatorial (räumliche Anordnung im Cyclohexankonformer)
ESI-MS	Elektrosprayionisierung-Massenspektrometrie
ET	Elektronentransfer
EXP	Exciplex
FRI	freies Ionenpaar
FT-ICR-MS	Fouriertransformation-Ionenzyklotron-Massenspektrometrie
G	freie Enthalpie
GC	Gaschromatographie
GC/MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplung
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Correlation

---

HOMO	energetisch höchstes besetztes Molekülorbital
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HRMS	hochaufgelöste Massenspektrometrie
IP	Ionisierungspotential
IR	Infrarotspektroskopie
k	Geschwindigkeitskonstante
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LUMO	energetisch niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
MCPBA	<i>m</i> -Chlorperbenzoesäure
MOM	Methoxymethyl
NIS	<i>N</i> -Iodsuccinimid
NMR	Kernresonanzspektroskopie
NOE	Nuclear Overhauser Effect
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy
Nu	Nukleophil
PET	photoinduzierter Elektronentransfer
PTSA	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure
RP-HPLC	Umkehrphasen-Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
SCE	Standardkalomelektrode
SOMO	einzel besetztes Molekülorbital
SSIP	solvensgetrenntes Ionenpaar
TBDMS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
ZPE	Nullpunktsschwingungsenergie

# 1 Einleitung

*„Die organisch-chemische Synthese hat stets eine große Faszination auf den Chemiker ausgeübt, und sie wird auch in Zukunft nichts von ihrer Bedeutung verlieren. Es ist eine Binsenweisheit, daß alle Chemiker – und nicht nur die – auf die Synthese chemischer Verbindungen, mit denen sie arbeiten wollen, angewiesen sind. So ist die organisch-chemische Synthese heute mehr denn je die Schnittstelle zwischen Organischer Chemie, Biologie, Biochemie, Medizin, Physik und Materialwissenschaft. Man sollte auch nicht vergessen, daß die Grundlage der chemischen Industrie die Synthese ist. Für den Synthetiker aus Leidenschaft aber ist die Synthese weit mehr als nur Mittel zum Zweck, Verbindungen in die Hand zu bekommen; sie ist Ausdruck seiner Kreativität, Intelligenz und seines handwerklichen Könnens, aber auch seiner Ausdauer.“*

Lutz F. Tietze, Uwe Beifuss <sup>[1]</sup>

Die organisch-chemische Synthese hat von ihren Anfängen im 19. Jahrhundert durch WÖHLER und KOLBE bis heute eine enorme Entwicklung vollzogen, die dazu geführt hat, daß die Synthese praktisch jeder Zielstruktur als prinzipiell machbar angesehen wird.<sup>[2,3,4]</sup>

Diese Erfolge sind durch Fortschritte in den Bereichen der synthetischen Methoden (Nobelpreis für Chemie 2001 an KNOWLES, NOYORI und SHARPLESS),<sup>[5]</sup> der Analytik (Nobelpreis für Chemie 2002 an FENN, TANAKA und WÜTHRICH) und - vor allem in den letzten Jahren - der Anwendung der Quantenchemie (Nobelpreis für Chemie 1998 an KOHN und POPLE)<sup>[6]</sup> begleitet worden, welche das Repertoire an Möglichkeiten für den organischen Chemiker erheblich vergrößert haben.

In Anbetracht dieser Situation kann man zu der Einschätzung kommen, die organische Chemie sei zu einer „reifen“ Wissenschaft geworden, die ihr Ziel, die Bereitstellung aller benötigten Substanzen, erreicht hat.<sup>[7]</sup> Ebenso kann man jedoch die gewonnenen Erkenntnisse und Möglichkeiten nutzen, um sich „kraftvoll und lebendig neuen Zielen zuzuwenden und alte Träume Wirklichkeit werden zu lassen“.<sup>[8,9]</sup>



## 2 Allgemeiner Teil

*„Der Kommandant dichtet Kriegstagebuch. Jetzt kaut er am Stift. Der Satz, den er schrieb, hat sicher noch ein Wort zuviel.“*

Aus: „Das Boot“<sup>[10]</sup>

Die im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Arbeiten bauen selbstverständlich auf Erkenntnissen auf, die durch andere erarbeitet worden sind. Daher wird im Folgenden ein Überblick über die Themen gegeben, die für das Verständnis und die richtige Einordnung der hier vorgestellten Ergebnisse von Bedeutung sind. Dies sind einige Aspekte der Dominoreaktionen und der Chemie der Silylenoletherradikalkationen mit einem kurzen Einschub über die Grundlagen ihrer Erzeugung durch photoinduzierten Elektronentransfer (PET).

### 2.1 Dominoreaktionen in der organischen Synthese

Zielmoleküle in der modernen Synthese zeichnen sich meist durch eine komplexe Struktur aus. Um diese aufzubauen, sind Sequenzen mit mehr als 25 Schritten, ausgehend von kommerziell erhältlichen Substanzen, als unrealistisch zu betrachten.<sup>[11]</sup> Die praktische Durchführbarkeit, vor allem im Hinblick auf die Ausbeute, ist dabei gefährdet. Wenn man weiter blickt und ein kommerzielles Produkt als Ziel der Synthese sieht, verringert jeder zusätzliche Schritt die Chancen auf eine erfolgreiche Vermarktung. Kosten für Reagenzien, Lösungsmittel, Aufreinigung und - in Zukunft wohl immer stärker - die Entsorgung von Abfällen fallen hier zusätzlich zum Substanzverlust ins Gewicht.

Synthetische Transformationen, die einen großen Anstieg in der molekularen Komplexität, verbunden mit der gewünschten Selektivität, in nur einem Schritt erreichen, wären unter dem dargelegten Gesichtspunkt wünschenswert.

Prozesse, die dies erfüllen, indem zwei oder mehr Bindungsbildungen unter gleichbleibenden Reaktionsbedingungen ohne Zugabe von weiteren Reagenzien oder Katalysatoren stattfinden und in denen die nachfolgenden Reaktionsschritte

die Konsequenz der zuvor erfolgten Transformationen sind, werden als Dominoreaktionen bezeichnet.<sup>[12]</sup>

Wie viele andere effiziente Strategien, ist auch die der Dominoreaktionen von der Natur verwirklicht worden. Ein Beispiel dafür ist die Biosynthese des Steroidgerüsts, die Cyclisierung von Squalenepoxid **1** zu Lanosterol **2** (Abbildung 1), die auch einen weiteren Aspekt von Dominoreaktionen veranschaulicht, sie sind beeindruckend in ihrer Eleganz und ihrer Komplexität.

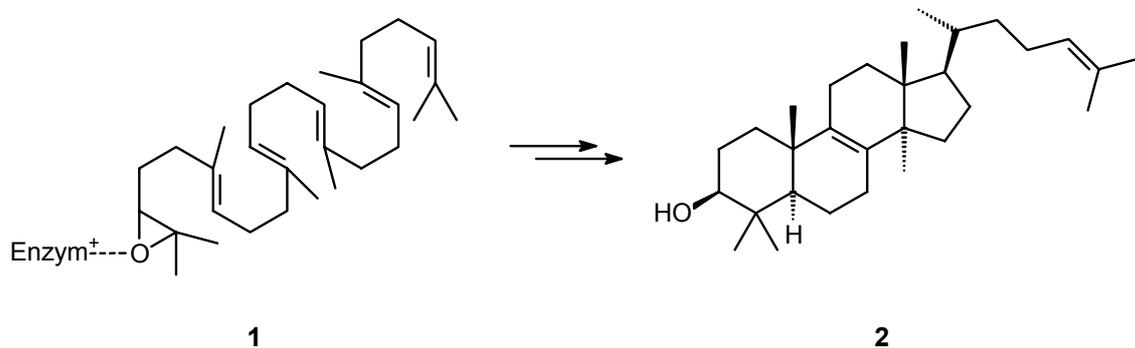


Abbildung 1: Enzymatische Cyclisierung von Squalenepoxid **1**

Auch wenn biochemische Umformungen, wie die oben dargestellte, häufig als Beispiele für Dominoreaktionen herangezogen werden, so erfüllen sie bei genauer Betrachtung die gestellten Kriterien an einen solchen Prozeß nicht. Da sie an enzymatischen Systemen ablaufen sind die gleichbleibenden Reaktionsbedingungen und fehlende Zugaben an katalytischem Material nicht gegeben. Hier wird der auch für chemische Dominoreaktionen relevante Übergang von Domino- zu Konsekutivprozessen sichtbar.<sup>[1]</sup>

Das ausgewählte Beispiel ist jedoch auch insofern von Relevanz, als daß es die Inspiration für die mittlerweile umfangreichen Arbeiten war, die es sich zum Ziel gesetzt hatten, die Synthese von Steroidgerüsten und verwandten polycyclischen Kohlenwasserstoffen organisch-chemisch nachzuvollziehen.

Erfolge auf diesem Gebiet wurden vor allem von JOHNSON erzielt,<sup>[13]</sup> dem es gelang, durch kationische Cyclisierung von **3** stereoselektiv ein Steroidgerüst (**4**) aufzubauen, aus dem Progesteron **5** erhalten werden kann (Abbildung 2).<sup>[14]</sup>

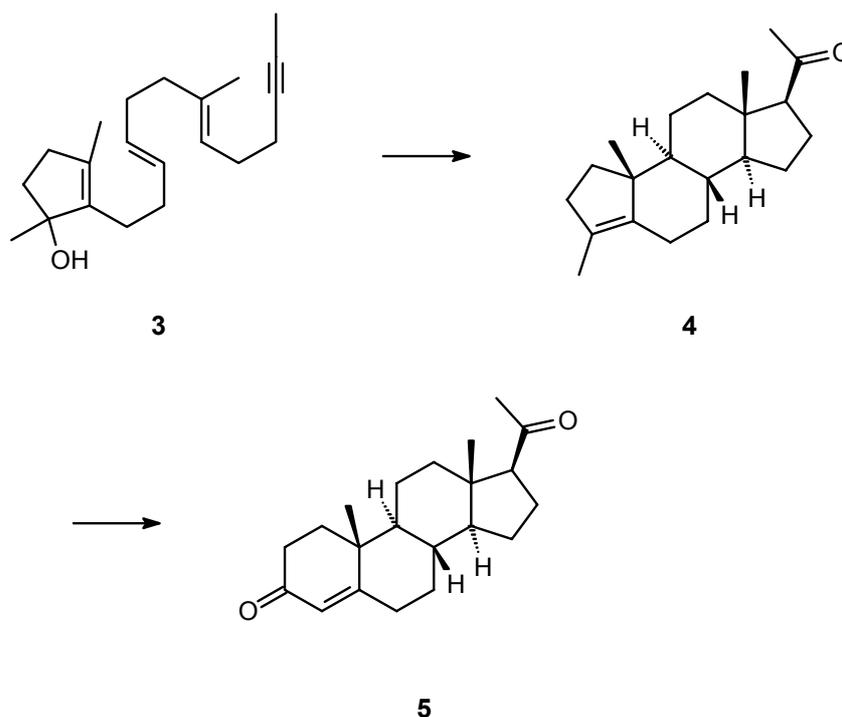


Abbildung 2: Synthese von Progesteron **5** durch JOHNSON

Mit der Entwicklung der synthetischen Radikalchemie in der 1980er Jahren wurden auch radikalische Dominoreaktionen, hauptsächlich auf Basis der Zinnhydridmethode,<sup>[15]</sup> entwickelt, die ein erhebliches synthetisches Potential aufweisen.<sup>[16]</sup> Im Gegensatz zu kationischen Ringschlußreaktionen ist im radikalischen Fall neben der Bildung von Sechsringen durch 6-*endo*-Cyclisierung von entsprechenden Hexenylradikalen auch eine 5-*exo*-Cyclisierung möglich, die zu Cyclopentanderivaten führt.<sup>[17]</sup>

Beide Möglichkeiten sind intensiv genutzt worden und das Verständnis ist für radikalische Prozesse soweit gereift, daß die Durchführung komplexer radikalischer Kaskaden durch „Programmierung“ der Ausgangsmoleküle möglich ist.<sup>[18]</sup>

Als Beispiele seien hier die frühe Synthese von Hirsuten **6** durch radikalische 5-*exo*-Dominocyclisierung von **7**<sup>[19]</sup> und die erstaunliche siebenfache 6-*endo*-Cyclisierung von **8**, die den neuartigen Heptacyclus **9** liefert, genannt (Abbildung 3).<sup>[20]</sup>

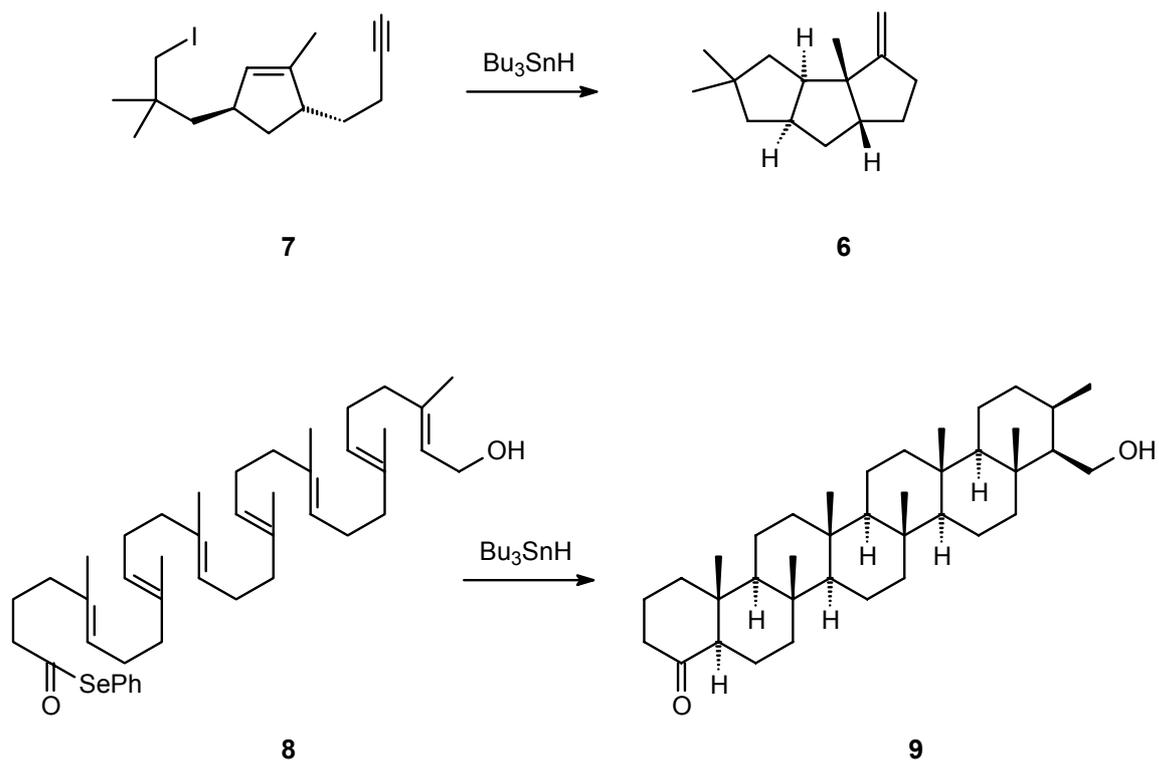


Abbildung 3: Beispiele für radikalische Dominocyclisierungsreaktionen

Entscheidend für den Erfolg der im Allgemeinen als untergeordnet betrachteten radikalischen 6-*endo*-Cyclisierung sind die Methylgruppen an den beteiligten Doppelbindungen.<sup>[18,21]</sup> Sie verlangsamen die konkurrierende 5-*exo*-Cyclisierung, die über einen Ringschluß zwischen zwei quartären Zentren erfolgen müßte.<sup>[22]</sup>

Neben der Erzeugung von Radikalen durch homolytische Bindungsspaltung sind in den vergangenen Jahren verstärkt Methoden untersucht worden, die Elektronentransferprozesse zur Erzeugung radikalischer und radikal-ionischer Intermediate nutzen.

Dabei sind vor allem der Einsatz von Mangan(III)-ionen zur oxidativen Erzeugung von Radikalen aus  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen<sup>[23]</sup> und die Verwendung von Samarium(II)iodid zur reduktiven Erzeugung von Radikalen zu nennen.<sup>[24]</sup>

Neben diesen chemischen Methoden des Elektronentransfers hat sich der photoinduzierte Elektronentransfer (PET) mittlerweile etabliert, und die dadurch erzeugten Radikationen haben zu einer Bandbreite an synthetischen Anwendungen geführt.<sup>[25]</sup>

Im Zusammenhang mit der Synthese von steroidähnlichen Polycylen sind hier vor allem die Arbeiten von DEMUTH et al. zu nennen (Abbildung 4).<sup>[26]</sup>

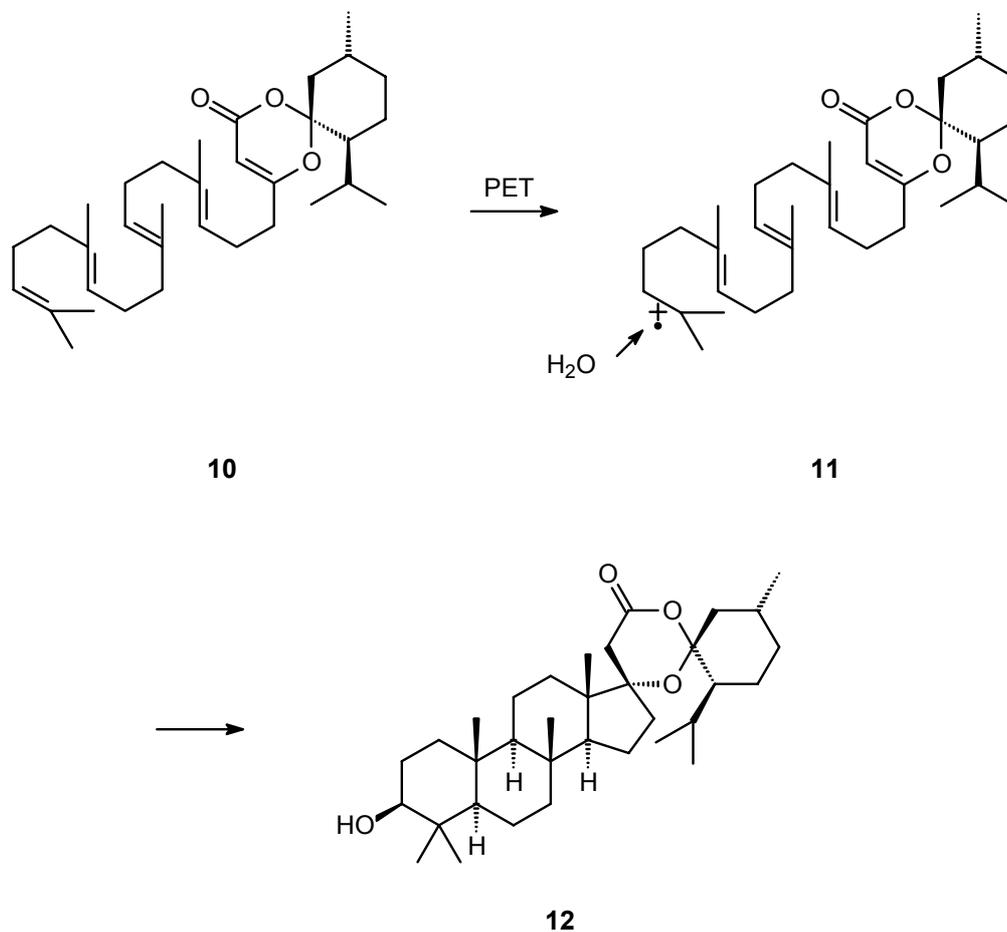


Abbildung 4: Steroidsynthese durch PET induzierte Dominocyclisierung von **10**

Das Polyen **10** wird zum Radikalkation **11** oxidiert, welches mit Wasser reagiert und daraufhin eine Dominocyclisierung zum Steroid **12** eingeht. Durch die im Molekül eingebaute Dioxinongruppe wird eine asymmetrische Induktion erzielt. Diese Information ist auch am Startpunkt der Kaskadenreaktion durch eine entsprechende Vororientierung des Moleküls vorhanden.

Im Zusammenhang mit den durch Elektronentransfer erzeugten radikalischen Spezies tritt häufig die Frage auf, welcher Natur die Intermediate bzw. die entsprechenden Reaktionsschritte sind. Liegen Radikale vor oder handelt es sich um radikal-ionische Spezies, die eventuell an ein Metallion koordiniert sind? Diese

Fragen sind nicht immer eindeutig beantwortet. Sie treten jedoch im Besonderen bei den im folgenden behandelten, aus Silylenolethern erzeugten, reaktiven Intermediaten auf.

### 2.2 Silylenoletherradikalkationen

Silylenolether sind zu einem wichtigen Baustein in der organischen Synthese geworden.<sup>[27]</sup> Dies ist vor allem auf die als MUKAIYAMA-Aldoladdition bezeichnete durch LEWIS-Säure katalysierte Addition von Silylenolethern an Kohlenstoffelektrophile zurückzuführen.<sup>[28]</sup> Wie im Großteil der angewandten Reaktionen wird hier die Nucleophilie des maskierten Enolates ausgenutzt.

Ein weiterer Aspekt dieser Nucleophilie, der damit verbundene Elektronenreichtum, kann für Oxidationsreaktionen genutzt werden. Dabei sind eine Anzahl von Reaktionen mit Sauerstoff<sup>[29]</sup> oder sauerstoffhaltigen Verbindungen wie Peroxiden,<sup>[30]</sup> Persäuren (als RUBOTTOM-Oxidation bekannt),<sup>[31]</sup> Dioxiran,<sup>[32]</sup> Osmiumtetroxid<sup>[33]</sup> oder Triphenylphosphitozonid<sup>[34]</sup> angewandt worden. Produkte dieser Oxidationsreaktionen sind in allen Fällen  $\alpha$ -Hydroxyketone oder Silylenoletherepoxide.

Wird die Oxidation als Einelektronenoxidation ausgeführt, so kann man die Radikalkationen der Silylenolether erhalten und diese für Folgereaktionen nutzen. Dabei ist durch die Oxidation eine drastische Veränderung der Reaktivität aufgetreten. Die ursprünglich maskierten Enolate sind umgepolt worden und reagieren nun als Elektrophile.<sup>[35]</sup>

Eine Einschätzung der Elektrondonatoreigenschaften von Silylenolethern im Vergleich mit einer Anzahl elektronenreicher Verbindungen liefert Tabelle 1.

## 2 Allgemeiner Teil

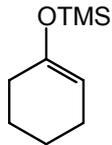
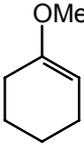
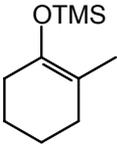
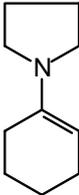
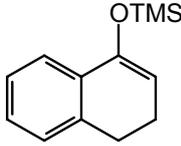
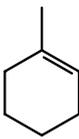
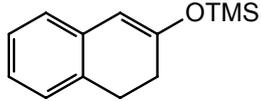
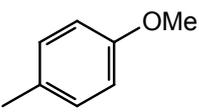
	IP (eV)	$E_p$ (V)		IP (eV)	$E_p$ (V)
	8.4	1.41		8.4	1.36
<b>13</b>			<b>17</b>		
	7.9	1.14		7.1	0.25
<b>14</b>			<b>18</b>		
	7.8	1.30		8.7	1.88
<b>15</b>			<b>19</b>		
	7.5	1.10		8.2	1.29
<b>16</b>			<b>20</b>		

Tabelle 1: Ionisierungspotentiale (IP) und anodische Potentiale ( $E_p$  gegen SCE) von Silylenolethern und verwandten Verbindungen.<sup>[36]</sup> (Lit. zu **18** ( $E_p$ ),<sup>[37]</sup> **19**, **20** (IP),<sup>[38]</sup> **19** ( $E_p$ ),<sup>[39]</sup> **20** ( $E_p$ )<sup>[40]</sup>)

Bei der Betrachtung dieser Daten fällt auf, daß Silylenolether, wie der vom Cyclohexanon abgeleitete **13**, deutlich leichter zu oxidieren sind als entsprechende Alkene (**19**) gleichen Substitutionsgrads.

Ihre Donatoreigenschaften sind vergleichbar mit denen von elektronenreichen Aromaten, wie Anisolen (**20**), liegen aber deutlich unter denen der heteroanalogen Enamine (**18**). Signifikante Veränderungen der Redoxeneigenschaften können durch Erhöhung des Substitutionsgrads der Doppelbindung (**14**) oder durch Einbau des Silylenolethers in ein mesomeres System (**15**, **16**) erzielt werden. Im Gegensatz dazu verändert der Wechsel zu einem Alkylenolether die Redoxeneigenschaften nicht (**17**).

Die Einelektronenoxidation kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Beispiele für den Einsatz von chemischen Oxidationsmitteln, elektrochemischer (anodischer) Oxidation und der Verwendung von PET zur Erzeugung der Radikalkationen sind bekannt. In diesem Zusammenhang ist die Verwendung von chemischen Oxidationsmitteln kritisch zu betrachten, da für viele gängige Metallionen „inner sphere“-Oxidationsmechanismen nachgewiesen wurden und somit keine freien Radikalkationen entstehen.<sup>[41]</sup>

Die relativ kurzlebigen Radikalkationen sind als die Primärprodukte des Elektronentransferschritts identifiziert worden. KOCHI et al. haben den PET zwischen Silylenolethern und Chloranil intensiv untersucht und an einem System, das für den spektroskopischen Nachweis des Radikalkations geeignet ist, dieses nachweisen können.<sup>[42, 43]</sup> Chloranil (CA) wird hierbei in seinen Triplettzustand  $^3\text{CA}^*$  **22** angeregt. Anschließender Elektronentransfer von **21** erzeugt das entsprechende Radikationenpaar **23**, **24** (Abbildung 5). Alle beteiligten Spezies sind durch zeitaufgelöste Spektroskopie nachgewiesen worden.

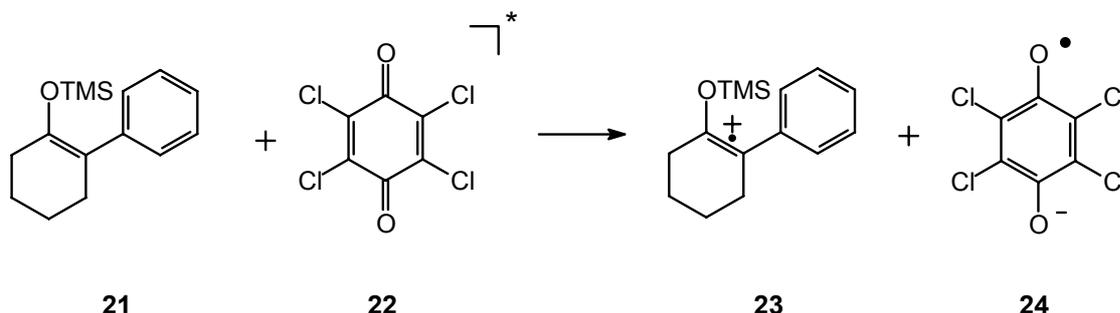
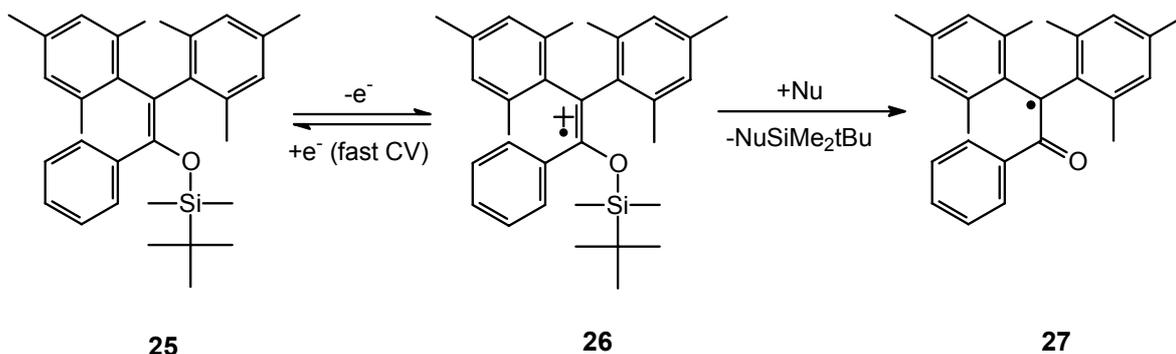


Abbildung 5: Bildung eines Silylenoletherradikalkations durch Elektronentransfer

SCHMITTEL et al. haben stark stabilisierte Silylenolether (wie **25**) mittels cyclischer Voltammetrie (CV) untersucht.<sup>[44]</sup> Bei niedrigen Scangeschwindigkeiten haben sie, wie für Silylenolether üblich, eine irreversible erste Oxidation beobachten können, die mit einem Mechanismus in Einklang steht, der eine schnelle Folgereaktion nach dem elektrochemischen Schritt annimmt. Bei sehr schnellen Scangeschwindigkeiten jedoch ( $2000 \text{ V s}^{-1}$ , fast CV) wurde der Prozeß reversibel (Abbildung 6), was mit einer Reduktion des entstandenen Radikalkations **26** zu erklären ist.

Abbildung 6: Reversible Oxidation von **25** und Verlust des Silylkations

Die Autoren haben eine starke Lösungsmittelabhängigkeit für die Bedingungen eines reversiblen Elektronentransfers gefunden, was auf Unterschiede in den Geschwindigkeitskonstanten für die Folgereaktion hindeutet. So ist die Reaktion in Acetonitril wesentlich schneller als in Dichlormethan, und Zusatz von Nucleophilen beschleunigt die Reaktion ebenfalls. Aufgrund dieser Ergebnisse wird die Folgereaktion als nukleophil-unterstützte Spaltung der Silicium-Sauerstoffbindung interpretiert, die zum  $\alpha$ -Carbonylradikal **27** führt.

In PET Reaktionen mit Silylenolethern ist die Wahl des Lösungsmittels nicht nur aufgrund der möglichen schnellen Abspaltung eines Silylkations aus dem Radikalkation von Interesse; auch wird das primär gebildete Kontaktionenpaar (CIP) direkt vom Lösungsmittel beeinflusst und damit werden auch die Reaktionsprodukte bestimmt, wie von KOCHI et al. gezeigt werden konnte.<sup>[42, 43]</sup> Die Reaktion zwischen Silylenolether **13** und elektronisch angeregtem Chloranil **22** führt je nach verwendetem Lösungsmittel zu unterschiedlichen Produkten (Abbildung 7). In Dichlormethan reagiert das nach Elektronentransfer entstandene Kontaktionenpaar (**28**, **24**) durch interionischen Protonentransfer zum Radikalpaar (**29**, **30**). Oxidative Eliminierung führt zu den Produkten Cyclohexenon **31** und Tetrachlorchinonmonotrimethylsilylether **32**.

Im polareren Lösungsmittel Acetonitril verläuft die Reaktion anders. Die Ionen des Kontaktionenpaares werden getrennt solvatisiert. In diesem solvensseparierten Ionenpaar (SSIP) verliert das Radikalkation **28** unter Einfluß des Lösungsmittels ein Silylkation und das daraus gebildete Radikal **33** rekombiniert mit dem Chloranilradikalanion, woraus letztendlich das Produkt **34** entsteht.

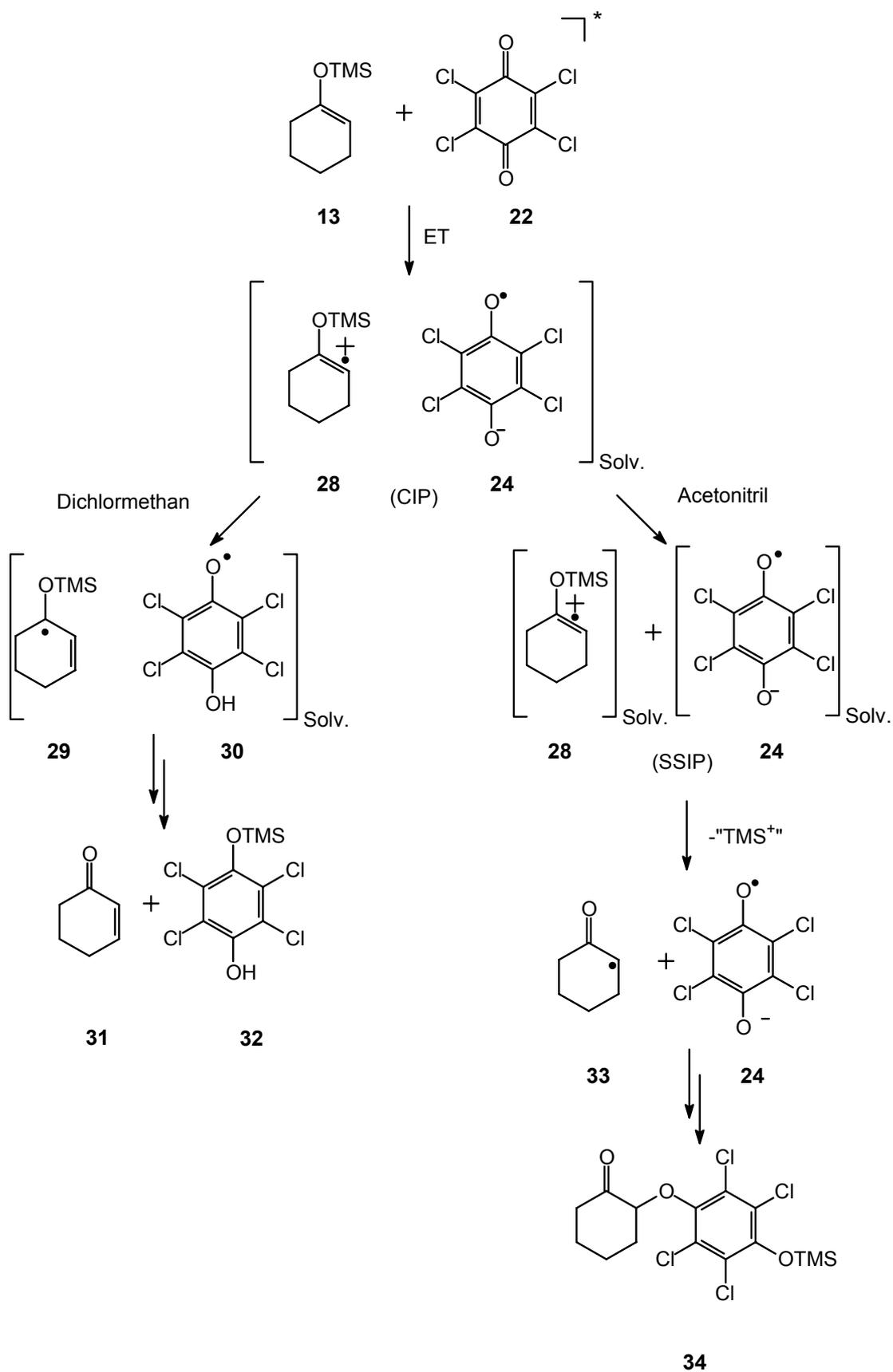


Abbildung 7: Unterschiedliche Folgereaktionen in Abhängigkeit vom Lösungsmittel

Synthetisch sind beide vorgestellten Transformationen genutzt worden. So sind Transformationen vom Keton zum Enon über den Silylenolether verwirklicht worden. Der Großteil der synthetischen Anwendungen jedoch nutzt die Möglichkeit zur Funktionalisierung in  $\alpha$ -Position der zugrundeliegenden Carbonylgruppe. Dabei ist die Einführung einer Vielzahl an Heterosubstituenten gelungen, es sind aber auch viele neue C-C-Verknüpfungen entwickelt worden.<sup>[45]</sup> Intramolekulare C-C-Verknüpfungen sind ein weiterer wichtiger Aspekt in der Chemie der Silylenoletherradikalkationen.

MOELLER et al. haben in diesem Zusammenhang eine durch anodische Oxidation induzierte Cyclisierung untersucht.<sup>[46]</sup> Dabei greift das entstehende Radikalkation von **35** die C-C-Doppelbindung an (Abbildung 8). Die entstehende benzyliche Radikalposition wird weiter oxidiert und ebenso wie die an der Siloxyfunktion verbleibende positive Ladung von Lösungsmittelmolekülen angegriffen. Wird im dabei entstehenden Produkt die Silicium-Sauerstoffbindung gespalten, so führt dies zur Acetalisierung (**37**).

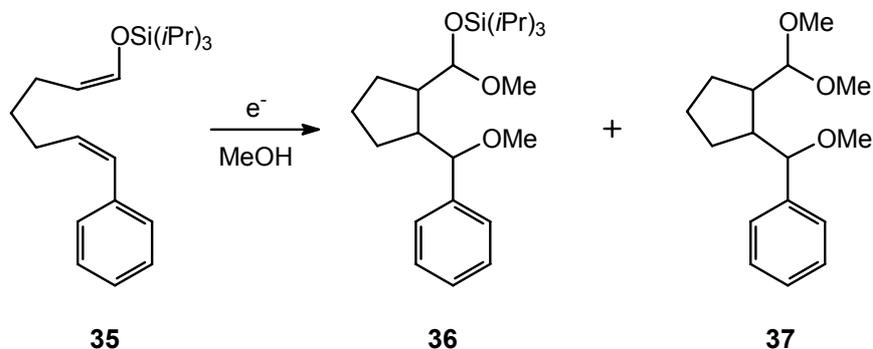
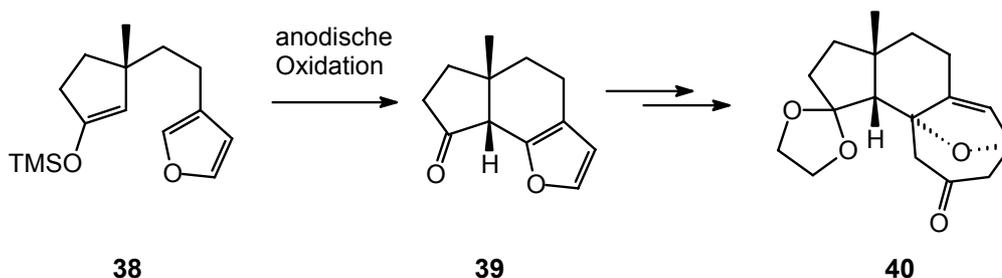


Abbildung 8: Oxidative Cyclisierung von **35** durch anodische Oxidation

Die Möglichkeit zur elektrochemischen Oxidation von Silylenolethern wurde auch von WRIGHT et al. genutzt, um ein Kohlenstoffgerüst aufzubauen, aus dem der Cyathin-Grundkörper für weitere Naturstoffsynthesen hergestellt werden kann (Abbildung 9). Dabei reagiert das aus dem Silylenolether **38** entstandene Radikalkation in einer 6-*endo*-Cyclisierung zum ringgeschlossenen Produkt **39**. Dieses lässt sich durch Umsetzung zu **40** für die Cyathinsynthese nutzen.<sup>[47]</sup>

Abbildung 9: Elektrochemische Cyclisierung von **38**

Eine weitere Möglichkeit, den Silylenoether zum Radikalkation zu oxidieren ist die Verwendung von Cerammoniumnitrat (CAN) oder Kupfertriflat. SNIDER et al. haben diese Methode für die Dominocyclisierung von **41** eingesetzt.<sup>[48]</sup> Zwei aufeinanderfolgende Ringschlußreaktionen, zwei Einelektronenoxidationen, eine Desilylierung und eine Deprotonierung sind notwendig, um **42** entstehen zu lassen (Abbildung 10). Die Reaktionen in lewissaurem Medium, d. h. bei Anwesenheit von Cer- oder Kupfersalzen, können nur mit den hydrolysestabileren *tert*-Butyldimethylsilylenoethern durchgeführt werden. Trimethylsilylenoether reagieren unter diesen Bedingungen direkt zum dem Silylenoether **41** zugrundeliegenden Keton.

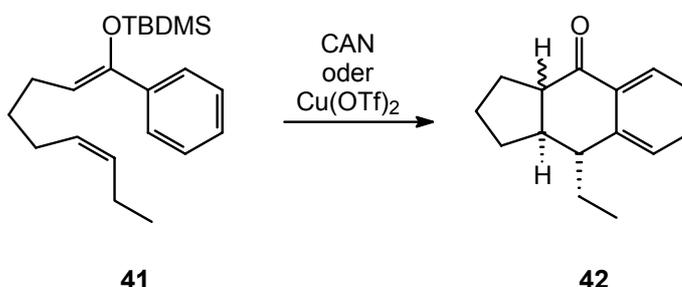


Abbildung 10: Oxidative Cyclisierung durch Oxidation mit Metallsalzen

Die Erzeugung von Radikalkationen aus Silylenoethern ist immer eng mit der Fragestellung der Spaltung der Silicium-Sauerstoffbindung und der damit verbundenen Bildung von  $\alpha$ -Carbonylradiakalen verknüpft. Daher ist es wichtig zu wissen, ob das reaktive Intermediat in der durchgeführten Cyclisierungsreaktion das primär erzeugte Radikalkation ist oder das davon abgeleitete Radikal.

CURRAN et al. haben eine große Zahl von Atomtransferreaktionen von  $\alpha$ -Iodcarbonylverbindungen und Hexabutylzinn untersucht.<sup>[49]</sup> Die dabei gefundene Reaktion von **43** führt zu der Bildung von Produkten, die sowohl aus dem 6-*endo*-geschlossenen Radikal **44**, als auch aus dem 5-*exo*-geschlossenen Radikal **45** hervorgehen (Abbildung 11). Wandelt man hingegen das Keton **46** in den Silylenolether **47** um und führt eine oxidative Cyclisierung mit CAN durch, so erhält man ausschließlich Folgeprodukte aus dem 6-*endo*-geschlossenen Radikalkation **48**. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde von SNIDER das aus dem Elektronentransfer hervorgegangene Radikalkation als das reaktive Intermediat in der Ringschlußreaktion angesehen.<sup>[48]</sup>

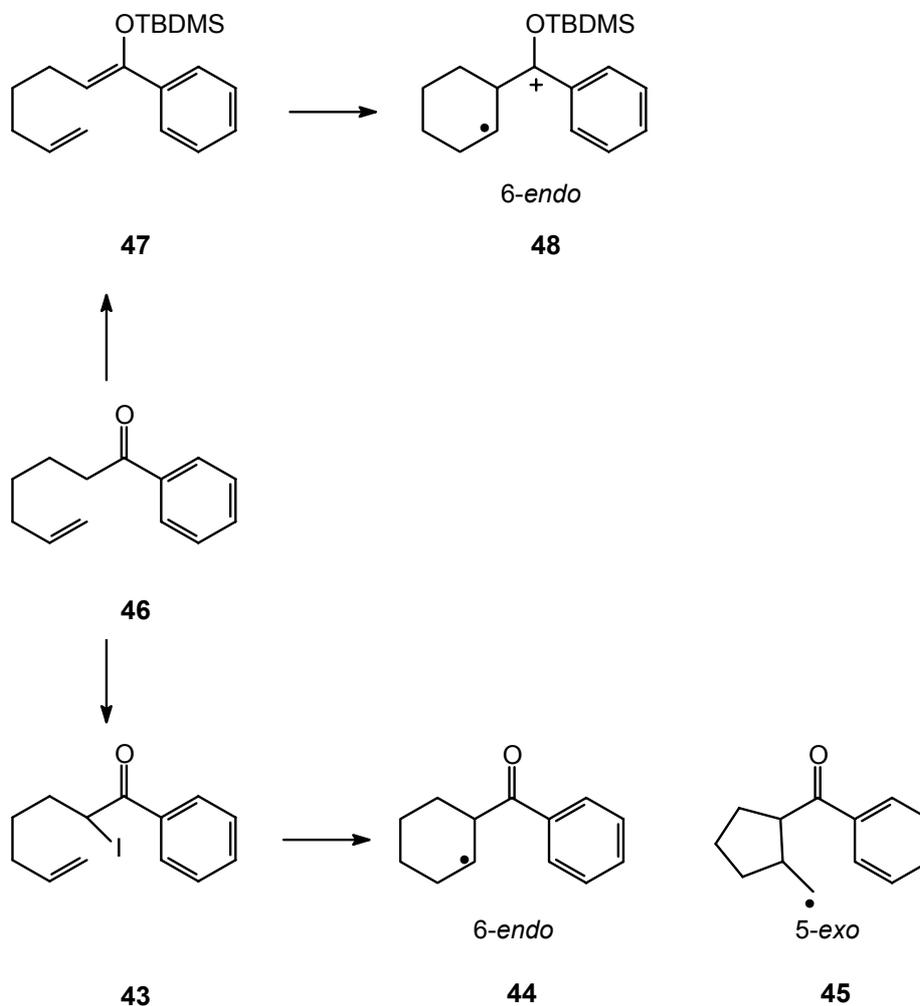


Abbildung 11: Selektivitäten bei radikalischer und radikalkationischer Cyclisierung

Der zu **47** analoge Trimethylsilylenolether **49** wurde von MATTAY et al. durch PET-Oxidation cyclisiert.<sup>[50]</sup> Die Umsetzung mit 9,10-Dicyanoanthracen (DCA) als

Sensibilisator in Acetonitril liefert das 6-*endo*-cyclisierte Keton **52**. Dabei wird folgender Reaktionsmechanismus angenommen: Nach Oxidation zum Radikalkation **50** findet eine Ringschlußreaktion statt, die im Einklang mit den Ergebnissen von SNIDER ausschließlich über einen 6-*endo*-Reaktionspfad verläuft.<sup>[48]</sup> Aus dem entstandenen distonischen Radikalkation **51** wird durch das nukleophile Lösungsmittel Acetonitril ein Trimethylsilylkation abgespalten. Die verbleibende Radikalposition wird daraufhin abgesättigt. Dies kann entweder radikalisch oder durch Reduktion und Protonierung erfolgen.

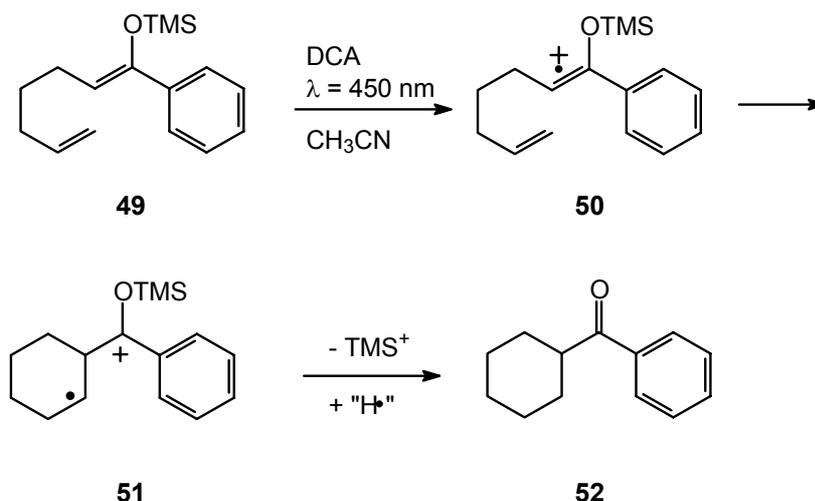


Abbildung 12: PET-oxidative Cyclisierung von **49**

Nimmt man für die Reaktion in Acetonitril das Radikalkation **50** als reaktive Spezies für die Cyclisierung an, was mit der beobachteten 6-*endo*-Selektivität in Einklang steht, so ändert sich die Situation, wenn die Reaktion in Gemischen aus Acetonitril und Alkoholen durchgeführt wird. Hierbei werden je nach eingesetztem Alkohol und seinem Anteil im Lösungsmittel verschiedene Mischungen aus 5-*exo*- und 6-*endo*-cyclisierten Produkten gefunden.<sup>[50]</sup> Diese Ergebnisse wurden mit der besseren nukleophilen Eigenschaften der Alkohole gegenüber Acetonitril und der damit einhergehenden schnelleren Spaltung der Silicium-Sauerstoffbindung erklärt. Wie schon von CURRAN beschrieben, sollten die dabei entstehenden  $\alpha$ -Carbonylradikale beide Cyclisierungspfade beschreiten.<sup>[49]</sup>

Die von MATTAY et al. durchgeführten Untersuchungen zur PET-oxidativen Cyclisierung von Silylenolethern wurden auf Silylenolether ausgedehnt, die sich

von cyclischen Ketonen ableiten. Dabei konnte die als „typisch“ für diesen Prozeß betrachtete 6-*endo*-Selektivität weitestgehend bestätigt werden (Abbildung 13).<sup>[51]</sup>

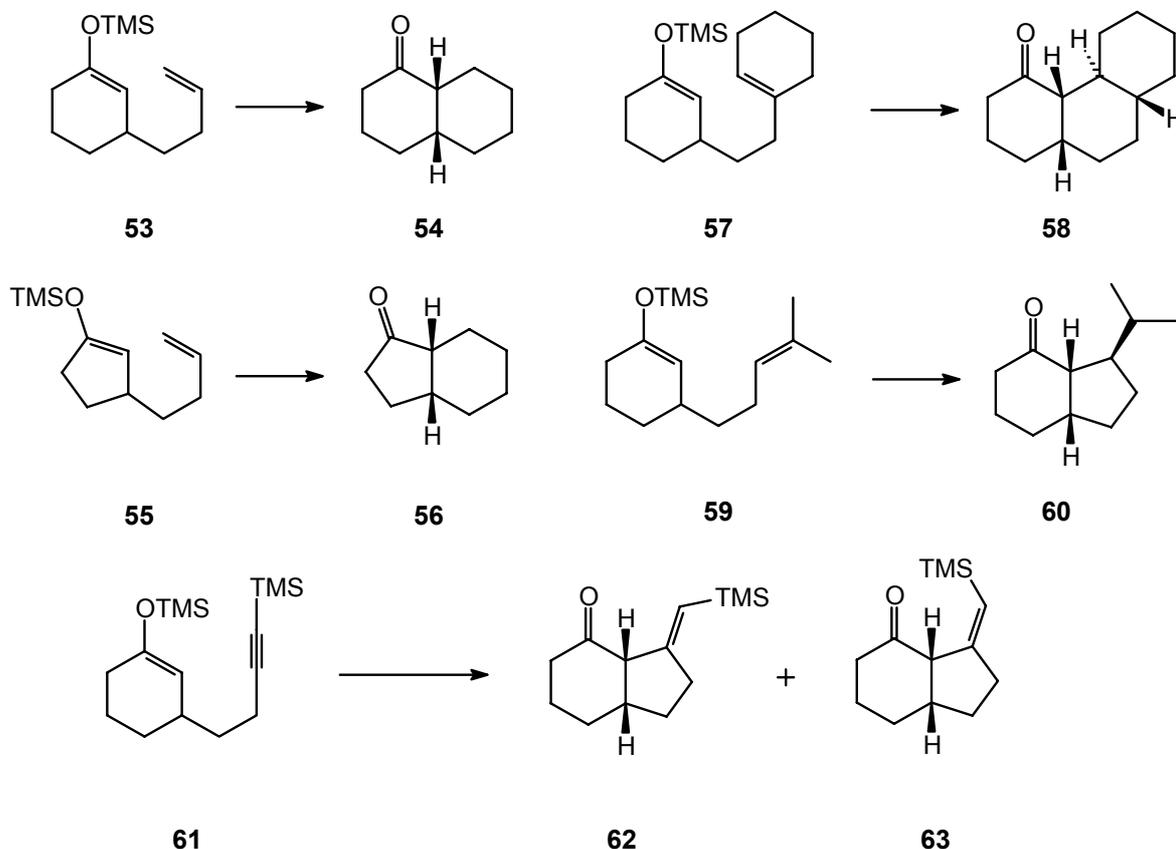
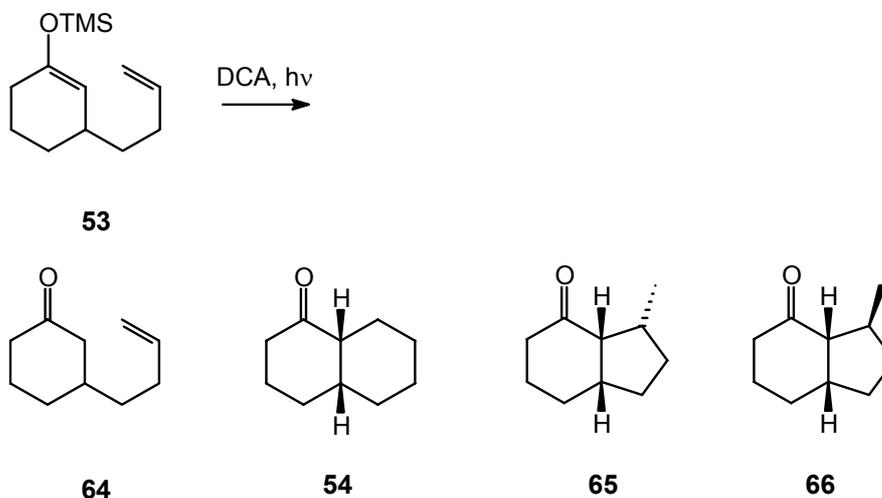


Abbildung 13: PET-oxidative Cyclisierungen von Silylenolethern cyclischer Ketone

Abweichungen von der 6-*endo*-Selektivität werden bei der Cyclisierung von **59** und **61** gefunden. Im Fall von **59** sind die Stabilität des entstehenden tertiären Radikals und der große sterische Anspruch der dreifach substituierten Doppelbindung die Gründe für die 5-*exo*-Cyclisierung. Die Bildung von **62** und **63** wird durch den sterischen Anspruch der Trimethylsilylgruppe erklärt, der eine 6-*endo*-Cyclisierung unterdrückt.

Ein weiterer Aspekt der gefundenen Ergebnisse ist die ausschließlich auftretende *cis*-Verknüpfung zwischen dem Ketonring und dem neugebildeten Ring. Aufgrund dieser Selektivität kann das angewendete Verfahren als Möglichkeit für den Aufbau von polycyclischen Verbindungen mit dieser ungewöhnlicheren Stereochemie dienen.

Die PET-oxidative Cyclisierung von **53** wurde ebenfalls unter Zusatz von Alkoholen durchgeführt. In einer Acetonitril/2-Propanol Mischung im Verhältnis 17:3 konnte eine deutlich veränderte Produktverteilung beobachtet werden.<sup>[52]</sup>



Produktanteil (%):

CH <sub>3</sub> CN		100		
CH <sub>3</sub> CN/iPrOH (17:3)	25	45	17	13

Abbildung 14: Cyclisierung von **53** in Anwesenheit von 2-Propanol

Die Ergebnisse werden mit der nukleophil unterstützten Abspaltung des Trimethylsilylkations aus dem primär erzeugten Radikalkation erklärt. Als reaktive Spezies für die Cyclisierung wird wiederum das  $\alpha$ -Carbonylradikal angenommen. Im Gegensatz zur Reaktion in reinem Acetonitril wird eine große Menge nicht cyclisierten Ketons **64** isoliert.

Die Abspaltung von Silylkationen aus kationischen oder radikalkationischen Spezies ist von verschiedenen Arbeitsgruppen untersucht worden. FORNARINI et al. konnten durch FT-ICR-Massenspektrometrie zeigen, daß der Transfer von Trimethylsilylkationen im Falle des Acetons mit vernachlässigbarer Aktivierungsenergie verläuft (Abbildung 15).<sup>[53]</sup>

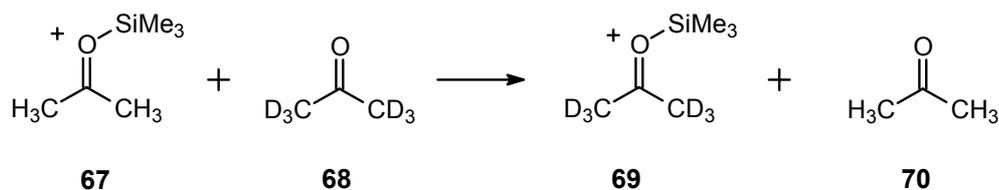
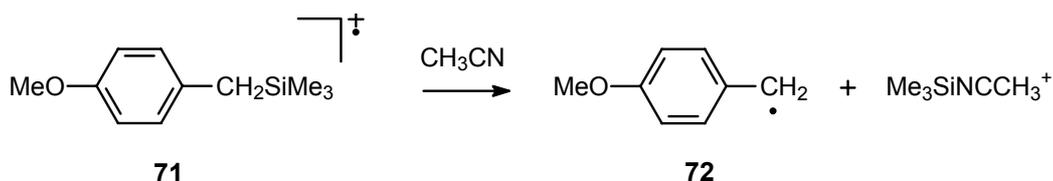
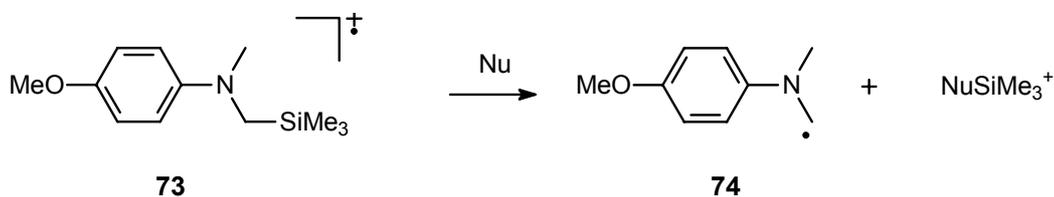


Abbildung 15: Silylkationentransfer am Aceton

ALBINI et al. haben kurzeitspektroskopische Untersuchungen am Radikalkation des 4-Methoxybenzyltrimethylsilans **71** in Acetonitril durchgeführt und eine 645mal schnellere Abspaltung des Trimethylsilylkations gegenüber einem Proton im analogen 4-Methoxytoluyradikalkation gefunden (Abbildung 16).<sup>[54]</sup> Die Geschwindigkeitskonstante für die Abspaltung des Trimethylsilylkations durch Acetonitril ist von DINNOLENZO et al. mit  $2.3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  bestimmt worden.<sup>[55]</sup>

Abbildung 16: Fragmentierung des Benzyltrimethylsilylradikalkations **71**.

MARIANO et al. haben die Desilylierung des Radikalkations **73** in Gegenwart verschiedener Nucleophile untersucht und die Geschwindigkeitskonstanten für Methanol ( $k = 8.9 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), Wasser ( $k = 1.27 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) und  $n\text{Bu}_4\text{NF}$  ( $k = 3.1 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) bestimmt (Abbildung 17).<sup>[56]</sup>

Abbildung 17: Fragmentierung des Benzyltrimethylsilylradikalkations **73**

## 2.3 Elektronentransferprozesse

Elektronentransferprozesse spielen eine wichtige Rolle in der modernen organischen Chemie. Durch sie lassen sich Radikationen und Radikale erzeugen, die wichtige Intermediate in einer Vielzahl von Prozessen sind.<sup>[57]</sup>

Im Fall von neutralen Reaktionspartnern wird durch Elektronentransfer zwischen einem Donator (D) und einem Akzeptor (A) ein Radikationenpaar gebildet. (Abbildung 18).



Abbildung 18: Allgemeines Schema einer Elektronentransferreaktion

Die mit diesem Vorgang verbundene Änderung der freien Enthalpie  $\Delta G$  ist die zentrale Größe zur Abschätzung der Reaktion. Sie bestimmt nicht nur die Lage des Gleichgewichts, sondern auch die Kinetik des Elektronentransfers. Der Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$  des Elektronentransfers und der Änderung der freien Enthalpie  $\Delta G$  wurde von MARCUS hergeleitet (Abbildung 19).<sup>[58]</sup>

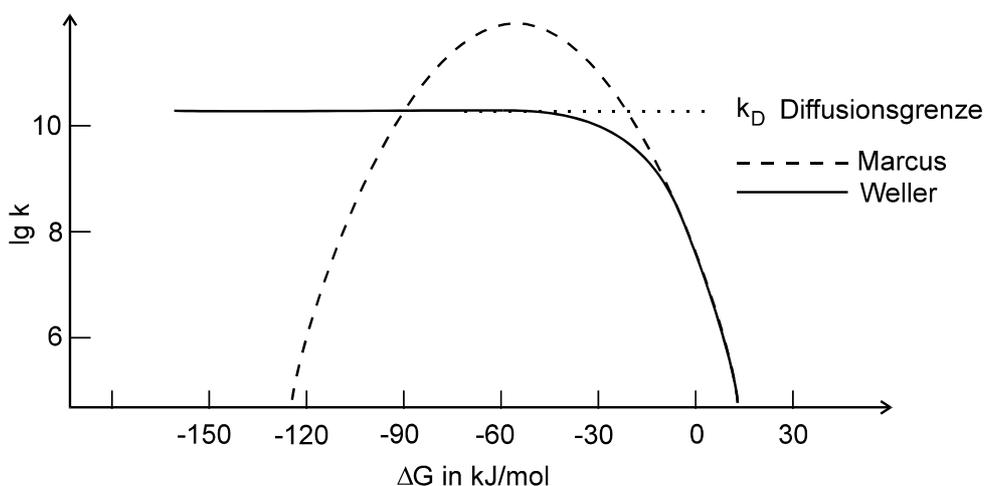


Abbildung 19: Zusammenhang zwischen  $\Delta G$  und  $k$  des Elektronentransfers

Ebenfalls dargestellt ist die von REHM und WELLER experimentell aus Fluoreszenzlöschungen erhaltene Kurve.<sup>[59]</sup>

Die Werte für die Geschwindigkeitskonstante verhalten sich bei abnehmender freier Enthalpie so, wie von MARCUS vorhergesagt. Ab einem Wert für  $\Delta G$  von etwa  $-30 \text{ kJ mol}^{-1}$  nähern sie sich jedoch einem konstanten Wert von  $(1.6 \pm 0.2) \cdot 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  an. In diesem Bereich ist der Elektronentransfer so schnell, daß die Diffusion geschwindigkeitsbestimmend wird.

Der photoinduzierte Elektronentransfer (PET) stellt eine besondere Variante des Elektronentransfers dar, wobei einer der Reaktionspartner durch Lichtabsorption angeregt und somit in seinen Redoxeigenschaften verändert wird (Abbildung 20).<sup>[60]</sup>

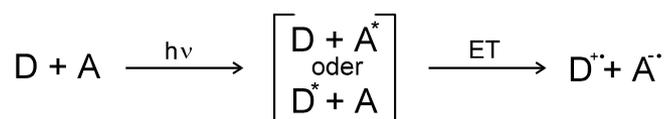


Abbildung 20: Allgemeines Schema des photoinduzierten Elektronentransfers

Eine PET-Reaktion kann nur ablaufen, wenn sich die Reaktionspartner in räumlicher Nähe befinden. Wenn der angeregte Partner (im beschriebenen Fall der Akzeptor) durch Diffusion in die Nähe des Donators kommt, bildet sich ein Begegnungskomplex (ENC) aus.<sup>[61]</sup> Je nach Abstand von Donator und Akzeptor im ENC bilden sich daraufhin ein Exciplex (EXP), ein Kontaktionenpaar (CIP) oder ein solvensgetrenntes Ionenpaar (SSIP) aus, woraus dann freie Ionen (FRI) gebildet werden können (Abbildung 21).

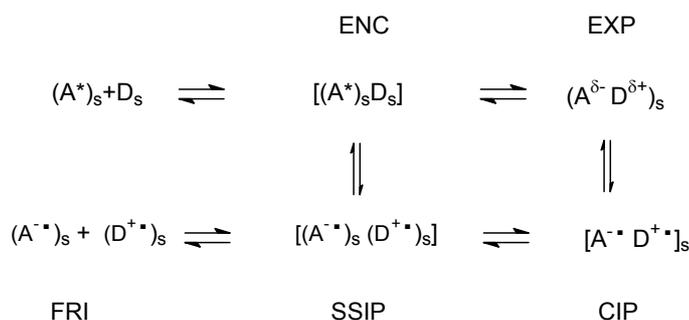


Abbildung 21: Reaktionspfade einer PET-Reaktion

Die Solvenspolarität hat einen großen Einfluß darauf, welcher Reaktionspfad abläuft.<sup>[61,62]</sup> Polare Lösungsmittel verringern die Coulomb-Kräfte zwischen den gebildeten Ionen und begünstigen so die Bildung von freien Ionen. Durch die räumliche Trennung der Ionen wird ein Rückelektronentransfer unterbunden und so die Lebensdauer der Teilchen erhöht.

Um die Änderung der freien Enthalpie  $\Delta G$  für einen PET-Prozeß zu bestimmen, muß man neben dem Oxidationspotential des Donators  $E_{1/2}^{\text{Ox}}(\text{D})$  und dem Reduktionspotential des Akzeptors  $E_{1/2}^{\text{Red}}(\text{A})$ , die Coulomb-Energie des sich bildenden Ionenpaares und die Solvatationsenthalpie der beteiligten Ionen kennen. Der entsprechende Zusammenhang wurde zuerst von WELLER beschrieben.<sup>[62a,63]</sup>

$$\Delta G = F(E_{1/2}^{\text{Ox}}(\text{D}) - E_{1/2}^{\text{Red}}(\text{A})) - \Delta E_{\text{excit}} + \Delta E_{\text{coul}} \quad (1)$$

mit

$$\Delta E_{\text{coul}} = \frac{e^2 N_a}{4\pi\epsilon_0 a} \left( \frac{1}{\epsilon} - \frac{2}{37.5} \right) \quad (2)$$

Die Gleichung enthält die Anregungsenergie der angeregten Spezies  $\Delta E_{\text{excit}}$ , die Coulombwechselwirkungsenergie  $\Delta E_{\text{coul}}$ , den Radikationenabstand  $a$  und die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  des verwendeten Lösungsmittels. Der Coulombterm  $\Delta E_{\text{coul}}$  wird mit zunehmendem  $\epsilon$  kleiner und damit der Elektronentransfer exergonischer. Die Elementarladung  $e$ , die Avogadrokonstante  $N_a$ , und die Dielektrizitätskonstante des Vakuums  $\epsilon_0$  sind Naturkonstanten.

Zur gezielten Erzeugung von Radikationen wird eine PET-Reaktion meist sensibilisiert durchgeführt. Ein Sensibilisator ist das Molekül im Reaktionsprozeß, das nach Lichtanregung am ersten Elektronentransferschritt teilnimmt, wobei das dabei entstehende Radikalion oder Radikal inert gegenüber anderen Reaktionspartnern ist. Der Sensibilisator wird im Reaktionsprozeß durch

Rückelektronentransfer regeneriert und kann so auch in katalytischen Mengen eingesetzt werden (Abbildung 22).

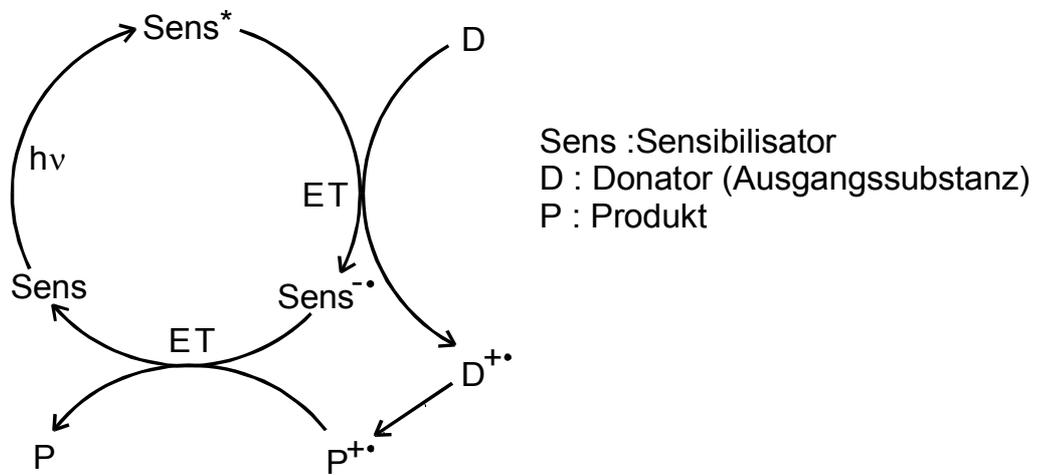


Abbildung 22: Reaktionsschema einer sensibilisierten PET-Reaktion



### 3 Zielsetzung

„A good plan, violently executed now, is better than a perfect plan next week.“

George S. Patton <sup>[64]</sup>

Ziel dieser Arbeit ist es, oxidative Ringschlußreaktionen von Silylenolethern zu untersuchen, die sich von Cyclohexanonen, bzw. Cyclopentanonen ableiten. Das grundlegende Strukturelement dieser Systeme ist eine zweifach substituierte Butenylseitenkette, die in 3-Position am Trimethylsilyloxycyclohexen-, bzw. Trimethylsilyloxycyclopenten-Ring gebunden ist (Abbildung 23).

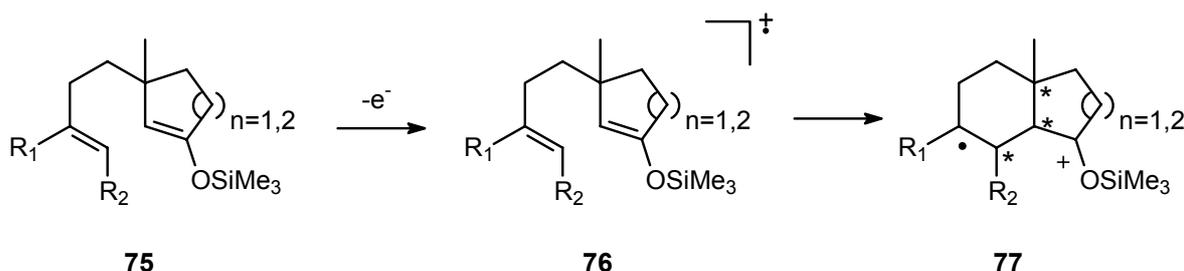


Abbildung 23: Grundlegende Zielstruktur **75** und Folgereaktionen

Nach Einelektronenoxidation sollten die entstandenen Radikalkationen **76** eine Ringschlußreaktion eingehen und die distonischen Radikalkationen **77** liefern. Diese Cyclisierung erzeugt zwei neue Stereozentren, die Absättigung des radikalischen Zentrums in **77** ein weiteres. Die Aufklärung der Stereochemie der Reaktionsprodukte und die mechanistische Erklärung ihrer Bildung soll an Modellsystemen mit n = 1 und 2, sowie R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>- erfolgen.

In Erweiterung des Ringschlußkonzeptes soll eine Struktur synthetisiert werden, bei der die erste Cyclisierung (**75** → **77**) dazu führt, daß die verbleibende Radikalposition (**78**) Teil eines neuen Hexenylradikals ist (Abbildung 24) und so eine Zweitcyclisierung im Sinne einer Dominoreaktion induziert wird.

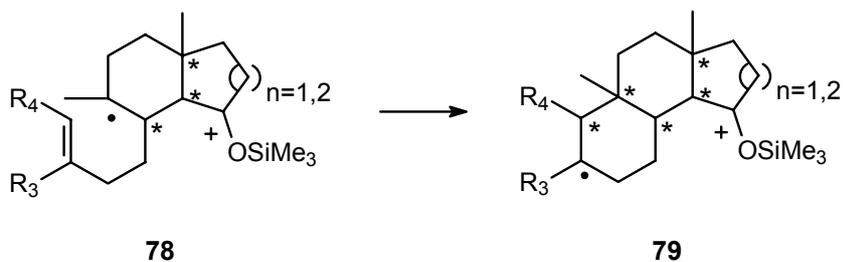


Abbildung 24: Erweiterung des Cyclisierungskonzepts auf Dominocyclisierungen

Dabei ist  $R_1 = \text{CH}_3$  zu wählen, um ein tertiäres Radikal in Analogie zu **77** zu erhalten und eine 6-*endo*-Cyclisierung zu gewährleisten.<sup>[18,21,22]</sup> Das Ziel der Synthesestrategie ist es, dieses Verfahren zum Aufbau von neuartigen Steroidgerüsten zu nutzen. Die an 3-Position des Silylenoletherringes gebundene Methylgruppe ist ebenfalls aufgrund dieser Anwendung in das synthetische Konzept aufgenommen worden. Dies verdeutlicht eine retrosynthetische Betrachtung (Abbildung 25).

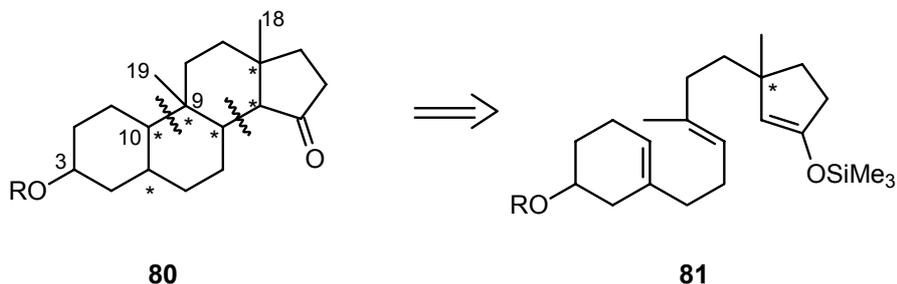


Abbildung 25: Retrosynthese eines Steroidgerüstes.

Diese geplante Dominocyclisierung soll in einem Schritt zum Aufbau von fünf Stereozentren führen, in einer doppelten, für zwei unterschiedliche Intermediate geforderten 6-*endo*-Cyclisierung. Die Zielstruktur **80** trägt die Methylgruppe 19 nicht, wie für Steroide üblich an Position 10, sondern stellt eine bisher unbekannte Variation des Steroidgerüstes dar.

Um einem Steroidgerüst dennoch nahezu kommen, ist der Einbau einer Sauerstofffunktion in Position 3 geplant.

Zusätzlich zur Erweiterung der bekannten Methode der PET-oxidativen Cyclisierung von Silylenolethern auf komplexere Zielstrukturen werden

eingehende Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus angestrebt.<sup>[50,51,52]</sup> Neben der schon angesprochenen Stereoselektivität des Ringschlusses, betrifft dies vor allem Fragen, die sich mit der Struktur der Intermediate beschäftigen. Dazu ist die elektrochemische Charakterisierung der Silylenolether und deren Verhalten unter verschiedenen PET Bedingungen (Sensibilisator, Lösungsmittel) geplant. Begleitet werden sollen alle Untersuchungen durch *ab initio* Berechnungen der auftretenden Intermediate.

Die mesolytische Spaltung der Silicium-Sauerstoffbindung in Silylenoletherradikalkationen (siehe 2.2) und das mögliche Auftreten von  $\alpha$ -Carbonylradikalen führt zu der grundlegenden Fragestellung nach dem reaktiven Intermediat der Ringschlußreaktion (Abbildung 26).

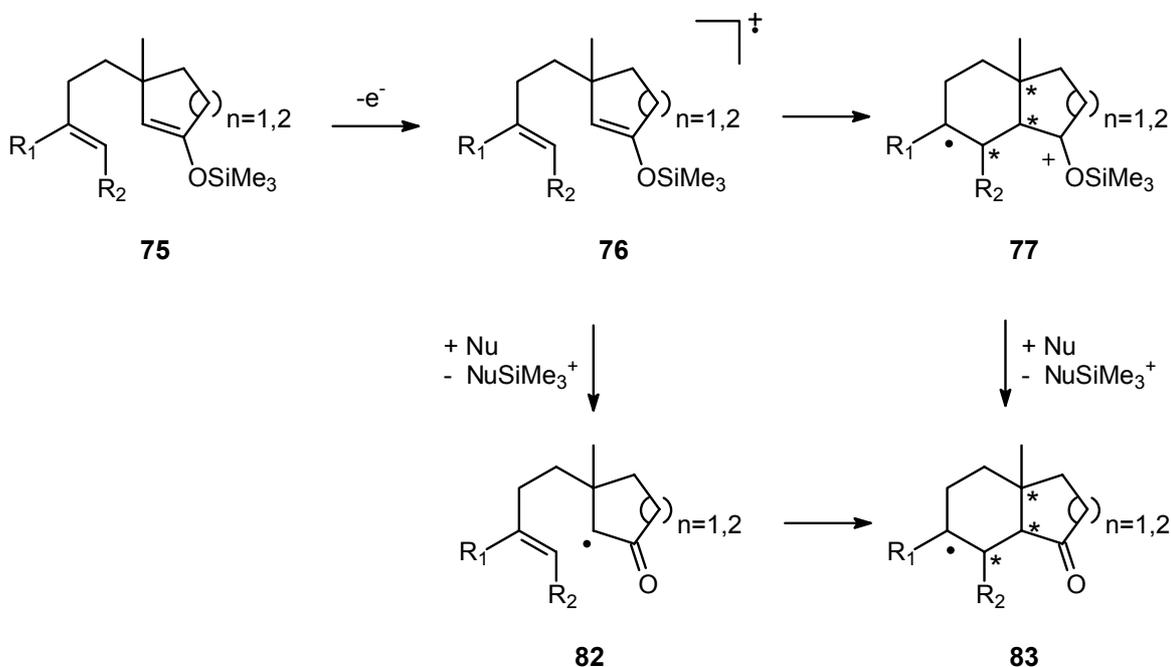


Abbildung 26: Mögliche Reaktionspfade der Ringschlußreaktion von **75**

Um dieser Fragestellung nachzugehen, sollen die  $\alpha$ -Carbonylradikale der untersuchten Modellsysteme unabhängig erzeugt, cyclisiert und die Produktverteilung analysiert werden

.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

- „- *Up and atom!*
- *Up and at'em!*
- *UP AND ATOM!*
- *UP AND AT'EM!*
- *UP AND ATOM!*
- *UP AND AT'EM!*
- ... *Better.*“

Aus: „*The Simpsons*“<sup>[65]</sup>

### 4.1 Überlegungen zur Synthese der Silylenolether

Die als Zielstrukturen angestrebten Silylenolether **75** leiten sich von den entsprechenden Ketonen **84** ab. Die einfachste Synthese für Silylenolether, die entsprechend weite Verbreitung findet,<sup>[27]</sup> stellt die Silylierung eines Enolats dar. Aufgrund zu geringer Unterschiede in der Reaktivität der beiden  $\alpha$ -Positionen der Ketone **84** führt die Methode in diesem Fall jedoch zu Gemischen der regioisomeren Silylenolether **85** (Abbildung 27).<sup>[66]</sup>

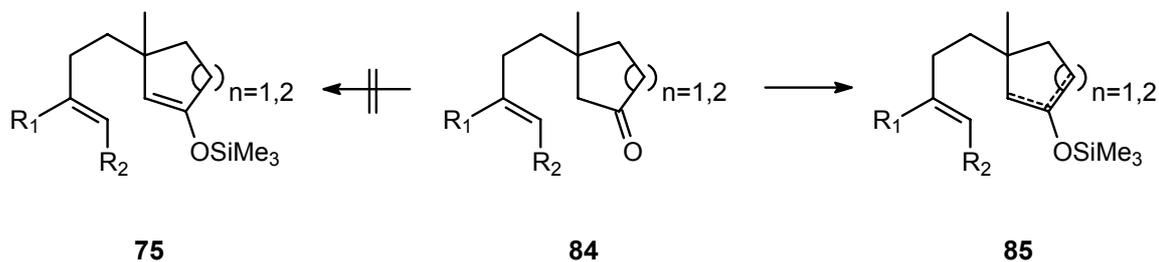


Abbildung 27: Silylierung der Ketone **84**

Eine gezielte Darstellung des Isomers **75** ist jedoch für die angestrebten Ringschlußreaktionen von entscheidender Bedeutung. Aufgrund des Substitutionsmusters des zugrundeliegenden Ketons **84** bietet sich eine konjugate Addition eines Organyls an das entsprechende Enon an.

Derartige Cupratadditionen werden unter Zusatz von Silylierungsmitteln (meist Trimethylsilylchlorid) durchgeführt, und bei entsprechender Aufarbeitung lassen sich die regioisomerenreinen Silylenolether isolieren.<sup>[67,68,69]</sup> Für die Synthese der Silylenolether **75** sind zwei Wege möglich (Abbildung 28).

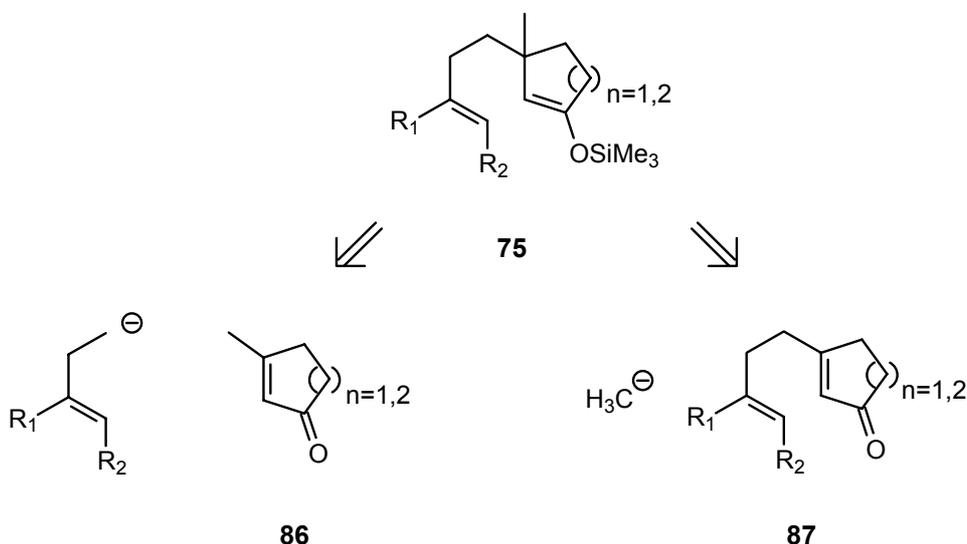


Abbildung 28: Retrosynthese des Silylenolethers **75**

Neben der Addition eines Homoallylorganyls an Methylcycloalkenone **86** ist die Addition eines Methylorganyls an ein 3-butenylsubstituiertes Cycloalkenon **87** denkbar.

Vorrangiges Ziel der Transformation ist es jedoch nicht nur, die Silylenolether **75** isomerenrein zu erhalten. Die hydrolyseempfindlichen Substanzen sind nicht geeignet, durch chromatographische Methoden gereinigt zu werden, so daß es notwendig ist, durch einfache Aufarbeitung der Reaktionsmischung ein reines Produkt zu erhalten. Der Reaktionspfad über Homoallylorganyle bietet daher den Nachteil, daß das benötigte Organyl zunächst hergestellt werden muß, was die unerwünschte Entstehung von Nebenprodukten beinhaltet. Dies können Kupplungsprodukte der Homoallylfragmente sein oder Folgeprodukte aus Konkurrenzorganylen, die aus einer Transmetallierung herrühren. Diese Variante ist in eigenen Vorarbeiten untersucht worden und hat sich als nicht praktikabel erwiesen.<sup>[70]</sup>

Die Addition von Methylorganylen bietet den Vorteil der kommerziellen Verfügbarkeit des Methylrestes (Methylolithium), so daß problemlos Überschüsse

eingesetzt und auch die reaktiveren Diorganocuprate (GILMAN-Cuprate) benutzt werden können.

Als nachteilig kann die zusätzliche Synthese des entsprechenden Enons **87** bewertet werden, jedoch ist somit eine chromatographische Reinigung unmittelbar vor der Darstellung des Silylenolethers möglich.

## 4.2 Untersuchungen an einfachen Silylenolethern

Die Darstellung und Untersuchung von Silylenolethern der allgemeinen Struktur **88** bietet die Möglichkeit, die Cuprataddition von Methylorganyleen an kommerziell verfügbaren Substraten zu optimieren. Zusätzlich können an diesen Substanzen die Elektronendonatoreigenschaften der Silylenolether ohne weitere elektronenreiche Positionen im Molekül untersucht werden. Unabhängig davon kann die in den Zielmolekülen **89** und **90** vorhandene dreifach substituierte Doppelbindung ebenfalls als isolierte Funktionalität im Methylcyclohexen **19** auf ihre elektronischen Eigenschaften hin untersucht werden.

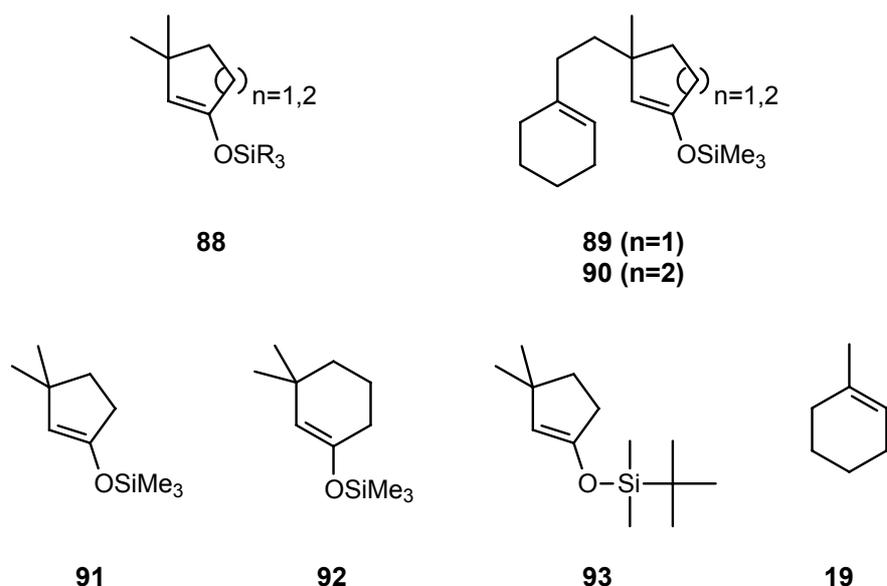


Abbildung 29: Ausgewählte einfache Silylenolether und Modellsysteme **89**, **90**

Um einen eventuellen Einfluß der Ringgröße des Silylenolethers auf seine PET-Reaktionen zu untersuchen, wurden 3,3-Dimethyl-1-cyclopentenyltrimethylsilylether **91** und 3,3-Dimethyl-1-cyclohexenyltrimethylsilylether **92** synthetisiert. Die Synthese von 3,3-Dimethyl-1-cyclopentenyl-*tert*-butyldimethylsilylether **93** wurde aus zwei Gründen angestrebt. Zum einen sind die hydrolysestabileren *tert*-Butyldimethylsilylenolether in Hinblick auf die Möglichkeit zur chromatographischen Reinigung interessante Zielstrukturen, zum anderen soll untersucht werden, ob die elektronischen Eigenschaften durch die induktiven Eigenschaften des *tert*-Butyl-dimethylsilyl-Substituenten verändert werden.

### 4.2.1 Synthese

Der reaktionsbeschleunigende Effekt von Trimethylsilylchlorid auf die Cuprataddition ist seit seiner Entdeckung durch NAKAMURA und COREY intensiv genutzt worden,<sup>[71,72]</sup> wird jedoch hinsichtlich seines Mechanismus immer noch diskutiert.<sup>[67]</sup> Eine große Anzahl der synthetischen Anwendungen ist, auch wenn Silylenolether als Intermediate entstehen, auf die Isolierung der zugrundeliegenden Ketone ausgerichtet. Aufgrund der Vielzahl an Varianten zur Durchführung einer Cuprataddition ist auch keine einheitliche Aufarbeitung zur Isolierung der Silylenolether bekannt. Die Möglichkeiten zur Durchführung der Cuprataddition reichen von kupferkatalytischen Grignardreagenzien<sup>[73]</sup> über Mono-,<sup>[74,75]</sup> Di-<sup>[72]</sup> und Heterocuprate<sup>[68,69]</sup> bis zum Zusatz verschiedener „Aktivierungsreagenzien“, wie Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA),<sup>[51,71]</sup> Tetramethylethyldiamin (TMEDA)<sup>[74]</sup> oder Iodtrimethylsilan.<sup>[75]</sup>

Gerade auf die Verwendung von HMPA, die in den zugrundeliegenden Arbeiten von HINTZ zur Darstellung von Silylenolethern genutzt wurde,<sup>[52]</sup> soll aufgrund der nachgewiesenen Cancerogenität verzichtet werden.<sup>[76]</sup> Da mit dem Methylorganyl ein kommerziell verfügbares Reagenz eingesetzt werden kann, bietet sich die Anwendung der reaktiven GILMAN-Cuprate an.<sup>[77]</sup>

Mit dieser Methode und einer schnellen Aufarbeitung mit kalter verdünnter Salzsäure und kaltem *n*-Pentan lassen sich die Silylenolether **91**, **92** und **93** darstellen.

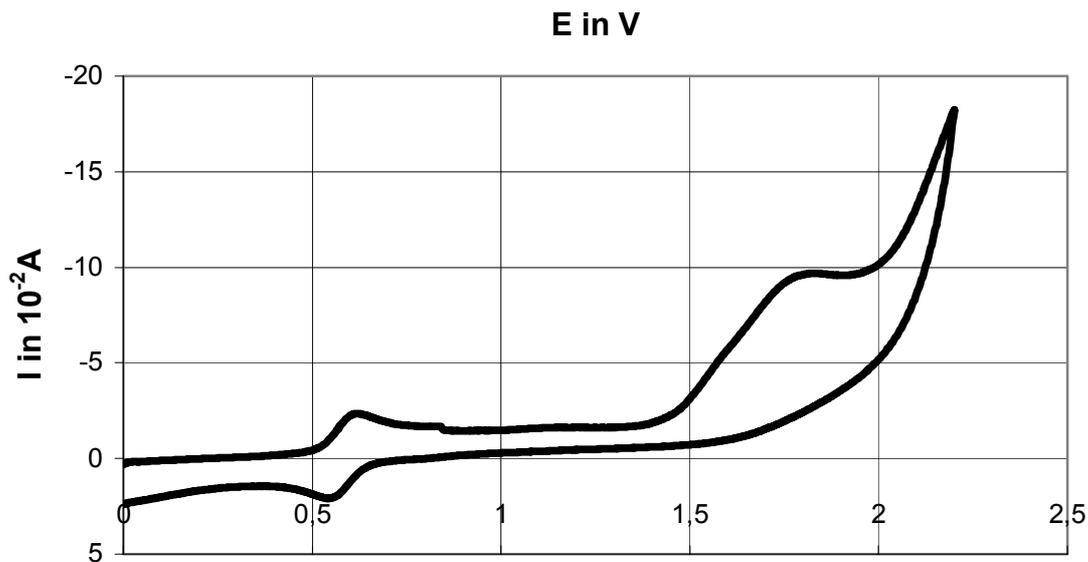
Die Reinigung erfolgt durch Kugelrohrdestillation möglichst bei Raumtemperatur. Vor allem für die von Cyclopentanonen abgeleiteten Silylenolether ist eine

Isomerisierung der Doppelbindung während der Aufarbeitung bei zu hoher Temperatur (d. h. über Raumtemperatur) oder im Zuge der Reinigung bekannt.<sup>[75]</sup> Spuren von Säure, also auch überschüssige Silylierungsmittel, können diese Isomerisierung induzieren. Die Reinheit der gewünschten Substanzen wird durch NMR-Messungen überprüft. In GC-Spektren der Silylenolether können die Signale der Regioisomeren auftreten, obwohl keine weiteren analytischen Hinweise darauf zu erhalten sind. Eine Isomerisierung der Doppelbindung kann in Abhängigkeit vom verwendeten GC-System auch im Injektor des Chromatographen erfolgen, und so eine Verunreinigung vortäuschen.

Die Synthese des *tert*-Butyldimethylsilylenolethers **93** erfolgt mit einer geringen Ausbeute von 12 %. Zudem besteht eine starke Tendenz zur Isomerisierung der Doppelbindung. Diese Faktoren lassen eine Synthese mit aufwendigeren Edukten als nicht praktikabel erscheinen.

### 4.2.2 Elektronendonatoreigenschaften

Die Silylenolether **91**, **92**, **93** wurden cyclovoltammetrisch untersucht, um einen Einfluß der Ringgröße und des Silylsubstituenten auf die Elektronendonatoreigenschaften abschätzen zu können. Die Messungen erfolgen in Acetonitril mit Tetra-*n*-butyltetrafluoroborat als Leitsalz gegen Ferrocen. Die daraus erhaltenen Werte werden mit  $E_p(\text{Ferrocen}) = 0.35 \text{ V}$  gegen SCE korrigiert,<sup>[78]</sup> um Vergleichswerte zu schaffen. Exemplarisch ist das Cyclovoltammogramm von **93** angegeben (Abbildung 30).

Abbildung 30: Cyclovoltammogramm von **93**

Es ist eine irreversible Oxidation zu beobachten, die im Einklang mit einer schnellen Folgereaktion des Radikalkations steht. Dieser Folgeprozeß wird als Spaltung der Silicium-Kohlenstoffbindung interpretiert.<sup>[44]</sup> Die gemessenen Werte sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Silylenolether	<b>91</b>	<b>92</b>	<b>93</b>
$E_p$ in V gegen SCE	1.46	1.56	1.42

Tabelle 2: Oxidationspotentiale der Silylenolether aus CV-Messungen

Der Vergleich mit literaturbekannten Meßwerten für verwandte Systeme zeigt eine gute Übereinstimmung (Tabelle 1), auch wenn die Literaturwerte Schwankungen von etwa 0.1 V aufweisen (Cyclohexanontrimethylsilylether:  $E_p = 1.41 \text{ V}^{[36]}$   $E_p = 1.30 \text{ V}^{[79]}$ ). Die Meßwerte, die von HINTZ für vom Cyclohexanon abgeleitete Trimethyl- und *tert*-Butyldimethylsilylenolether erhalten wurden, liegen mit  $E_p = 1.58 \text{ V}$  und  $E_p = 1.48 \text{ V}$  ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit bestimmten Werten.<sup>[80]</sup>

Auch wenn aus den erhaltenen Werten eine leichtere Oxidierbarkeit des Cyclopentensystems **91** gegenüber dem vom Cyclohexanon abgeleiteten System

**92** abgelesen werden kann, zusätzlich ein niedrigeres Oxidationspotential für den TBDMS-Ether **93** beobachtet wird und diese Tendenzen mit denen von KOCHI<sup>[36]</sup> und HINTZ<sup>[80]</sup> beobachteten übereinstimmen, so sollte man diese Ergebnisse in Anbetracht eines Meßfehler von etwa 0.1 V nicht zu stark bewerten.

Alle Oxidationspotentiale liegen deutlich unter dem für Methylcyclohexen **19** mit  $E_p = 1.88 \text{ V}$ ,<sup>[39]</sup> was die leichtere Oxidierbarkeit der elektronenreichen Doppelbindung noch einmal deutlich zum Ausdruck bringt.

Aus den gemessenen Oxidationspotentialen lassen sich nach der WELLER-Gleichung (vgl. 2.3) die freien Enthalpien des Elektronentransfers berechnen. Dies wird hier für die Sensibilisatoren 1,4-Dicyanonaphthalin (DCN) und 1,9-Dicyanoanthracen (DCA) durchgeführt. Dazu werden die Reduktionspotentiale der Sensibilisatoren ( $E_{\text{red}}(\text{DCN}) = -1.28 \text{ V}$ ,  $E_{\text{red}}(\text{DCA}) = -0.89 \text{ V}$ ),<sup>[81]</sup> die Anregungsenergien (DCN:  $\lambda = 350 \text{ nm}$  (342 kJ/mol); DCA:  $\lambda = 419 \text{ nm}$  (285 kJ/mol)) und der Radikalenabstand  $a = 0.7 \text{ nm}$  im SSIP benötigt (Tabelle 3).<sup>[60c]</sup>

	$E_{\text{Ox}}(\text{V})$	$\Delta G_{\text{ET}}(\text{kJ/mol})$ DCN	$\Delta G_{\text{ET}}(\text{kJ/mol})$ DCA
<b>91</b>	1.46	-77.6	-58.3
<b>92</b>	1.56	-68.0	-48.6
<b>93</b>	1.42	-81.5	-62.1
<b>19</b>	1.88	-42.2	-17.7

Tabelle 3: Freie Enthalpien des Elektronentransfers auf DCN und DCA

Der Elektronentransfer ist für alle Substrate und die beiden Sensibilisatoren stark exotherm und sollte dementsprechend schnell verlaufen. Der Vergleich mit den für Methylcyclohexen (**19**) freien Enthalpien zeigt, daß auch dreifach substituierte Doppelbindungen unter den Reaktionsbedingungen oxidiert werden. Allerdings ist dies bei Anwesenheit einer elektronenreicheren Doppelbindung, wie dem Silylenolether, im Molekül nicht möglich. Die Geschwindigkeitskonstanten des Elektronentransfers werden zusätzlich durch Fluoreszenzlöschungsexperimente bestimmt.

### 4.2.3 Fluoreszenzlöschung

Die Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers kann nach WELLER durch Fluoreszenzlöschungsexperimente erhalten werden.<sup>[59,62]</sup> Die Auswertung der Meßdaten erfolgt dabei mit Hilfe der STERN-VOLMER-Kinetik.<sup>[82]</sup>

$$\frac{I_0}{I} = 1 + \tau^0 k_q c_q \quad (3)$$

Die gemessenen relativen Fluoreszenzintensitäten ( $I$  Intensität bei Konzentration  $c_q$ ,  $I_0$  Intensität bei  $c_q=0$ ) sind mit der Lebensdauer  $\tau^0$  des angeregten Zustandes, der Geschwindigkeitskonstanten  $k_q$  und der Konzentration des Löschers  $c_q$  verknüpft. Die Lebensdauer  $\tau^0$  und die Geschwindigkeitskonstante  $k_q$  werden häufig zur STERN-VOLMER-Konstanten  $K_{SV}$  zusammengefaßt.

Im untersuchten Fall wird die Fluoreszenz der verwendeten Sensibilisatoren durch Zugabe von Silylenolether gelöscht. Abbildung 31 zeigt ein Grenzorbitalschema für den PET von **91** auf DCA.

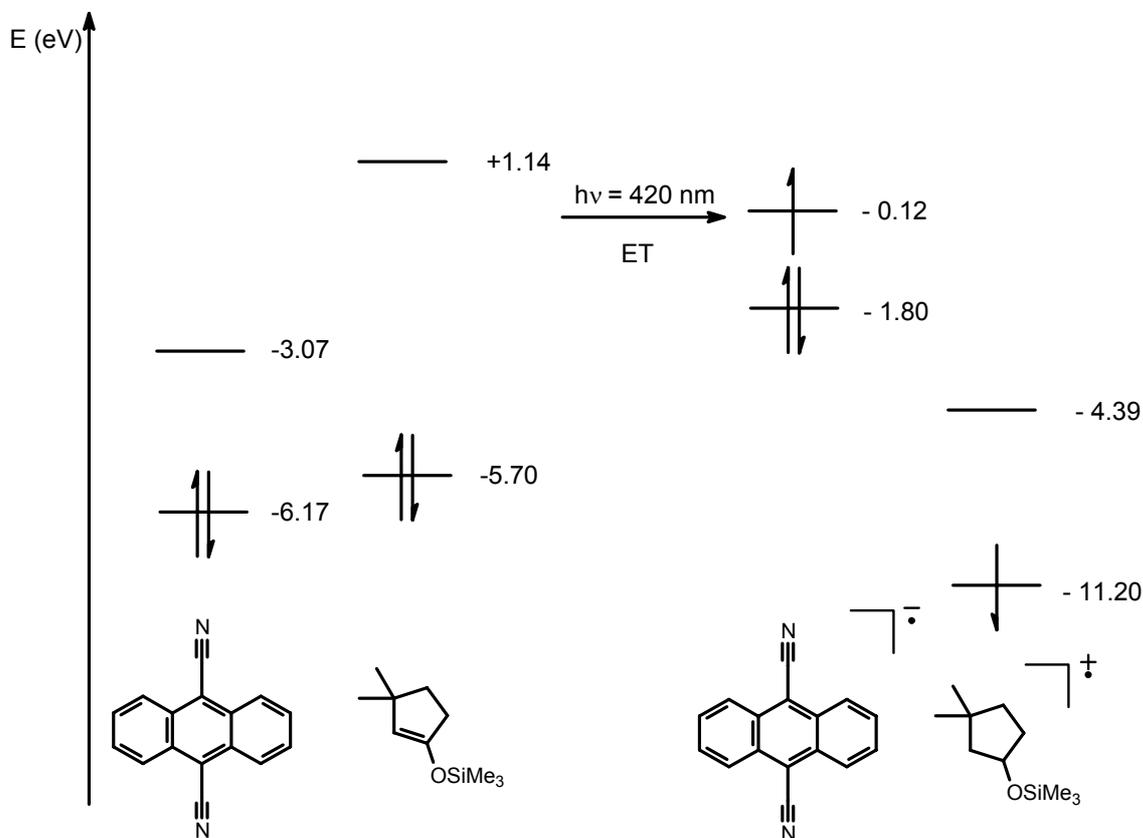


Abbildung 31: Orbitalenergien für den PET von **91** auf DCA

Die Orbitalenergien sind durch *ab initio* Berechnung erhalten worden<sup>[83]</sup> und bestätigen die intuitiv angenommene Lage der beteiligten Orbitale. Das HOMO des elektronenarmen DCA liegt energetisch deutlich tiefer als das des Silylenol-ethers. Der Energieunterschied zwischen HOMO und LUMO ist für den aromatischen Sensibilisator entsprechend gering und lässt sich gut mit der Anregungsenergie korrelieren. Auch die Orbitalenergien der radikalionischen Spezies bestätigen den erwarteten, durch den Elektronentransfer hervorgerufenen Trend. Durch Reduktion entsteht aus dem DCA eine elektronenreiche Spezies, die energetisch hochliegende Grenzorbitale besitzt. Das Radikalkation ist dagegen extrem elektronenarm geworden und besitzt sehr tief liegende Grenzorbitale. Aus diesem Schema wird ebenfalls ersichtlich, daß ein Rückelektronentransfer eine starke Triebkraft besitzt. Daher ist die Separation der Radikationen von großer Bedeutung.

Die Ergebnisse einer Fluoreszenzlöschung von DCA mit **91** ist in Abbildung 32 dargestellt und die Auswertung nach STERN-VOLMER zeigt Abbildung 33. Bei zunehmender Konzentration an **91** nimmt die Fluoreszenzintensität des DCA, wie in Abbildung 32 zu sehen ist ab. Die Konzentrationsabhängigkeit ist in Abbildung 33 aufgetragen

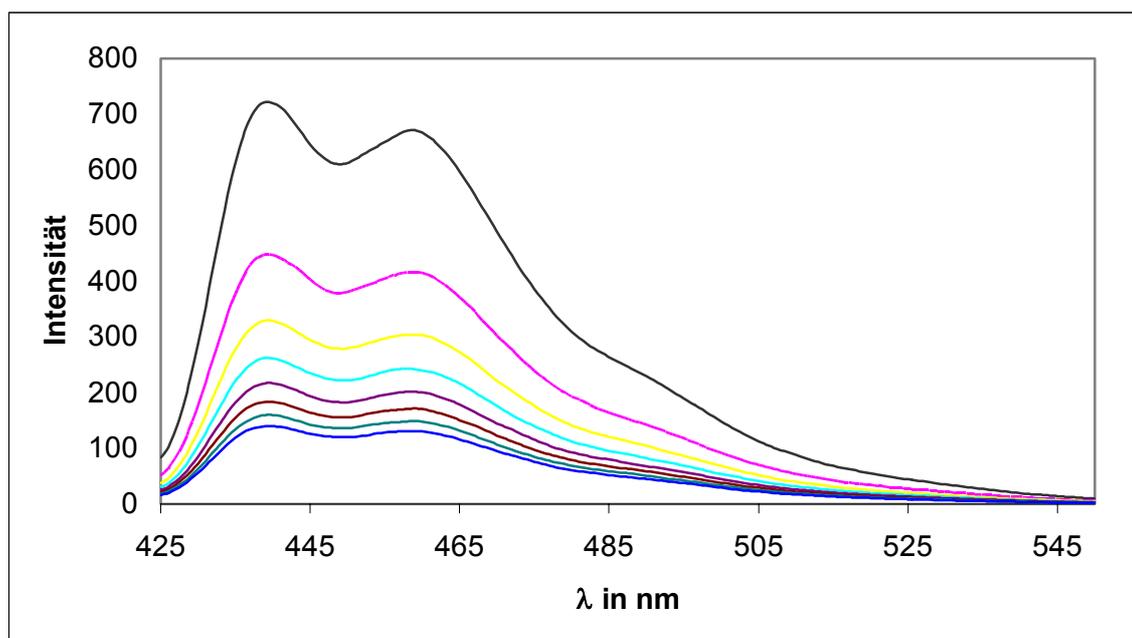


Abbildung 32: Löschung der Fluoreszenz von DCA mit **91** in Acetonitril

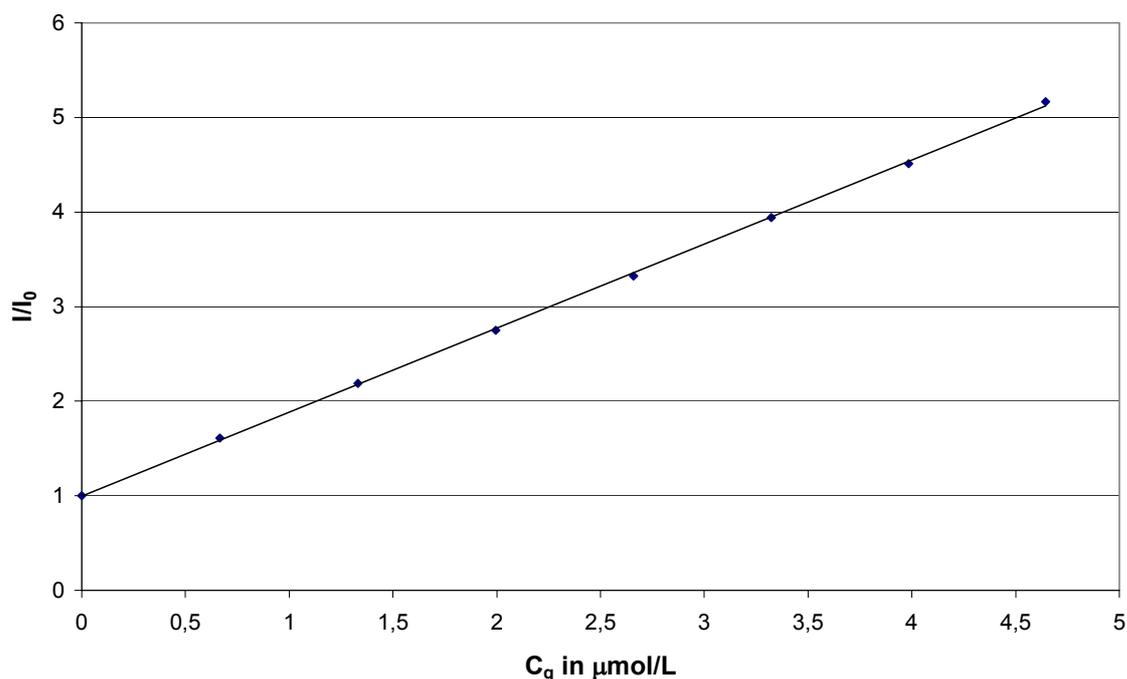


Abbildung 33: STERN-VOLMER-Auftragung der Fluoreszenzlöschung von DCA mit **91**

Mit Hilfe der literaturbekannten Lebensdauern der angeregten Sensibilisatoren in Acetonitril lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten des Elektronentransfers berechnen ( $\tau^0(\text{DCA}) = 15.3 \text{ ns}$ ,  $\tau^0(\text{DCN}) = 10.1 \text{ ns}$ ).<sup>[84]</sup>

Für Acetonitril als Lösungsmittel sind die Ergebnisse in Tabelle 4 zusammengefasst.<sup>[85]</sup>

	SV-Konst. (DCN) in $\text{L mol}^{-1}$	$k_q$ (DCN) in $\text{s}^{-1}$	SV-Konst. (DCA) in $\text{L mol}^{-1}$	$k_q$ (DCA) in $\text{s}^{-1}$
<b>91</b>	113.28	$1.12 \cdot 10^{10}$	189.32	$1.24 \cdot 10^{10}$
<b>93</b>	106.77	$1.06 \cdot 10^{10}$	164.13	$1.07 \cdot 10^{10}$
<b>92</b>	122.03	$1.21 \cdot 10^{10}$	186.17	$1.22 \cdot 10^{10}$
<b>89</b>	101.12	$1.00 \cdot 10^{10}$	189.12	$1.24 \cdot 10^{10}$
<b>19</b>	100.59	$1.00 \cdot 10^{10}$	172.82	$1.13 \cdot 10^{10}$

Tabelle 4: STERN-VOLMER-Konstanten und Geschwindigkeitskonstanten des ET

Für alle untersuchten Silylenolether, ebenso wie für das Methylcyclohexen **19** liegt die Geschwindigkeitskonstante für den Elektronentransfer nahe dem für diffusionskontrollierte Reaktionen in Acetonitril ermittelten Wert von  $k_{\text{diff}} = 1.9 \cdot 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,<sup>[86]</sup> was mit einem aus den Elektronendonatoreigenschaften ermittelten exothermen Elektronentransfer in Einklang steht. Sowohl ein Einfluß der Ringgröße des Silylenolethers, als auch der Silylgruppe auf die Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfer ist nicht zu beobachten. Da auch keine signifikanten Einflüsse auf das Oxidationspotential zu beobachten waren, kann man davon ausgehen, daß der Oxidationsschritt der geplanten Reaktion keinen Einflüssen der Ringgröße oder der Silylgruppe unterliegt.

Aus den Fluoreszenzlöschungsexperimenten hat sich gezeigt, daß sowohl DCA, als auch DCN als Sensibilisatoren geeignet sind. Im Hinblick auf eine präparative Durchführung sind für die beiden Sensibilisatoren einigen Faktoren zu beachten. DCA ist in Acetonitril, sowie praktisch allen anderen Lösungsmitteln auch, bedingt löslich. Eine Bestrahlung findet daher in einer gesättigten Lösung des DCA statt, so daß auch Überschüsse an eingesetztem Sensibilisator zu gleichbleibenden Reaktionsbedingungen führen. Weiterhin wird die Bestrahlung in Gegenwart von DCA mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 420 \text{ nm}$  durchgeführt. Da die Spektralverteilung der eingesetzten Rayonet-Lampen eine Halbwertsbreite von etwa 20 nm hat, liegen außer dem Sensibilisator keine anderen absorbierenden Substanzen in der Lösung vor. Dies ist bei Verwendung von DCN nicht gegeben. Das benötigte Licht der Wellenlänge  $\lambda = 350 \text{ nm}$  besitzt ebenfalls eine Halbwertsbreite von etwa 20 nm, so daß auch die Absorptionsbande der als Produkt entstehenden Ketone angeregt werden kann. Dies ist vor allem bei den im Hinblick auf eine präparative Bestrahlung zu erwartenden längeren Reaktionszeiten zu beachten. DCN ist dafür in Acetonitril problemlos löslich, und es sind somit auch höhere Sensibilisatorkonzentrationen denkbar.

Führt man Fluoreszenzlöschungen in anderen Lösungsmitteln als Acetonitril durch, so beobachtet man ebenfalls eine starke Abnahme der Fluoreszenzintensität bei zunehmender Löscherkonzentration. In Tabelle 5 sind die STERN-VOLMER-Konstanten für den Elektronentransfer in verschiedenen Lösungsmitteln zusammengefaßt.

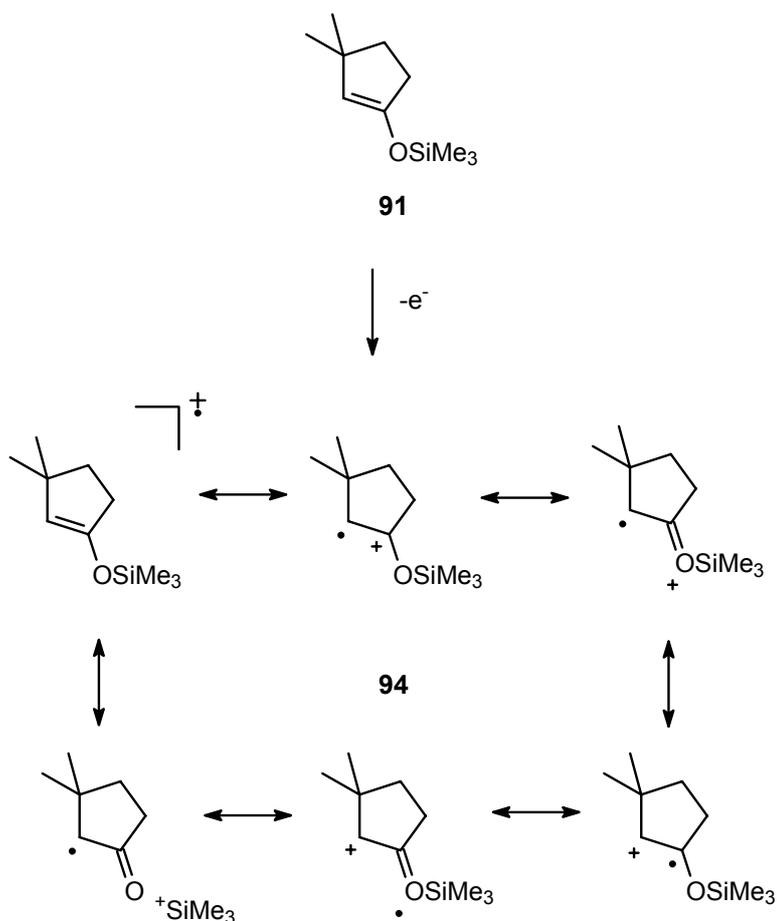
SV-Konst. (DCN) in L mol <sup>-1</sup>	<b>91</b>	<b>93</b>
Acetonitril	113.28	106.77
Propionitril	35.91	40.58
Benzol	68.03	80.67
Dichlormethan	21.90	43.25

Tabelle 5: STERN-VOLMER-Konstanten des Elektronentransfers in verschiedenen Lösungsmitteln

Um Geschwindigkeitskonstanten für den Elektronentransfer zu berechnen, fehlen jedoch die Lebensdauern der Sensibilisatoren in den entsprechenden Lösungsmitteln, so daß eine quantitative Auswertung nicht möglich ist.

#### 4.2.4 Untersuchungen zum Silylenoletherradikalkation

Das durch Elektronentransfer entstandene Radikalkation kann schematisch, wie in Abbildung 34 oben links für das vom Silylenolether **91** abgeleitete Radikalkation **94** gezeigt, durch das entsprechende Symbol dargestellt werden. Für das Verständnis der Reaktivität dieser entscheidenden Intermediate ist jedoch die Kenntnis der Verteilungen von Spin und Ladung von Interesse.

Abbildung 34: Resonanzstrukturen des Radikalkations **94**

Durch chemisches Verständnis lassen sich aus den dargestellten Resonanzformeln diejenigen herausfinden, die einen größeren Beitrag zur Struktur liefern. Dies sind die beiden in der oberen Reihe rechts dargestellten. Eine vertiefte Kenntnis der Verteilungen ist jedoch wünschenswert und durch Anwendung von *ab initio* Berechnungen zu erreichen.<sup>[83]</sup>

Neben den Verteilungen für Spin und Ladung lassen sich durch den Vergleich der berechneten Strukturen für **91** und **94** auch Informationen über strukturelle Veränderungen durch die Oxidation erhalten.

Selbst bei der Berechnung dieser relativ einfachen Strukturen lassen sich mehrere energetische Minima finden, die entsprechende Konformere repräsentieren. Im Folgenden werden nur die energetisch tiefstliegenden Strukturen berücksichtigt. Dies sind für den Silylenolether eine (*E*)-artige Geometrie bezüglich der Kohlenstoff-Sauerstoffbindung, die einen Diederwinkel von 152 ° bezüglich der Kohlenstoff-Kohlenstoffdoppelbindung und der Sauerstoff-Siliciumbindung

beinhaltet. Für das Radikalkation ist dies eine (*E*)-Geometrie bezüglich der Kohlenstoff-Sauerstoffbindung. Die wichtigsten strukturellen Veränderungen sind in Abbildung 35 zusammengefaßt, wobei die angegebenen Werte die Struktur des Radikalkations beschreiben und die Werte in Klammern die Differenz gegenüber dem neutralen Silylenolether aufzeigen.

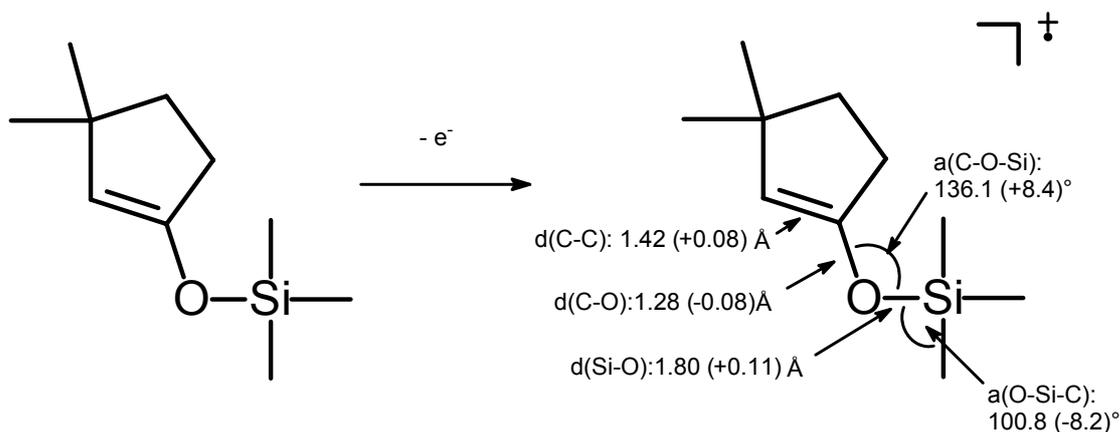


Abbildung 35: Strukturelle Änderungen durch Einelektronenoxidation von **91**

Die Oxidation hat die ehemalige Kohlenstoff-Kohlenstoffdoppelbindung erheblich geschwächt, dafür im Gegenzug eine Carbonylgruppe vorgebildet, so daß man dieses Element als ein Heteroallylsystem beschreiben kann, in dem jeweils eine Bindungsordnung von etwa 1.5 vorliegt. Die zweite strukturelle Veränderung betrifft die Umgebung der Trimethylsilylgruppe. Die Silicium-Sauerstoffbindung ist ebenfalls stark geschwächt und die Umgebung am Silicium ist abgeflacht worden. Diese Veränderungen müssen im Zusammenhang mit der ausgeprägten Tendenz zur mesolytischen Abspaltung von Silylkationen aus entsprechenden Silylenoletherradikalkationen gesehen werden (vgl. 2.2). Die berechnete Sauerstoff-Siliciumbindungslänge von 1.80 Å ist mit der aus einer Röntgenstrukturanalyse des Adduktes von Acetonitril an das Triisopropylkation mit 1.82 Å vergleichbar.<sup>[87]</sup> Auch von OLAH et al. berechnete Strukturen der Anlagerung eines Trimethylsilylkations an verschiedene Carbonylverbindungen zeigen Bindungslängen von etwa 1.8 Å für die Silicium-Sauerstoffbindung und etwa 1.3 Å für die Sauerstoff-Kohlenstoffbindung.<sup>[88]</sup>

Durch die Aufweitung des Winkels der Methylgruppen am Silicium wird ein Angriff eines Nucleophils erleichtert, und die geschwächte Sauerstoff-Siliciumbindung kann leichter gespalten werden.

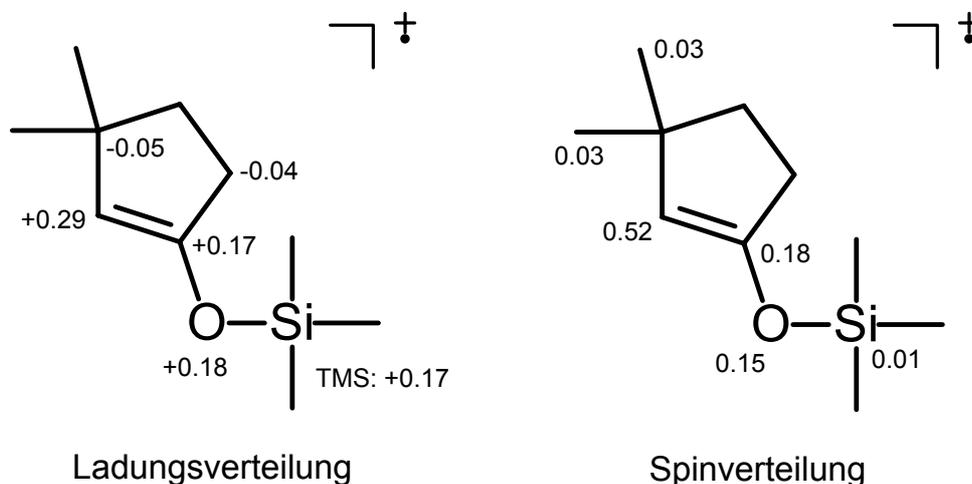


Abbildung 36: Berechnete Verteilungen im Radikalkation **94**

Die in Abbildung 36 angegebene Ladungsverteilung stellt den Verbleib der durch Oxidation entstandenen Ladung dar. Sie sollte nicht mit einer Partilladungsverteilung verwechselt werden, ist sie doch aus der Differenz zweier solcher Partilladungsverteilungen entstanden. Die berechneten „natural bond orbital“ (NBO)-Ladungsverteilungen<sup>[89]</sup> für den Silylenolether und das Radikalkation sind hierzu verglichen worden und die Unterschiede sind hier dargestellt.

Die Ladung des Radikalkations ist demnach stark über verschiedene Teile des Moleküls delokalisiert. Große Anteile sind im Bereich der ehemaligen Doppelbindung zu finden, aber auch das Carbonylsauerstoffatom trägt etwa 1/5 der Ladung. Die Trimethylsilylgruppe, die immer wieder als kationische Abgangsgruppe - wenn auch nukleophil unterstützt - betrachtet wird, trägt auf allen beteiligten Atomen nur einen Anteil von 17 %. Um die Eigenschaften der reaktiven  $\alpha$ -Carbonylposition zu beurteilen, sollte der stark positiverte Charakter nicht vernachlässigt werden, der diesem Intermediat einen durchaus kationischen Anteil verleiht.

Die Spinverteilung zeigt eine deutlich schwächere Delokalisierung. Die  $\alpha$ -Carbonylposition trägt den größten Anteil des Spins, wenn auch die Carbonylgruppe mit etwa 35 % ein Drittel zum Gesamtspin beiträgt. Die Beiträge der

Methylgruppen sind durch die zum SOMO passende Geometrie der  $\sigma$ -Bindungen zu erklären, wie in Abbildung 37 für das zum Radikalkation **94** analoge Radikal **95** gezeigt. Die Trimethylsilylgruppe trägt nicht zur Spinverteilung bei.

Betrachtet man daher das analoge Radikal **95**, so sieht man, daß der Spin wesentlich stärker an der  $\alpha$ -Carbonylposition lokalisiert ist und man die für ein allylisches System zu erwartenden Maxima in der Spindichte an den jeweiligen Enden des Systems beobachtet.

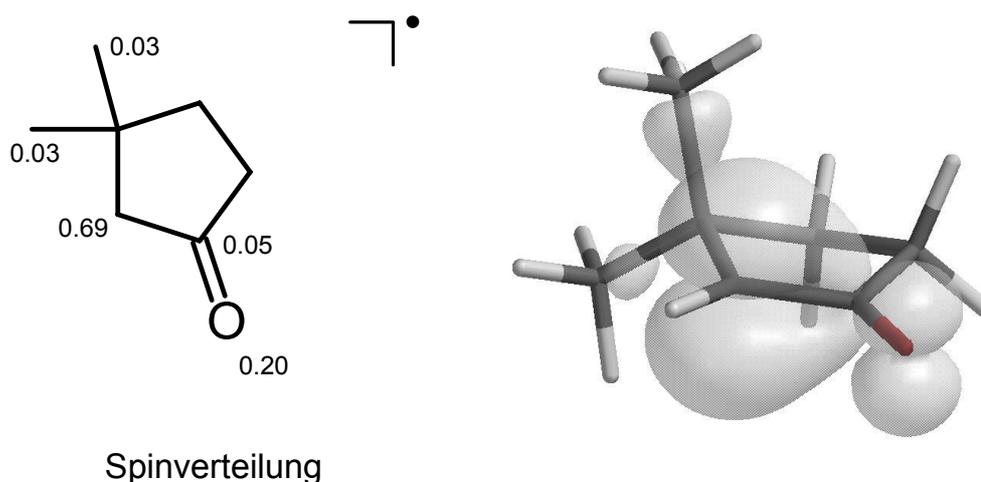


Abbildung 37: Berechnete Spinverteilung im Radikal **95**

Die durch PET entstehenden radikalkationischen Intermediate zeigen nach den DFT-Berechnungen einen deutlichen kationischen Anteil an der reaktiven Position und eine gegenüber den radikalischen Analoga gleichmäßigere Verteilung der Spindichte, die zu einer geringeren Spindichte an der reaktiven  $\alpha$ -Carbonylposition führt. Dieser elektrophilere Charakter sollte sich auch in den Reaktionen des Intermediates mit Kohlenstoff-Kohlenstoffdoppelbindungen widerspiegeln.

### 4.2.5 Zusammenfassung

Die Synthese der Trimethylsilylenolether läßt sich mit der angewendeten Strategie, d. h. die Verwendung des Methyl-GILMAN-Cuprates in Anwesenheit von Trimethylsilylchlorid gekoppelt mit einer schnellen sauren Aufarbeitung bei niedrigen Temperaturen, zuverlässig durchführen.

Die Darstellung der TBDMS-Enolether ist dagegen sowohl im Hinblick auf die Ausbeute als auch auf die Isomerenreinheit nicht zufriedenstellend und es erscheint daher nicht sinnvoll, synthetisch aufwendigere Substrate derart umzusetzen. Zudem haben sich in den Untersuchungen zu den Elektronendonatoreigenschaften und zur Oxidation keinerlei signifikante Unterschiede zwischen Silylenolethern mit unterschiedlichen Silylgruppen ergeben, so daß sich keinerlei Notwendigkeit ergibt, die TBDMS-Enolether, sei es aus Gründen der chromatographischen Reinigung oder veränderter elektronischer Eigenschaften, zu synthetisieren.

Die Untersuchungen zu den Elektronendonatoreigenschaften der Silylenolether haben die literaturbekannten Ergebnisse, die für ähnliche Systeme erhalten wurden, vollauf bestätigt. Die elektronenreiche Doppelbindung der Silylenolether wird deutlich leichter oxidiert als die dreifach substituierte Kohlenstoff-Kohlenstoffdoppelbindungen, was hinsichtlich der Oxidation von Molekülen, in denen beide Funktionalitäten auftreten, eindeutig für die Entstehung eines Silylenoletherradikalkations spricht. Der Elektronentransfer in Acetonitril ist weiterhin stark exotherm und dementsprechend schnell, wie aus Fluoreszenzlöschungsexperimenten hervorgeht.

Die Beschreibung der Struktur der Radikalkationen durch Anwendung von *ab initio*-Berechnungen steht im Einklang mit qualitativ zu erwartenden Tendenzen, zeigt jedoch anhand von Ladungs- und Spinverteilungen, daß die Radikalkationen deutlich elektrophiler sind als ihre korrespondierenden radikalischen Analoga.

### 4.3 Cyclohexenylethyl-substituierte Silylenolether als Modellsysteme für die Cyclisierungsreaktion

Mit dem Einbau einer Cyclohexenylethyl-Seitenkette am Silylenoletherring (**89**, **90**) lassen sich durch oxidative Cyclisierung (**96**) nach dem vorgestellten Schema relativ komplexe tricyclische Verbindungen (**98**) erhalten (Abbildung 38).

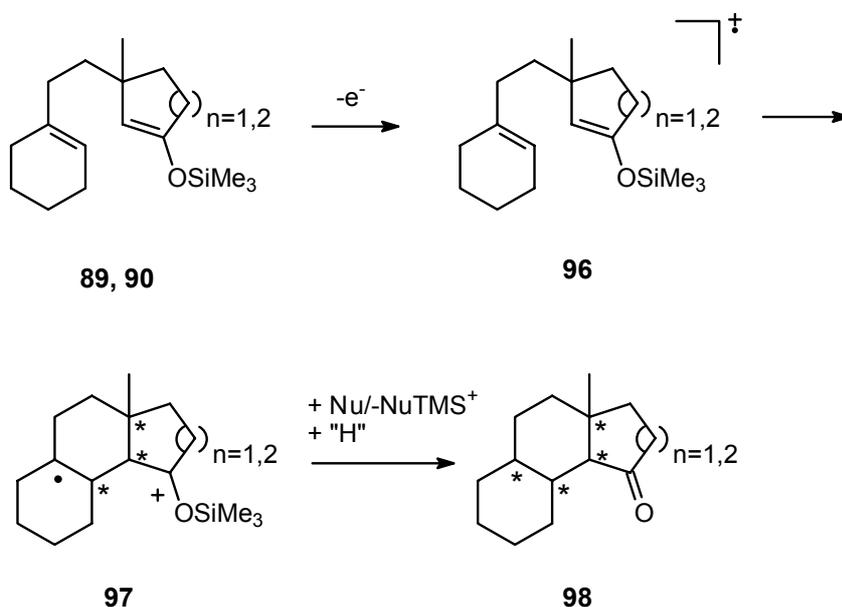


Abbildung 38: Erwarteter Reaktionsverlauf der oxidativen Cyclisierung von **89**, **90**

Diese Verbindungen beinhalten vier Stereozentren und lassen sowohl Untersuchungen zur Selektivität der Ringschlußreaktion als auch zur Selektivität der Radikalabsättigung zu.

## 4.3.1 Synthese

Die für die Darstellung einfacher Silylenolether entwickelte Methode zur Addition eines Methylrestes an ein 3-substituiertes Cycloalkenon (siehe 4.2.1) läßt sich direkt für die Synthese der Silylenolether **89** und **90** verwenden. Die dafür benötigten Enone **99** und **100** lassen sich durch Umsetzung des aus Cyclohexenylethyljodid **101** erhältlichen Lithiumorganyls **102** mit Ethoxycyclopentenon **103** bzw. Ethoxycyclohexenon **104** darstellen, wie in der retrosynthetischen Analyse in Abbildung 39 zu sehen ist.

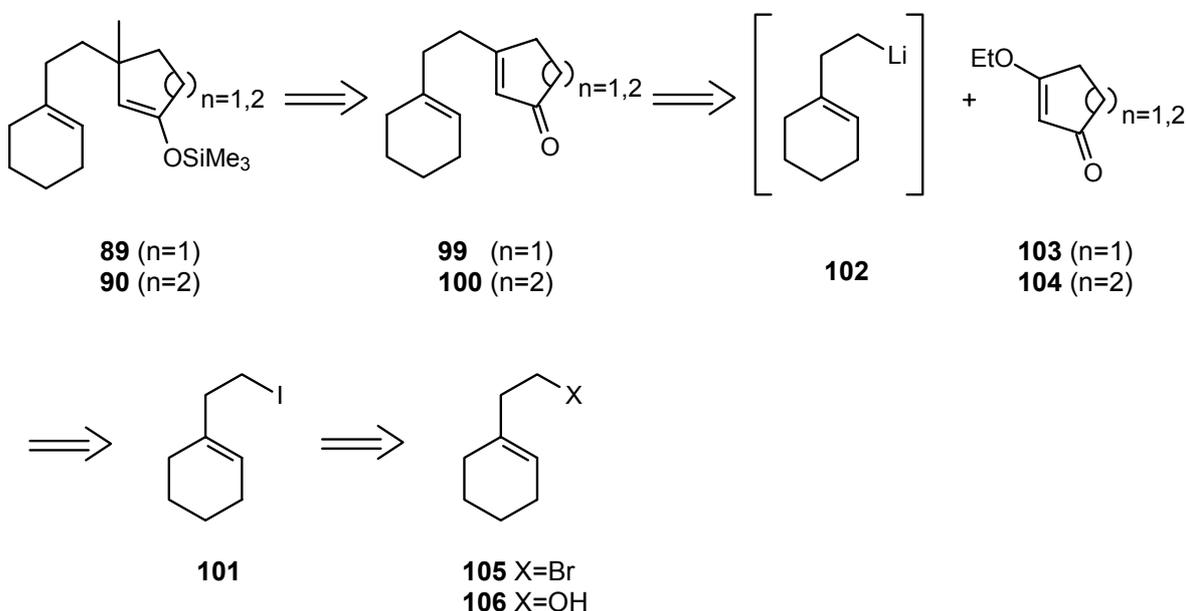


Abbildung 39: Retrosynthese der Silylenolether **89** und **90**

Die Darstellung von Ethoxycyclohexenon **104** erfolgt aus 1,3-Cyclohexandion.<sup>[90]</sup> Ebenso wird Ethoxycyclopentenon **103** aus 1,3-Cyclopentandion **107** gewonnen.<sup>[91]</sup> Jedoch ist **107** nicht kommerziell verfügbar. Eine praktikable Synthese ist literaturbekannt,<sup>[92]</sup> eine Anzahl der experimentellen Details sind allerdings nicht reproduzierbar, so daß die Durchführung der Synthese im experimentellen Teil angegeben ist (siehe 6.4.2 und Abbildung 40).

## 4 Ergebnisse und Diskussion

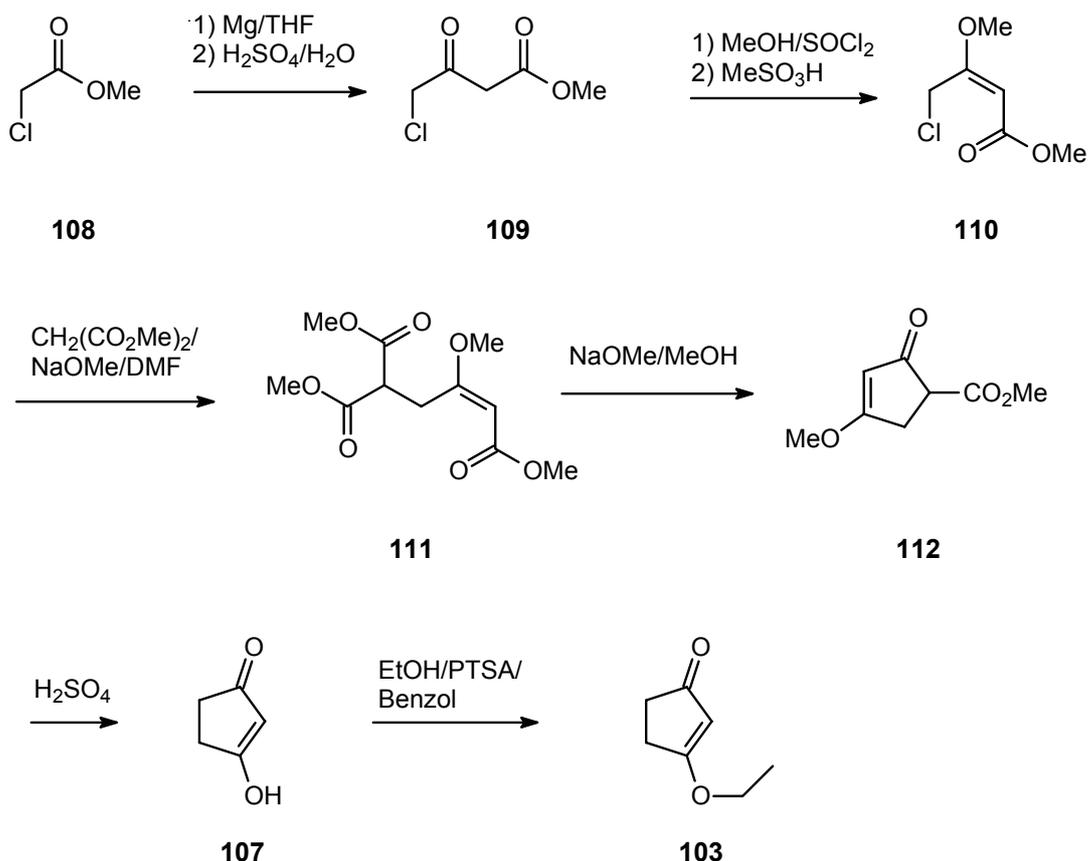


Abbildung 40: Synthese von Ethoxycyclopentenon **103**

Ausgehend von **108** wurde Chloracetoacetat **109** dargestellt. Hieraus wird über das Ketal selektiv das (*E*)-Isomer **110** des Enolethers synthetisiert. Durch Malonestersynthese (**111**) und DIECKMANN-Kondensation (**112**) wird der Kohlenstoffring aufgebaut. Hydrolyse (**107**) und Enoletherbildung führen zum Ethoxycyclopentenon **103**.

Die Synthese der Ausgangssubstanz 2-(1-Cyclohexenyl)-ethanol **106** ist in eigenen Vorarbeiten optimiert worden.<sup>[70]</sup> Die Umwandlung zum Bromid **105** erfolgt mit 89 % Ausbeute durch Umsetzung mit Brom und Triphenylphosphin.<sup>[93]</sup> Die Umsetzung von **105** zum Grignardreagenz war nur unter drastischen Reaktionsbedingungen, d. h. in siedendem THF, zu erreichen, was zu erheblichem Substanzverlust durch WURTZ-Kupplung führt.<sup>[94]</sup> Daher wird für die weitere Synthese eine Metallierung des durch Substitution aus **105** erhältlichen Cyclohexenylethylidids **101** mit *tert*-Butyllithium angewendet.<sup>[93]</sup>

Umsetzungen von Metallorganen, wie Grignardreagenzien oder Lithiumorganen mit 3-Alkoxy-cycloalkanen zur Darstellung von 3-substituierten Cycloalkanen

sind in der Synthese mehrfach erfolgreich angewendet worden.<sup>[95]</sup> Addition eines Organyls an Ethoxycyclohexenon **104** und anschließende Protonierung führt zur Bildung des vinylogenen Halbacetals **113**. Dieses lagert unter den sauer-wässrigen Reaktionsbedingungen zum Halbacetal **114** um, welches dann zum Enon **115** gespalten wird (Abbildung 41).

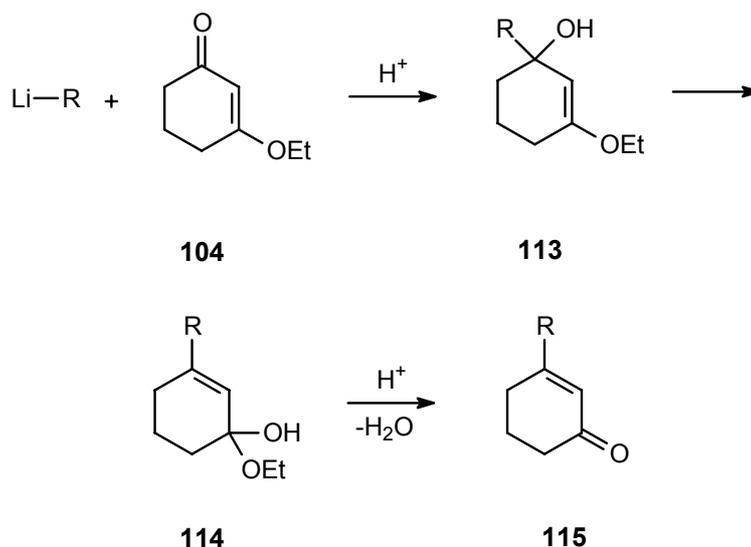
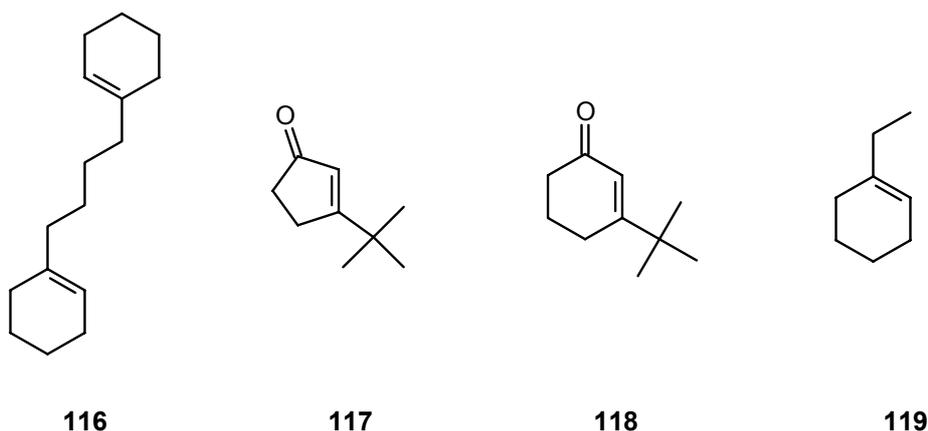


Abbildung 41: Reaktionsmechanismus zur Bildung von 3-substituierten Enonen

Die Synthese der Enone gelingt in 47 % (**99**), bzw. 52 % (**100**) isolierter Ausbeute nach chromatographischer Reinigung. Um die Reaktion zu optimieren, wurden Reaktionsansätze mit verschiedenen Mengen *tert*-Butyllithium zur Metallierung des Iodids eingesetzt. Die Verwendung von einem Äquivalent führt hauptsächlich zur Bildung des Kupplungsprodukts **116** aus Iodid **101** und dem Lithiumorganyl **102**. Die Verwendung von mehr als 2.2 Äquivalenten *tert*-Butyllithium führt zur vermehrten Addition des *tert*-Butylorganyls an die eingesetzten Carbonylverbindungen (**117**, **118**). Beim Einsatz von 2.2 Äquivalenten für die Synthese entstehen beide Nebenprodukte in etwa 5 % Anteil (nach GC-Analyse) im Rohprodukt und können chromatographisch abgetrennt werden.<sup>[96]</sup> Derart mäßige Ausbeuten sind auch für vergleichbare Synthesen beobachtet worden (Abbildung 42).<sup>[95,97]</sup>

Abbildung 42: Nebenprodukte der Metallierung von **101**

Da als Nebenprodukt auch das zum eingesetzten Iodid **101** analoge Alkan **119** beobachtet wird, kann man davon ausgehen, daß die stark basischen primären Lithiumorganyle als Konkurrenzreaktion eine Deprotonierung der Ethoxycycloalkenone in  $\alpha$ -Position eingehen. Um derartige Nebenreaktionen zu unterdrücken, sind vielfach cerorganische Verbindungen eingesetzt worden.<sup>[98]</sup> Der Versuch, mit dieser Methode die Ausbeute der Reaktion zu erhöhen, führte jedoch zu keinem Umsatz.<sup>[94]</sup>

Die erhaltenen Enone **99** und **100** konnten eindeutig durch 1D- und 2D-NMR-Experimente, IR und massenspektroskopische Methoden identifiziert werden und können zur Synthese der Silylenolether **89** und **90** eingesetzt werden. Dabei wird die schon bewährte Methode (siehe 4.2.1), d. h. die Verwendung des Dimethylcuprates in Gegenwart von Trimethylsilylchlorid und eine schnelle saure Aufarbeitung, angewendet. Zusätzlich hat sich der Einsatz von drei Äquivalenten des Cupratreagenzes als ausbeutensteigernd bewährt.<sup>[96]</sup> Die Silylenolether werden in 93 % (**89**) bzw. 86 % (**90**) isolierter Ausbeute erhalten. Entscheidend ist auch hier, daß keine Isomerisierung der Silylenoletherdoppelbindung auftritt.

Die photochemische Umsetzung von **90** erfolgt in Acetonitril mit DCN als Sensibilisator. Es wird bis zum vollständigen Umsatz mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 350$  nm bestrahlt. Anschließende säulenchromatographische Reinigung liefert ein Gemisch der beiden tricyclischen Verbindungen **120** und **121**, die per HPLC getrennt werden. Die kombinierte isolierte Ausbeute beträgt 62 %, das Isomerenverhältnis **120:121** entspricht 90:10 gemäß GC-Analyse. Die

Cyclisierungsprodukte werden als Racemat erhalten. Aus Übersichtlichkeitsgründen (wie in Abbildung 43 gezeigt) wird immer nur ein Enantiomer angegeben.

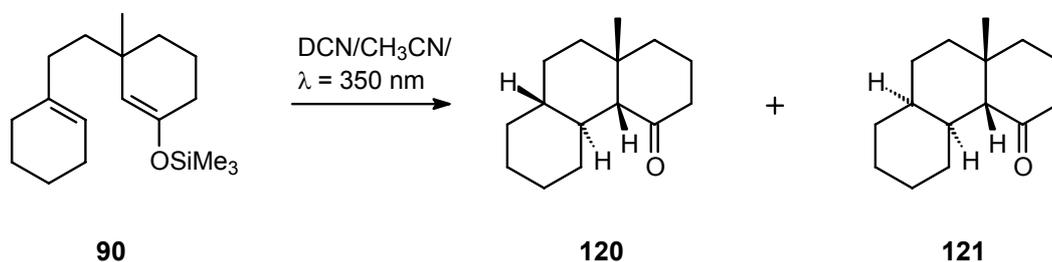


Abbildung 43: PET oxidative Cyclisierung von **90**

Die entsprechende photochemische Umsetzung von **89** erfolgt in Acetonitril mit DCN als Sensibilisator. Es wird bis zum vollständigen Umsatz mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 350 \text{ nm}$  bestrahlt. Anschließende säulenchromatographische Reinigung liefert ein Gemisch dreier Substanzen, die per HPLC und präparativer Gaschromatographie getrennt werden. Dabei handelt es sich um die tricyclischen Verbindungen **122**, **123** und **124**. Die kombinierte isolierte Ausbeute beträgt 43 %, das Isomerenverhältnis **122:123:124** wurde zu 41:31:28 per GC-Analyse bestimmt.<sup>[99]</sup>

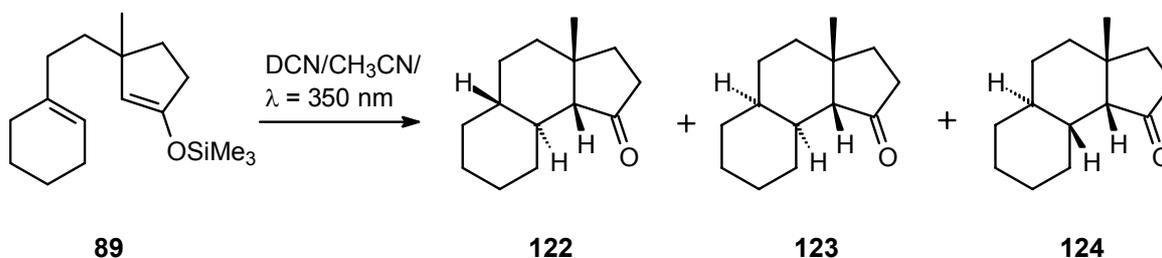


Abbildung 44: PET oxidative Cyclisierung von **89**

### 4.3.2 Stereochemische Identifikation

Die stereochemische Identifikation der Cyclisierungsprodukte erfolgt durch eine Kombination aus NMR-Methoden und Kraftfeldkonformeranalysen.

Zunächst wird durch Kombination von HMQC- und HMBC-Experimenten eine Zuordnung aller Kohlenstoffsignale und unter Zuhilfenahme von H,H-COSY-Experimenten eine Zuordnung aller Protonensignalgruppen durchgeführt.<sup>[100]</sup>

Hierdurch kann noch keine stereochemische Zuordnung erfolgen, daher wird eine *weitestgehende* Analyse der H,H-Kopplungskonstanten vorgenommen und die winkelabhängigen vicinalen Kopplungen werden mit den energetisch günstigsten Konformeren der denkbaren Stereoisomere verglichen. Diese Konformeranalysen erfolgen auf Kraftfeldniveau (MMFF-Kraftfeld).<sup>[101,102]</sup> Voraussetzung für das Gelingen dieses Verfahrens ist es, daß möglichst nur ein Konformer populiert ist. Das ist für alle angegebenen Cyclisierungsprodukte außer **123** gewährleistet. Auf diesen Spezialfall wird später eingegangen. In allen anderen Fällen liegen die nächstgünstigsten Konformere 3 kcal/mol oder mehr über dem energetisch günstigsten.<sup>[103]</sup> Dies bedeutet bei 300 K, der Meßtemperatur der NMR-Experimente, einen Anteil von etwa 2 %, wenn man eine BOLTZMANN-Verteilung zugrundelegt.

Die zweite Methode, Informationen zur Stereochemie der Cyclisierungsprodukte zu erhalten, sind NOESY-Experimente mit denen die aus der Analyse der Kopplungskonstanten ermittelten Strukturen anhand von geeigneten NOE-Kreuzsignalen bestätigt werden können. Hierbei ist ebenso wie bei der Analyse der Kopplungskonstanten die Struktur der tricyclischen Cyclisierungsprodukte zu beachten. Neben der Carbonylgruppe besitzen diese Moleküle keinerlei Funktionalität. In einem dementsprechend engen Frequenzbereich finden sich auch die Protonen-NMR-Signale. Für **120** bedeutet dies z. B., daß die größtenteils stark aufgespaltenen Signale für 24 Protonen im Bereich von 0.8 - 2.3 ppm zu finden sind. Bei der Analyse zweidimensionaler NMR-Spektren, wie H,H-COSY und NOESY, sind daher die Korrelationssignale teilweise nicht weit genug von der ohnehin intensiven Hauptdiagonalen entfernt. Dies ist der Hauptgrund für eine nur qualitative Interpretation der NOESY-Experimente.

Im Folgenden sind die berechneten räumlichen Strukturen der Cyclisierungsprodukte, ausgewählte NOE-Kontakte und entscheidende Merkmale ihrer NMR-Spektren angegeben.

(4a*R*\*, 4b*S*\*, 8a*R*\*, 10a*S*\*)-10a-Methyl-dodecahydro-4(1*H*)-phenanthrenon **120**

Das stabilste Konformer von Verbindung **120** zeigt eine Sesselanordnung in allen drei Sechsringen. Dies erleichtert die Zuordnung der Signale der Protonen zu den jeweiligen Positionen im Molekül (d. h. axiale (ax) oder äquatoriale (eq) Anordnung bezüglich des jeweiligen Ringes) aufgrund der vicinalen Kopplungskonstanten.

Ein Befund aus zugrundeliegenden Arbeiten ist die *cis*-Verknüpfung am Cyclohexanonring.<sup>[51,52]</sup> Diese Verknüpfung wird auch hier gefunden, bestätigt durch einen NOE-Kontakt zwischen dem Proton H-4a und der Methylgruppe. Proton H-4a zeigt zwei kleine Kopplungskonstanten, die <sup>4</sup>*J*-Kopplungen zu den Protonen H-1eq und H-3eq zugeordnet werden können. Dies bestätigt die Geometrie des Cyclohexanonringes, da diese weitreichenden Kopplungen stark winkelabhängig sind (Abbildung 45).

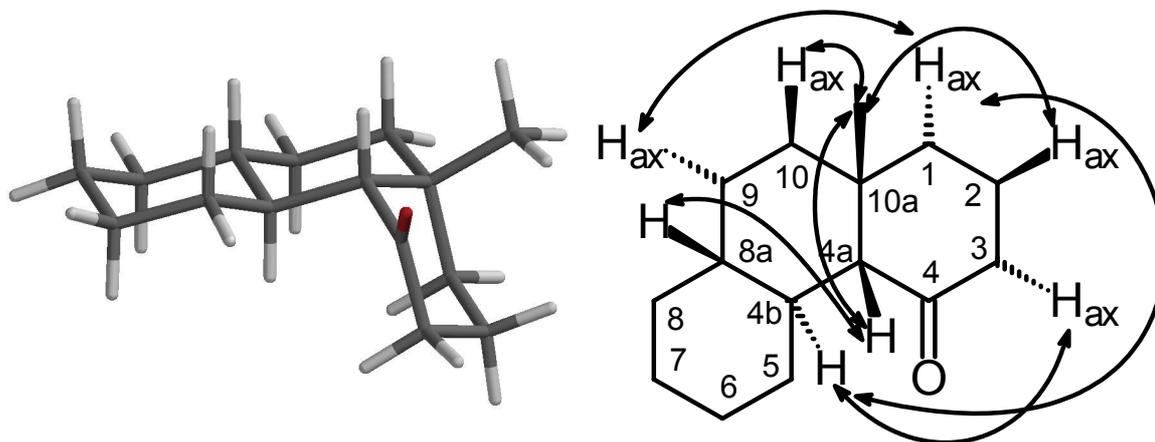


Abbildung 45: Struktur und NOE-Kontakte von **120**

Weiterhin zeigt H-4a eine große Kopplungskonstante, die die *transoide* Verknüpfung mit H-4b bestätigt. H-4b seinerseits zeigt drei große Kopplungskonstanten, die aus den Kopplungen zu den drei axial stehenden Protonen in unmittelbarer Umgebung entstehen. Dies ist im Zusammenhang mit den

Kopplungskonstanten der benachbarten Protonen und den NOE-Kontakten, die sehr gut zwischen der „Oberseite“ und der „Unterseite“ des Moleküls unterscheiden lassen, ein sehr schlüssiger Nachweis der angegebenen Struktur.

(4aR\*, 4bS\*, 8aS\*, 10aS\*)-10a-Methyl-dodecahydro-4(1H)-phenanthrenon **121**

Auch im Falle von **121** ist die *cis*-Verknüpfung am Cyclohexanonring ebenfalls durch einen entsprechenden NOE-Effekt bestätigt. Die nahezu identische Geometrie am Cyclohexanonring ist zeigt sich durch eine beeindruckende Ähnlichkeit der Kopplungskonstanten der beteiligten Protonen. Auch die Kopplungskonstanten des Protons H-4a ähneln denen in **120**, was aufgrund der ähnlichen Umgebung auch verständlich ist (Abbildung 46).

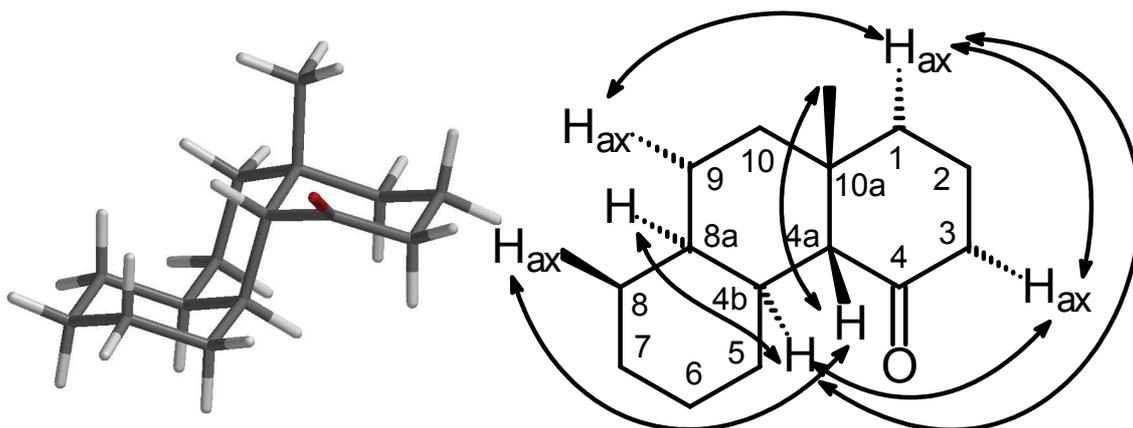


Abbildung 46: Struktur und NOE-Kontakte von **121**

Für das Kopplungsmuster des Protons H-4b zeigen sich jedoch deutlich die Unterschiede in der Stereochemie. Hier tritt nur eine große Kopplungskonstante zum axial stehenden Proton H-4a auf. Alle anderen Nachbarn zeigen Diederwinkel, die äquatorialen Anordnungen entsprechen und dementsprechend kleine Kopplungskonstanten erzeugen. Zusammen mit den NOE-Kontakten, die auch hier eine deutliche Unterscheidung zwischen den beiden Seiten des Moleküls zulassen und in guter Übereinstimmung mit der angegebenen Struktur stehen, kann auch hier eine eindeutige Strukturzuordnung vorgenommen werden.

(3aR\*, 5aR\*, 9aS\*, 9bR\*)-3a-Methyldodecahydro-1H-cyclopenta[a]-naphthalin-1-on **122**

Die Strukturzuordnung für **122** erfolgt analog dem System **120**. Aufgrund des Cyclopentanonringes sind jedoch einige Veränderungen gegenüber den nur aus Sechsringen aufgebauten Strukturen **120** und **121** zu beobachten. Das Brückenkopfproton in Nachbarschaft zur Carbonylgruppe (hier H-9b) zeigt nur noch eine  $^4J$ -Kopplung zum Proton H-2a, da nur noch für diese Wechselwirkung die empfindlichen Diederwinkel eine solche "W-Kopplung" zulassen. Die beiden Protonen H-2 zeigen eine geminale Kopplungskonstante von 20 Hz, die typisch für Cyclopentanonsysteme ist.<sup>[104]</sup>

Eine große Kopplungskonstante bestätigt die *transoide* Verknüpfung zwischen H-9b und H-9a (Abbildung 47).

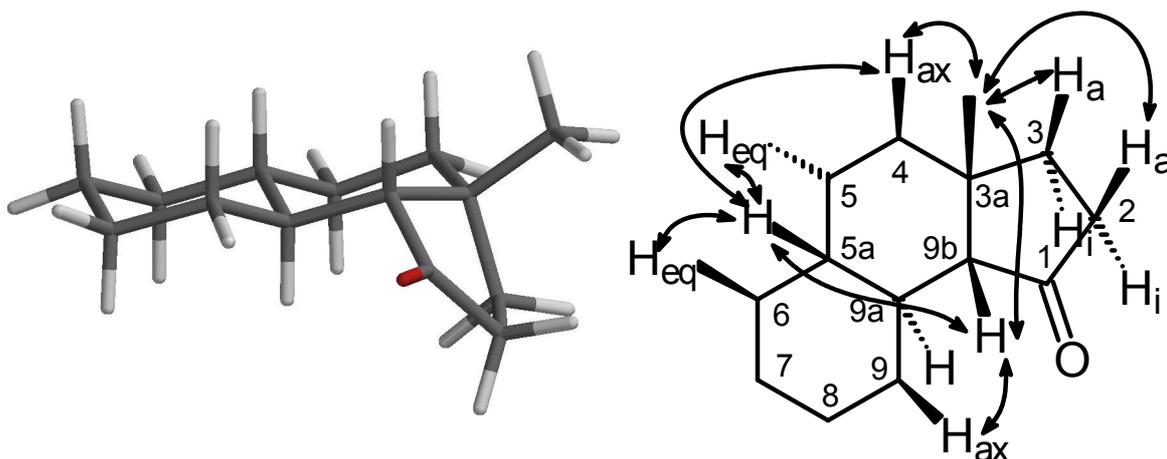


Abbildung 47: Struktur und NOE-Kontakte von **122**

Um eine Aussage über die weitere Ringverknüpfung zu machen, kann das Kopplungsmuster des Protons H-9a herangezogen werden. Drei große Kopplungskonstanten, hervorgerufen durch axiale Nachbarn und eine kleinere, die durch die Kopplung mit H-9eq hervorgerufen wird, stehen in guter Übereinstimmung mit der angegebenen Struktur. Auch die angegebenen NOE-Kontakte bestätigen einige Aspekte der Geometrie. Hier sei noch einmal erwähnt, dass durch Überlagerungen und mangelnde Unterschiede in den chemischen Verschiebungen nicht alle für die Struktur entscheidenden räumlichen Abstände beobachtet und zur Strukturbestimmung genutzt werden können.

Auffällig ist die chemische Verschiebung des Protons H-9eq, die mit 2.31 ppm das tiefste Feld spürt, obwohl keinerlei funktionelle Gruppen benachbart sind. Dieser, durch die Anisotropie der Carbonylgruppe hervorgerufene Effekt, ist ebenfalls sehr gut mit der Struktur des angegebenen Konformers vereinbar.

(3aR\*, 5aS\*, 9aR\*, 9bR\*)-3a-Methyldodecahydro-1H-cyclopenta[a]-naphthalin-1-on **124**

Die Bestimmung der Stereochemie des Isomers **124** erfolgt ausschließlich durch Analyse der Protonenspektren. Im Vergleich mit den bisher vorgestellten Strukturen ist das Kopplungsmuster des Protons H-9b auffällig. Es zeigt drei recht kleine Kopplungskonstanten, von denen zwei weitreichenden Kopplungen mit H-2a und H-4eq zugeordnet werden können (Abbildung 48).

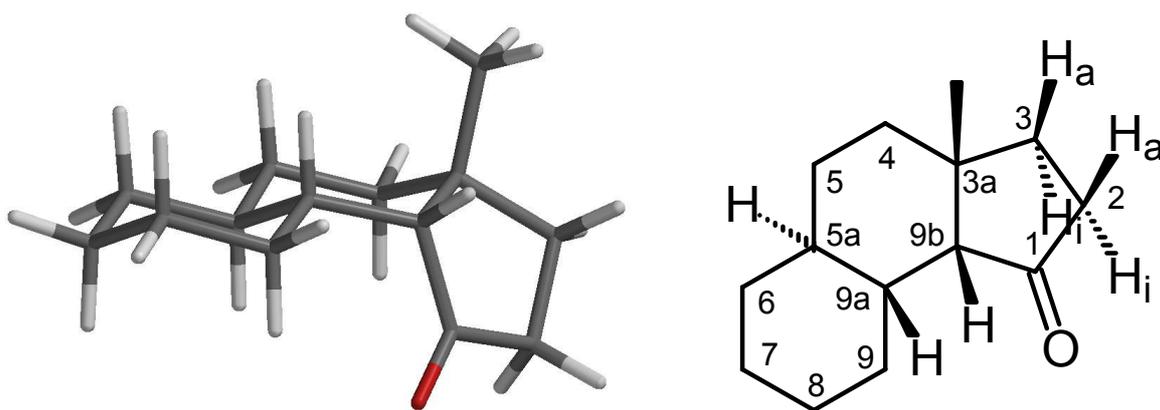


Abbildung 48: Struktur von **124**

Eine dritte kleine Kopplungskonstante, die durch Kopplung mit H-9a entsteht, spricht gegen eine *transoide* Verknüpfung an beiden Protonen. Vielmehr steht diese Beobachtung in Einklang mit einer *cisoiden* Verknüpfung, wie sie in Abbildung 48 zu sehen ist. Die *trans*-Verknüpfung 9a-5a kann am Kopplungsmuster des Protons H-5a bestätigt werden. Drei große Kopplungen, die durch axial stehende Nachbarn hervorgerufen werden, und zwei kleine durch äquatoriale Nachbarn stimmen mit der angegebenen Struktur überein.

Eine weitere Bestätigung liefert das zu sehr tiefem Feld verschobene Signal des Protons H-9ax, das sich, wie in der angegebenen Struktur zu sehen ist, in direkter räumlicher Nähe der Carbonylgruppe befindet.

Mit den Erfahrungen aus den bisher vorgestellten Strukturen und den darin gefundenen guten Übereinstimmungen zwischen den vicinalen Kopplungskonstanten der Protonen und den beobachteten NOE-Effekten, kann die Struktur von **124** auch ohne NOE-Experimente zuverlässig bestimmt werden.

### (3aR\*, 5aS\*, 9aS\*, 9bR\*)-3a-Methyldodeca-hydro-1H-cyclopenta[a]-naphthalin-1-on **123**

Die Strukturbestimmung des Isomers **123** gestaltet sich nochmals erheblich komplizierter, als die der bisher vorgestellten Systeme. Hauptgrund dafür ist die Tatsache, daß es kein bevorzugtes Konformer gibt, sondern daß zwei energetisch ähnliche Konformere mit starken konformativen Unterschieden vorliegen (Abbildung 49). Dies führt dazu, daß NMR-Messungen bei 300 K keinerlei verwertbares Ergebnis zeigen. Die Signale im Protonen-NMR sind extrem breit und praktisch nicht aufgelöst. <sup>13</sup>C-NMR-Messungen zeigen nur einen Teil der erwarteten Signale.

Temperaturabhängige NMR-Messungen zwischen 213 K und 370 K zeigen, daß bei 300 K etwa die Koaleszenztemperatur des Systems erreicht ist. Die Auswertung der bei 213 K und 370 K gemessenen ein- und zweidimensionalen Spektren (H,H-COSY, HMQC, HMBC, NOESY) erbringt einige Argumente, die für die vorgeschlagene konformative Umwandlung sprechen, die als eine Drehung um die Bindung C-9a – C-9b angesehen werden kann. Problematisch für die Auswertung der Hochtemperaturmessungen ist dabei die Tatsache, daß man gemittelte Spektren der Konformere erhält.<sup>[105]</sup>

Das Protonenspektrum bei 213 K, das durch das Konformer **123 A** hervorgerufen wird, zeigt für das Proton H-9a drei Kopplungskonstanten, obwohl vier direkte Nachbarn vorhanden sind. Dies läßt die Annahme zu, daß eine der möglichen Kopplungen aufgrund eines sehr ungünstigen Diederwinkels wegfällt, bzw. derart klein wird, daß sie nicht aufgelöst werden kann. Dabei sollte jedoch beachtet werden, daß alle Messungen an einem 600 MHz-Spektrometer aufgenommen

worden sind und Kopplungskonstanten größer als 1 Hz im Allgemeinen aufgelöst werden können.

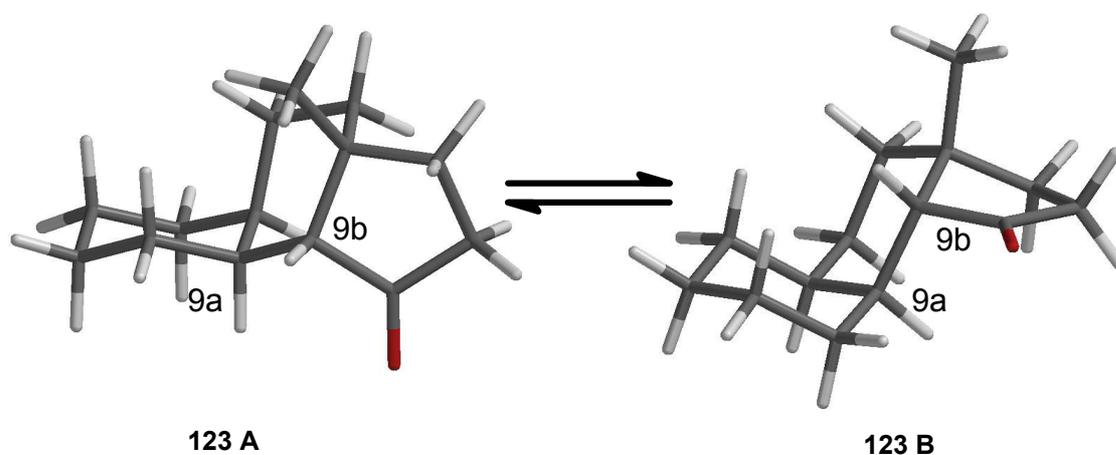


Abbildung 49: Konformelle Umwandlung **123 A** zu **123 B**

Der Diederwinkel zwischen H-9a und H-9b im Konformer **123 A** liegt nahe bei  $90^\circ$  und für diesen Winkel ist nach der KARPLUS-Beziehung<sup>[105]</sup> ein Minimum in der Größe der vicinalen Kopplungskonstanten zu beobachten, so daß ein Wegfall der entsprechenden Kopplungskonstante durchaus nicht überrascht. Die übrigen Kopplungskonstanten des Protons H-9a stimmen mit der Anordnung von zwei äquatorialen und einem axialen Nachbarn überein. Das Signal des Protons H-9b zeigt keine aufgelösten Kopplungskonstanten, ist allerdings von mehreren anderen Signalen überlagert, so daß Kopplungskonstanten von 1 bis 2 Hz aus Fernkopplungen durchaus auftreten können.

Bei 370 K beobachtet man im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sowohl für das Proton H-9a, als auch für H-9b eine zusätzliche Kopplungskonstante von 4 Hz. Nimmt man für das zweite beteiligte Isomer die Struktur **123 B** an, sollte man eine Kopplungskonstante von etwa 11 Hz für die *transoide* Anordnung beobachten. Da aber bei hohen Temperaturen ein Spektrum des Gleichgewichts beider Isomere beobachtet wird, ist es plausibel anzunehmen, daß die Kopplungskonstante von 4 Hz diesem Gleichgewichtsbeitrag zugeordnet werden kann. Verbunden mit dem ungewöhnlichen Auftreten zweier strukturell stark unterschiedlicher Konformere ähnlicher Energie, sind diese Ergebnisse starke Hinweise auf die Struktur von **123**.

## 4.3.3 Überlegungen zum Reaktionsmechanismus

Die Bildung von **120** und **121** aus **90** bzw. von **122**, **123** und **124** aus **89** erfolgt in einer Anzahl von unterschiedlichen Einzelschritten. Dies sind eine Einelektronenoxidation (siehe 2.2 und 4.2), eine Ringschlußreaktion, die Abspaltung des Silylkations und eine Radikalabsättigung, die entweder durch Wasserstoffatomtransfer oder Rückelektronentransfer vom reduzierten Sensibilisator und anschließende Protonierung erfolgen kann.

Die Oxidation des Silylenolethers zur Initiierung der Reaktion und der radikalabsättigende Schritt zur Bildung der Produkte stehen als erster und letzter Schritt dieser Sequenz fest. Die Reihenfolge von Ringschluß und mesolytischer Silicium-Sauerstoffbindungsspaltung ist jedoch ungewiss (Abbildung 50).

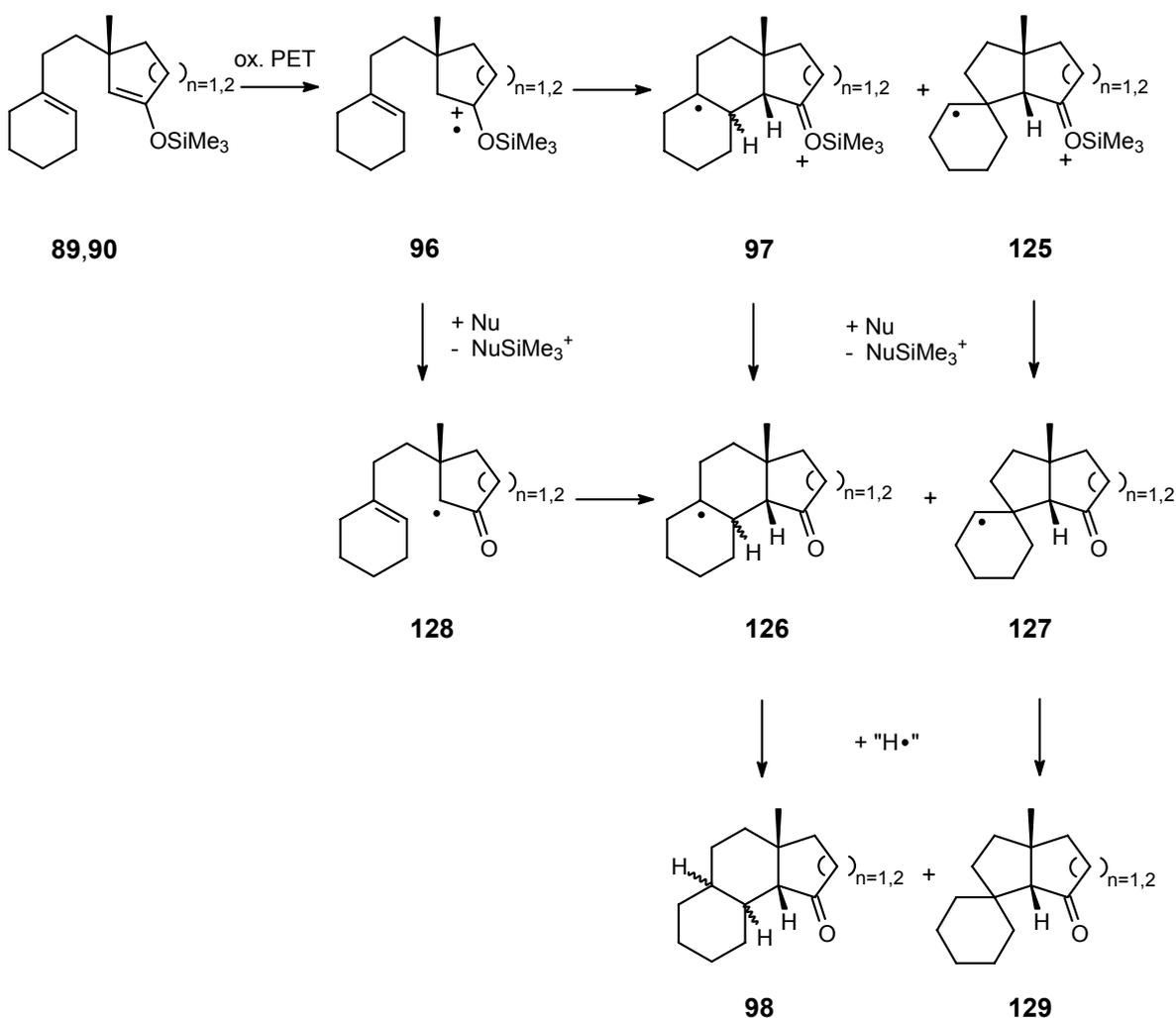


Abbildung 50: Mechanistischer Überblick der Cyclisierung von **89** und **90**

Nach der Oxidation zum Radikalkation **96** besteht die Möglichkeit einer direkten Ringschlußreaktion zu den distonischen Radikalkationen **97** und **125**. Für beide Cyclisierungen gibt es zwei stereochemisch unterschiedliche Möglichkeiten, so daß vier konkurrierende Reaktionspfade auftreten. Aus **97** und **125** kann unterstützt durch Nukleophile wie Acetonitril das Trimethylsilylkation abgespalten werden. So entstehen die cyclisierten Radikale **126** und **127**, die nun wie beschrieben abgesättigt werden können. Im Falle der *endo*-cyclisierten Spezies **126** entsteht durch die Absättigung ein neues Stereozentrum, so daß diese Reaktion eine Diastereoselektivität aufweist.

Neben diesem Reaktionsweg ist auch eine nukleophil unterstützte Abspaltung des Trimethylsilylkations aus dem nicht cyclisierten Radikalkation **96** möglich. Dadurch entsteht ein  $\alpha$ -Carbonylradikal **128**, welches ebenfalls Ringschlußreaktionen eingehen und die cyclisierten Radikale **126** und **127** liefern kann. Durch Absättigung können auch so die Produkte **98** und **129** entstehen.

In den durchgeführten Reaktionen der Silylenolether **89** und **90** sind ausschließlich solche Produkte isoliert worden, die eine Ringschlußreaktion eingegangen sind (siehe Abbildung 43, 44) und keine Folgeprodukte einer Absättigung der Radikalkationen **96** oder der Radikale **128**. Dies läßt den Schluß zu, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Absättigung deutlich langsamer ist als die der Ringschlußreaktion. Ausgehend von dieser Annahme und in Unkenntnis der Energetik der in Abbildung 50 dargestellten Zwischenprodukte sollte eine Reversibilität, wie sie in Abbildung 50 der Einfachheit halber ausgeschlossen wurde, nicht vernachlässigt werden.

Zusammenfassend bleiben folgende Fragestellungen im Bezug auf den Reaktionsmechanismus zu klären:

- Welches sind die reaktiven Intermediate der Cyclisierungen? Radikalkationen **96** oder Radikale **128**?
- Was ist die Ursache für die beobachtete 6-*endo*-Selektivität der Ringschlußreaktion?
- Wie ist die Energetik der beteiligten Zwischenprodukte einzuschätzen?
- Wie kann die Diastereoselektivität der Radikalabsättigung verstanden werden?

#### 4.3.4 Radikalische Cyclisierung der Modellsysteme

Um den ersten beiden Fragen nach den für die Cyclisierung entscheidenden Intermediaten und der 6-*endo*-Selektivität nachzugehen, wird die unabhängige Erzeugung der Radikale **128** und die Untersuchung ihrer Ringschlußselektivität angestrebt.

Untersuchungen zu den reaktiven Intermediaten der oxidativen Cyclisierung von Silylenolethern sind an einfacheren Systemen von SNIDER und CURRAN durchgeführt worden (siehe Abbildung 11)<sup>[48,49]</sup> und haben dort Hinweise auf die Beteiligung von Radikalkationen im Cyclisierungsschritt gebracht. An Molekülen, wie den hier untersuchten, mit einer Anzahl an Regio- und Stereoselektivitäten sind derartige Untersuchungen bisher nicht durchgeführt worden. Arbeiten von HINTZ zu diesem Themenkomplex basieren auf Untersuchungen zum Einfluß des Zusatzes von Alkoholen zum PET-Reaktionsansatz (Abbildung 51).<sup>[51,52]</sup>

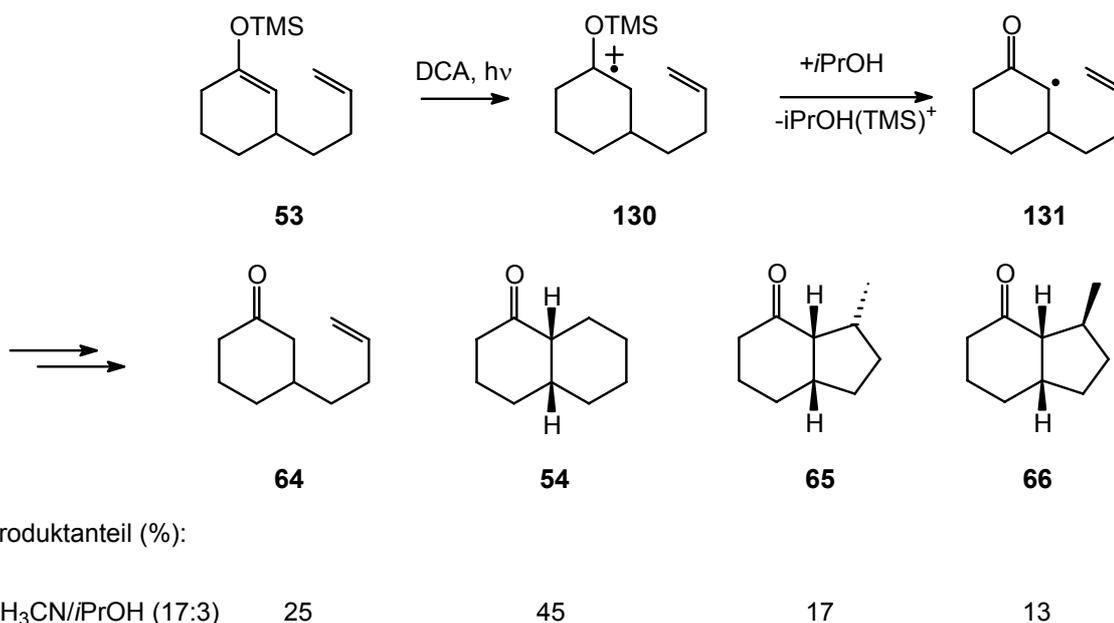


Abbildung 51: Radikalische Cyclisierung nach HINTZ

Die dadurch beschleunigte Abspaltung der Trimethylsilylgruppe soll entsprechende Radikale **131** als reaktive Intermediate der Ringschlußreaktion liefern, wofür als Hinweis die Bildung von 5-*exo*-cyclisierten Produkten betrachtet wird.<sup>[52]</sup> Das Auftreten größerer Mengen an nicht cyclisiertem Material **64** deutet jedoch stark darauf hin, daß die Absättigungsgeschwindigkeit erhöht worden ist

und die Reaktion daher mechanistisch anders abläuft als ohne den Zusatz von Alkoholen (vgl. 4.3.9).

Eine akzeptierte und gut untersuchte Methode zur Erzeugung von Radikalen des Typs **131** ist die homolytische Spaltung der Iod-Kohlenstoffbindung in  $\alpha$ -Iodketonen.<sup>[106]</sup> Diese Reaktion kann nach der Zinnhydridmethode<sup>[15,16]</sup> oder in einer Atomtransferreaktion durchgeführt werden.<sup>[107]</sup>

Silylenolether bieten sich als Ausgangsmaterialien für die Synthese von  $\alpha$ -Iodketonen **133** an.<sup>[108,109]</sup> Durch eine formale Addition eines Iodkations an die Doppelbindung (**132**) und Abspaltung eines Trimethylsilylkations ist diese Transformation in einem Schritt durchzuführen (Abbildung 52).

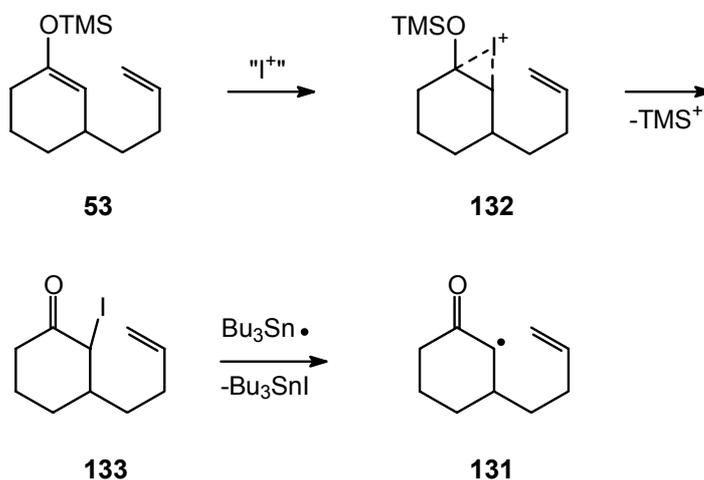


Abbildung 52: Erzeugung von  $\alpha$ -Carbonylradikalen **131** über Iodketone **133**

Für die Erzeugung der elektrophilen Iodspezies existieren oxidative Verfahren z. B. mit MCPBA.<sup>[108]</sup> Eine sehr viel elegantere Methode ist jedoch die Umsetzung mit *N*-Iodsuccinimid (NIS).<sup>[109,110]</sup>

Die Umsetzung der Silylenolether **89** und **90** nach dieser Methode liefert die entsprechenden Iodketone **134** und **135** in 77% bzw. 83 % Ausbeute als licht-, luft- und temperaturempfindliche Öle in einem 1:1 Verhältnis der Diastereomeren (Abbildung 53).<sup>[111]</sup> Die Strukturbestimmung erfolgt durch NMR-Experimente und ESI-MS ihrer Hydrazonderivate (siehe 6.5.6, 6.6.5).

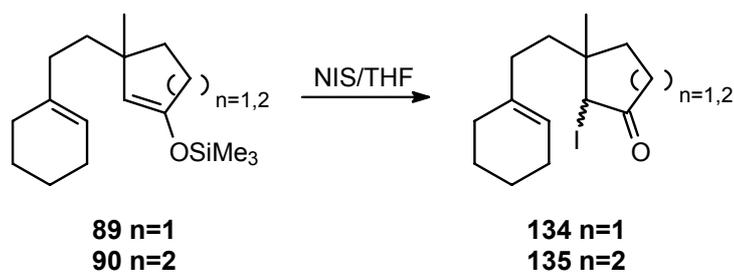


Abbildung 53: Darstellung der Iodketone **134,135**

Durch Umsetzung von **134** mit Tributylzinnhydrid können die Cyclisierungsprodukte **122** und **123** in 42 % Ausbeute in einem Diastereomerenverhältnis von 52:48 erhalten werden (Abbildung 54).

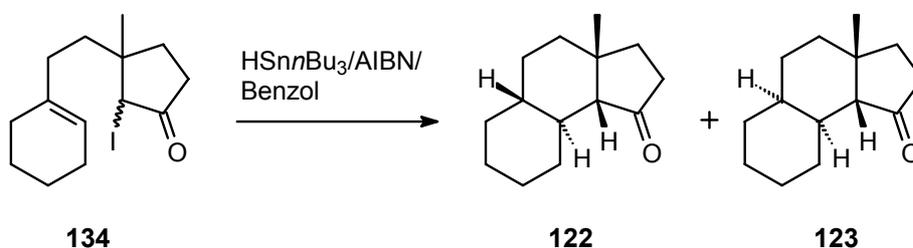


Abbildung 54: Radikalische Cyclisierung von **134**

Die GC/MS-Analyse des Reaktionsgemisches zeigt Nebenprodukte, die vermutlich aus Atomtransferreaktionen, die als Nebenreaktionen auftreten können, entstanden sind (Abbildung 55).

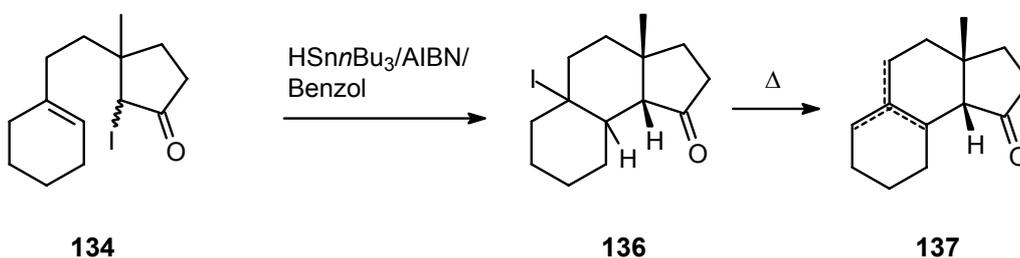


Abbildung 55: Mögliche Nebenprodukte der radikalischen Cyclisierung

Durch zu geringe Konzentrationen an Zinnhydrid kann eine Iodtransferreaktion von **134** auf cyclisierte Radikale auftreten, die zu den Produkten **136** führt. Im GC/MS können Substanzen, deren Molekulgewicht und Fragmentierungsmuster mit **137** übereinstimmen, beobachtet werden. Diese Substanzen können durch

Abspaltung von Iodwasserstoff aus **136** entstehen. Die vermutlich sehr empfindlichen Iodide **136** können jedoch nicht isoliert werden.

Die Umsetzung von **135** mit Tributylzinnhydrid liefert ein ähnliches Bild (Abbildung 56).

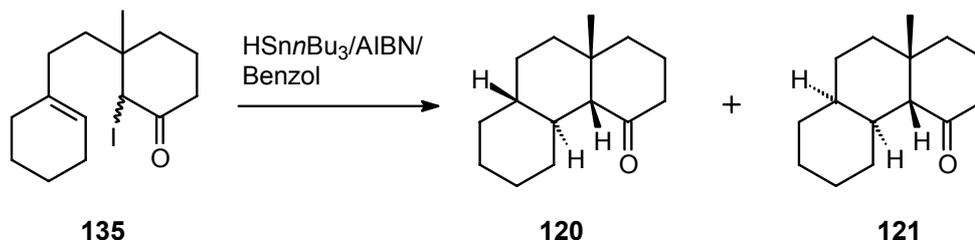


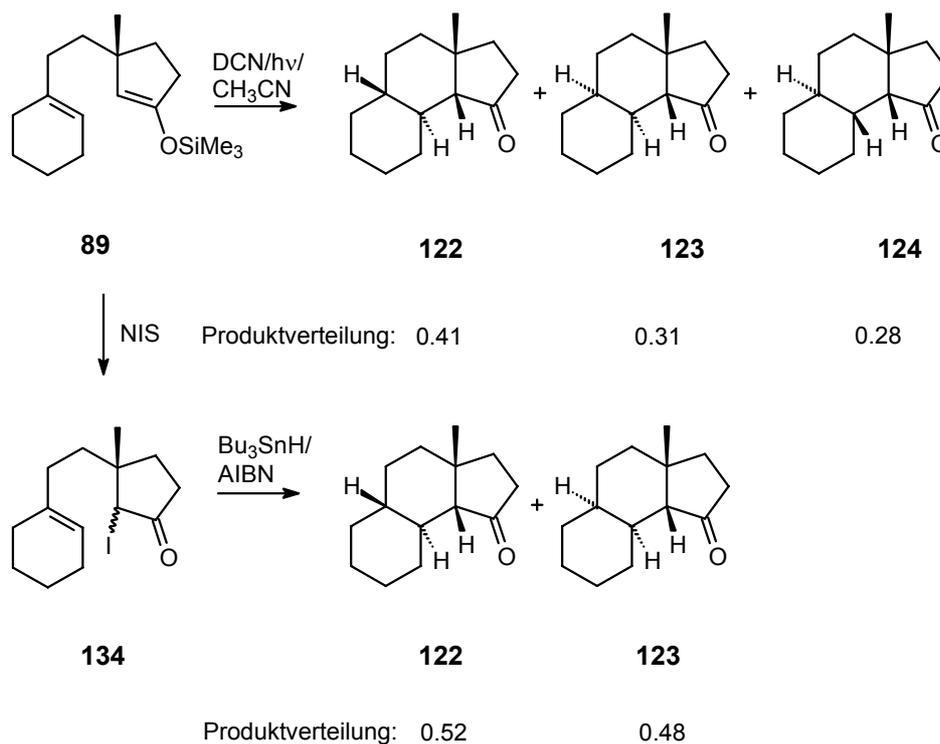
Abbildung 56: Radikalische Cyclisierung von **135**

Die Cyclisierungsprodukte **120** und **121** können in 33 % Ausbeute isoliert werden. Das Diastereomerenverhältnis beträgt 90:10. Auch hier treten in der GC/MS-Analyse des Reaktionsansatzes Nebenprodukte auf, die ebenfalls nicht isoliert werden können.

Zwei Aspekte der Produktverteilung sind besonders bemerkenswert: Es werden ähnlich der PET-Reaktion nur cyclisierte Produkte isoliert. Dies spricht wiederum für eine langsame Radikalabsättigung im Verhältnis zur Ringschlußgeschwindigkeit. Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch mit denen von HINTZ, wo große Mengen nicht cyclisierter Produkte isoliert werden konnten.<sup>[52]</sup> Allein vom Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten für Cyclisierung und Absättigung scheint dieses System daher besser geeignet zu sein, Vergleiche mit der PET-Reaktion anzustellen.

Der zweite auffällige Punkt ist das Fehlen von 5-*exo*-cyclisierten Produkten, die aufgrund des radikalischen Charakters erwartet werden konnten.

Die Diastereomerenverteilung der Produkte der Cyclisierung von **135** zeigt keinerlei Unterschiede zur entsprechenden PET oxidativen Cyclisierung (siehe Abbildung 43). Die Produktverteilung der Cyclisierung von **134** jedoch zeigt deutliche Unterschiede (Abbildung 57).

Abbildung 57: Produktverteilungen der Cyclisierungen von **89** und **134**

Das Verhältnis der Produkte **122** zu **123** ist mit 57:43 in der PET-Cyclisierung sehr ähnlich zu dem in der radikalischen Cyclisierung erhaltenen. Jedoch fehlt das Isomer **124** vollständig. Dieses Stereoisomer mit der ungewöhnlichen *cis-cisoid-trans*-Verknüpfung tritt nur in vom Cyclopentanon abgeleiteten Silylenolethern auf und ist das Produkt eines Cyclisierungspfades, der sich dadurch auszeichnet, daß sich die beiden Ringe von **89** praktisch übereinander anordnen müssen, anstatt sich coplanar aber zueinander verschoben zu nähern. Auf die Geometrien der Übergangszustände wird aber noch näher eingegangen.

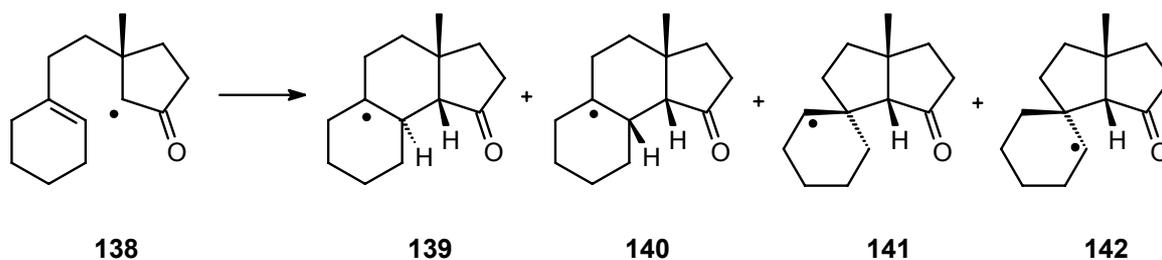
Die Änderung in der Produktverteilung, speziell in der auf die Ringschlußreaktion zurückzuführenden Selektivität, ist ein starker Hinweis auf unterschiedliche Intermediate. Es sollte jedoch darauf hingewiesen werden, daß sich die Reaktionsbedingungen zwischen PET und radikalischer Cyclisierung natürlich unterscheiden. Die eine wird in Acetonitril, die andere in Benzol als Lösungsmittel durchgeführt. Die Temperatur während der PET Reaktion beträgt etwa 35 °C, die radikalische Cyclisierung wird bei 80 °C durchgeführt. Allerdings ist hier die geringere Selektivität bei niedriger Temperatur zu beobachten, was gegen einen Einfluß der Reaktionstemperatur spricht.

#### 4.3.5 Berechnete Reaktionspfade der radikalischen Cyclisierungen

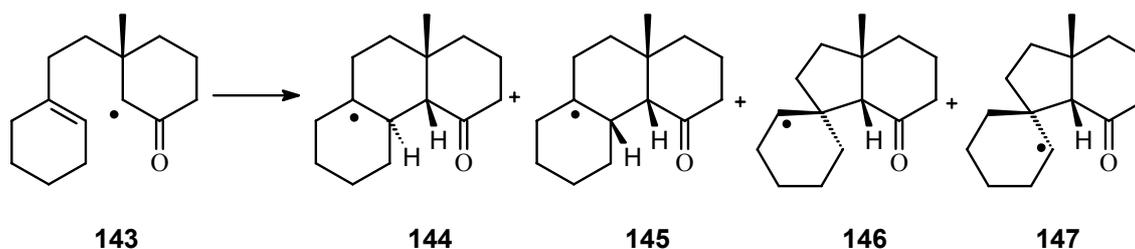
Um ein besseres Verständnis der Vorgänge während der radikalischen Cyclisierung zu erhalten, und um die weiterhin offenen Fragen nach der Energetik dieses Prozesses, den Gründen für die beobachtete 6-*endo*-Selektivität und den Grundlagen der Selektivität der Radikalabsättigung nachzugehen, werden die möglichen Reaktionspfade durch *ab initio* Berechnungen untersucht.

Die Anwendung der Quantenchemie zur Untersuchung der Eigenschaften von Molekülen hat durch die Entwicklung schneller Computersysteme einen starken Aufschwung erfahren. Dadurch ist es auch möglich geworden, größere, synthetisch interessante Moleküle, wie die hier untersuchten, quantenchemischen Berechnungen zu unterziehen. In diesem Zusammenhang sei hier kurz darauf hingewiesen, daß sowohl *semiempirische*, wie auch *ab initio* Methoden quantenchemische Verfahren darstellen. Für die Berechnung von Radikalen oder Radikationen sind jedoch nur *ab initio* Methoden geeignet, verwertbare Resultate zu liefern.<sup>[101,112,113]</sup> Aus der Vielzahl an möglichen Kombinationen von Methoden und Basissätzen tritt für die Berechnung entsprechend großer Moleküle bzw. Intermediate, vor allem die Anwendung des B3LYP-Funktional<sup>[114]</sup> in Kombination mit dem 6-31G\* Basissatz hervor.<sup>[115]</sup> Hiermit sind für Radikale und Radikationen gute Übereinstimmungen mit experimentellen Werten in einem akzeptablen Verhältnis zum benötigten Rechenaufwand erhalten worden.<sup>[112,113]</sup> Auch aktuelle Veröffentlichungen zu sehr verwandten Fragestellungen bedienen sich dieses Verfahrens.<sup>[116]</sup>

Berechnet werden sollen zunächst die Energien der nicht cyclisierten Radikale **138** und aller denkbaren Cyclisierungsprodukte, d. h. dem 6-*endo-cis-transoid* geschlossenen Radikal **139**, dem 6-*endo-cis-cisoid* geschlossenen Radikal **140**, dem 5-*exo* geschlossenen Radikal mit der Radikalposition oberhalb des Ringgerüsts **141** und einem solchen mit der Radikalposition unterhalb des Ringgerüsts **142** (Abbildung 58).

Abbildung 58: Mögliche Cyclisierungsprodukte von **138**

Zusätzlich werden die Übergangszustände berechnet, die zu den jeweiligen Produkten führen. Diese Berechnungen werden auch für das Radikal **143** und dessen Folgeprodukte durchgeführt (Abbildung 59).

Abbildung 59: Mögliche Cyclisierungsprodukte von **143**

Diese Radikale liegen ebenso wie die entsprechenden Übergangszustände in einer Anzahl an Konformeren vor. Ziel der Berechnungen ist es, das jeweils energetisch günstigste Konformer zu finden. Um dies zu gewährleisten werden mit den jeweiligen geschlossenen Radikalen semiempirische Konformeranalysen (AM1) durchgeführt. Aus den so erhaltenen Konformeren wird eine Auswahl der energetisch günstigsten getroffen und durch *ab initio* Berechnung geometrieoptimiert. Selbst durch dieses aufwendige Verfahren werden nicht alle relevanten Konformere berücksichtigt, daher werden zusätzlich konformere Strukturen vorgegeben, die energetisch günstig erscheinen. Diese werden ebenfalls durch *ab initio* Berechnungen optimiert. Auf diese Weise kann gewährleistet werden, daß für die geschlossenen Radikale und damit die Minima der Reaktionsprofile die energetisch günstigsten Strukturen angegeben werden können.

Die Berechnungen der Übergangszustände gehen von dem Satz an Konformeren der geschlossenen Radikale aus. Die Bindung, die in der Reaktion gebildet werden soll, wird dann für alle Konformere schrittweise, d. h. in Intervallen von 0.1 Å verlängert. Diese Rechnungen werden auf semiempirischem Niveau durchgeführt. Aus den auf diese Weise erhaltenen Energieprofilen der Ringöffnung wird eine Struktur in der Nähe des Maximums ausgewählt und die Übergangszustandsgeometrie berechnet. Somit erhält man, ähnlich wie für die geschlossenen Radikale, einen Satz an konformeren Übergangszuständen, aus dem die energetisch günstigsten ausgewählt und durch *ab initio* Berechnungen optimiert werden. Die Lage der gefundenen Struktur als Sattelpunkt bezüglich der betrachteten Cyclisierung wird durch Schwingungsanalyse bestätigt. Die Ergebnisse der Energieberechnungen sind in Abbildung 60 und Abbildung 61 dargestellt.

Alle angegebenen Energiewerte sind um die Nullpunktsschwingungsenergie korrigiert und sind auf die Energie des nicht cyclisierten Radikals referenziert. Zusätzlich sind die Energien der Übergangszustände auf den Wert des energetisch günstigsten Übergangszustands referenziert, dies ist in den eingeklammerten Werten dargestellt.

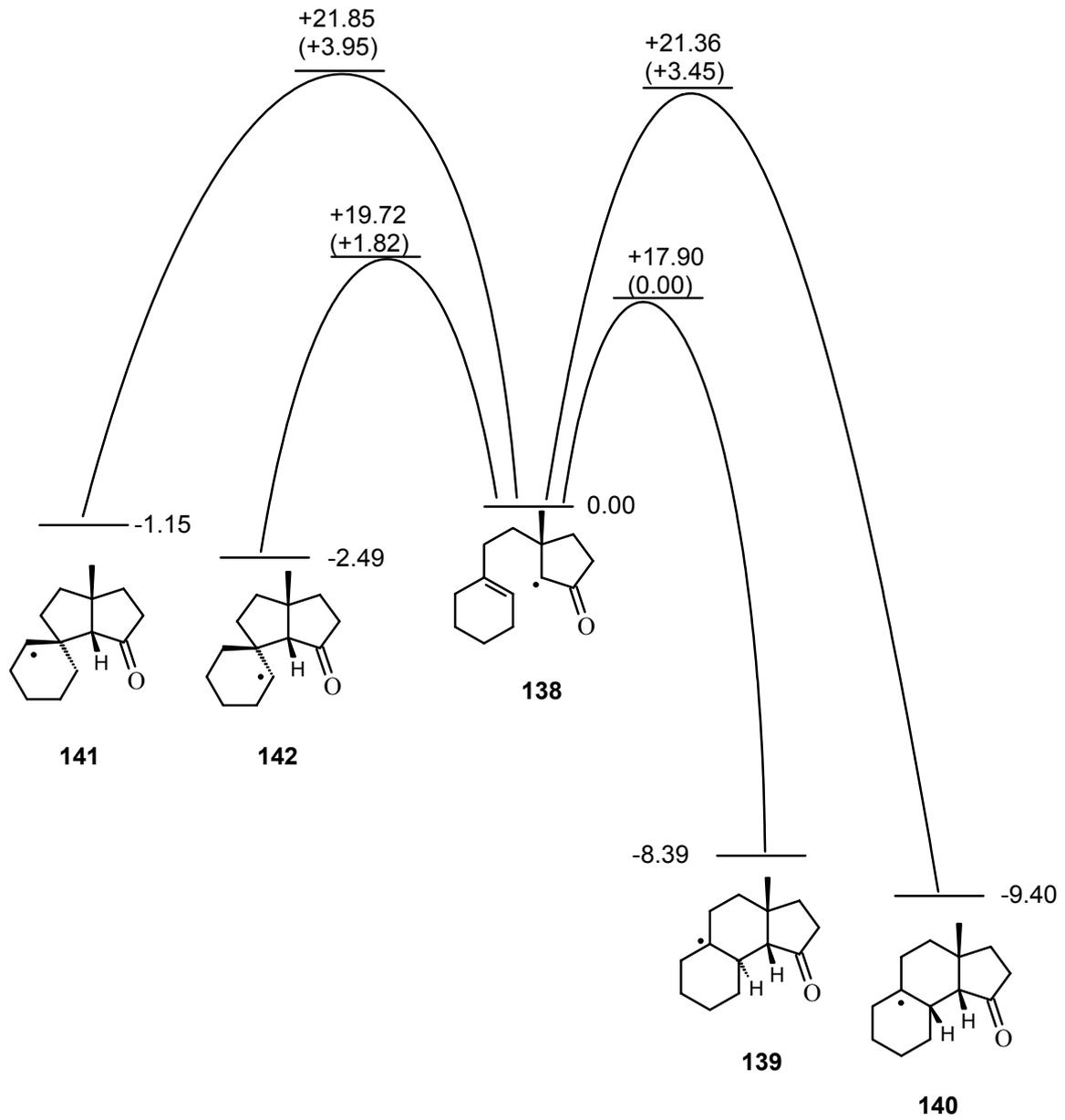


Abbildung 60: Energieprofil der Cyclisierung von **138** (alle Werte in kcal/mol)

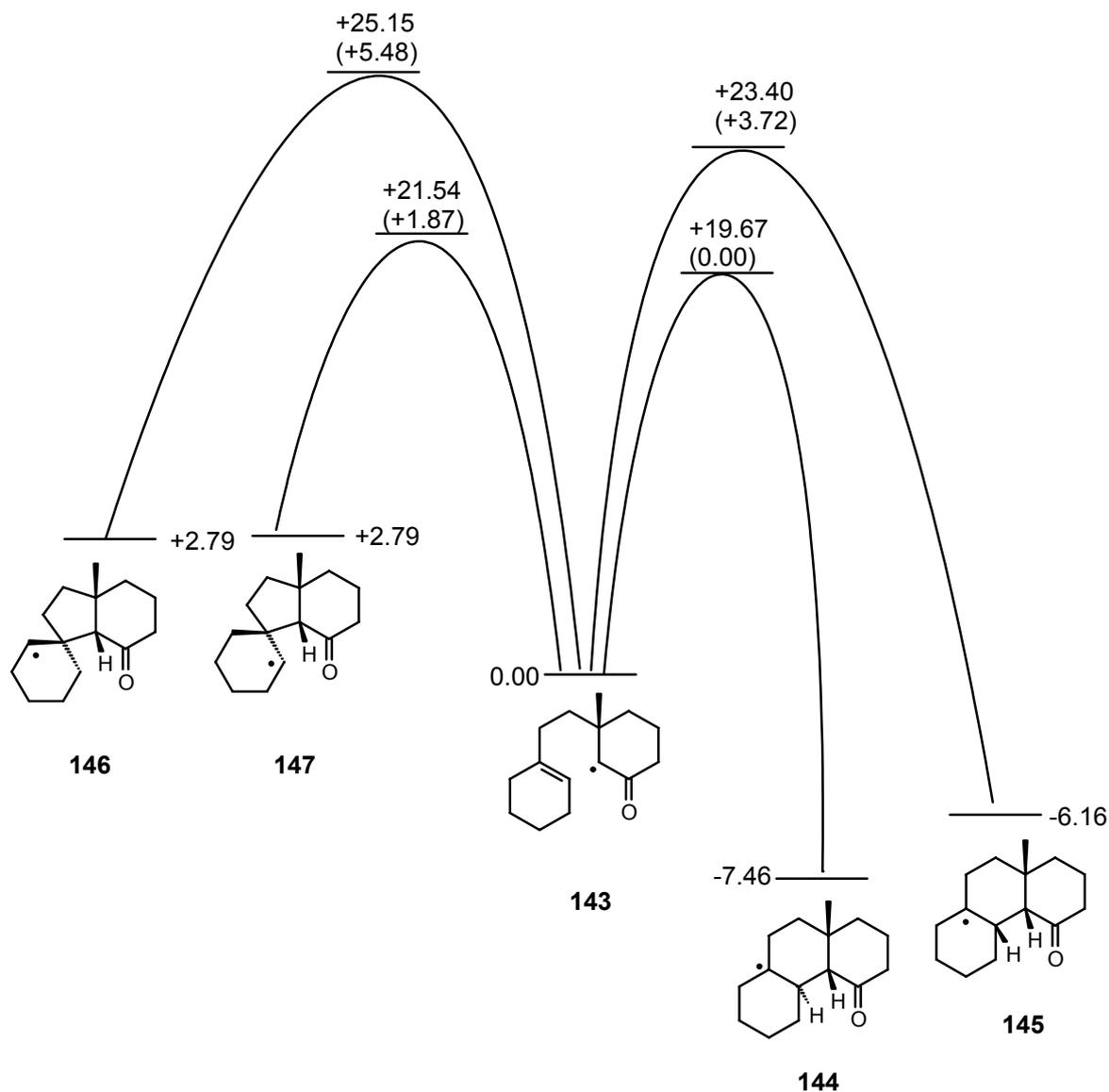


Abbildung 61: Energieprofil der Cyclisierung von **143** (alle Werte in kcal/mol)

Auf den ersten Blick fällt auf, daß die 6-*endo*-Cyclisierungen deutlich exotherm ablaufen, die entsprechenden 5-*exo*-Cyclisierungen jedoch keinen so eindeutigen Energiegewinn liefern. Der Grund hierfür ist vor allem in der Stabilität der  $\alpha$ -Carbonylradikale zu finden. Im Gegensatz zu Cyclisierungen von reinen kohlenstoffzentrierten Radikalen sind diese stabilisierten Spezies energetisch soweit abgesenkt, daß Ringschlußreaktionen nahezu thermoneutral und damit auch reversibel ablaufen können.

Die Geometrien der Übergangszustände lassen sich mit dem BECKWITH-HOUK-Modell für Cyclisierungen von Hexenylradikalen beschreiben.<sup>[117,118]</sup>

Die Bindungslängen der zu bildenden Bindungen sind in den Übergangszuständen mit 2.14 Å für die 5-*exo*-Cyclisierung bzw. 2.19 Å für die 6-*endo*-Cyclisierung in dem Bereich von 2.2-2.3 Å, der für vergleichbare Übergangszustände berechnet worden ist.<sup>[119]</sup> In Abbildung 62 und Abbildung 63 sind die Geometrien der Übergangszustände der Cyclisierung von **143** angegeben. Die sich bildende Bindung ist gelb unterlegt.

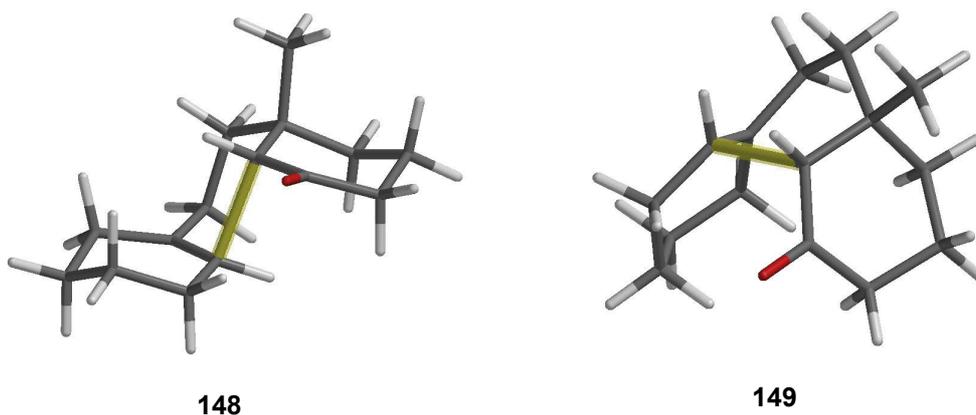


Abbildung 62: Geometrien der 6-*endo*-Übergangszustände von **143**

Die zentralen Sechsringe der Übergangszustände **148** und **149** können als gedehnte Cyclohexankonformationen beschrieben werden.<sup>[120]</sup> **148** zeigt dabei eine Sesselkonformation des betreffenden Ringes, die neben der gedehnten Bindung durch die annähernde  $sp^2$ -Hybridisierung dreier Zentren deformiert wird. **149** weist am zentralen Ring eine twist-Konformation auf, die aus der Annäherung der beiden Sechsringe des offenen Radikals in einer Stapelung herrührt. **148** zeigt dagegen eine versetzt coplanare Anordnung der entsprechenden Ringe.

Für das unsubstituierte Hexenylradikal ist ein Energieunterschied von etwa 2 kcal/mol für die entsprechenden Übergangszustände mit Sessel- und twist-Konformation berechnet worden.<sup>[120]</sup> Die hier gefundene Differenz von 3.72 kcal/mol ist somit deutlich größer. Gründe hierfür werden neben dem deutlich veränderten Substitutionsmuster in Edukt und Produkt die sterisch ungünstige Annäherung der beiden Sechsringe in **149** sein.

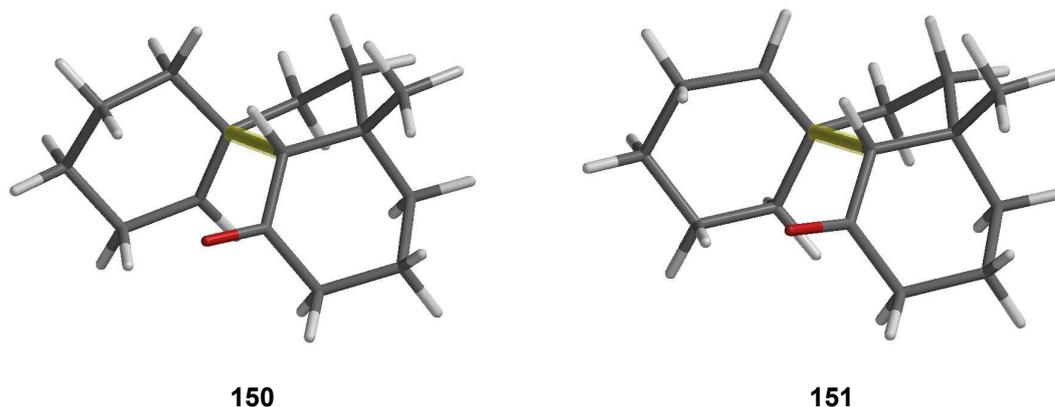
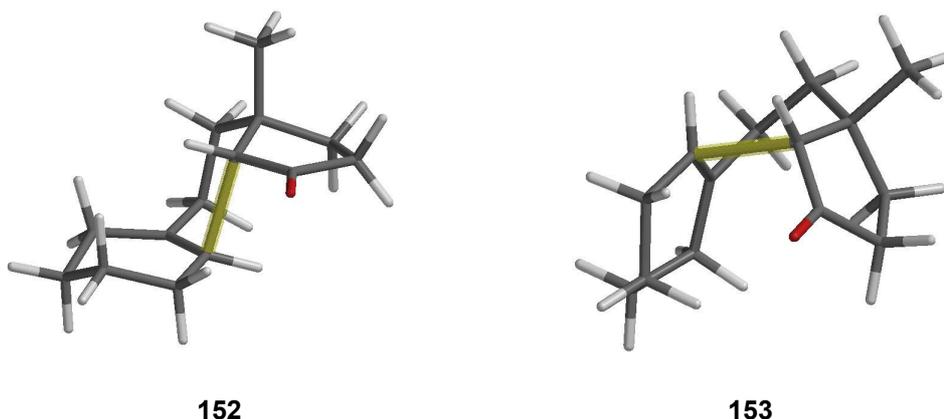


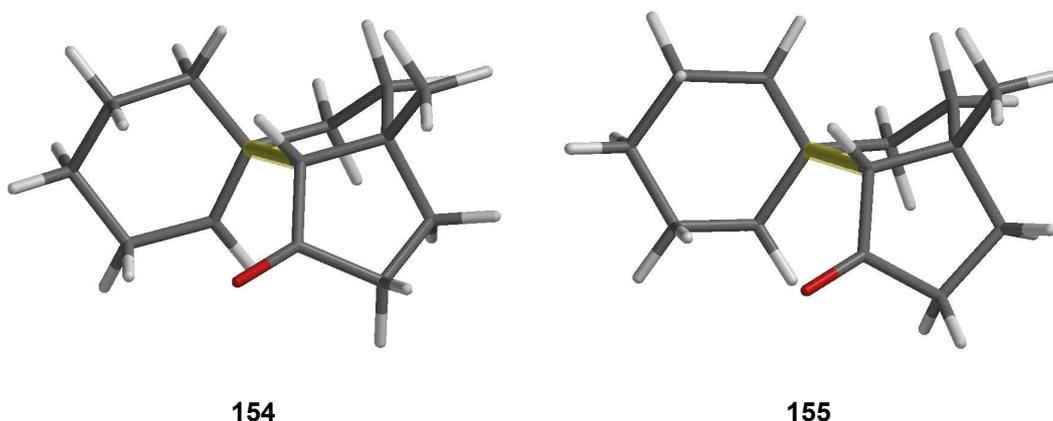
Abbildung 63: Geometrien der 5-exo-Übergangszustände von **143**

Übergangszustand **150** zeigt für den zentralen Ring eine Sesselkonformation, die so aufzufassen ist, daß die fünf Atome des Ringes um dasjenige Kohlenstoffatom der Doppelbindung erweitert werden, das außerhalb des gebildeten Ringes liegt. Im Falle von **150** liegt dies unterhalb der Ringebene des Fünfringes. **151** zeigt demzufolge ein Bootkonformer, da das zusätzliche Kohlenstoffatom auf die Oberseite des Fünfringes gewechselt hat (Abbildung 63).

Als Energieunterschied zwischen diesen beiden Konformationen im Hexenylradikal wird ein Wert von 1 kcal/mol angegeben.<sup>[119]</sup> Der hier berechnete Wert von 3.61 kcal/mol liegt deutlich darüber, woraus auf zusätzliche Energiebeiträge geschlossen werden kann, die vermutlich durch sterische Wechselwirkungen zwischen der Carbonylgruppe und den axialen Wasserstoffatomen des zweiten Sechsrings und Orbitalwechselwirkungen zwischen der Carbonylgruppe und der Radikalposition in **150** entstehen.

Abbildung 64: Geometrien der 6-*endo*-Übergangszustände von **138**

Die entsprechenden Übergangszustände der Cyclisierungen des Radikals **138** zeigen ähnliche Geometrien und die Energieunterschiede der 6-*endo*-Übergangszustände und der 5-*exo*-Übergangszustände zeigen mit 3.45 kcal/mol und 2.12 kcal/mol vergleichbare Werte (Abbildung 64 und Abbildung 65). Die geringen Unterschiede zwischen Fünf- und Sechsringspezies sind auf die abgeflachte Umgebung der Carbonylgruppe zurückzuführen, wodurch die normalerweise begünstigten Konformationen, d. h. vor allem die Sesselkonformation des Sechsrings mit Diederwinkeln von etwa  $60^\circ$ , nicht ins Gewicht fallen. Die beiden 5-*exo*-Übergangszustände zeigen einen geringeren energetischen Unterschied, was auf die durch den beteiligten Fünfring offenere Struktur zurückzuführen ist.

Abbildung 65: Geometrien der 5-*exo*-Übergangszustände von **138**

## 4.3.6 Mechanistisches Modell der radikalischen Cyclisierung

Die Berechnung von Übergangszustandsenergien wird im Allgemeinen als alleiniges Kriterium für die Beurteilung von Produktverteilungen aus Radikalreaktionen herangezogen. Diese Methode ist nur sinnvoll, wenn diese Reaktionen unter rein kinetischer Kontrolle stattfinden. Die Betrachtung der Energetik der Cyclisierungsreaktionen der Radikale **138** und **143** zeigt jedoch, daß in diesem Fall eine umfassendere Beschreibung der Verhältnisse notwendig ist.

In Abbildung 66 sind die Zusammenhänge für die Cyclisierungen des Radikals **143** beispielhaft zusammengefaßt.

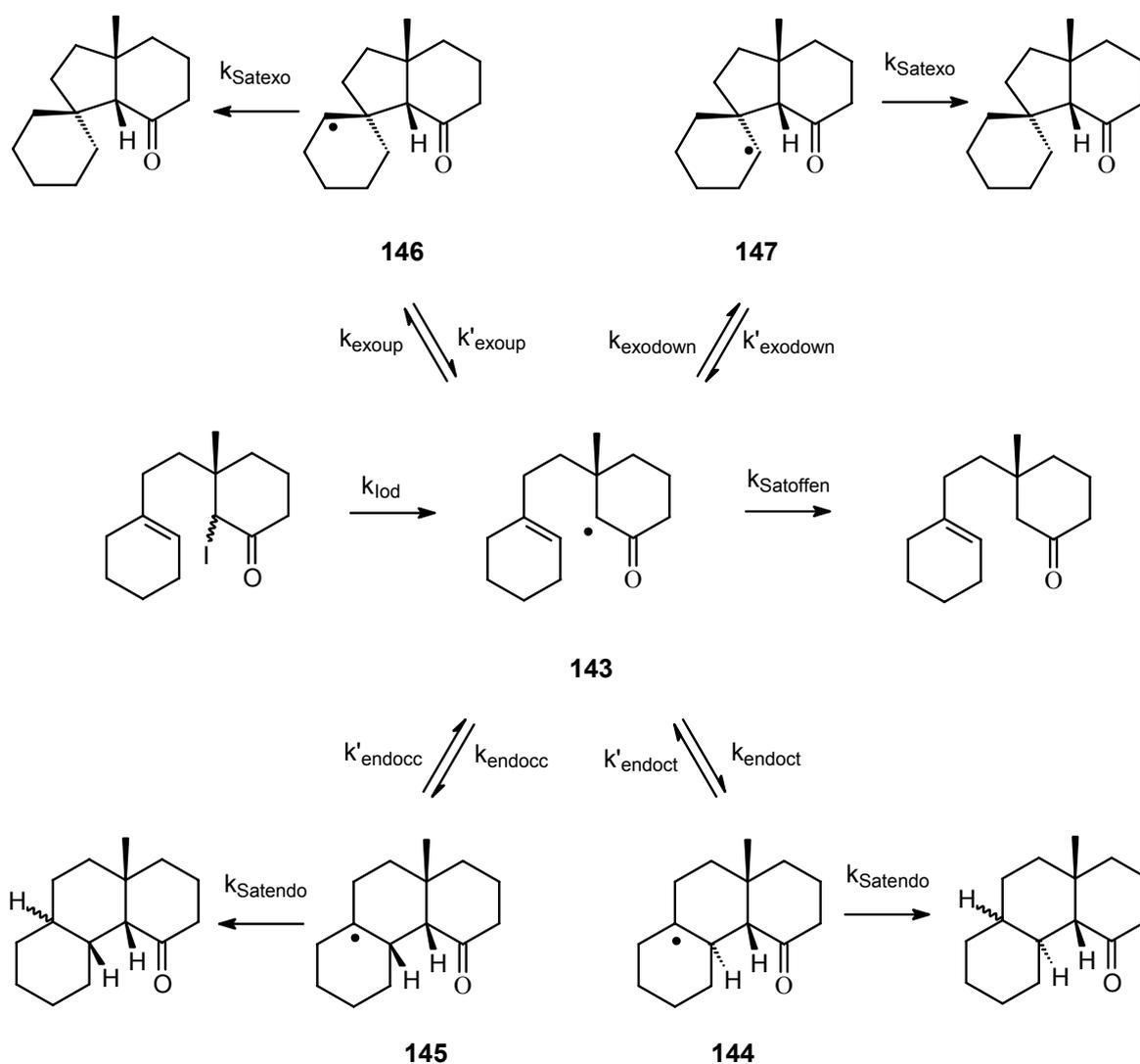


Abbildung 66: Betrachtung der Kinetik der Cyclisierungen von **143**

Dabei werden zunächst nur die Startreaktion mit  $k_{\text{Iod}}$  und die Absättigungsreaktionen als irreversibel angenommen. Die Absättigungsreaktionen sind im Einzelnen die des offenen Radikals **143** mit  $k_{\text{Satoffen}}$ , der 5-exo-geschlossenen Radikale **146**, **147**, denen eine Absättigungsgeschwindigkeitskonstante  $k_{\text{Satexo}}$  für die Absättigung eines sekundären Radikals zugeordnet wird, obwohl bei genauer Betrachtung jeweils zwei Absättigungspfade bestehen, und den 6-endo-geschlossenen Radikalen **144** und **145**, deren Absättigungsgeschwindigkeit unter  $k_{\text{Satendo}}$  zusammengefaßt wird. Gerade dies stellt zunächst eine Vereinfachung dar, da die diastereoselektive Absättigung von **144** über die Produktverteilung entscheidet.

Betrachtet man Abbildung 66 unter den getroffenen Annahmen, so sollte man die Absättigung aus einer „Gleichgewichtsverteilung“ der betreffenden Radikale heraus erwarten. Dies ist nicht mit der gefundenen Produktverteilung zu vereinbaren. Zusätzlich kann sich zwischen den betreffenden Radikalen kein wirkliches Gleichgewicht einstellen, da sie der irreversiblen Absättigungsreaktion unterliegen.<sup>[121]</sup> Daher ist es notwendig, die betreffenden Geschwindigkeitskonstanten miteinander zu vergleichen.

Für die Wasserstoffabstraktion aus Tributylzinnhydrid, was den Absättigungsreaktionen entspricht, ist für sekundäre Radikale ein Wert von  $1.5 \cdot 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bei 298 K und für tertiäre Radikale ein Wert von  $1.7 \cdot 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bei 303 K bestimmt worden.<sup>[122]</sup> Diese Werte sind angesichts des Temperaturunterschieds als gleichwertig zu betrachten. Durch Tributylzinnhydrid sind somit keine Unterschiede für die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{Absexo}}$  und  $k_{\text{Absendo}}$  zu erzielen.<sup>[123]</sup> Nimmt man weiterhin an, daß die Absättigung des offenen Radikals **143**  $k_{\text{Satoffen}}$  ebenfalls einen ähnlichen Wert aufweist, was aufgrund der Geometrie, die einem sekundären Radikal ähnlich ist, gerechtfertigt ist, so kann man die drei Konstanten gleichsetzen:  $k_{\text{Absexo}} = k_{\text{Absendo}} = k_{\text{Satoffen}} = k_{\text{Sat}}$ .

Die Produktverteilung sollte somit von den in der Reaktionsmischung vorliegenden Konzentrationen der Radikale **143** - **147** bestimmt werden. Das Absättigungsprodukt des offenen Radikals **143** wird nicht in der Reaktionsmischung der radikalischen Cyclisierung beobachtet und ist auch in keiner der untersuchten Photoreaktionen als Produkt aus der Photoreaktion beobachtet worden. Daraus kann man schließen, daß die Absättigungsgeschwindigkeitskonstante  $k_{\text{Sat}}$  deutlich

kleiner ist als die Cyclisierungsgeschwindigkeitskonstanten der Cyclisierungen, die zur Produktbildung führen.

Ein Hinweis auf die Größe der Geschwindigkeitskonstanten der Cyclisierungen liefert die in Abbildung 67 dargestellte radikalische Ringschlußreaktion.

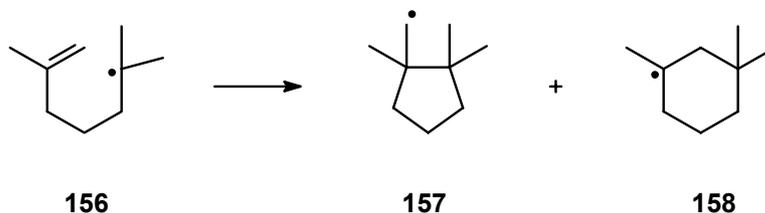


Abbildung 67: Beispiel für Geschwindigkeitskonstanten von Radikalcyclisierungen

Die Cyclisierung des Radikals **156** verläuft mit einer Geschwindigkeitskonstanten von  $2.3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  für die Bildung von **157** und mit einem Wert von  $2.0 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  für die Bildung von **158**. Diese Werte sind für eine Temperatur von 313 K bestimmt worden.<sup>[124]</sup> Anhand der bekannten Geschwindigkeitskonstanten kann man nun die Reaktionsgeschwindigkeiten für die Cyclisierung  $v_{\text{Cyc}}$  und die Radikalabsättigung  $v_{\text{Sat}}$  miteinander vergleichen.

$$v_{\text{Cyc}} = [\text{Rad}] k_{\text{Cyc}} \quad (4)$$

$$v_{\text{Sat}} = [\text{Rad}] [\text{HSnBu}_3] k_{\text{Sat}} \quad (5)$$

Die Konzentration an Radikalen in der Lösung [Rad] wird vereinfachend für beide Ausdrücke als gleich angenommen. Die Konzentration an Tributylzinnhydrid [HSnBu<sub>3</sub>] beträgt zu Beginn der Reaktion 5 mmol L<sup>-1</sup>. Zusammen mit der Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{Sat}}$  kann daraus eine Konstante pseudo-erster Ordnung berechnet werden (Gleichung (7)). Somit ergibt sich für die zu vergleichenden Ausdrücke:

$$v_{\text{Cyc}} / [\text{Rad}] = 2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \quad (6)$$

$$v_{\text{Sat}} / [\text{Rad}] = 8.5 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} \quad (7)$$

Somit erhält man eine etwa 250fach höhere Reaktionsgeschwindigkeit für die Cyclisierungsreaktion gegenüber der Absättigung. Dabei sind die Fehler zu beachten, die durch unterschiedliche Meßtemperaturen der Literaturwerte, eine

andere Reaktionstemperatur im hier untersuchten Fall und durch die Annahme einer vereinfachten einheitlichen Radikalkonzentration [Rad] entstehen.

Mit dem Ansatz einer langsamen Absättigungsgeschwindigkeit reduziert sich die Beschreibung der Selektivitäten zunächst auf die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten der Cyclisierungen. Die Reaktionen, die zu 6-*endo*-geschlossenen Radikalen führen, weisen eine starke Exothermie auf, so daß  $k_{\text{endoct}} \gg k'_{\text{endoct}}$  bzw.  $k_{\text{endocc}} \gg k'_{\text{endocc}}$  gilt. Diese Reaktionen können als kinetisch kontrolliert beschrieben werden. Nach der CURTIN-HAMMETT-Kinetik gilt somit:

$$\frac{[A]}{[B]} = \exp(-\Delta G^{\text{TS}} / RT) \quad (8)$$

Das Verhältnis zweier Produkte A und B ist somit ausschließlich durch den Unterschied in der freien Enthalpie der Übergangszustände  $\Delta G^{\text{TS}}$ , die zur Produktbildung führen, bestimmt und hängt nicht von der Energielage der betreffenden Produkte ab.<sup>[125]</sup>

Nimmt man die berechneten Energieunterschiede der Übergangszustände, die zur Bildung des 6-*endo-cis-transoiden* Radikals **139** und des 6-*endo-cis-cisoiden* Radikals **140** führen (3.45 kcal/mol) und berechnet für 353 K das Produktverhältnis, so kommt man auf einen Wert von 0.007. Für die entsprechenden Übergangszustände, die zur Bildung von 6-*endo-cis-transoiden* Radikals **144** und 6-*endo-cis-cisoiden* Radikals **145** (3.72 kcal/mol) führen, erhält man einen Wert von 0.005.

Diese Werte stehen im Einklang mit den erhaltenen experimentellen Ergebnissen, die keinerlei Bildung von *cis-cisoiden* Produkten aus **140** und **145** aufweisen.

Die 5-*exo*-geschlossenen Radikale weisen keinen deutlichen Energiegewinn auf (**141,142**) oder verlaufen sogar endotherm (**146, 147**). Somit ist die Anwendung des CURTIN-HAMMETT-Prinzips nicht möglich, die Energetik der Produkte bestimmt die Produktverteilung. Aufgrund dieser Energetik und der langsamen Absättigungsgeschwindigkeit kann eine Reversibilität der 5-*exo*-Cyclisierungen angenommen werden. Als zusätzliches Argument kann der gegenüber der 6-*endo*-Cyclisierung schnellere Reaktionsverlauf herangezogen werden.<sup>[120]</sup>

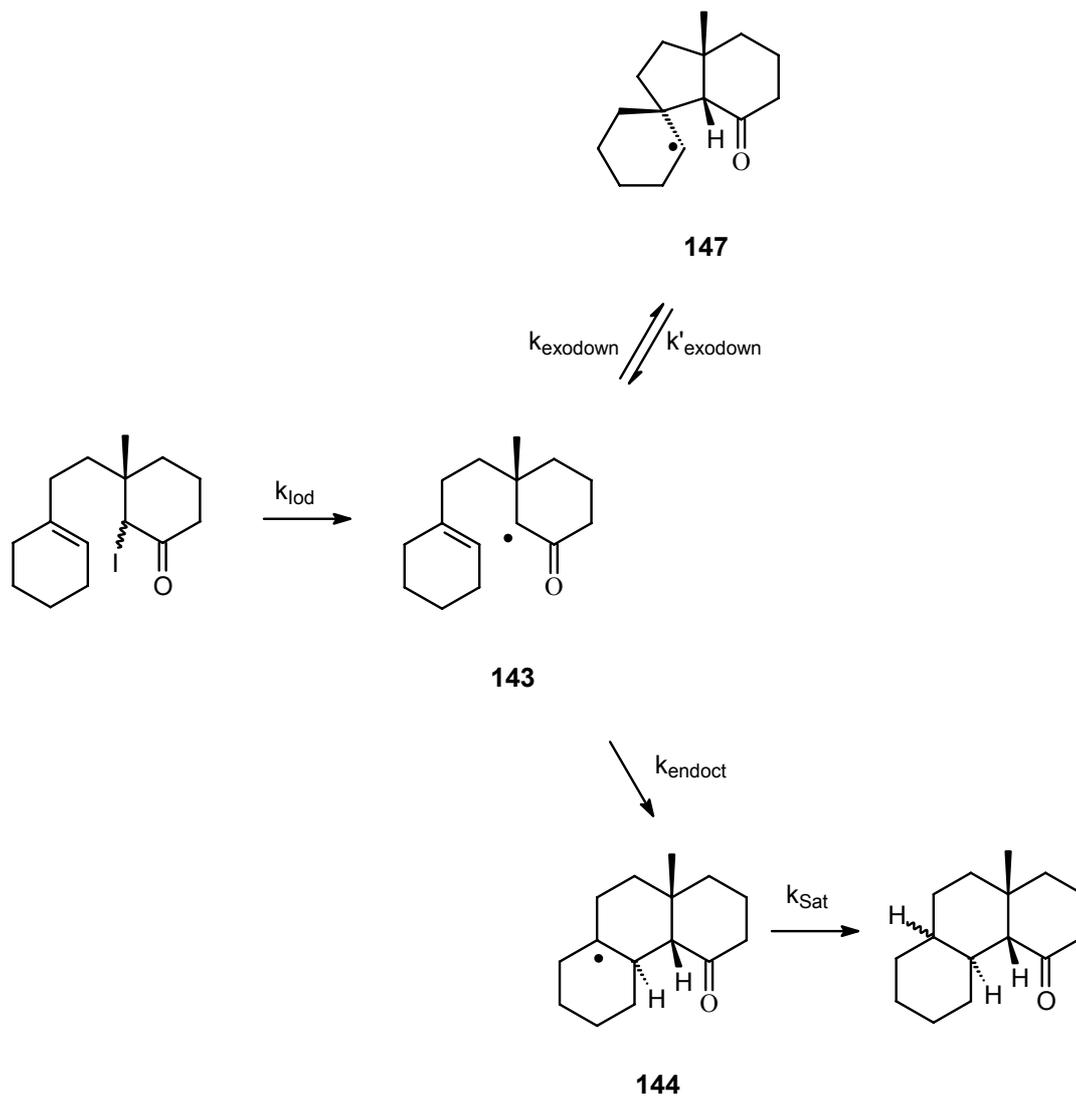
Der Anteil, zu dem dieser reversible Reaktionsverlauf relativ zur offenbar dominierenden Bildung der *cis-transoiden*-Radikale **139** und **144** in der Reaktions-

mischung stattfindet, läßt sich aus den Übergangszustandsenergien abschätzen. Der energetisch ungünstigere 5-*exo*-Reaktionspfad kann aufgrund der Differenz zum energetisch günstigsten (*cis-transoiden*) Übergangszustand von 3.95 kcal/mol (**141**) bzw. 5.48 kcal/mol (**146**) für die Produktbildung ausgeschlossen werden.

Die jeweils energetisch günstigeren 5-*exo*-Übergangszustände (siehe Abbildung 60 und Abbildung 61) weisen Energieunterschiede zum jeweils günstigsten Übergangszustand von 1.82 kcal/mol (**142**) bzw. 1.87 kcal/mol (**147**) auf. Diese Werte sollten nach der CURTIN-HAMMETT-Kinetik zu Produktverhältnissen von 0.075 bzw. 0.070 führen. Ein entsprechend hoher Anteil an abgesättigten Produkten in den Reaktionsmischungen ist eindeutig nicht aufgetreten, was ein zusätzlicher Hinweis auf die Reversibilität dieser Cyclisierungen ist.

Zusammenfassend lassen sich nun ausgehend von Abbildung 66 die entscheidenden Prozesse während der Cyclisierungen am Beispiel von Radikal **143** noch einmal darstellen (Abbildung 68).

Die durch Iodabstraktion erzeugten Radikale **143** gehen 6-*endo*-Ringschlußreaktionen zum Radikal **144** und 5-*exo*-Cyclisierungen zum Radikal **147** ein. Die Cyclisierung zum Radikal **147** verläuft reversibel. Dadurch werden alle Radikale **143** durch Cyclisierung in **144** überführt, woraus durch Wasserstoffabstraktion von Tributylzinnhydrid die endgültigen Produkte gebildet werden. Analog verlaufen die Reaktionen des Cyclopentanonradikals **138**.

Abbildung 68: Entscheidende Prozesse der Kinetik der Cyclisierungen von **143**

Mit diesen Untersuchungen sind die Ringschlußselektivitäten der radikalischen Cyclisierungen umfassend beschrieben. Die Ergebnisse stehen in Einklang mit den experimentell gefundenen Daten. Es sei noch einmal darauf hingewiesen, daß für die hier angestellten Betrachtungen jeweils nur die energetisch günstigsten Konformere berücksichtigt worden sind. Dies ist im Zusammenhang mit der Annahme eines schnellen Konformerengleichgewichts (CURTIN-HAMMETT-Prinzip) gerechtfertigt.

#### 4.3.7 Selektivität der radikalischen Absättigungsreaktion

Die Absättigung der radikalischen Position in den Produktradikalen der Cyclisierung, d. h. **139** und **144**, kann von zwei Seiten des Moleküls erfolgen, was zur Bildung der diastereomeren Produkte **120** und **121** sowie **122** und **123** führt. Für die Beschreibung dieses zweiten Selektivitätsschrittes, der Wasserstoffabstraktion von Tributylzinnhydrid, ist es notwendig, die unterschiedlichen Konformere der Radikale **139** und **144** zu betrachten. Die beiden vorherrschenden Konformere des Produktradikals **144** sind in Abbildung 69 zu sehen.

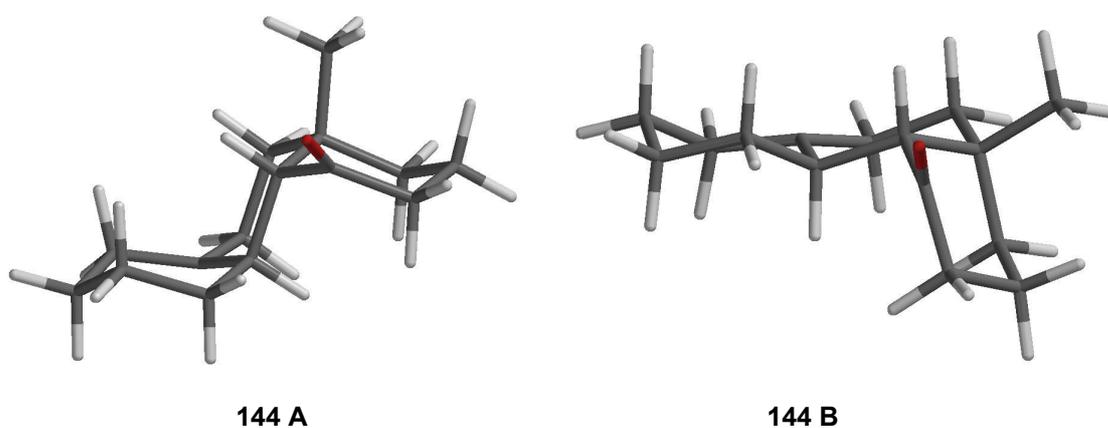


Abbildung 69: Konformere des Radikals **144**

Das zunächst aus der Cyclisierung hervorgehende Radikal **144 A** (vgl. Übergangszustand **148**) wandelt sich schnell in das um etwa 2 kcal/mol stabilere Konformer **144 B** um.

Die Selektivität der irreversiblen Wasserstoffabstraktion von Tributylzinnhydrid wird durch die Energieunterschiede der Übergangszustände der Reaktionen mit **144 A** und **144 B** bestimmt. Die Energielagen der Produktradikale haben nach dem CURTIN-HAMMETT-Prinzip keinen Einfluß auf die Selektivität.<sup>[125]</sup> Die Energien der Übergangszustände sind durch *ab initio* Berechnungen nicht verfügbar und selbst bei den Berechnungen mit einem Trimethylzinnhydrid konnte kein Übergangszustand gefunden werden, da diese Intermediate eine zu flexible Struktur besitzen. Die Aufweitung der Abbruchkriterien der Übergangszustandssuche führt in diesem Fall auch nicht zu befriedigenden Ergebnissen, da

die geringen auftretenden Energieunterschiede mit weniger strengen Abbruchkriterien nicht genau genug bestimmt werden können.

Die Berechnung der Übergangszustände auf semiempirischem Niveau ergibt ebenfalls keine Ergebnisse, die die experimentell gefundene Verteilung erklären können. Sie spiegeln jedoch den qualitativen Trend richtig wider (Abbildung 70).

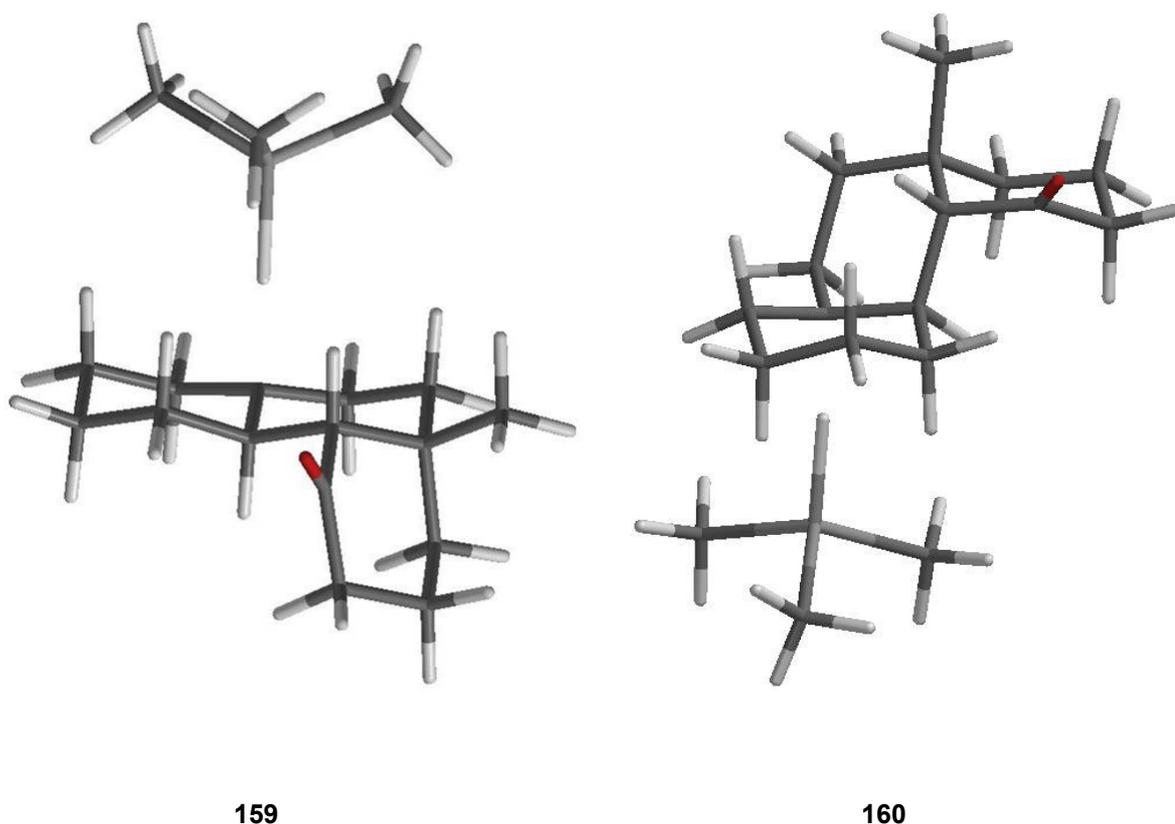


Abbildung 70: Berechnete Übergangszustände der Absättigung von **144** mit Trimethylzinnhydrid

Zu erkennen sind die vorgebildeten Sesselkonformationen der Sechsringe, die pyramidalisierten radikalischen Positionen und die geringen sterischen Wechselwirkungen zum Trimethylzinnhydrid im Übergangszustand **159**, der zum Hauptprodukt **120** führt. Dieser liegt um 2.8 kcal/mol günstiger als der Übergangszustand **160**, der zur Bildung des Nebenprodukts **121** führt. Bei einer Reaktionstemperatur von 353 K sollte dies zu einer Produktverhältnis von 0.018

führen. Die experimentell gefundenen 10 % **121** sollten dagegen aus einer Energiedifferenz von etwa 1.5 kcal/mol hervorgehen.

Die Absättigung des Produktradikals **139** (Abbildung 71) erfolgt mit einer geringeren Diastereoselektivität, die zu einem Produktverhältnis **122:123** von 57:43 führt.

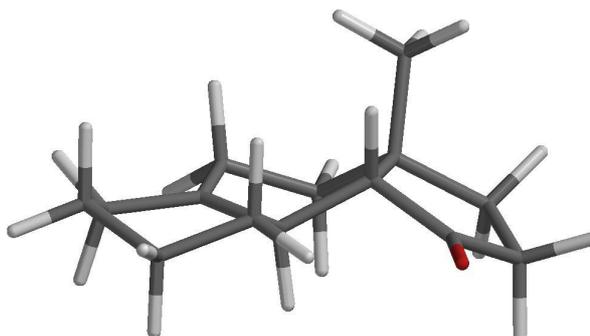


Abbildung 71: Energetisch günstigstes Konformer des Radikals **139**

Die Ursache dafür ist in der Struktur der beteiligten Konformere zu suchen. Gegenüber dem nur aus Cyclohexanringen aufgebauten Radikal **144** zeigt **139** keine deutlich bevorzugten Konformere. Die starre Geometrie des Cyclopentanonrings zwingt den Substituenten einen Diederwinkel von etwa  $0^\circ$  auf, der im mittleren Ring keine Sesselstruktur zulässt. Daher herrschen für diesen Ring ungünstige twist- und Bootkonformationen vor (Abbildung 71). Diese führen weder zu einer pyramidalisierten Radikalposition, noch zu einer Bevorzugung eines der beiden Halbräume, wodurch sich die Energien der Übergangszustände der Absättigung kaum unterscheiden.

#### 4.3.8 Berechnete Reaktionspfade der radikalkationischen Cyclisierungen

Durch Untersuchung mit *ab initio* Berechnungen und dem daraus abgeleiteten Reaktionsmechanismus, der durch literaturbekannte Daten gestützt werden kann, ist die radikalische Cyclisierung der Iodketone **134** und **135** gut verstanden (vgl. 4.3.6).

Die gefundenen Ergebnisse deuten bereits auf die Beteiligung von Radikalkationen im Cyclisierungsschritt der PET oxidativen Reaktion der Silylenolether **89** und **90** hin. Dies soll durch *ab initio* Berechnungen der angenommenen radikalkationischen Intermediate unterstützt werden.

Die Berechnungen der radikalkationischen Spezies erwiesen sich als erheblich aufwendiger als die der analogen radikalischen Intermediate. Der Grund hierfür ist vermutlich in der durch Oxidation geschwächten Bindungsstruktur der Radikalkationen zu suchen, die zu einer flacheren Energiehyperfläche führt. Aus diesem Grund ist vor allem die Suche nach Übergangszuständen problematisch und auch nicht in allen Fällen erfolgreich verlaufen.

Erste Berechnungen sind mit dem von HINTZ experimentell untersuchten System des Silylenolethers **53** durchgeführt worden (siehe Abbildung 51).<sup>[52]</sup> In Abbildung 72 ist das berechnete Energieprofil dargestellt.

Es fällt auf, daß das primär erzeugte Radikalkation **130** nicht direkt in die cyclisierten Produkte **163**, **164** und **165** übergeht. Auf der Energiehyperfläche gibt es zusätzliche Minima (**161**, **162**), aus denen die Ringschlußreaktion erfolgt.

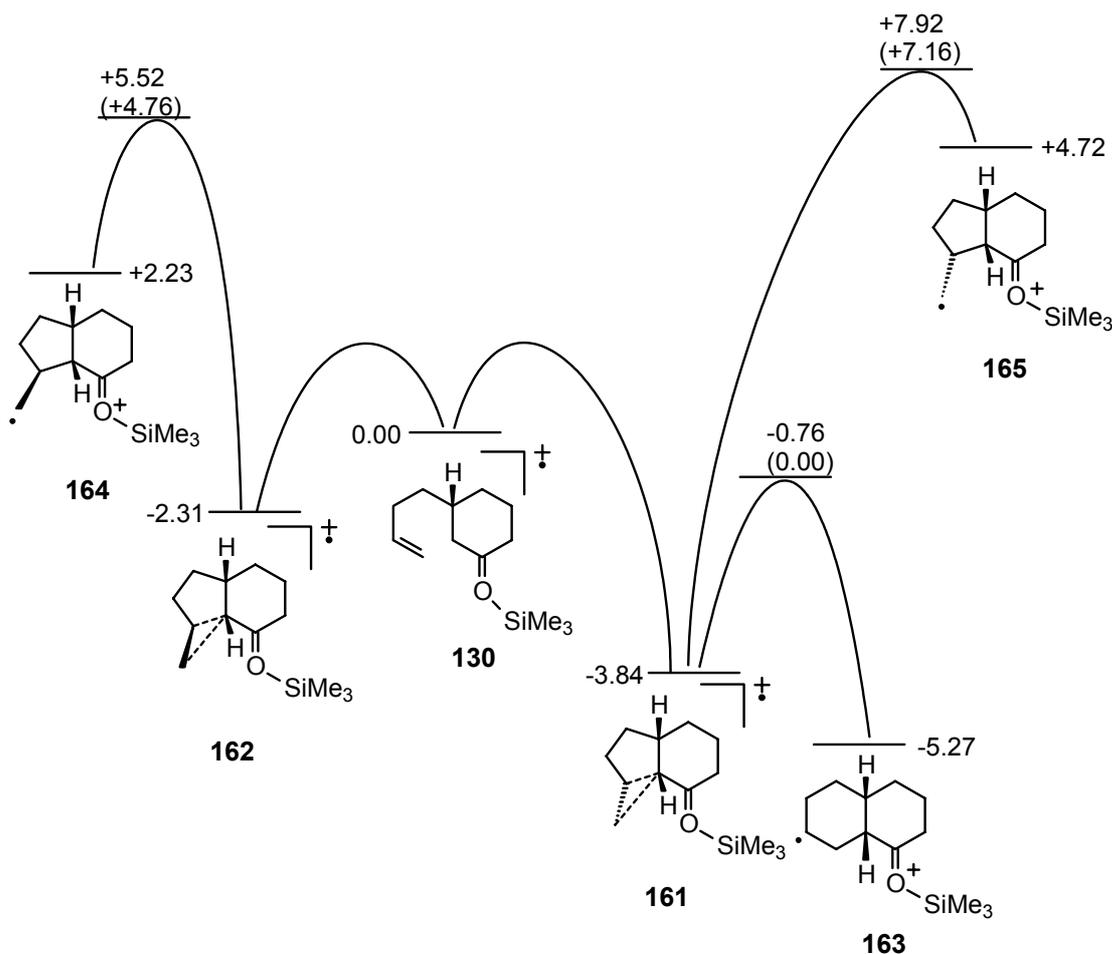


Abbildung 72: Berechnetes Energieprofil der Cyclisierungen von **130**

Diese Strukturen können als eine Elektronenmangelbindung zwischen der Kohlenstoff-Kohlenstoffdoppelbindung und dem radikalkationischen Zentrum beschrieben werden. Der Abstand beträgt mit 2.8 Å weniger als z. B. der Schichtabstand im Graphit (3.35 Å) und damit weniger als der doppelte VAN DER WAALS-Abstand eines  $\pi$ -Systems.<sup>[126]</sup> Abbildung 73 veranschaulicht die Strukturen. Das  $\alpha$ -Carbonylkohlenstoffatom befindet sich in **161** und **162** leicht verschoben über dem Zentrum der Doppelbindung. In Reaktionspfaden, die über radikalische Intermediate verlaufen, orientiert sich das angreifende radikalische Zentrum hingegen direkt an einem der beiden Enden der Doppelbindung. Die daraus entstehenden Übergangszustände werden im Allgemeinen als unsymmetrisch bezeichnet, wohingegen der Angriff eines kationischen Zentrums auf das Maximum der  $\pi$ -Elektronenwolke als symmetrisch beschrieben wird.<sup>[127]</sup> Allerdings handelt es sich hier, wie schon erwähnt, nicht um die entsprechenden

Übergangszustände, sondern um Minima auf der Energiehyperfläche. Durch Verschiebung des  $\alpha$ -Carbonylzentrums auf der  $\pi$ -Elektronenwolke bei gleichzeitiger Verringerung des Bindungsabstandes gelangt man im Fall von **161** zu den Übergangszuständen, die zu den cyclisierten Produkten **163** und **165** führen. Diese Verschiebung zu den Enden der Doppelbindung erfolgt im Gegensatz zu radikalischen Intermediaten ohne großen Energieaufwand. Durch diese Flexibilität ist die Bevorzugung des thermodynamisch günstigeren 6-*endo*-Cyclisierungspfades zu erklären.

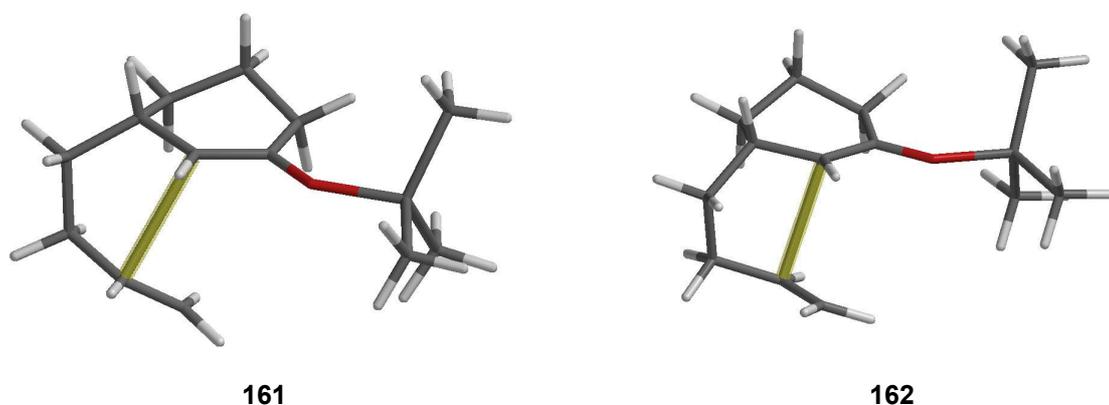


Abbildung 73: Geometrien der schwach gebundenen Addukte **161** und **162**

Um das Auftreten dieser Minima zu verstehen, ist es hilfreich einen Vergleich zwischen den Energieprofilen der 6-*endo*-Cyclisierungen des Hexenylkations **169** und des Hexenylradikals **171** zu betrachten (Abbildung 74 und Abbildung 75).

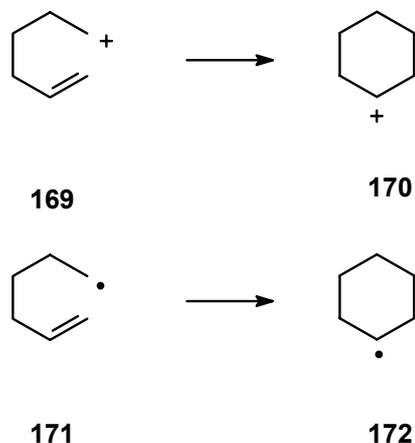


Abbildung 74: Cyclisierung von **169** und **171**

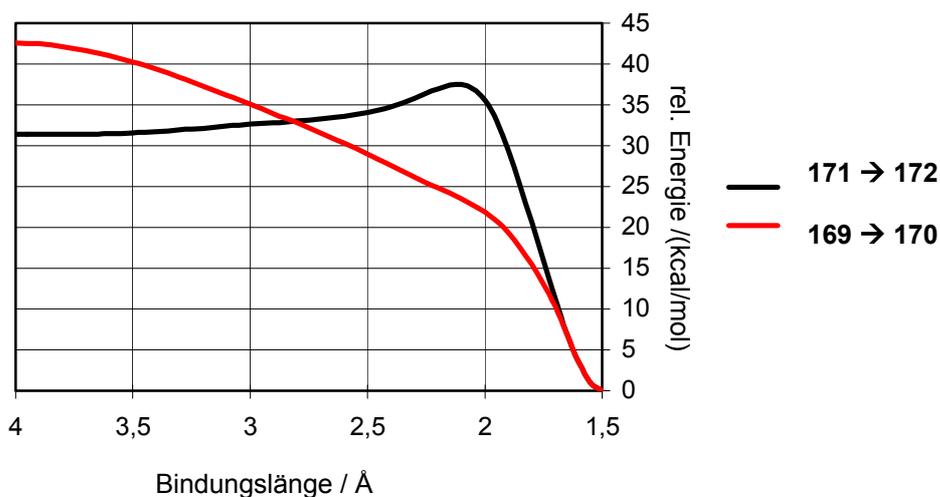
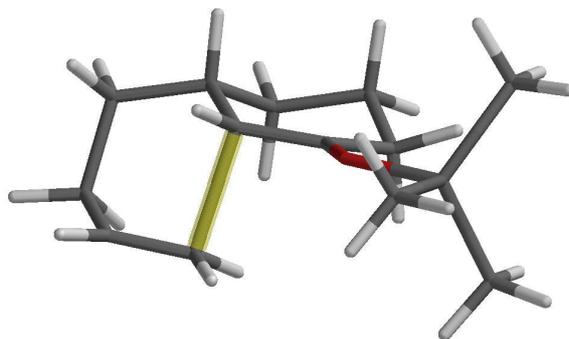
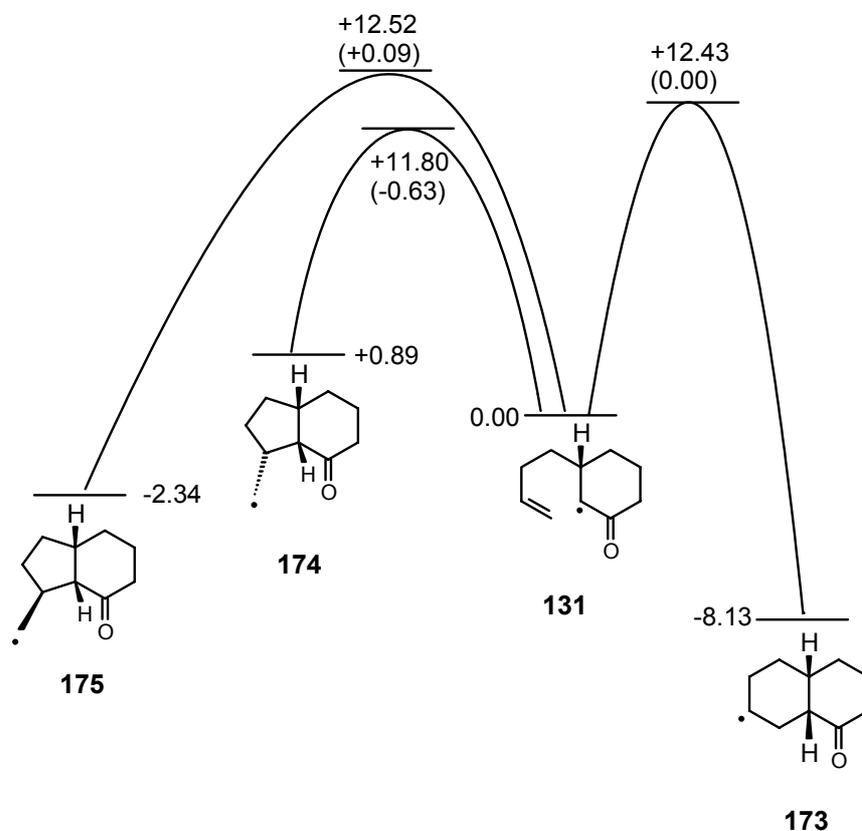


Abbildung 75: Energieprofile der Cyclisierung von **169** und **171**

Die in Abbildung 75 dargestellten Energieprofile sind durch semiempirische Berechnung (AM1) erhalten worden. Dargestellt sind die relativen Energien (bezogen auf die jeweils cyclisierten Spezies) in Abhängigkeit der Bindungslänge der sich bildenden Bindung. Für den radikalischen Ringschluß **171** → **172** ist ein Profil zu erkennen, wie es aus den bisher untersuchten radikalischen Reaktionen bekannt ist. Bei Bindungsverkürzung wird ein Maximum durchlaufen, welches den Übergangszustand der Reaktion repräsentiert. Im kationischen Fall **169** → **170** verläuft die Cyclisierung aktivierungslos. Durch (hypothetische) Überlagerung der beiden Kurven und damit der Eigenschaften von Kation und Radikal, sollte ein neues Minimum bei einer Bindungslänge von etwa 2,8 Å entstehen, wie es in den Addukten **161** und **162** beobachtet wird. Durch die Ausbildung der Elektronenmangeladdukte und dem damit verbundenen symmetrischen Angriff auf die Doppelbindung, treten die thermodynamisch begünstigten 6-*endo*-Cyclisierungen bevorzugt auf. Dies wird im dem in Abbildung 72 dargestellten Reaktionsprofil an den energetisch sehr ungünstig liegenden 5-*exo*-Übergangszustände **167** und **168** deutlich. Die Übergangszustände **167** und **168** liegen mit 4,76 und 7,16 kcal/mol energetisch deutlich oberhalb dem der 6-*endo*-Cyclisierung (**166**, Abbildung 76) und sollten daher nicht zur Produktverteilung beitragen.

Abbildung 76: Geometrie des 6-*endo*-Übergangszustands **166**

Ebenfalls auffällig ist die geringe Aktivierungsenergie der günstigen 6-*endo*-Cyclisierung. Der für die Reaktion **161** → **163** aufzuwendende Energiebetrag ist mit etwa 3 kcal/mol sehr gering, wenn man den direkten Vergleich zur radikalischen Cyclisierung vornimmt. Das in Abbildung 77 dargestellte Reaktionsprofil der Cyclisierung des Radikals **131** weist Aktivierungsenergien von etwa 12 kcal/mol für die Bildung der Radikale **173**, **174** und **175** auf.

Abbildung 77: Reaktionsprofil der Cyclisierung des Radikals **131**

Diese Beobachtung stimmt mit den für Radikalkationen angenommenen flachen Energiehyperflächen überein, deren Resultat häufig stark beschleunigte Reaktionen gegenüber den neutralen Analoga sind.<sup>[128]</sup>

Die gefundenen Ergebnisse für die radikalkationischen Cyclisierungen stehen im Einklang mit der ausschließlichen Bildung von 6-*endo*-Cyclisierungsprodukten in der PET oxidativen Reaktion von Silylenolether **53**.<sup>[52]</sup>

Die Cyclisierung des Iodketons **179** unter Zinnhydridbedingungen ist von SHA et al. durchgeführt worden. Sie haben zwei Produkte erhalten, denen sie die 5-*exo*-cyclisierten Strukturen **65** und **66** zugeordnet haben (Abbildung 78).<sup>[129]</sup>

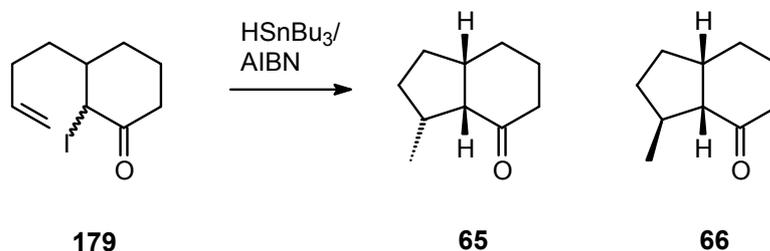


Abbildung 78: Radikalische Cyclisierung von **179** nach SHA

Die Produkte sind jedoch nicht spektroskopisch charakterisiert und die Bildung von **65** widerspricht deutlich den Erwartungen, die aus Abbildung 77 und den bisherigen Überlegungen entstanden sind.

Die Berechnungen zur Cyclisierung der Radikalkationen der Silylenolether **89** und **90** sind auf die Energien der entsprechenden offenen Radikalkationen **180** und **185** sowie die möglichen Cyclisierungsprodukte beschränkt. Die Übergangszustandssuche konnte in diesen Systemen aufgrund der um vier Schweratome gegenüber den analogen Radikalen vergrößerten Molekülen und der damit stark verlängerten Rechenzeit, in Verbindung mit der ausgeprägten Flexibilität der Moleküle nicht zu einem Erfolg gebracht werden (Abbildung 79 und Abbildung 80).

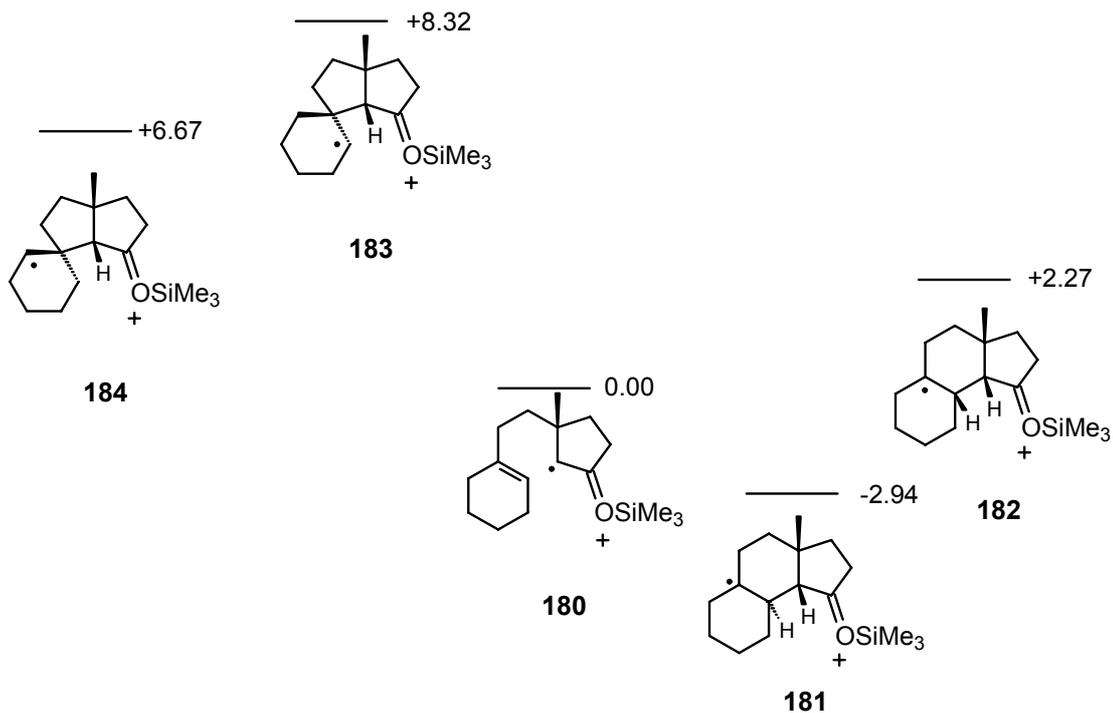


Abbildung 79: Energielagen der Cyclisierungsprodukte von **180**

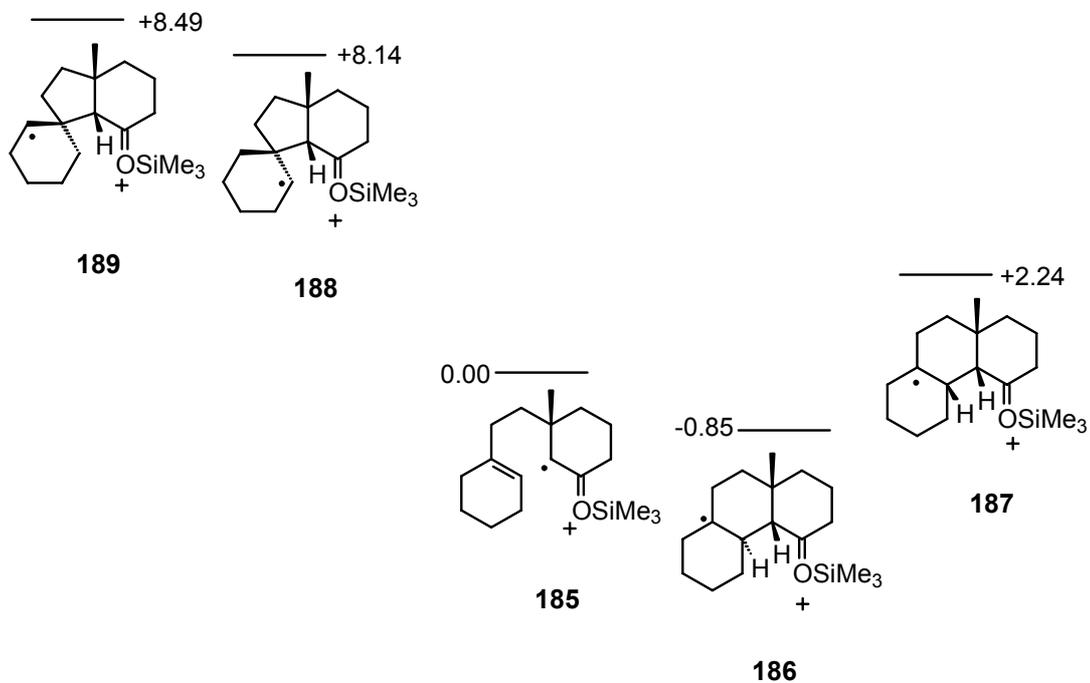


Abbildung 80: Energielagen der Cyclisierungsprodukte von **185**

Auf die Berechnungen der entsprechenden Elektronenmangeladdukte ist verzichtet worden, da diese aufgrund der schwachen Wechselwirkungen und der angenommenen flachen Energiehyperfläche leicht über die offenen Radikalkationen **180** und **185** ineinander überführbar sein sollten und somit keinen Einfluß auf die Produktverteilung haben dürften.

Abbildung 79 und Abbildung 80 zeigen, daß die 5-*exo*-cyclisierten Radikalkationen **141**, **142** und **146**, **147** mit 7 bis 8 kcal/mol gegenüber den offenen Spezies **180** und **185** destabilisiert sind. Daher sollte eine entsprechende Rückreaktion, d. h. Öffnung des Fünfringes, erheblich schneller ablaufen als die Ringschlußreaktion. Diese Reaktionspfade sollten daher nicht zur Produktverteilung beitragen.

Die Trends der 6-*endo*-Cyclisierungen sind demgegenüber nicht so eindeutig. Die *cis-transoiden*-Cyclisierungen sind thermodynamisch bevorzugt. Da im Fall des Radikalkations **180** jedoch auch Produkte aus *cis-cisoiden*-Cyclisierungen auftreten, ist eine genauere Beschreibung der Verhältnisse, vor allem der entsprechenden Übergangszustände, wünschenswert.

Die dazu notwendigen Berechnungen werden an vereinfachten Radikalkationen durchgeführt, die statt einer Trimethylsilylgruppe ein Proton am Carbonylsauerstoff tragen. Um die unterschiedliche Stereoselektivität der 6-*endo*-Cyclisierungen erklären zu können, ist die Berechnung der Energiedifferenzen der entsprechenden *cis-transoiden* (**192,197**) und *cis-cisoiden* (**194, 199**) Übergangszustände notwendig (Abbildung 81).

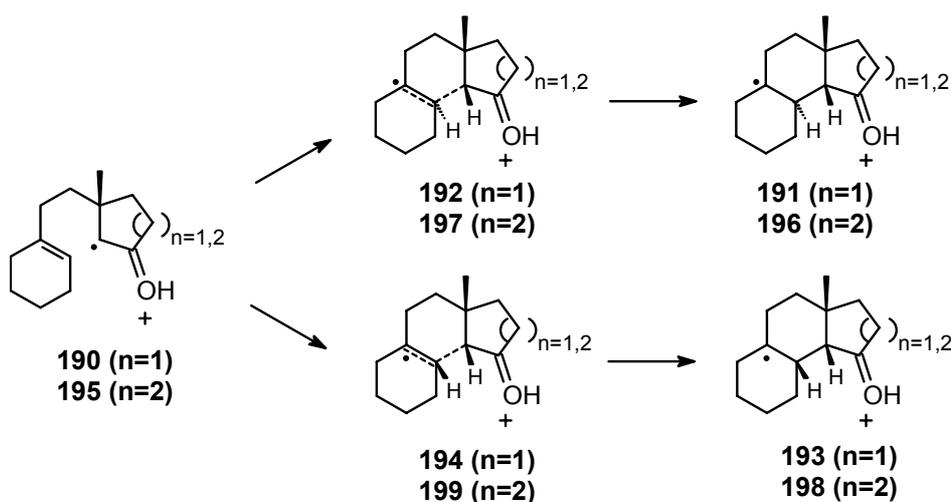


Abbildung 81: Cyclisierung der vereinfachten Radikalkationen **190** und **195**

Die Geometrien der *cis-transoiden* Übergangszustände **192** und **197** sind in Abbildung 82 dargestellt.

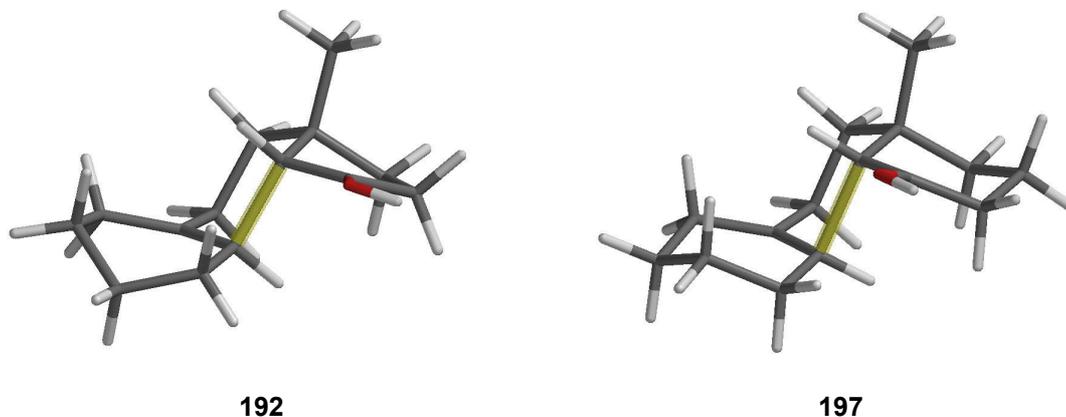


Abbildung 82: Geometrien der *cis-transoiden* Übergangszustände **192** und **197**

Die Bindungslängen sind mit 1.78 Å (**192**) und 1.97 Å (**197**) deutlich geringer, als für den radikalkationischen Übergangszustand **166** berechnet (2.07 Å) und ebenfalls geringer, als in den bisher untersuchten radikalischen Übergangszuständen (2.19 Å). Dies kann eine Konsequenz der Vereinfachung, d.h. des Austausches der Trimethylsilylgruppe gegen ein Proton, sein.

Für die *cis-cisoiden* Cyclisierungen konnte nur im Fall der Fünfringspezies ein Übergangszustand (**194**) gefunden werden (Abbildung 83).

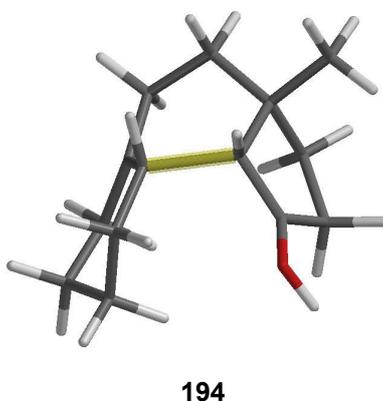


Abbildung 83: Geometrie des Übergangszustands **194**

Die Bindungslänge ist mit 1.82 Å mit denen der *cis-transoiden* Übergangszustände **192** und **197** vergleichbar. Zu erkennen ist die ungünstige Geometrie, die durch eine quasi-Stapelung der Ringe entsteht.

Für die Cyclisierungen zu den *cis-cisoiden* Radikalkationen **193** und **198** sind *ab initio* Reaktionspfade berechnet worden, um die Ursache für den fehlenden Übergangszustand **199** der Sechsringspezies zu finden.<sup>[130]</sup> Die Ergebnisse sind in Abbildung 84 zu sehen. Bindungsverkürzung im Falle der Fünfringspezies (**190** → **193**) führt zu einem Anstieg der Energie, wobei ein flaches Maximum durchlaufen wird, welches dem Übergangszustand **194** entspricht. Das entsprechende Profil für die Cyclisierung **195** → **198** zeigt ebenfalls einen Energieanstieg, der allerdings kein Maximum aufweist. Das entsprechende cyclisierte Radikalkation **198** stellt somit kein Minimum auf der Energiehyperfläche dar und ist daher keine stabile Zwischenstufe, was das Fehlen von entsprechenden Folgeprodukten in der PET oxidativen Reaktion erklären kann.

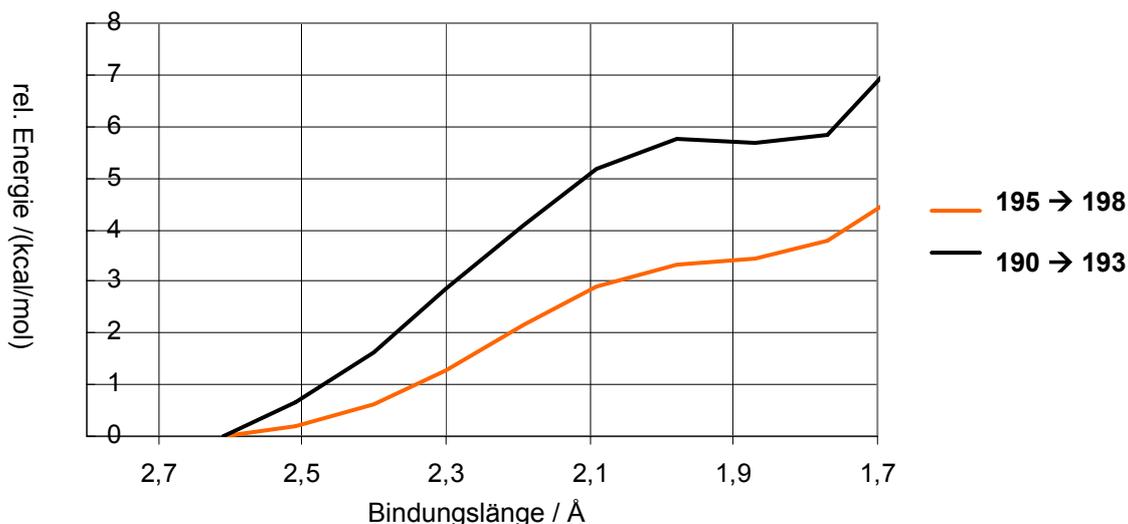


Abbildung 84: *ab initio* Reaktionsprofile der *cis-cisoiden* Cyclisierungen

Der Energieunterschied der Übergangszustände **192** und **194** beträgt 1.77 kcal/mol und ist damit deutlich geringer als der der analogen radikalischen Übergangszustände mit 3.45 kcal/mol. Um die Produktverteilung der PET oxidativen Reaktion mit einem *cis-transoid* zu *cis-cisoid* Verhältnis von 72:28 (vgl. Abbildung 44) korrekt durch eine kinetische Kontrolle zu beschreiben, wäre ein Energieunterschied von etwa 0.6 kcal/mol notwendig. Der hier erhaltene Wert ist

jedoch an einem vereinfachten Modellsystem berechnet worden und spiegelt den Trend des Übergangs von radikalischen auf radikalkationische Intermediate gut wider. Zudem ist ein Hinweis auf den Unterschied in den Produktverteilungen zwischen Fünfring- und Sechsringspezies gefunden worden.

Mit den durch *ab initio* Berechnungen erhaltenen Ergebnissen kann nun ein Modell des Reaktionsmechanismus der PET oxidativen Cyclisierung aufgestellt werden.

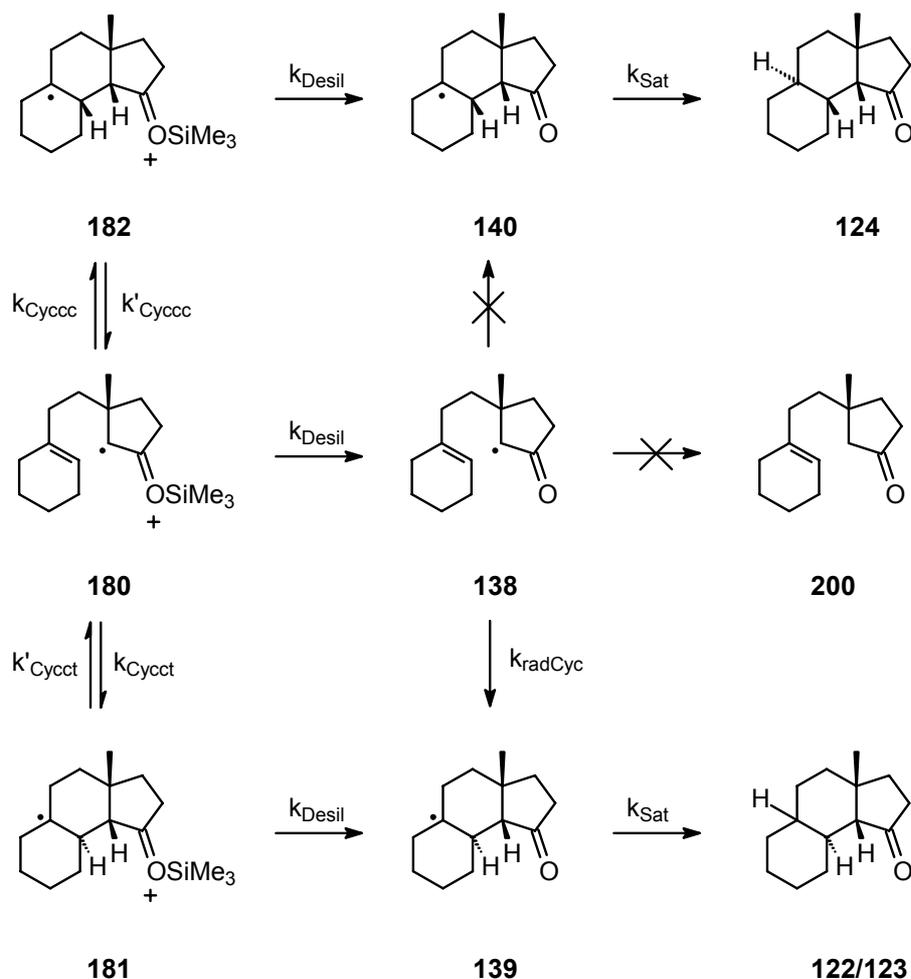
#### 4.3.9 Mechanistisches Modell der PET oxidativen Cyclisierung

Für die Beschreibung des Reaktionsmechanismus der PET oxidativen Cyclisierung sind verschiedene auf die Einelektronenoxidation folgenden Schritte zu betrachten. Dies sind die nukleophil unterstützte Abspaltung des Trimethylsilylkations, die verschiedenen möglichen Cyclisierungen des Radikalkations, die schon beschriebenen Cyclisierungen des durch Silylabspaltung entstehenden  $\alpha$ -Carbonylradikals und die Absättigungsreaktionen der verschiedenen Intermediate.

Aus den durchgeführten *ab initio* Berechnungen ist deutlich geworden, daß 5-*exo*-Cyclisierungen der Radikalkationen keinen Beitrag zur Produktverteilung liefern. Dies ist durch den endothermen Cyclisierungsprozeß und die energetisch ungünstigen Übergangszustände zu erklären. Die folgenden Betrachtungen werden sich daher auf 6-*endo*-Cyclisierungen beschränken.

Abbildung 85 gibt einen Überblick der möglichen Reaktionspfade am Beispiel des Radikalkations **180**.

Die Prozesse, die vom  $\alpha$ -Carbonylradikal **138** ausgehen, sind schon beschrieben worden (vgl. 4.3.6), daher können die Absättigung zum nicht cyclisierten Keton **200** und die Ringschlußreaktion zum *cis-cisoiden*-Radikal **140** ausgeschlossen werden. Sollte daher die Desilylierung auf der Stufe des Radikalkations **180** erfolgen, so kann dies an der Produktverteilung nicht festgestellt werden, da auch hierdurch die Cyclisierungsprodukte **122** und **123** entstehen.

Abbildung 85: Betrachtung der Kinetik der Cyclisierungen von **180**

Für die weitere Beschreibung der dargestellten Prozesse ist die Abschätzung der Geschwindigkeitskonstanten der beteiligten Prozesse hilfreich.

Radikalkationische Reaktionen werden im Allgemeinen als sehr schnell betrachtet.<sup>[128]</sup> Eine genauere Untersuchung von radikalkationischen Cyclisierungsreaktionen, die mit dem hier dargestellten Fall vergleichbar sind, ist von HORNER, NEWCOMB et al. durchgeführt worden (Abbildung 86).<sup>[131]</sup>

Die Geschwindigkeitskonstanten für die Cyclisierungen der Radikalkationen **201** und **202**, die zum einen in einer 5-*exo*-Cyclisierung Radikalkation **203** und zum anderen in einer 6-*exo*-Cyclisierung Radikalkation **204** liefern, sind kurzzeit-spektroskopisch bestimmt worden. Dabei liegt die Geschwindigkeitskonstante der 5-*exo*-Cyclisierung mit  $k_{5\text{exo}} = 2 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$  deutlich höher, als die der 6-*exo*-Cyclisierung mit  $k_{6\text{exo}} = 2 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ .

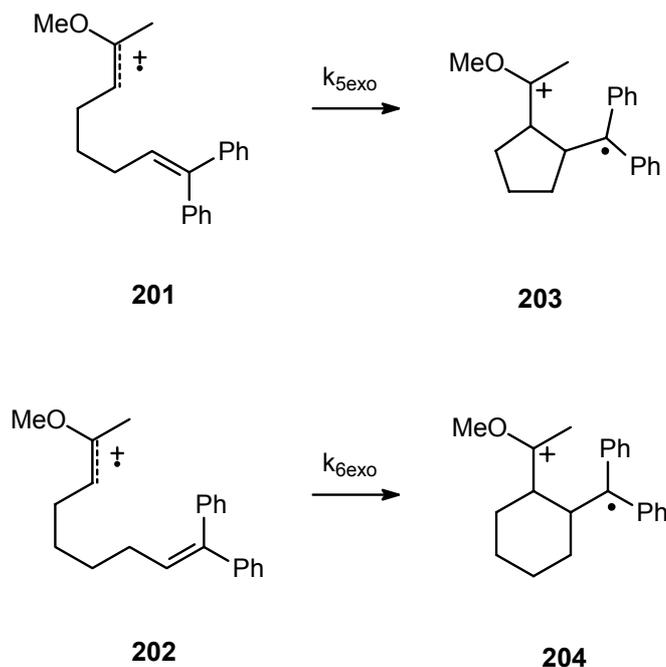


Abbildung 86: Radikalkationische Cyclisierungen nach HORNER, NEWCOMB

Die Cyclisierung der von HORNER, NEWCOMB et al. untersuchten Radikalkationen ist durch die doppelt benzyliche Radikalposition des Produkts und die vergleichsweise hohe Flexibilität sicherlich begünstigt. Nimmt man für die hier untersuchten radikalkationischen Cyclisierungen daher eine Geschwindigkeitskonstante von  $k_{\text{cycl}} = k_{\text{cycc}} \approx 10^7 \text{ s}^{-1}$  an, so sind diese Ringschlußreaktionen immer noch 10mal schneller als die entsprechenden radikalischen Prozesse.

Aufgrund der vergleichsweise geringen energetischen Unterschiede, die in den Radikalkationen durch die Ringschlußprozesse auftreten (vgl. 4.3.8), und aufgrund der flachen Energiehyperfläche bezüglich der Übergangszustände kann man von einer Reversibilität der Cyclisierungen ausgehen. Entscheidend für die Frage nach der Kontrolle der Reaktion ist jedoch, wie schnell der Folgeprozeß, d. h. die Abspaltung des Trimethylsilylkations, im Vergleich zur Cyclisierung erfolgt.

Bei einer deutlich langsameren Abspaltung haben die Radikalkationen **180**, **181** und **182** ausreichend Zeit, ein Gleichgewicht auszubilden, was einer starken Bevorzugung des *cis-transoid* cyclisierten Radikalkations **181** entspräche. Bei einem Energieunterschied von über 5 kcal/mol zwischen **181** und **182** (vgl. Abbildung 79) sollte sich kein Folgeprodukt aus dem *cis-cisoid* cyclisierten Radikalkation **182** bilden können, was nicht im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen steht.

Durch eine vergleichsweise schnelle Abspaltung des Trimethylsilylkations würde die Bildung der Produkte kinetisch, d. h. durch die Energieunterschiede der Übergangszustände der radikalkationischen Cyclisierungen, kontrolliert erfolgen. Dies ist mit der Produktverteilung vereinbar, wie auch die entsprechenden *ab initio* Berechnungen gezeigt haben (vgl. 4.3.8).

Die Geschwindigkeitskonstante für die Abspaltung eines Trimethylsilylkations aus Benzyltrimethylsilylradikalkationen durch Acetonitril als Lösungsmittel ist als Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung mit  $k_{\text{Desil}} = 2.3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  bestimmt worden.<sup>[55]</sup> Dieser Wert liegt etwa eine Größenordnung unter dem für die Geschwindigkeitskonstante der Cyclisierung geschätzten Wert und ist somit mit einer relativ schnellen Abspaltung des Silylkations vereinbar.

Als Konsequenz aus diesem mechanistischen Modell ist jedoch auch die Abspaltung des Trimethylsilylkations aus dem nicht cyclisierten Radikalkation **180** zu beachten. Dieses liegt während der Reaktion sicherlich in größerer Konzentration vor als das *cis-cisoid*-geschlossene Radikalkation **182**, aus dem heraus Produkt gebildet wird. Die Produktbildung aus dem entstehenden  $\alpha$ -Carbonylradikal **138** erfolgt wie erläutert.

Der dritte Prozeß, der zur Produktbildung vollzogen werden muß, ist die Absättigung der radikalischen Position. Da in der PET oxidativen Cyclisierung ebenso, wie in der radikalischen Cyclisierung keine Absättigungsprodukte der nicht cyclisierten Spezies auftreten, kann man davon ausgehen, daß die Absättigungsgeschwindigkeit deutlich langsamer ist als in den vorangehenden Schritten.

$$k_{\text{Cycct}} \approx k_{\text{Cyccc}} > k_{\text{Desil}} \gg k_{\text{Sat}} \quad (9)$$

Die Absättigung von Radikalen durch gelösten Sauerstoff ist eine sehr schnelle Reaktion, wie an der Geschwindigkeitskonstanten von  $k \approx 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  zu sehen ist.<sup>[132]</sup> Versuche, die PET oxidative Cyclisierung in mit Sauerstoff gesättigten Lösungen durchzuführen, zeigten nur eine sehr geringe Bildung von Produkten. Diese Produkte wiesen nach GC/MS-Analyse ein um 16 erhöhtes Molekulargewicht gegenüber dem zugrundeliegenden Keton **200** auf, was auf den Einbau von Sauerstoff hinweist. Die Bildung von Silylenoletherperoxiden und  $\alpha$ -Hydroxyketonen durch Oxidation von Silylenolethern mit sauerstoffhaltigen Reagenzien ist

beschrieben worden (vgl. 2.2). Die aus Reaktionen in Abwesenheit von Sauerstoff bekannten Cyclisierungsprodukte konnten nicht nachgewiesen werden.<sup>[94]</sup> Dies kann als zusätzlicher Hinweis auf eine langsame Absättigungsreaktion in der PET oxidativen Cyclisierung in Acetonitril gewertet werden.

Der Mechanismus der Radikalabsättigung ist nicht vollständig geklärt, jedoch sind prinzipiell zwei Wege möglich: Eine Wasserstoffabstraktion oder eine Folge aus Rückelektronentransfer vom Sensibilisatorradikalanion und anschließender Protonierung. Der dabei beschrittene Pfad hängt von dem in der Cyclisierung gebildeten Radikal ab. Primäre Radikale werden eher durch Wasserstoffabstraktion abgesättigt als sekundäre und tertiäre. Tertiäre Radikale werden dementsprechend eher durch Reduktion und Protonierung abgesättigt. Als Quellen für die Radikalabsättigung kommen hauptsächlich Acetonitril und darin enthaltene Wasserspuren in Frage.<sup>[97]</sup>

Ein Vergleich der Produktverteilungen zwischen radikalischer und PET oxidativer Cyclisierung legt den Schluß nahe, daß der Mechanismus dem ähnlich ist, der die Diastereoselektivität der Radikalabsättigung bestimmt. Die entstehenden cyclisierten Radikale stellen ein Konformerengleichgewicht ein, aus dem heraus die Absättigung erfolgt.

Weitere Hinweise auf die Kinetik der einzelnen Prozesse während der PET oxidativen Cyclisierung bietet die genaue Analyse der von HINTZ zur Frage des reaktiven Intermediates durchgeführten Experimente.<sup>[52]</sup>

Die in Abbildung 51 dargestellten Ergebnisse sind in Abbildung 87 noch einmal aufgeführt.

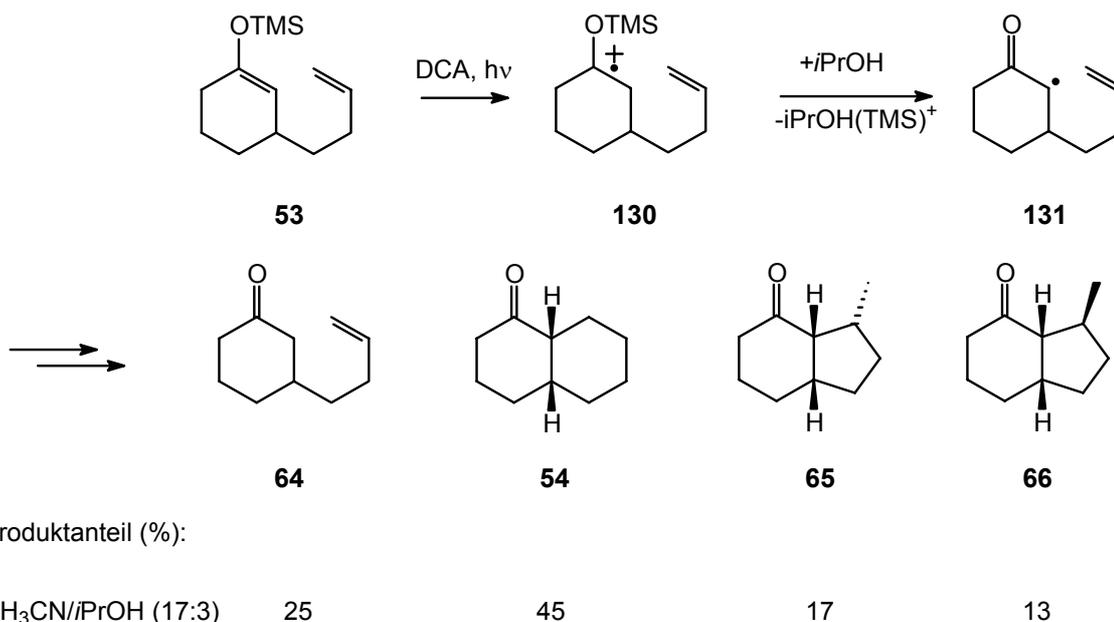


Abbildung 87: Radikalische Cyclisierung nach HINTZ

Die PET oxidative Cyclisierung des Silylenolethers **53** in Anwesenheit von 15 % 2-Propanol führt zu der dargestellten Produktverteilung. Neben dem 6-*endo*-geschlossenen Produkt **54** sind die 5-*exo*-geschlossenen Produkte **65** und **66** sowie das aus dem nicht cyclisierten Radikal **131** hervorgegangene Keton **64** entstanden. Dies ist besonders auffällig, da in den bisher vorgestellten Reaktionen nur ringgeschlossene Produkte beobachtet werden konnten.

Diese Ergebnisse sind von HINTZ mit einer beschleunigten Abspaltung des Trimethylsilylkations durch das nukleophile Additiv und die nachfolgende Cyclisierung des entstandenen Radikals **131** erklärt worden.

Die Geschwindigkeitskonstante für die Abspaltung des Trimethylsilylkations aus Benzyltrimethylsilylradikalkationen durch 2-Propanol ist von DINNOCCENZO et al. bestimmt worden und beträgt  $k_{\text{Desil2PrOH}} = 9.7 \cdot 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .<sup>[55]</sup> Eine 15%ige Mischung von 2-Propanol in Acetonitril entspricht einer Konzentration von etwa  $2 \text{ mol L}^{-1}$ . Berechnet man nun eine Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung, so erhält man einen Wert von  $k^{\text{1Ord}}_{\text{Desil2PrOH}} = 1.94 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ . Dieser Wert ist direkt mit dem für Acetonitril bekannten Wert von  $k_{\text{Desil}} = 2.3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  zu vergleichen und sollte daher keinen so drastischen Unterschied in der Produktverteilung hervorrufen, wie von HINTZ vorgeschlagen.

Allerdings geht 2-Propanol als Konkurrenzreaktion eine Wasserstoffabstraktion durch entsprechende Radikale ein. Für die Reaktion von Wasserstoffatomen mit

2-Propanol ist eine Geschwindigkeitskonstante von  $k_{\text{H}_2\text{PrOH}} = 8.2 \cdot 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ermittelt worden.<sup>[133]</sup> Für die photochemisch induzierte Wasserstoffabstraktion durch den Triplettzustand des 4,4'-Bipyridins aus 2-Propanol ist ein Wert von  $k_{\text{BiPy}_2\text{PrOH}} = 2.4 \cdot 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  gemessen worden.<sup>[134]</sup> Dieser ist als Vergleichswert sicherlich geeigneter als der des Wasserstoffatoms. Berechnet man wieder eine Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung für diesen Prozeß in einer 15 %igen Mischung von 2-Propanol in Acetonitril, so erhält man einen Wert von  $k^{1\text{Ord}}_{2\text{PrOH}} = 4.8 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$  für die Absättigung der radikalischen Intermediate.

Dieser Wert liegt nur um den Faktor 5 niedriger als der für die Desilylierung ermittelte Wert. Die für die radikalische Cyclisierung angenommene Geschwindigkeitskonstante von  $2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  liegt ebenfalls in der gleichen Größenordnung (vgl. 4.3.6). Die mit einer Geschwindigkeitskonstanten von etwa  $10^7 \text{ s}^{-1}$  als sehr schnell angesehene radikalkationische Cyclisierung liegt nur um einen Faktor von etwa 50 über dieser Absättigungsgeschwindigkeit. Demgegenüber steht eine Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung für die radikalische Absättigung durch Tributylzinnhydrid von  $8.5 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ , die um etwa zwei Größenordnungen kleiner ist (Gleichung 7).

Die bisherige Annahme einer langsamen Absättigung der radikalischen Intermediate ist somit nicht mehr gegeben. Damit sind die Möglichkeiten des Systems, reversible Reaktionen einzugehen, eingeschränkt, was sich wiederum auf die Selektivität auswirkt.

Eine Erhöhung der Konzentration an 2-Propanol auf 50 % ( $6.5 \text{ mol L}^{-1}$ ) führt experimentell zu der Bildung von **64** als Hauptprodukt. Die Geschwindigkeitskonstante der radikalischen Absättigung durch 2-Propanol ist hierbei auf  $k^{1\text{Ord}}_{2\text{PrOH}} = 1.56 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  angestiegen. Dies führt zu einer gleichzeitigen Steigerung der Geschwindigkeitskonstante der Desilylierung auf  $k^{1\text{Ord}}_{\text{Desil}2\text{PrOH}} = 6.31 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ . Ab einem Anteil von 80 % ( $10.5 \text{ mol L}^{-1}$ ) 2-Propanol wird fast ausschließlich Keton **64** gebildet. Die Absättigungsgeschwindigkeitskonstante beträgt dabei  $k^{1\text{Ord}}_{2\text{PrOH}} = 2.52 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  und die der Desilylierung  $k^{1\text{Ord}}_{\text{Desil}2\text{PrOH}} = 1.02 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ . Die Werte bei hohen Konzentrationen an 2-Propanol sind sicherlich nicht direkt mit den erhaltenen experimentellen Ergebnissen zu korrelieren, da sich die Lösungsmiteigenschaften stark verändert haben und somit auch der Verlauf der PET Reaktion im Hinblick auf die Ionenpaardynamik verändert ist. Die Werte zeigen aber deutlich, daß durch Alkoholzugabe die

Absättigungsgeschwindigkeit in die Größenordnung der Cyclisierungsgeschwindigkeit beschleunigt wird. Dieser Effekt ist nicht auf 2-Propanol beschränkt, sondern ist auch z. B. bei Methanol wirksam.

Aufgrund dieser Ergebnisse kann die geschätzte Geschwindigkeitskonstante der Cyclisierung mit  $k = 2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  bestätigt werden. Die bevorzugte Bildung von Keton **64** bei den Konzentrationen an 2-Propanol, die die Absättigungsgeschwindigkeit in diese Größenordnung beschleunigen, ist die direkte Konsequenz aus konkurrierenden Cyclisierungen und Absättigungen.

In Abbildung 77 ist das berechnete Energieprofil der radikalischen Cyclisierung von **131** abgebildet. Aus den bisherigen Ergebnissen mit radikalischen Cyclisierungen sollte man die Bildung von Produkten des 6-*endo*-geschlossenen Radikals **173** (d. h. Keton **54**) aufgrund der ausgeprägten Exothermie der Cyclisierung und eventuell einen Anteil des aus dem 5-*exo*-cyclisierten Radikal **175** gebildeten Ketons **66** erwarten. Aufgrund der langsamen Absättigung der Radikale sollte die endotherme Cyclisierung zum Radikal **174** trotz der geringen Aktivierungsenergie nicht zu Produkten führen. Das Keton **65** ist jedoch mit einem Produktanteil von 17 % deutlich vertreten. Dies spricht deutlich gegen eine Reversibilität der Cyclisierungen.

In einem weiteren von HINTZ untersuchten System kann man den Einfluß der beschleunigten Radikalabsättigung auf die Diastereoselektivität der Absättigungsreaktion beobachten (Abbildung 88). Die Cyclisierung des Silylenolethers **57** liefert unter PET oxidativen Bedingungen in reinem Acetonitril fast ausschließlich **58** (Abbildung 13). Die Zugabe von 2-Propanol führt zur zusätzlichen Bildung des nicht cyclisierten Ketons **206** und des *cis-transoid-cis* verknüpften Diastereomers **205**. Die Bildung des nicht cyclisierten Ketons **206** ist durch eine vorzeitige Absättigung des radikalischen Intermediates zu erklären. Die beiden Cyclisierungsprodukte entstehen aus dem gleichen Vorläuferradikal, was aus unterschiedlichen Konformeren heraus abgesättigt wird (vgl. 4.3.7). Das zusätzlich entstandene Produkt **205** wird dabei aus einem ungünstigeren Konformer gebildet, welches jedoch dem primären Produkt der Ringschlußreaktion entspricht (vgl. Abbildung 69).

Eine Radikalabsättigung vor der Einstellung des Konformerengleichgewichts kann diese Befunde erklären. Ein Hinweis darauf ist die von HINTZ gefundene langsame

Konformerenumwandlung im gesättigten Produkt **205**, die ebenfalls im verwandten System **123** in dieser Arbeit beschrieben worden ist (vgl. 4.3.2).

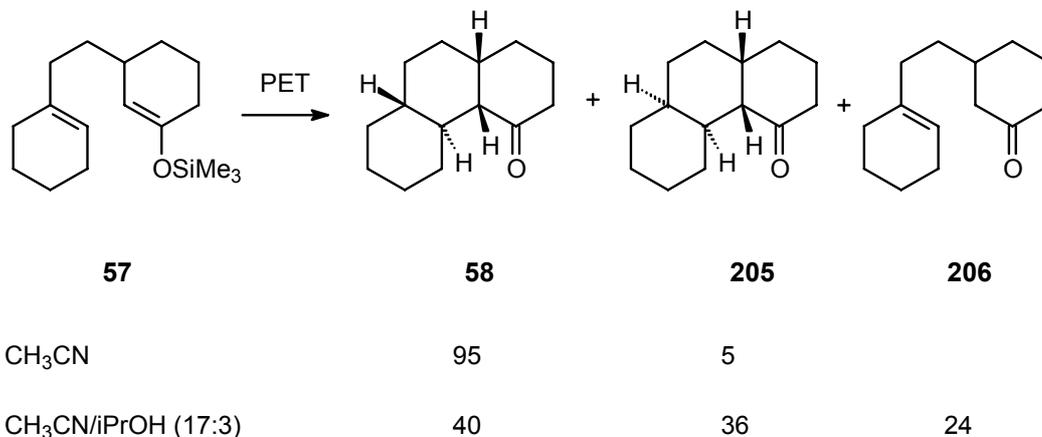


Abbildung 88: Verlust der Diastereoselektivität durch Zusatz von 2-Propanol

Die hier präsentierten Überlegungen zeigen deutlich, daß die von HINTZ angewandte Methode des Zusatzes von Alkoholen in der PET oxidativen Cyclisierung nicht nur die Abspaltung des Silylkations beschleunigt, sondern auch die Radikalabsättigung in einem Maße beschleunigt, daß Intermediate auf jeder Stufe des Reaktionsmechanismus reduziert werden. Dies verhindert einen Vergleich mit den Reaktionen in reinem Acetonitril, da die langsame Radikalabsättigung ein wesentlicher Aspekt der beobachteten Selektivitäten ist. Eine Aussage über die beteiligten Intermediate der Cyclisierung ist auf diesem Weg ebenfalls nicht zu treffen.

### 4.3.10 Zusammenfassung

Mit der entwickelten Synthesestrategie ist es möglich, die gewünschten Silylenolether in guten Ausbeuten zu erhalten. Die Synthese ist flexibel angelegt, um sie direkt auf erweiterte Kaskadensysteme zu übertragen.

Die PET oxidative Cyclisierung erfolgt im Fall des Sechsringsystems **90** mit einer guten Diastereoselektivität bezüglich Ringschluß und Absättigung. Das Fünfringsystem **89** zeigt insgesamt schlechtere Selektivitäten.

Durch Synthese der Iodketone **134** und **135** und deren radikalischer Cyclisierung mit Tributylzinnhydrid ist gezeigt worden, daß die beobachtete 6-*endo*-Selektivität der Ringschlußreaktion nicht, wie häufig vermutet, durch radikalkationische Intermediate entstehen muß. Im hier untersuchten Fall ist die Stabilität der nicht cyclisierten  $\alpha$ -Carbonylradikale und die daraus resultierende Reversibilität der 5-*exo*-Cyclisierung die Ursache der selektiven Produktbildung.

Die Aufklärung des Reaktionsmechanismus der PET oxidativen Cyclisierung zeigt, daß im entscheidenden Schritt, der Ringschlußreaktion, zwar Radikalkationen beteiligt sind, diese jedoch nicht allein für die Produktbildung verantwortlich sein müssen. Die radikalkationischen Intermediate führen durch einen symmetrischen Angriff auf die Kohlenstoff-Kohlenstoffdoppelbindung zu einer Bevorzugung von 6-*endo*-Cyclisierungen. Die beobachtete Diastereoselektivität des Ringschlusses entsteht jedoch durch die Abspaltung des Trimethylsilylkations und die damit verbundene Irreversibilität der Cyclisierung.

Entscheidend für die beobachteten Selektivitäten ist die Geschwindigkeitskonstante der Absättigungsreaktion. Diese ist sowohl unter Bedingungen der radikalischen Cyclisierung, als auch in der PET oxidativen Cyclisierung zwei bis drei Größenordnungen langsamer als die entsprechende Cyclisierung. Damit können die beobachteten Selektivitäten und die vollständige Umsetzung der Edukte zu ringgeschlossenen Produkten erklärt werden.

Durch Kombination der experimentellen Ergebnisse mit den erhaltenen Resultaten der *ab initio* Berechnungen und literaturbekannten Geschwindigkeitskonstanten konnte ein umfassendes Bild sowohl des radikalischen als auch des PET oxidativen Reaktionsmechanismus entworfen werden, wodurch auch schon bekannte Ergebnisse neu bewertet werden mussten.

#### 4.4 Versuche zur Funktionalisierung des Silylenolether-Ringes

Der Silylenolether-Ring soll in der geplanten Dominocyclisierung zu Steroidgerüsten den Ring D des Steroids repräsentieren (vgl. Abbildung 25, Zielsetzung). Dieser trägt jedoch in einer Vielzahl an bekannten Strukturen einen Substituenten in Position 17. Dieser Substituent ist wie im Progesteron (**5**, Abbildung 2) funktionalisiert und häufig auch verzweigt. Für die synthetische Planung wird daher der Einbau eines möglichst variablen Substituenten an dieser Position im Silylenolether vorgesehen. Diese Strategie wird am System des Cyclohexanon-silylenolethers **209**, analog zum Modellsystem **90**, untersucht (Abbildung 89).

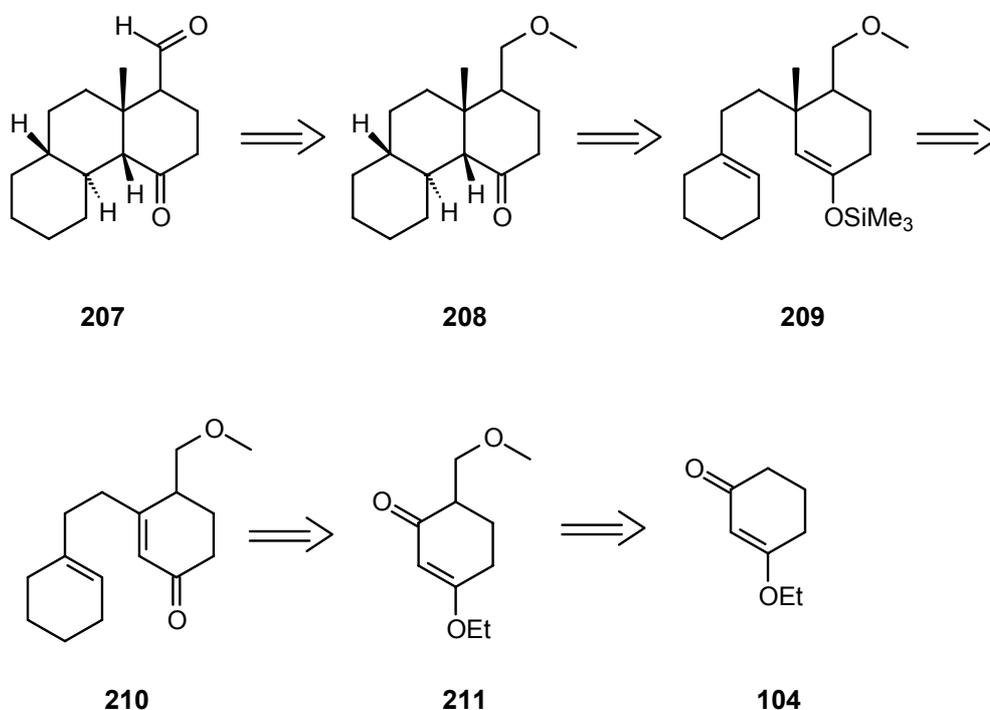


Abbildung 89: Retrosynthese der Funktionalisierung von Ring D

Der Einbau eines Aldehyds direkt am Kohlenstoffgerüst (**207**) sollte eine nachträgliche Variation der Seitenkette in großer Variabilität ermöglichen. Ein solcher Aldehyd kann nach Spaltung des Methylethers (**208**) durch Oxidation des primären Alkohols erhalten werden. Methylether stellen eine zuverlässige Schutzgruppe des Alkohols dar, welche die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen der Synthese des Silylenolethers **209** unverändert überstehen sollte. Der Einbau der Methoxymethylfunktion erfolgt, wie in Abbildung 89 gezeigt auf der Stufe des

Ethoxycyclohexenons, des Ausgangsmaterials der beschriebenen Synthesen (vgl. 4.3.1).

Der deutlichste Unterschied zu den bisher durchgeführten Synthesen ist das im Enon **210** durch den zusätzlichen Substituenten eingeführte Stereozentrum. Dadurch tritt in der folgenden Cuprataddition eine zusätzliche Diastereoselektivität auf. Durch die direkte Nachbarschaft der sich bildenden Stereozentren ist allerdings eine Induktion der Stereochemie der Methylgruppe zu erwarten.

Die Darstellung von **211** erfolgt durch Alkylierung des mittels LDA erzeugten Enolats von **104** mit Chlormethylmethylether (MOMCl).<sup>[135]</sup> Durch den Einsatz eines Überschusses an MOMCl kann die Ausbeute auf 34 % gesteigert werden (Abbildung 90).

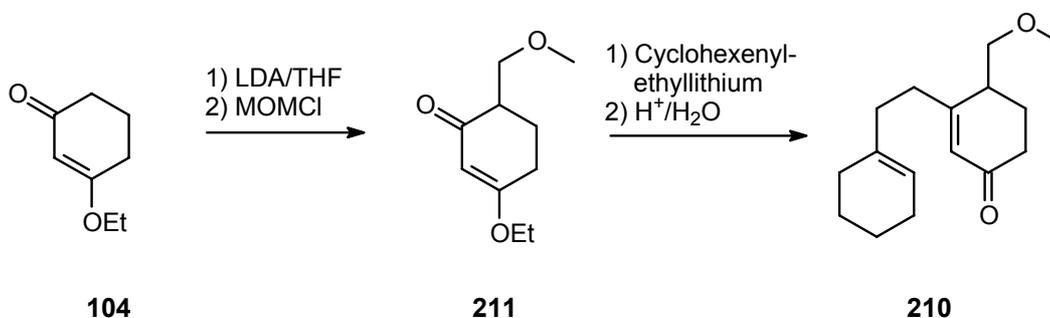


Abbildung 90: Synthese von **210**

Die nachfolgende Darstellung von **210** gelingt mit 21 % Ausbeute. Die anschließende Umsetzung mit Dimethylcuprat und Trimethylsilylchlorid führt neben der Bildung beider Diastereomere von **209** zu einer Anzahl an Nebenprodukten. Dabei handelt es sich vermutlich um Produkte einer 1,2-Addition des Methylrestes und deren Folgeprodukte. Das erhaltene Rohprodukt kann aufgrund der empfindlichen Silylenolether nicht chromatographisch aufgereinigt werden. Die Identifikation erfolgt durch GC/MS-Analyse. Das Isomerenverhältnis der Silylenolether **209** beträgt 74:26. Die Zuordnung der Isomere durch NMR-Spektroskopie aus dem Gemisch heraus ist aufgrund fehlender „Sonden“ in der Struktur ebenfalls nicht möglich.

Aufgrund der schlechten Ausbeuten und der nicht ausreichend hohen Diastereoselektivität in der Cuprataddition wird die Synthese nicht weiter verfolgt.

## 4.5 Synthese neuartiger Steroidgerüste durch Dominocyclisierung

### 4.5.1 Dominocyclisierungen auf Basis von Perillylalkohol

Dominocyclisierungen auf Basis der bisher untersuchten Ringschlußreaktionen von Silylenoletherradikalkationen gehen von den dabei entstandenen cyclisierten Radikalen **212** aus. Die bisherigen Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus haben gezeigt, daß die Abspaltung des Trimethylsilylkations kurz nach der ersten Ringschlußreaktion erfolgt bzw. diese schon auf radikalischem Weg verlaufen ist. Eine zweite Cyclisierung sollte daher rein radikalisch ablaufen (Abbildung 91).

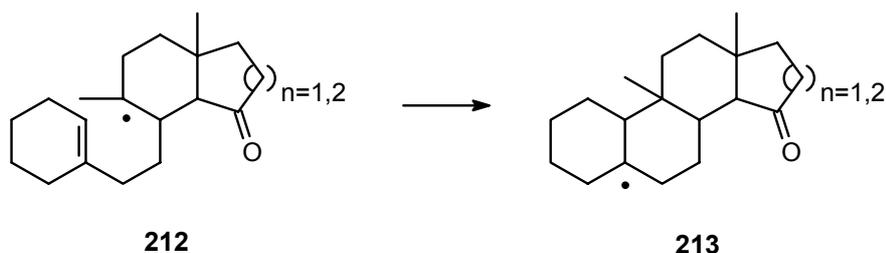


Abbildung 91: Radikalische Zweitcyclisierung

Ein wesentlicher Aspekt der PET oxidativen Cyclisierung ist im Hinblick auf eine Dominoreaktion die langsame Absättigungsreaktion. Dem durch die erste Ringschlußreaktion gebildeten Radikal **212** muß genug Zeit bleiben, die Cyclisierung zum Radikal **213** einzugehen. Die Reaktionsbedingungen in reinem Acetonitril scheinen geeignet zu sein, so daß die Absättigung nur auf Stufe der vollständig cyclisierten Radikale erfolgt.

Für eine erfolgreiche Dominocyclisierung ist eine genau geplante Struktur des Ausgangsmoleküls notwendig. Dieser Vorgang ist von WALTON als „Programmierung“ bezeichnet worden.<sup>[18]</sup> Für die hier geplante Reaktion bedeutet dies vor allem, daß das durch Erstcyclisierung entstandene Radikal **212** Teil eines neuen Hexenylradikals sein muß. Neben dieser Vorgabe der Kettenlänge und damit der späteren Ringgröße ist vor allem der Substitutionsgrad der beteiligten Doppelbindungen entscheidend (Abbildung 92).

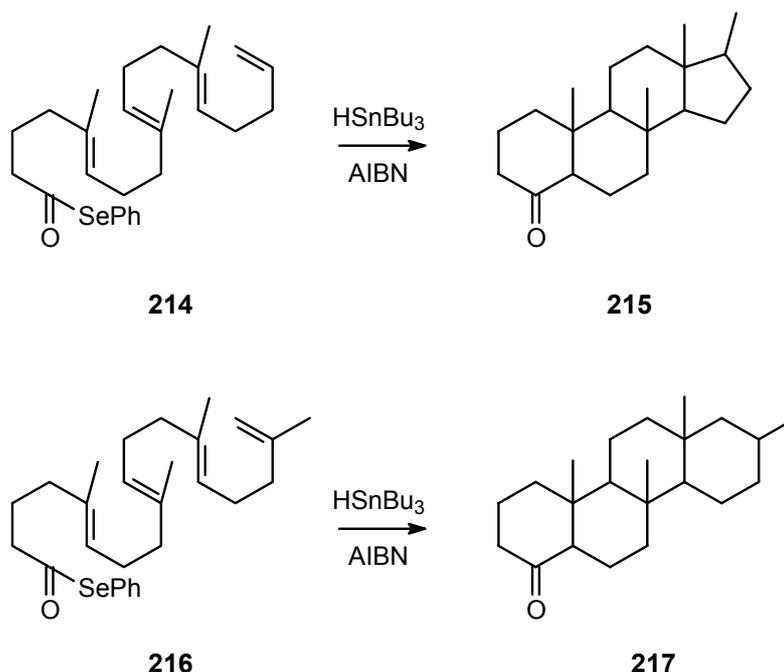


Abbildung 92: Kaskadenabbruch durch Substitutionsgrad der Doppelbindungen

Von PATTENDEN et al. wurde gezeigt, dass konsequente radikalische 6-*endo*-Cyclisierungen bis zu einer siebenfachen Kaskade durchgeführt werden können, so lange dabei trisubstituierte Doppelbindungen beteiligt sind bzw. durch die Cyclisierungen jeweils wieder tertiäre Radikale entstehen.<sup>[21]</sup> Entsprechend „falsch“ substituierte Doppelbindungen führen zu 5-*exo*-Ringschlüssen und damit dem Abbruch der Kaskade (**214** → **215**).

Durch den Einbau einer entsprechenden dreifach substituierten Doppelbindung, d. h. den Einbau der Methylgruppe in den geplanten Silylenolether (**219**), soll gewährleistet werden, daß ausschließlich 6-*endo*-Cyclisierungen auftreten.<sup>[18, 21, 22]</sup>

Der geplante Aufbau von Steroidgerüsten durch Dominocyclisierung von Silylenolethern ist in Abbildung 93 angedeutet. Das Steroidgerüst **218** soll durch zweifache Ringschlußreaktion aus **219** erhalten werden. Entsprechend der hier entwickelten Synthese der Silylenolether (vgl. 4.3.1) wird das Iodid **220** benötigt, welches aus dem Alkohol **221** zugänglich sein sollte. Die grundlegenden Synthesebausteine sind daher ein Brommethylcyclohexen (**222**) und ein cyclopropylsubstituierter  $\beta$ -Ketoester (**223**), welche die Kohlenstoffgerüste für den späteren Ring A des Steroidgerüsts und die zentrale Doppelbindung des Silylenolethers **219** liefern.

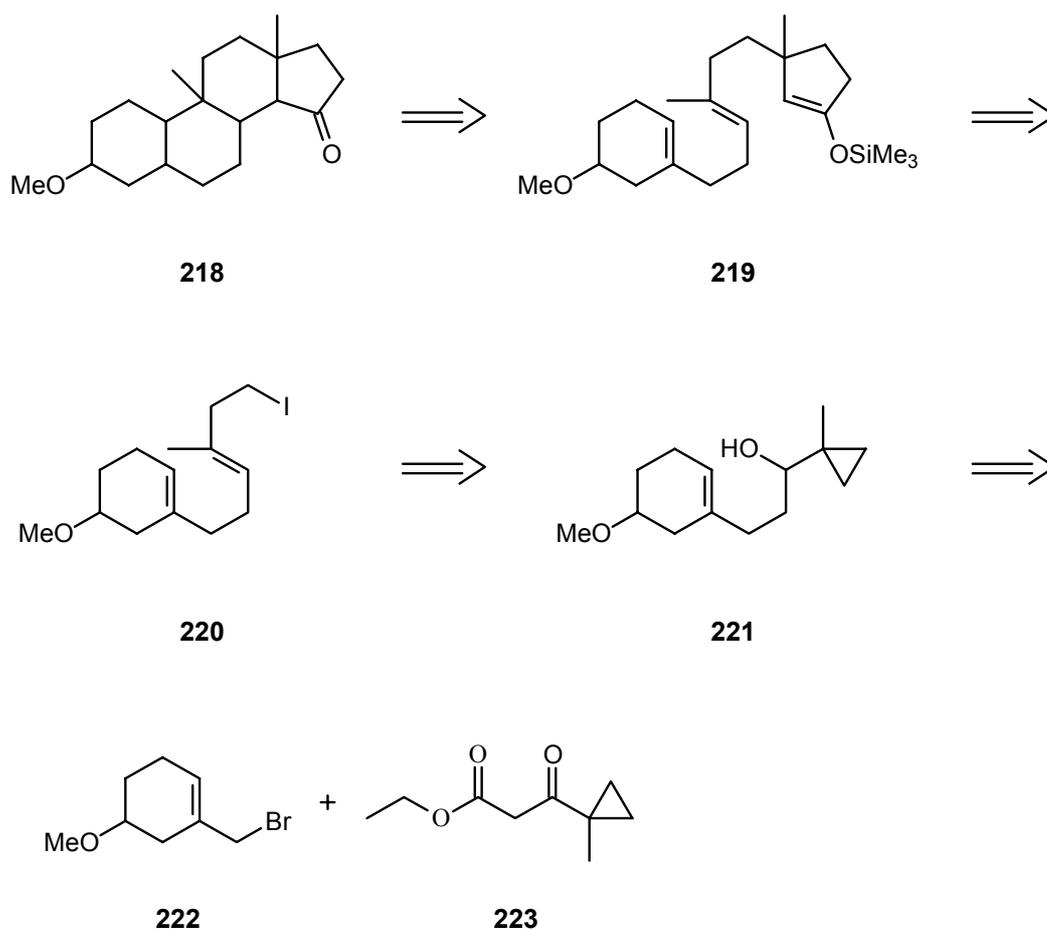


Abbildung 93: Retrosynthese des Steroidgerüsts **218**

Um zu untersuchen, ob die geplante Transformation eines Silylenolethers wie **219** in ein entsprechendes Steroidgerüst grundsätzlich zu realisieren ist, wird zunächst eine vereinfachte Zielstruktur synthetisiert. Dazu wird von (*S*)-Perillylalkohol **224** ausgegangen, welcher zum (*S*)-Perillylbromid **225** umgesetzt wird (Abbildung 94). Damit ist die benötigte Brommethylcyclohexenyleinheit für die weitere Synthese vorhanden.

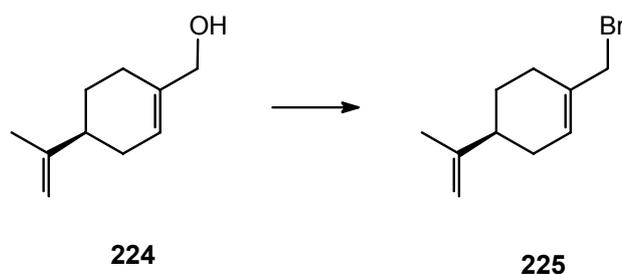
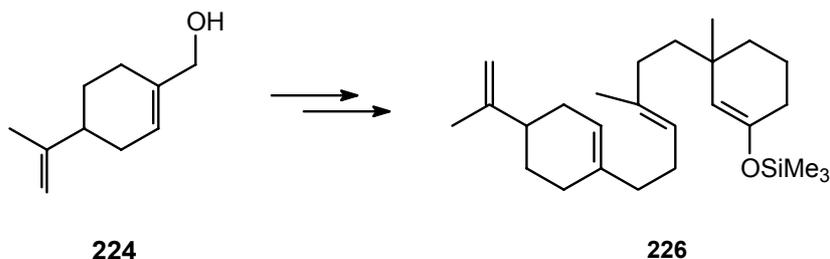


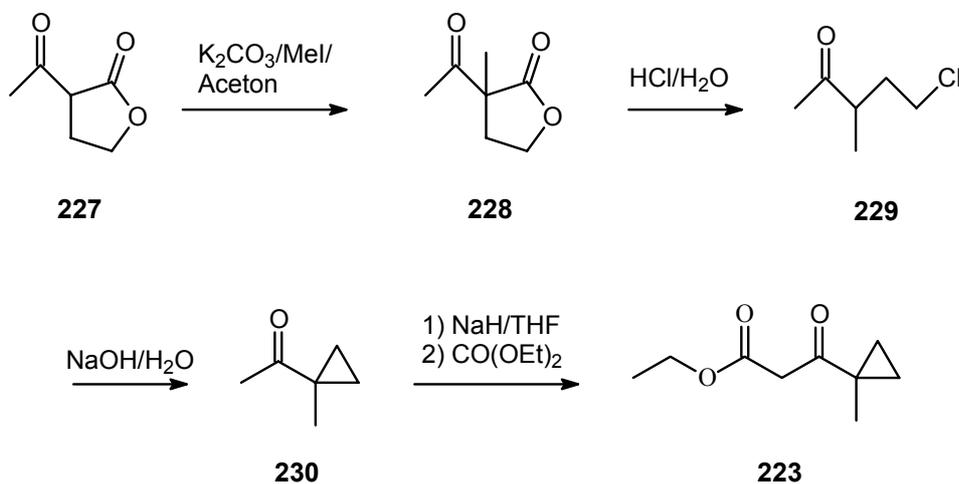
Abbildung 94: Ausgangsverbindungen der vereinfachten Dominocyclisierung

## 4.5.2 Synthese

Ziel der hier beschriebenen Synthese ist die Darstellung des vom Perillylalkohol **224** abgeleiteten Silylenolethers **226** und die nachfolgende Cyclisierung unter PET oxidativen Bedingungen (Abbildung 95).

Abbildung 95: Zielmolekül **226**

Der für die Synthese benötigte 3-(1-Methylcyclopropyl)-3-oxopropansäure-ethylester (**223**) wird nach literaturbekannten Methoden dargestellt.<sup>[136]</sup> Das Syntheschema ist in Abbildung 96 gezeigt.

Abbildung 96: Synthese des  $\beta$ -Ketoesters **223**

Ausgehend von Acetylbutyrolacton **227** führen Methylierung, saure Lactonspaltung, baseninduzierte Cyclopropanisierung und Acylierung zum gewünschten Produkt.

(S)-Perillylalkohol **224** wird nach literaturbekannter Vorschrift mit Phosphortribromid in 94 % Ausbeute zum (S)-Perillylbromid **225** umgesetzt.<sup>[137]</sup>

Die weitere Synthese des Iodids **231** erfolgt in Anlehnung an Vorschriften von JOHNSON et al.<sup>[93,137c]</sup> Umsetzung des Enolats aus **223** mit **225** liefert den  $\beta$ -Ketoester **232**, der in wässrig basischem Medium mit Bariumhydroxid decarboxyliert wird. Das erhaltene Keton **233** wird mit Lithiumaluminiumhydrid zum Alkohol **234** reduziert, der unter lewissauren Bedingungen mit Phosphortribromid und anschließender Behandlung mit Zinkbromid zum Bromid **235** umgesetzt wird. In einer Cyclopropylmethyl-Homoallylumlagerung entstehen zunächst beide Isomere des Bromids **235** und Cyclobutylbromide. Diese werden durch GC/MS-Analyse identifiziert. Das Rohgemisch wird durch Behandlung mit Zinkbromid selektiv in das (*E*)-Isomer **235** überführt (Abbildung 97).<sup>[93,137c]</sup>

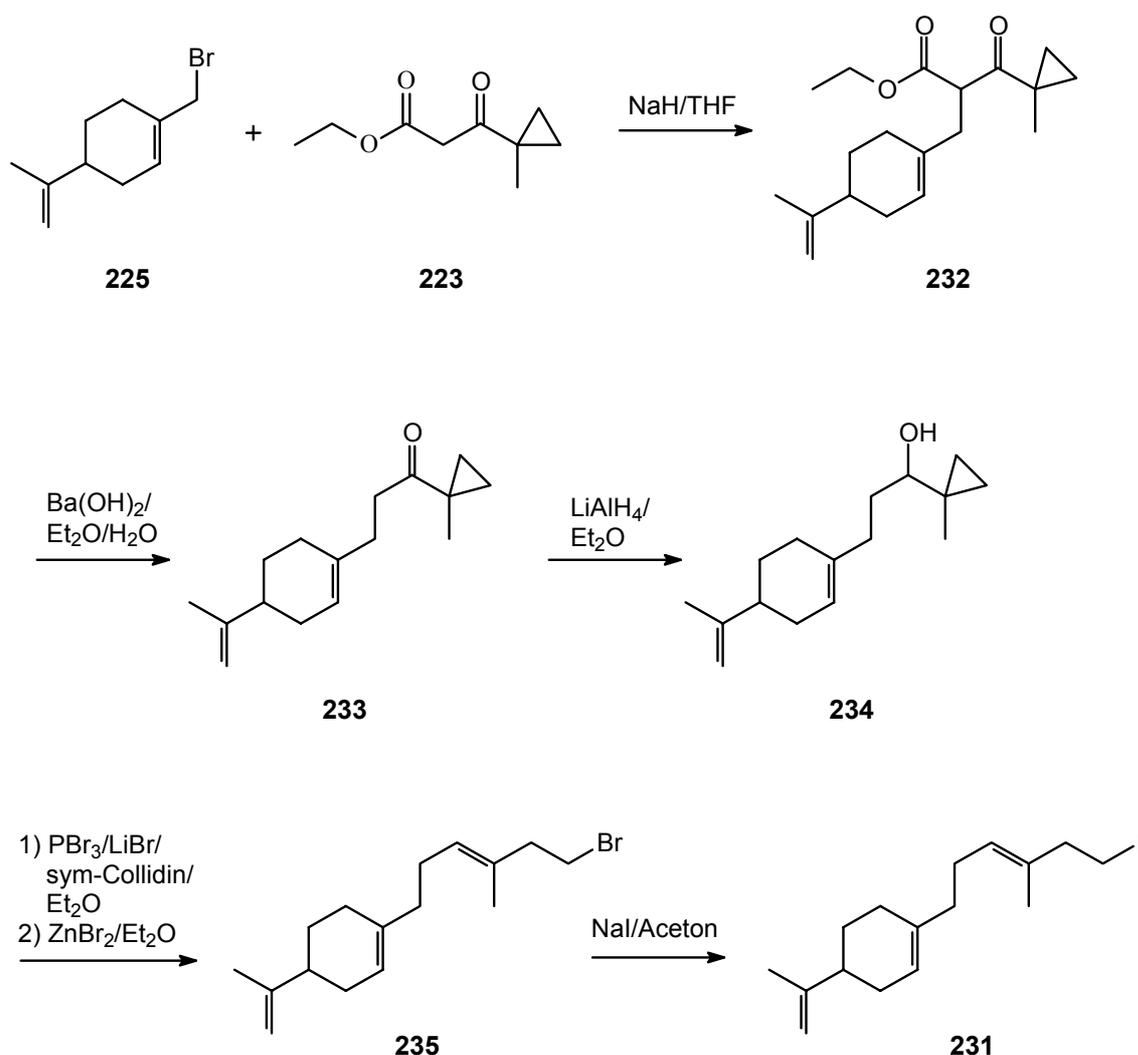


Abbildung 97: Synthese von **231**

Durch Umsetzung mit Natriumiodid in einer FINKELSTEIN-Reaktion wird Iodid **231** erhalten. Die Gesamtausbeute für die Sequenz **225** → **231** beträgt 57 % über sechs Stufen. Alle Produkte sind vollständig durch 1D- und 2D-NMR-Experimente, Massenspektrometrie (EI, HRMS) und IR charakterisiert.

Die weitere Umsetzung des Iodids **231** erfolgt in Analogie zu den bisher präsentierten Enonsynthesen (vgl. 4.3.1). Metallierung mit *tert*-Butyllithium, Umsetzung mit Ethoxycyclohexenon **104** und sauer-wässrige Aufarbeitung liefern Enon **236** in 64 % Ausbeute nach chromatographischer Reinigung. Durch Reaktion mit Dimethylcuprat in Anwesenheit von Trimethylsilylchlorid lässt sich der Silylenolether **226** in 84 % Ausbeute isomerenrein herstellen (Abbildung 98).<sup>[96]</sup> Beide Verbindungen sind vollständig charakterisiert. Zusätzlich zur Strukturbestimmung sind von Enon **236** und Keton **233** Drehwerte gemessen worden, die mit dem für Perillylbromid vergleichbar sind.<sup>[137]</sup>

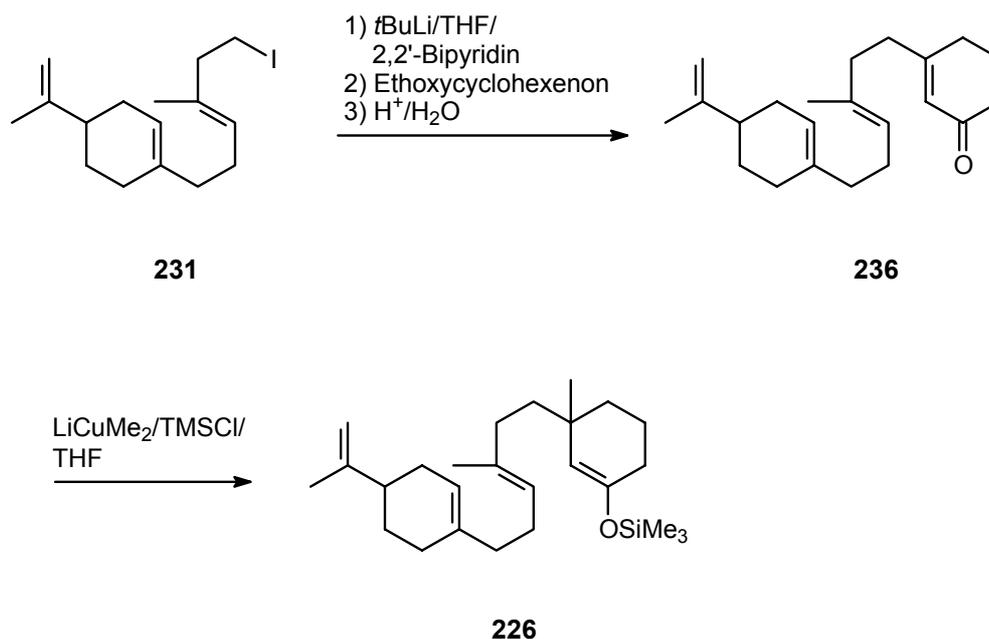


Abbildung 98: Synthese von **226**

### 4.5.3 PET oxidative Cyclisierung

Die PET oxidative Umsetzung von **226** in Acetonitril verlief nicht erfolgreich. Es zeigte sich, daß der unpolare Silylenolether praktisch unlöslich ist und nach sehr langen Reaktionszeiten bei geringem Umsatz nur das nicht cyclisierte Keton **237** liefert (Abbildung 99). Dies ist als das Hydrolyseprodukt des Silylenolethers **226** leicht zu erzeugen und als Referenz für die GC-Analytik zu benutzen. Die Ursache für die Bildung von **237** können die langen Reaktionszeiten, die eine sonst untergeordnete Hydrolyse zum Vorschein kommen lassen und eine mögliche Wechselwirkung des ungelösten Silylenolethers mit der Glaswandung sein. Die PET oxidative Reaktion von **226** im unpolarerem Propionitril führt ebenfalls ausschließlich zur Bildung des Hydrolyseketons **237**, allerdings in wesentlich kürzeren Reaktionszeiten. Der Silylenolether **226** löst sich problemlos in Propionitril, daher sind die Gründe für die erfolglose Cyclisierung eher in der Polarität des Lösungsmittels und damit der Ionenpaardynamik zu suchen. Eine schlechte Trennung der Radikationen nach dem Elektronentransfer begünstigt neben dem Rückelektronentransfer interionische Reaktionen, die in diesem Fall aus einer Abspaltung des Silylkations durch das Sensibilisatorradikalanion entstehen können.

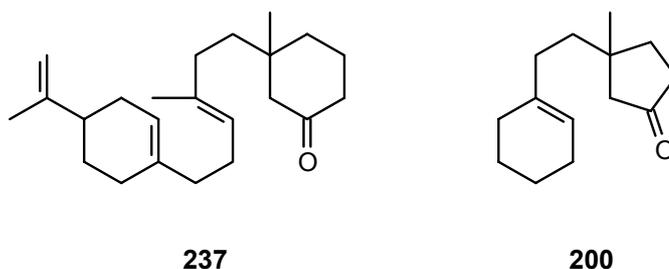


Abbildung 99: Nicht cyclisierte Ketone der Silylenolether **226** und **89**

Die beiden verwendeten Lösungsmittel Acetonitril und Propionitril bieten trotz ihrer chemischen Ähnlichkeit jeweils eine für den Elektronentransfer benötigte Eigenschaft: Hohe Polarität auf der einen Seite und gute Lösungsmittelleigenschaften auf der anderen Seite. Durch PET oxidative Reaktionen in Mischungen dieser Lösungsmittel sollte es möglich sein, ein Medium zu schaffen, das beide Eigenschaften verbindet. <sup>[96]</sup>

Die dazu notwendigen Untersuchungen werden mit dem Modellsilylenolether **89** durchgeführt, dessen Hydrolyseprodukt, das Keton **200** in Abbildung 99 dargestellt ist. Wie in den vorherigen Untersuchungen an diesem System gezeigt (vgl. 4.3.1), entsteht **200** in Reaktionen in Acetonitril nicht. Das Ergebnis von Reaktionen von **89** mit DCA als Sensibilisator und mit steigenden Anteilen an Propionitril zeigt Tabelle 6. Die Experimente sind mit internem Standard durchgeführt und nach einheitlicher Bestrahlungszeit abgebrochen worden.

Anteil Propionitril in %	0	10	25	50	75	90	100
Umsatz in %	67.2	74.2	81.2	81.7	93.4	94.8	96.0
Ausbeute cycl.Produkte in %	34.9	38.1	25.1	17.7	9.9	8.0	6.0
Ausbeute <b>200</b> in %	0	1.3	37.2	54.3	60.3	70.0	74.3

Tabelle 6: Ergebnisse der PET oxidativen Reaktion von **89** in verschiedenen Medien

Es ist deutlich zu sehen, daß es ab einem Anteil von 25 % Propionitril zu einer fast ausschließlichen Bildung von Keton **200** kommt und die Ausbeuten an Cyclisierungsprodukten stark zurückgehen.

Der Bereich von 10 % bis 25 % Propionitril wird daher genauer untersucht und dies sowohl mit DCA, als auch mit DCN als Sensibilisator. Die mittels internem Standard bestimmten Ausbeuten an cyclisierten Produkten sind in Tabelle 7 zusammengefaßt.

Anteil Propionitril in %	10	15	20	25
Ausbeute für DCA in %	41.8	44.8	45.0	25.1
Ausbeute für DCN in %	22.0	34.8	40.7	28.9

Tabelle 7: Ausbeuten für die PET oxidative Cyclisierung von **89**

Für beide Sensibilisatoren ist der gleiche Trend zu beobachten. Eine ansteigende Ausbeute mit zunehmender Konzentration an Propionitril bis zu einem Anteil von 20 %, dann ein deutlicher Abfall der Ausbeute.

Für das Modellsystem **89** liegt die optimale Konzentration an Propionitril bei 20 %. Da für den eigentlich zu cyclisierenden Silylenolether **226** jedoch gerade die bessere Löslichkeit in Propionitril ausschlaggebend sein sollte, werden die Umsetzungen von **226** in einer Mischung mit einem 25 %igen Anteil an Propionitril durchgeführt.

Aufgrund der besseren GC-Ausbeuten in den Vorversuchen wird DCA als Sensibilisator gewählt. Auch die Anregungswellenlänge von 420 nm, die Absorptionen des Produkts ausschließt, ist ein Vorteil des DCA. Eine Reaktionsbeschleunigung durch Cosensibilisierung mit Phenanthren ist ebenfalls in Vorversuchen erprobt worden, jedoch ist das Phenanthren nur schwer von den Produkten abzutrennen. Die PET oxidative Umsetzung des Silylenolethers **226** wird daher nicht cosensibilisiert durchgeführt.

Der Silylenolether **226** trägt zwei Stereozentren, wobei das durch Cuprataddition eingeführte Zentrum racemisch und das durch (*S*)-Perillylalkohol **224** eingeführte enantiomerenrein vorliegt. Die Cyclisierungsreaktion führt zu drei Produkten **238**, **239** und **240** im Verhältnis 47:41:12 in 26 % isolierter Ausbeute (Abbildung 100).

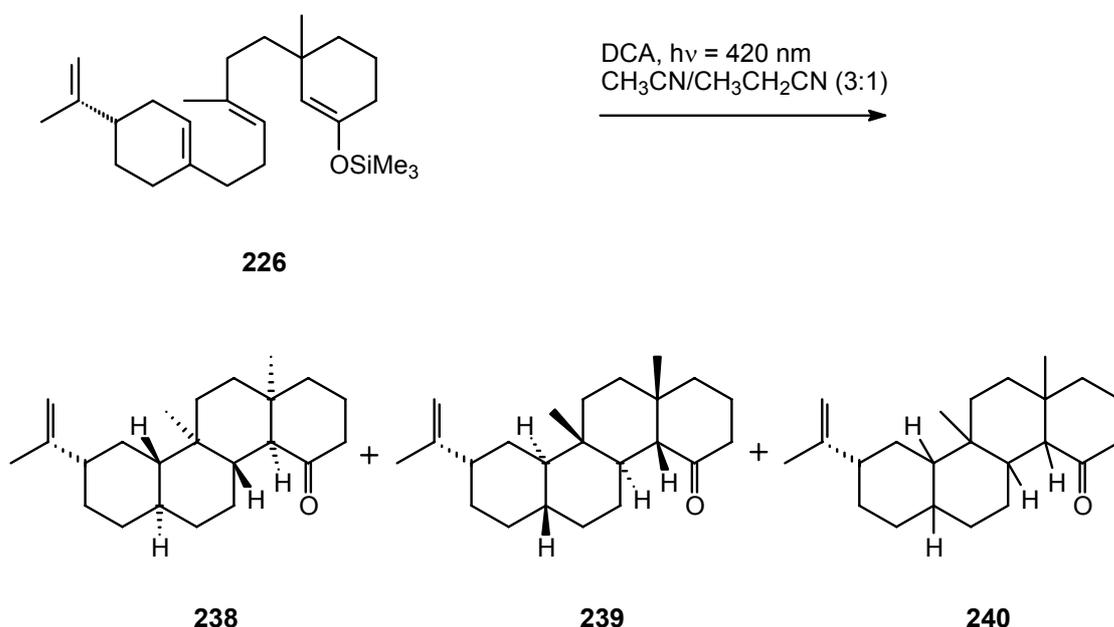


Abbildung 100: Dominocyclisierung von **226**

Das Isomerenverhältnis wurde direkt aus der Reaktionsmischung durch GC-Analyse bestimmt, die Isolierung der Produkte erfolgte zunächst mit Säulenchromatographie, um Sensibilisator und Nebenprodukte abzutrennen. Dabei

handelt es sich um nicht chromatographierbare, schwer flüchtige Bestandteile, die wahrscheinlich polymere Struktur haben. Die Trennung der Cyclisierungsprodukte **238**, **239** und **240** erfolgte zunächst mit Normalphasen-HPLC, wodurch **239** abgetrennt werden konnte. Weitere Versuche, durch chromatographische Methoden **238** und **240** zu trennen, scheiterten. Der Einsatz von RP-HPLC und chiralen Cyclodextrin-HPLC-Phasen brachte kein Ergebnis.

Durch fraktionierte Kristallisation aus Acetonitril konnte **238** schließlich als Reinsubstanz erhalten werden. **240** war aufgrund zu geringer Mengen nur im Gemisch mit **238** erhältlich, daher konnte die Stereochemie dieses Nebenprodukts auch nicht aufgeklärt werden. Durch Vergleich der  $^{13}\text{C}$ - und DEPT-135-NMR-Spektren mit reinem **238** konnte zumindest die Konstitution bestätigt werden. In Anbetracht des sonstigen Erfolges, dieser als Modell für Dominocyclisierungen geplanten Synthese, wurde auf weitere Anstrengungen zur Strukturaufklärung des Nebenprodukts verzichtet.

Die Strukturaufklärung der beiden Hauptprodukte **238**, **239** erfolgte zum einen durch Röntgenstrukturanalyse (**239**) zum anderen durch NMR-Experimente (**238**). Die Struktur von **239** ist in Abbildung 101 dargestellt.

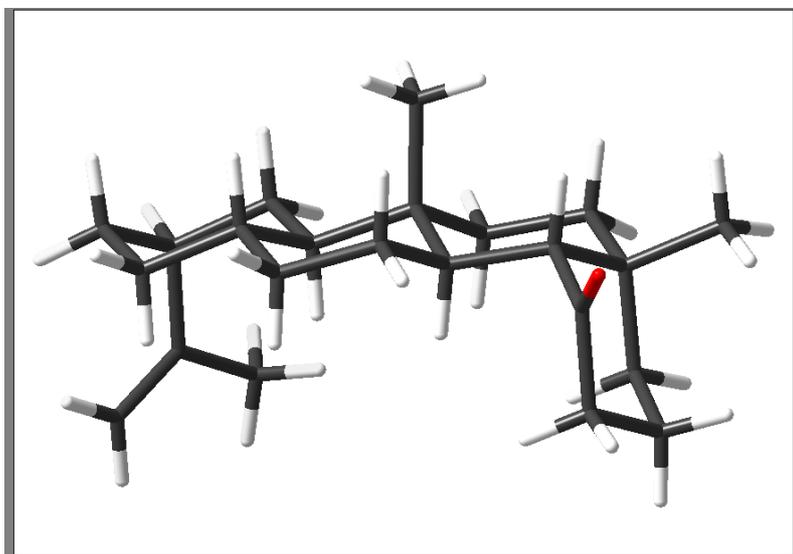


Abbildung 101: Durch Röntgenstrukturanalyse bestimmte Struktur von **239**

Die absolute Konfiguration der enantiomerenreinen Substanz konnte durch die bekannte Konfiguration der Isopropenylseitenkette bestimmt werden. Gut zu erkennen ist die schon aus vorherigen Cyclisierungen (vgl. 4.3.2) bekannte

*cis*-Verknüpfung am Cyclohexanonring. Abgesehen davon liegt das Molekül in einer *all-trans*-Konfiguration vor. Aufgrund der starren polycyclischen Struktur wird der Isopropenylsubstituent in eine axiale Position gedrängt. Dieses wird auch durch Konformeranalysen auf semiempirischem Niveau gefunden, was die Anwendbarkeit dieses Verfahrens bestätigt.

Konformeranalysen sind erneut ein wichtiger Aspekt in der Strukturaufklärung von **238** durch NMR-spektroskopische Experimente. Als Grundlage zur Analyse der Spektren ist eine vollständige Zuordnung aller Kohlenstoff- und Protonensignale notwendig. Die *weitestgehende* Analyse der vicinalen- $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten bietet dann im Verbund mit den Konformeranalysen die Möglichkeit die Stereochemie zuzuordnen (Abbildung 102).

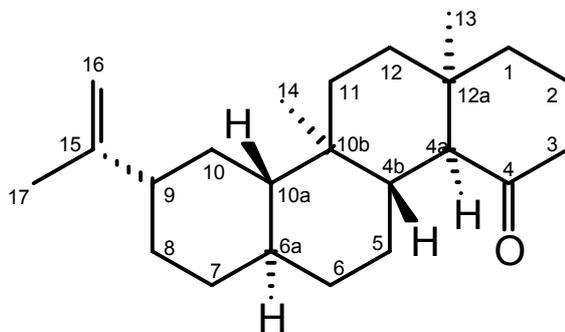


Abbildung 102: Struktur des Cyclisierungsprodukts **238**

Das schon bekannte Kopplungsmuster der Protonen am Cyclohexanonring (vgl. 4.3.2, **120**, **121**) wird hier wiedergefunden, inklusive der charakteristischen W-Kopplungen zum Proton H-4a. Dieses weist eine große Kopplungskonstante für die  $^3J$ -Kopplung zu H-4b auf, was mit einer *transoiden*-Verknüpfung in Einklang steht. H-4b zeigt ein entsprechendes Kopplungsmuster inklusive einer Kopplung mit  $^4J = 1.0$  Hz, die sich im Signal der Methylgruppe H-14 wiederfindet. Dies spricht für eine *trans*-Verknüpfung mit H-4b, da die entsprechende Kopplung im Signal von H-10a nicht zu finden ist und die Konformeranalysen für den Ring-A eine leicht verzerrte Geometrie ergeben, die eine  $^4J$ -Kopplung stören sollte. Die Zuordnung der *trans*-Verknüpfung zwischen H-6a und H-10a erfolgt analog. Der Isopropenylsubstituent befindet sich im Gegensatz zu der Struktur **239** in einer äquatorialen Position, wie aus dem Kopplungsmuster für H-9 zu entnehmen ist.

Dieses Ergebnis ist jedoch nicht weiter verwunderlich, wenn man **238** als Enantiomer von **239** auffasst, wobei die Stereochemie der Isopropenylgruppe invertiert worden ist. Ohne diesen Substituenten wären **238** und **239** Enantiomere, die aus der racemisch eingeführten Methylgruppe C-13 hervorgegangen sind.

Dies bedeutet, daß sie aus dem gleichen Cyclisierungspfad entstanden sind, d. h. daß nur die 12 % Produktanteil **240** durch einen anderen Reaktionspfad gebildet worden sind. Dieser unterscheidet sich vermutlich in der Absättigungsreaktion der verbleibenden Radikalposition, die wie schon erläutert von der Struktur der Konformeren des Radikals abhängt (Abbildung 103).

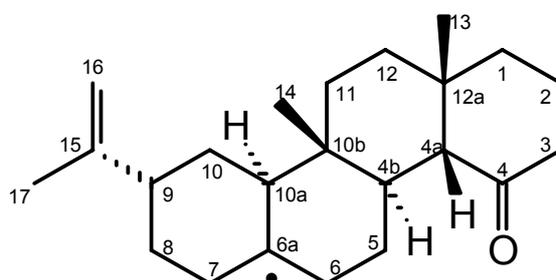


Abbildung 103: Radikal **241**

Ein Strukturvorschlag für **240** ist der einer *cis*-Verknüpfung ausgehend vom Radikal **241**. Dieses ist auch der Vorläufer von **239**, welches durch *trans*-selektive Absättigung daraus entsteht (vgl. Abbildung 101). Die Konformerenanalyse des Radikals deutet auf eine höhere Flexibilität hin, die dem Isopropenylsubstituenten eine äquatoriale Position ermöglicht. Die dadurch entstandene Verzerrung des Ringes A erleichtert eine *cis*-Absättigung des Radikals. Ein weiterer Hinweis ist die Isomerenverteilung der Produkte. Zwischen **238** und **239** sollten aufgrund des Reaktionsverlaufs keine größeren Unterschiede in der Produktbildung entstehen. Die auftretenden sechs Prozent deuten darauf hin, daß ein Teil der Vorläufer von **239** einen anderen Reaktionspfad beschreitet. Dies könnte die beschriebene *cis*-Absättigung sein.

#### 4.5.4 Ergebnisse der Dominocyclisierungen ausgehend von (S)-Perillylalkohol **224**

Die PET oxidative Cyclisierung des vom Perillylalkohol abgeleiteten Silylenolethers **226** hat gezeigt, daß es möglich ist, durch Einelektronenoxidation von Silylenolethern Dominocyclisierungen zu induzieren, die zum Aufbau von Steroidgerüsten führen.

Aufgrund der langsamen Absättigungsreaktion der radikalischen Positionen werden nur vollständig cyclisierte Produkte erhalten. Diese weisen eine komplette 6-*endo*-Selektivität auf, was vor allem durch die Planung der Struktur der Vorstufen sichergestellt werden konnte (vgl. 4.5.1).

Während der Dominocyclisierung werden fünf neue Stereozentren erzeugt. Ausgehend von den zwei Stereoisomeren des Edukts **226** werden nur drei Produkte gebildet, wobei 88 % des Produktanteils aus einer 1:1-Transformation der Edukte in die entsprechenden Cyclisierungsprodukte entstehen. Die Abweichung von der Selektivität in den restlichen 12 % Produkt wird vermutlich durch den Isopropenylsubstituenten beeinflusst, der das Konformerengleichgewicht des Radikals **241** zu einer *cis*-Absättigung hin verschiebt.

Eine nahezu gelungene 1:1-Transformation bedeutet, daß nur drei von 64 möglichen Isomeren gebildet worden sind. In Verbindung mit einer zuverlässigen Synthese des Ausgangsmaterials **226** und den durch systematische Variation des Mediums überwundenen Löslichkeitsproblemen des sehr unpolaren Silylenolethers **226** sind dies vielversprechende Voraussetzungen für die geplante Synthese der funktionalisierten Steroidgerüste **218** (vgl. Abbildung 93).

#### 4.5.5 Dominocyclisierungen zu 3-oxyfunktionalisierten Steroidgerüsten

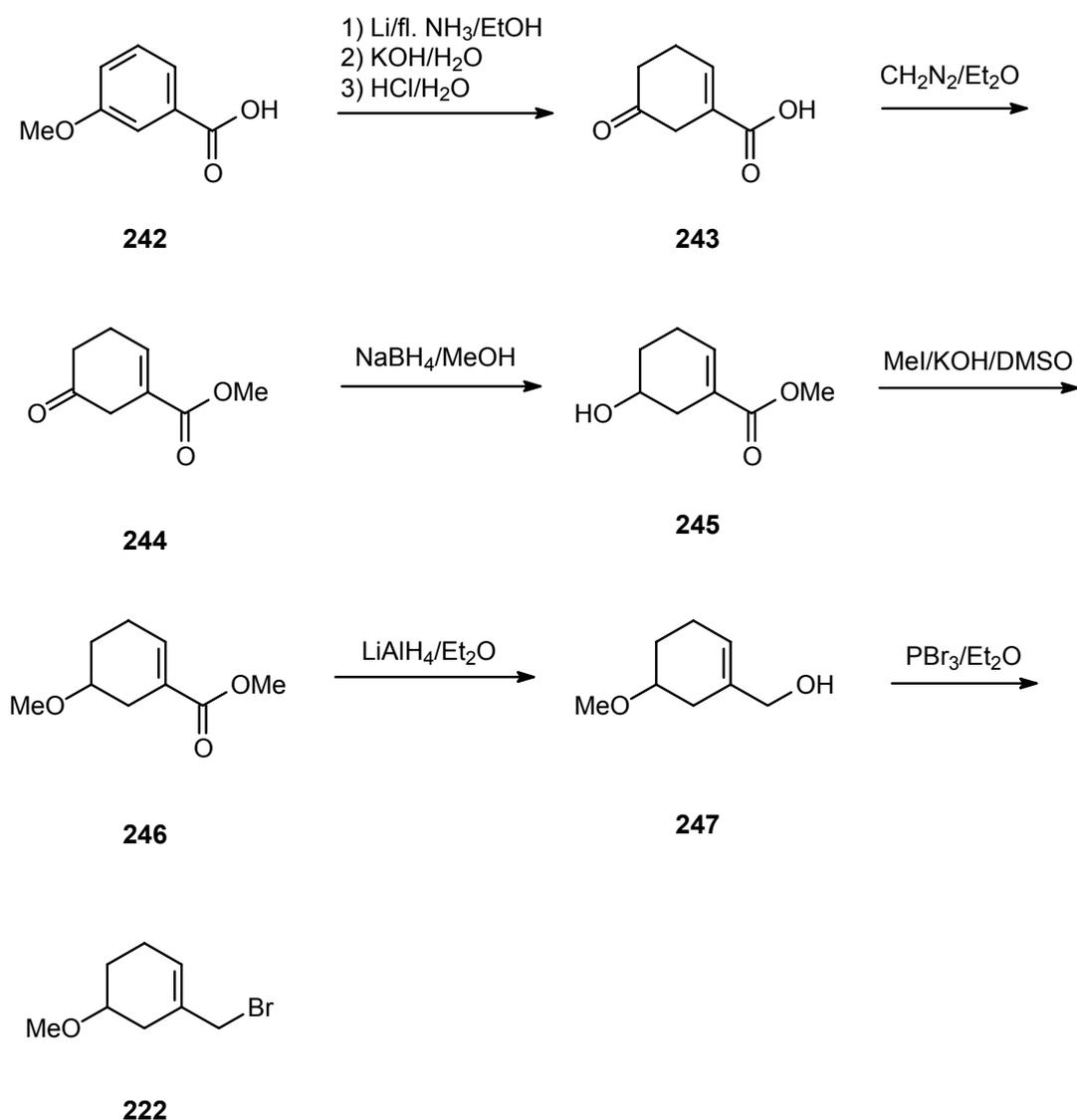
Der Großteil aller wichtigen Steroide, die natürlich vorkommen oder synthetisch hergestellt worden sind, trägt eine Sauerstofffunktionalität in der 3-Position. Eine solche Sauerstofffunktionalität, d. h. eine Keto- oder Hydroxygruppe, muß in der hier geplanten Synthese geschützt werden, um die vielfältigen Bedingungen der einzelnen Stufen unverändert überstehen zu können. Da unter anderem stark basische Lithiumorganyle, basisch-wäßriges Milieu, BRÖNSTEDT- und LEWIS-Säuren und verschiedene Nukleophile wie Enolate, Bromid und Iodid zum Einsatz kommen, ist eine sehr stabile Schutzgruppe gefragt. Daher wird ein Methylether des entsprechenden sekundären Alkohols eingesetzt.

Der größte Nachteil ist dabei die Einführung eines weiteren Stereozentrums. Aufgrund der geplanten Syntheseroute wird dieses racemisch aufgebaut und verdoppelt damit die Produktpalette.

Die geplante Synthese des Ring A-Fragments **222** ist in Abbildung 104 dargestellt. Ausgehend von *m*-Anissäure **242** wird durch BIRCH-Reduktion, baseninduzierte Isomerisierung und saure Enoletherspaltung **243** erhalten. Methylester **244** kann durch Umsetzung mit Diazomethan gebildet werden.<sup>[138]</sup> Die Reduktion der Keto-carbonylgruppe mit Natriumborhydrid liefert **245**, woraus durch Reaktion mit Methyljodid in Anwesenheit von Kaliumhydroxid der Methylether **246** gebildet wird.<sup>[139]</sup> Reduktion des Esters liefert **247**. Dieser Allylalkohol kann analog zum (*S*)-Perillylalkohol **224** zum Allylbromid **222** überführt werden.<sup>[137]</sup>

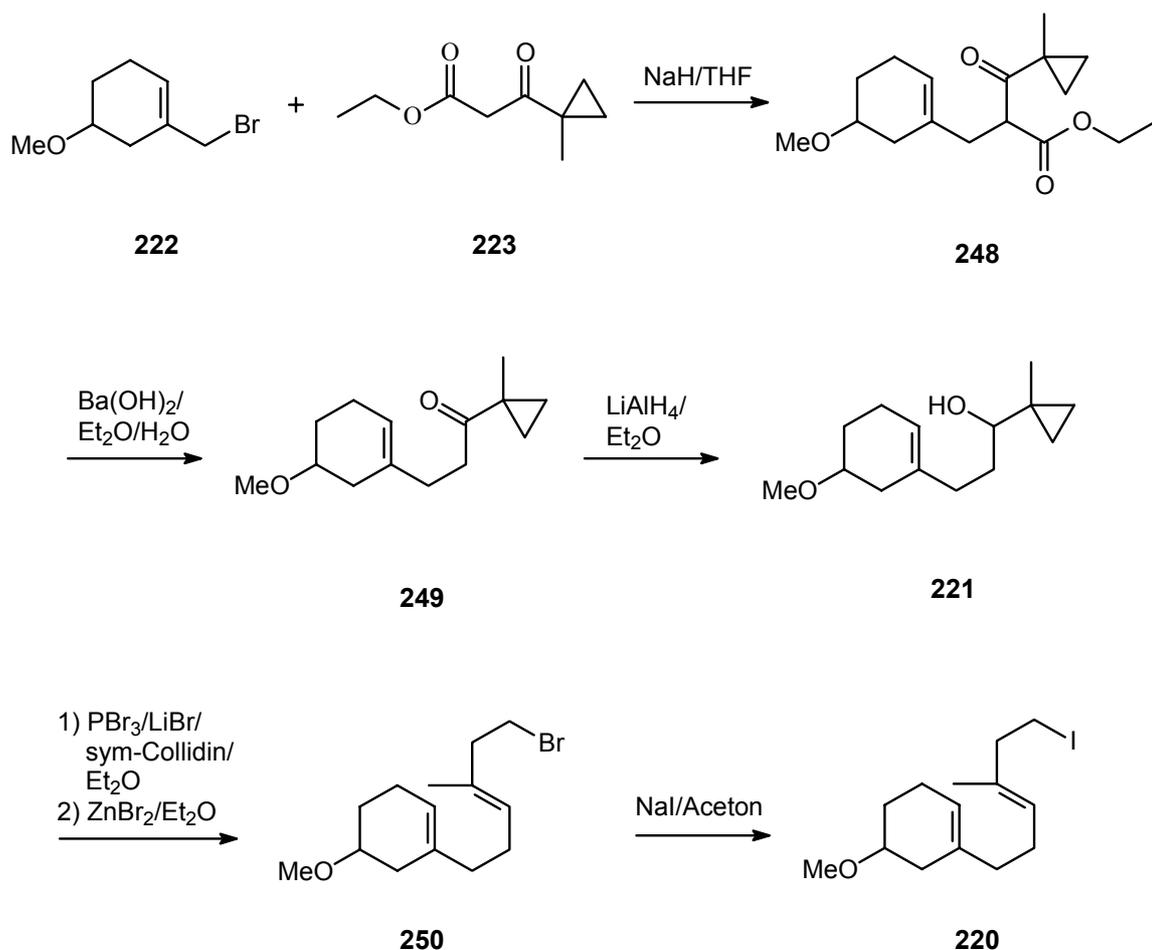
Die Synthese des Alkohols **247** ist literaturbekannt,<sup>[140]</sup> jedoch sind einige der beschriebenen Reaktionen nicht für die Umsetzung in größerem Maßstab geeignet, daher wurden die Reaktion mit Diazomethan, die Methylierung des sekundären Alkohols und die Reduktion des Esters neu optimiert.

Die sechsstufige Sequenz liefert **222** in 22 % isolierter Ausbeute ausgehend von *m*-Anissäure **242**.

Abbildung 104: Synthese von **222**

Mit Allylbromid **222** als Ausgangsmaterial kann die weitere Synthese des als Seitenkette der Silylenolether gewünschten Iodids **220** in Analogie zu der vom (*S*)-Perillylbromid **225** ausgehenden Sequenz durchgeführt werden (Abbildung 105, vgl. 4.5.2).

Iodid **220** wird in 52 % isolierter Ausbeute über fünf Stufen ausgehend von Allylbromid **222** erhalten.

Abbildung 105: Synthese der Seitenkette **220**

Die so erhaltene Seitenkette **220** kann mit dem Fragment des Ringes D verknüpft werden. Dazu werden, ähnlich wie in den untersuchten Cyclohexenylethyl-Modellsystemen **89** und **90** (vgl. 4.3), Cyclohexanon- und Cyclopentanon-trimethylsilylenolether synthetisiert.

Durch Metallierung von **220** mit *tert*-Butyllithium und anschließende Umsetzung mit Ethoxycyclohexenon **104** kann das Enon **251** erhalten werden (Abbildung 106). Die Reaktion mit Dimethylcuprat und Trimethylsilylchlorid liefert Silylenolether **252** als Diastereomergemisch bezüglich der beiden vorhandenen Stereozentren. Die Ausbeute über beide Stufen liegt bei 47 %. **251** und **252** sind vollständig charakterisiert.

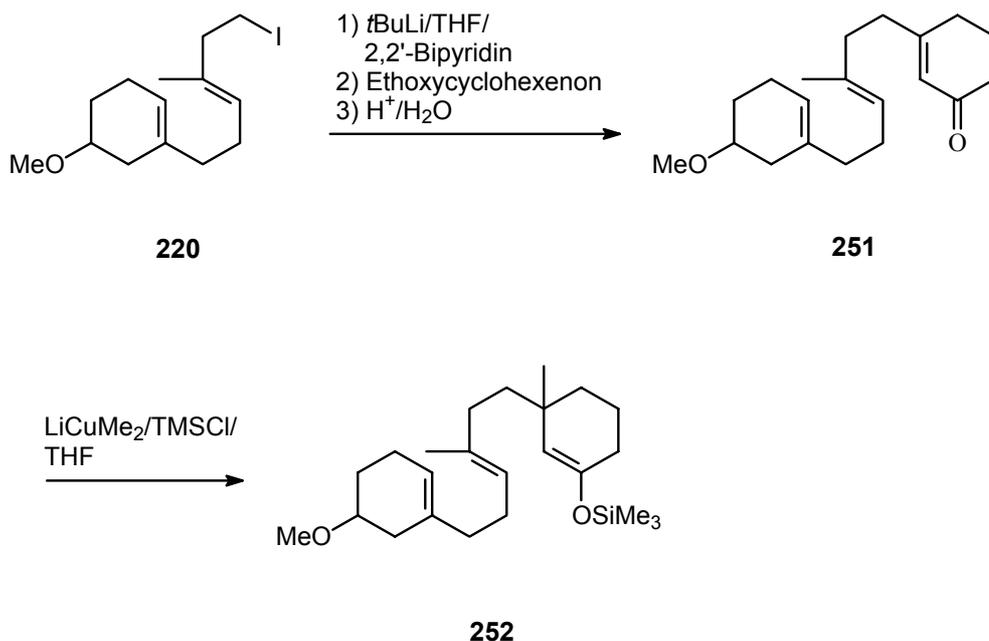


Abbildung 106: Synthese des Cyclohexanontrimethylsilylenolethers **252**

Die PET oxidative Cyclisierung des Silylenolethers **252** wird in einer Mischung von 25 % Propionitril in Acetonitril mit DCA als Sensibilisator durchgeführt. Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 420 nm bis zum vollständigen Umsatz führt zur Bildung von zwei Produkten **253** und **254** im Verhältnis 50:50 (Abbildung 107).

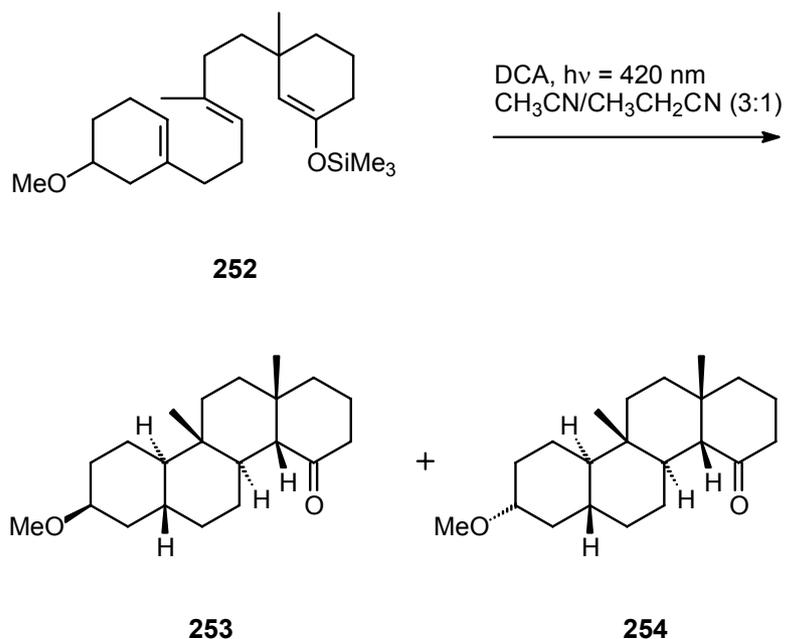


Abbildung 107: PET oxidative Cyclisierung von **252**

**253** und **254** liegen als Racemate vor, die Darstellung nur eines Enantiomers in Abbildung 107 dient der Übersichtlichkeit.

Diese Cyclisierung stellt eine 1:1 Transformation der Eduktisomere in jeweils ein Diastereomer des Produkts dar. Dies geschieht bei gleichzeitigem Aufbau von fünf Stereozentren. Die vollständig diastereoselektive Reaktion lässt folglich nur zwei von 64 möglichen Isomeren entstehen.

Die Ausbeute nach Trennung der Isomere durch HPLC beträgt 27 %. Dabei ist ein Verlust an Substanz durch Säulenchromatographie und HPLC zu berücksichtigen. Die Zuordnung der Stereochemie erfolgt nach dem mittlerweile bewährten Verfahren durch NMR-spektroskopische Messungen in Analogie zu **238** (vgl. 4.5.3).

Die Synthese des Cyclopentanon-trimethylsilylenolethers **219** erfolgt analog (Abbildung 108). Die Darstellung von Enon **255** und die anschließende Synthese des Silylenolethers **219** nach dem beschriebenen Verfahren gelingt mit 32 % Ausbeute über beide Stufen.

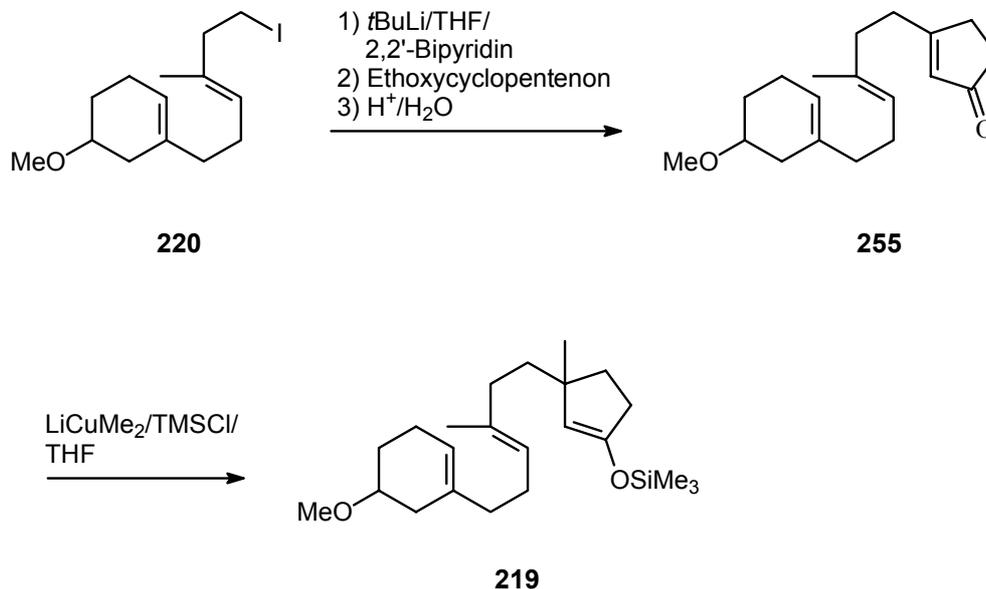


Abbildung 108: Synthese von **219**

Die anschließende PET oxidative Cyclisierung erfolgt unter den gleichen Bedingungen, die auch für den Cyclohexanontrimethylsilylenolether **252** angewandt worden sind.

Im Gegensatz zu **252** entstehen bei der Cyclisierung von **219** jedoch vier Produkte (Abbildung 109).

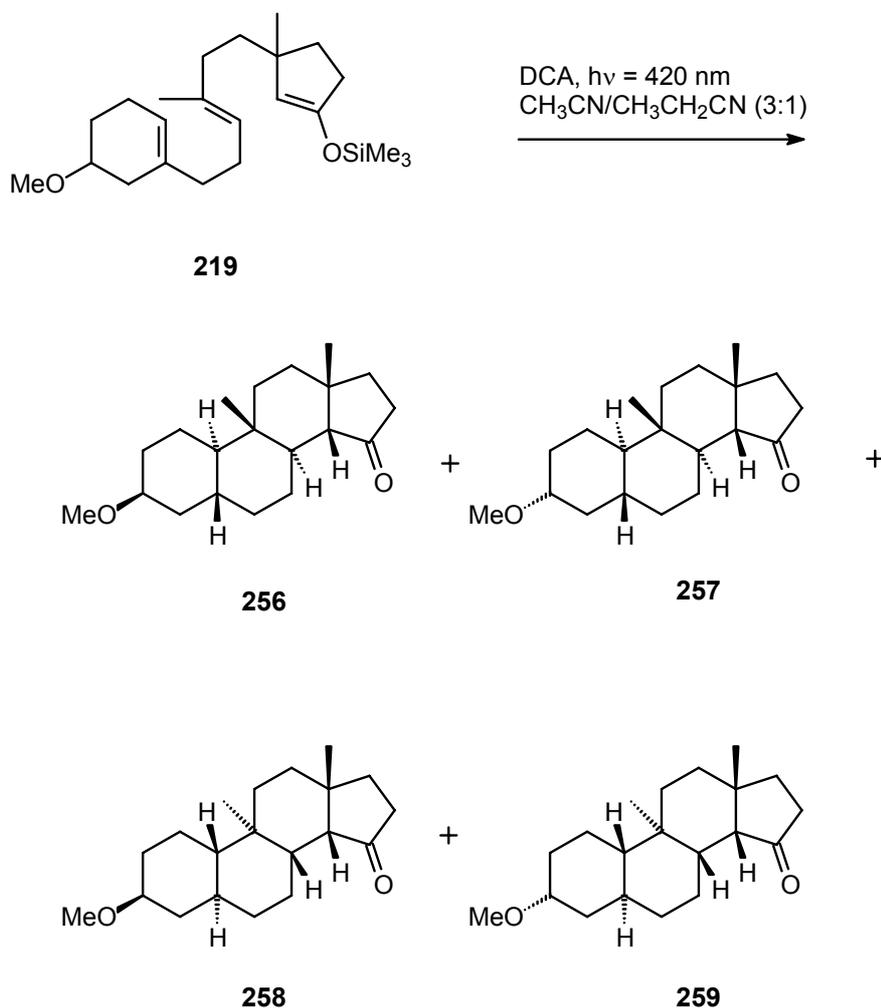


Abbildung 109: PET oxidative Cyclisierung von **219**

Neben den zu **253** und **254** analogen Produkten **256** und **257** entstehen zwei Produkte, die eine *cis-cisoid* Ringverknüpfung aufweisen (**258**, **259**). Das aus dem Reaktionsansatz per GC-Analyse bestimmte Produktverhältnis beträgt für **256**, **257**, **258**, **259** 30:28:21:21. Die Gesamtausbeute an Cyclisierungsprodukten beträgt 44 %. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie und anschließende Trennung durch HPLC. Dadurch werden alle Isomere in Reinheiten >90 % erhalten. Neben den Produkten **256**, **257**, **258** und **259** entstehen geringe Mengen von Verbindungen, die eine ähnliche GC-Retentionszeit haben und in der GC/MS-Analyse ähnliche Fragmentierungsmuster zeigen. Ihr jeweiliger Anteil liegt unter 2 %, jedoch werden sie in der aufwendigen Trennung der in ihren

Eigenschaften insgesamt sehr ähnlichen Isomere durch HPLC Trennung teilweise angereichert. Die erzielte Reinheit ist für die umfassende Analyse der sehr komplexen NMR-Spektren jedoch in allen Fällen ausreichend gewesen.

Die Strukturaufklärung der Produkte **256** und **257** erfolgt analog zu **253** und **254**. Der Nachweis der *cis-cisoiden*-Verknüpfung in **258** und **259** gelingt nicht aus den NMR-Spektren direkt, da die betreffenden Signale nicht aufgelöst werden können. Der Vergleich mit der eindeutig zugeordneten Struktur **124** zeigt jedoch, daß es sich um das vermutete Strukturelement handelt (Abbildung 110).

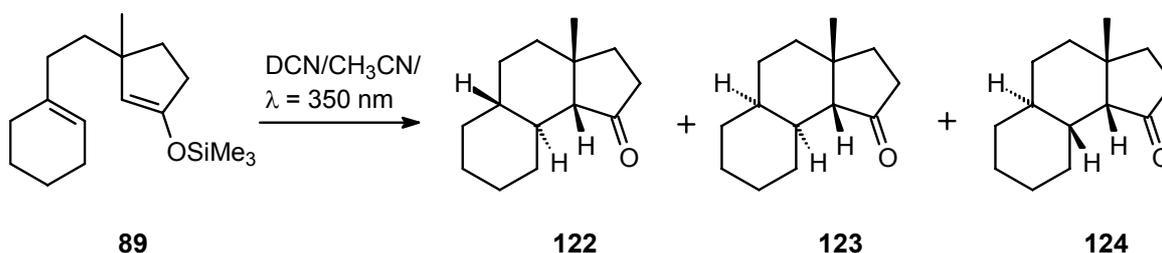


Abbildung 110: Cyclisierungsprodukte des Modellsystems **89**

Vor allem die Lage des axialen Protons H-4ax, das räumlich in die Nähe der Carbonylgruppe gerät, ist charakteristisch für diese Struktur. Die Zuordnung aller Signale zu den entsprechenden Protonen und die Auflösung des Großteils der Kopplungskonstanten im Zusammenspiel mit dem Strukturvergleich lassen eine Zuordnung der Strukturen von **258** und **259** zu.

Der Vergleich mit dem Modellsystem **89** läßt auch direkte Schlüsse auf den Reaktionsmechanismus zu. Die *cis-cisoiden*-Ringverknüpfung in **124** ist Konsequenz aus einer radikalkationischen Ringschlußreaktion (vgl. 4.3.9). Diese in der Dominocyclisierung von **219** ebenfalls auftretende Stereochemie ist ein direkter Hinweis auf einen ebenfalls radikalkationischen ersten Cyclisierungsschritt des primär gebildeten Radikalkations **260**. Die darauf folgende relativ schnelle Abspaltung des Trimethylsilylkations aus den cyclisierten Radikalkationen **261** und **262** führt zu einem rein radikalischen Ringschluß, der ausgehend von den Radikalen **263** und **264** vollständig selektiv die doppelt ringgeschlossenen Radikale **265** und **266** liefert. Die Absättigung der verbleibenden Radikalposition erfolgt als dritter Selektivitätsschritt ausschließlich zu den *trans*-Produkten (Abbildung 111).

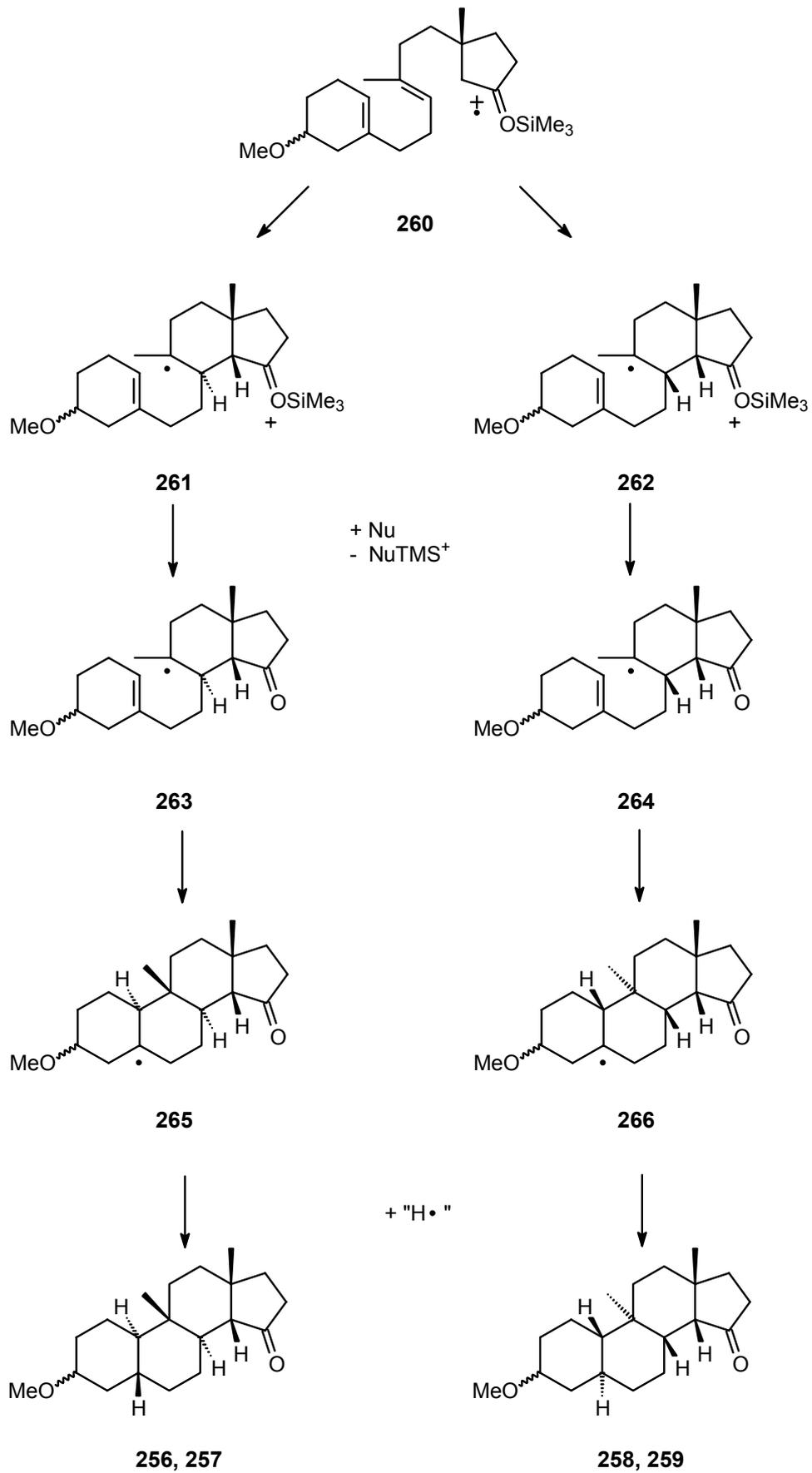


Abbildung 111: Mechanismus der PET oxidativen Cyclisierung von **219**

Abbildungen 112 und 113 zeigen Ergebnisse von Kraftfeldrechnungen energetisch günstiger Konformere und geben einen Eindruck von der dreidimensionalen Struktur der *cis-transoiden-* (**256**) und der *cis-cisoiden*-Produkte (**259**).

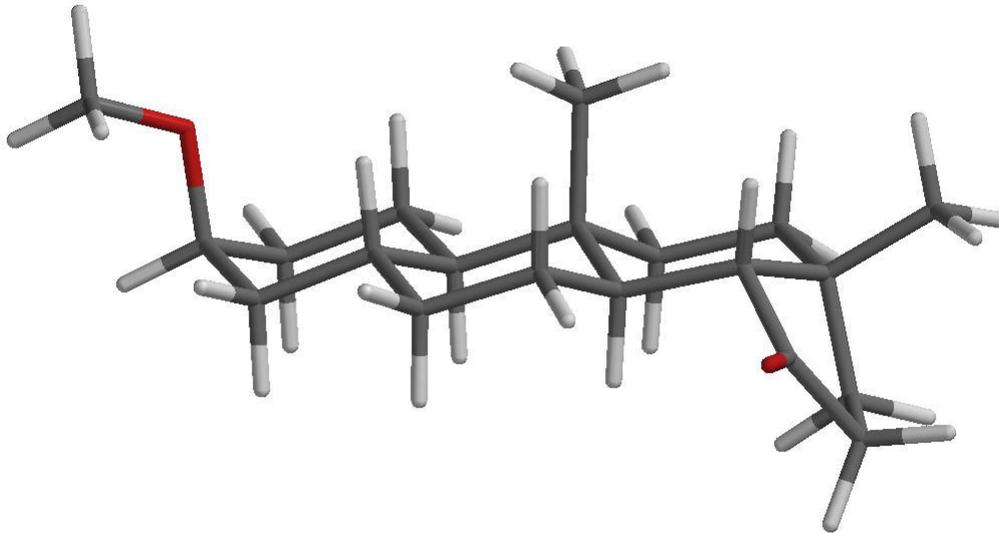


Abbildung 112: Struktur von **256**

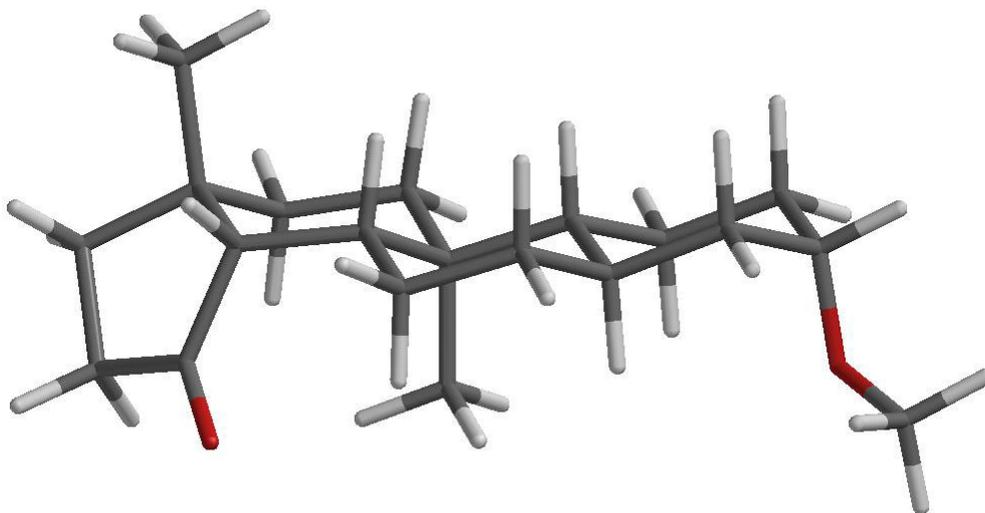


Abbildung 113: Struktur von **259**

Gut zu erkennen ist die flache Anordnung der Ringe A bis C des Gerüsts, die durch die *all-trans*-Verknüpfung entsteht. Ring D ist durch die *cis*-Verknüpfung in beiden Fällen gegenüber dem Hauptteil des Gerüsts abgeknickt. Im Fall von **256**

befinden sich die Methylgruppen auf der selben Seite des Moleküls, wie es auch in natürlichen Steroiden der Fall ist. Die nicht dargestellten Isomere **257**, **258** unterscheiden sich lediglich in der jeweiligen equatorialen Anordnung der Methoxyfunktion.

#### 4.5.6 Ergebnisse der Dominocyclisierungen zu 3-oxyfunktionalisierten Steroidgerüsten

Die Übertragung der Ergebnisse der Dominocyclisierung des von (S)-Perillylalkohol abgeleiteten Silylenolethers **226** auf 3-oxysubstituierte Systeme ist erfolgreich verlaufen. Im Falle des vom Cyclohexanon abgeleiteten Silylenolethers **252** ist neben der erfolgreichen Synthese des Ausgangsmaterials über 15 Stufen eine beeindruckende vollständig selektive Dominocyclisierung gelungen, in der fünf neue Stereozentren aufgebaut worden sind.

Die Produktverteilung im Falle des Cyclopentanonsilylenolethers **219** ist mit den Ergebnissen der untersuchten Modellsysteme konsistent und lässt daher Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus zu. Demnach verläuft die erste Cyclisierung über eine radikalkationische Zwischenstufe. Bedauerlicherweise sind die Selektivitäten, ähnlich dem Modellsystem, nicht so groß, wie im Fall der Cyclohexanonsysteme. Dennoch bedeutet die Bildung von vier aus 64 Diastereomeren eine vollständige Selektivität in zwei von drei Schritten der Reaktion (radikalische Cyclisierung, Radikalabsättigung).

Die mit dieser Methode hergestellten Moleküle stellen eine bisher unbekannte Variation des Steroidgerüsts dar. Als repräsentativer Vertreter für die Stereochemie natürlicher Steroide ist in Abbildung 114 Progesteron (**5**) dargestellt. Die Nummerierung beruht auf der Steroidnomenklatur.

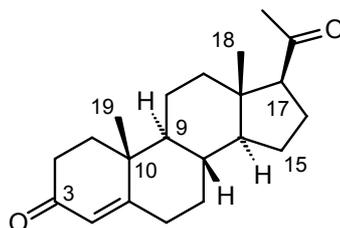


Abbildung 114: Progesteron (**5**)

Wichtige Strukturelemente sind neben der Sauerstofffunktion an Position 3, welche als Keton, Enon oder Alkohol vorliegen kann, die beiden Methylgruppen 18 und 19. Diese sind an den Kohlenstoffatomen 10 und 13 gebunden und stehen auf der gleichen Seite des Molekülgerüsts. An Kohlenstoff 17 ist häufig ein Substituent

gebunden, dessen Einführung im Rahmen dieser Arbeit nicht gelungen ist (vgl. 4.4). Position 15 ist nicht funktionalisiert und die Stereochemie entspricht einer *all-trans*-Konfiguration.

*Cis*-Verknüpfungen, wie in den hier dargestellten Polycyclen, zwischen C und D sind bekannt, aber nicht sehr häufig.<sup>[141]</sup> Sie kommen z. B. im Aglykon der Digitalis-Glykoside vor und sind, wie im Fall des Diginigenins **267** mit einer C-15 Ketofunktion und der schon bekannten *cis-cisoiden*-Ringverknüpfung verbunden (Abbildung 115).<sup>[142]</sup>

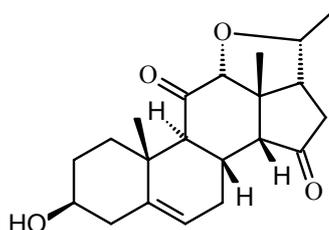


Abbildung 115: Diginigenin **267**

Die gezielte Einführung einer C-15 Ketofunktion ist entweder durch aufwendige Umwandlung von C-17 Ketoverbindungen,<sup>[143]</sup> oder durch spezielle weitreichende intramolekulare photochemische Oxidation zu erreichen.<sup>[144]</sup>

Gerüstaufbauende Synthesen, die zu 15-Oxosteroiden, wie den hier dargestellten, führen, sind ebenso wie Steroide, welche die Methylgruppe 19 am C-9 gebunden haben, unbekannt. In diesem Zusammenhang stellen die hier synthetisierten Substanzen eine neue Klasse im weiten Feld der Steroidgerüste dar.

## 5 Zusammenfassung

„Any road followed precisely to its end leads precisely nowhere. Climb the mountain just a little bit to test that it's a mountain. From the top of the mountain, you cannot see the mountain.“

Aus: „Dune“<sup>[145]</sup>

Im Rahmen dieser Arbeit sind präparative, mechanistische und theoretische Untersuchungen zur PET Oxidation von Silylenolethern und den Ringschlussreaktionen der dadurch erzeugten Intermediate durchgeführt worden.

Diese Arbeiten sind unter zwei Aspekten vorgenommen worden. Zum einen sollte die aus Vorarbeiten bekannte Diastereoselektivität der Reaktion genutzt werden, um das synthetische Potential im Hinblick auf die Synthese steroidähnlicher Polycyclen auszuschöpfen. Zum anderen sollte das Verständnis des Reaktionsmechanismus der PET oxidativen Cyclisierung von Silylenolethern vertieft und die Gründe für die beobachteten Diastereoselektivitäten gefunden werden.

Grundlegende Arbeiten zu Elektronendonatoreigenschaften und PET wurden an den Silylenolethern **91**, **92** und **93** sowie Methylcyclohexen **19** durchgeführt (Abbildung 116).

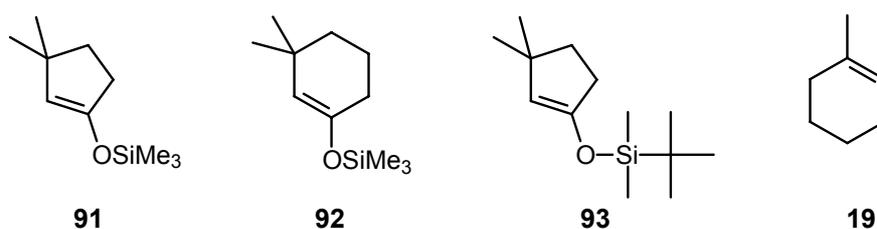


Abbildung 116: Einfache Silylenolether zur Untersuchung des PET

Cyclovoltammetrische Messungen, Fluoreszenzlöschungen und Berechnungen zur Energetik des PET zeigen keine signifikanten Unterschiede zwischen verschiedenen Ringgrößen oder Silylgruppen. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen gute Übereinstimmungen mit bekannten Daten. Zusätzlich durchgeführte *ab initio* Berechnungen der intermediären Radikalkationen und Radikale haben neue Erkenntnisse zur elektronischen Struktur dieser Spezies geliefert.

Die an den als Modellsystemen gewählten Silylenolethern **89** und **90** sowie den Iodketonen **134** und **135** durchgeführten Untersuchungen haben ein umfassendes Bild der Reaktionsmechanismen der radikalischen und PET oxidativen Cyclisierung dieser Verbindungen entstehen lassen (Abbildung 117).

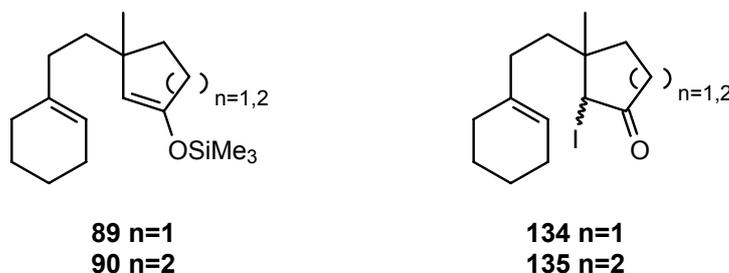


Abbildung 117: Gewählte Modellsysteme zur Untersuchung der Cyclisierung

Durch aufwendige *ab initio* Berechnungen der Intermediate und Übergangszustände dieser Reaktionen, im Zusammenspiel mit literaturbekannten Daten zur Kinetik vergleichbarer Prozesse, konnten die experimentellen Ergebnisse gut erklärt werden.

Die häufig radikalkationischen Intermediate zugeschriebene 6-*endo*-Selektivität, die auch in der radikalischen Cyclisierung von **134** und **135** gefunden wird, entsteht hier durch die Stabilität der  $\alpha$ -Carbonylintermediate, welche zu reversiblen Ringschlüssen führt und so eine komplexe Mischung von thermodynamischer und kinetischer Kontrolle der einzelnen Reaktionspfade verursacht.

Die zur Darstellung von **89** und **90** entwickelte Synthesestrategie konnte direkt zur Synthese des Silylenolethers **226** genutzt werden, mit dem die Möglichkeiten zur Darstellung von Steroidgerüsten durch Dominocyclisierung von Silylenolethern untersucht werden sollten (Abbildung 118). Durch systematische Variation des Reaktionsmediums konnte auch diese komplexe Reaktion mit einer guten Selektivität durchgeführt werden. Die Röntgenstrukturanalyse eines der Produkte stellte zudem einen unabhängigen Strukturbeweis zu den ansonsten durchgeführten umfangreichen NMR-spektroskopischen Experimenten dar, die in Verbindung mit semiempirischen Berechnungen zur stereochemischen Identifikation der Cyclisierungsprodukte gedient haben.

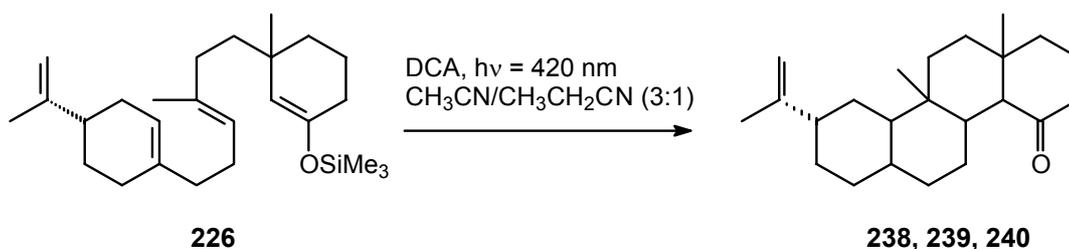


Abbildung 118: Untersuchungen zu Dominocyclisierungen

Die daraufhin durchgeführte Synthese der Silylenolether **219** und **252** und deren Cyclisierung unter PET oxidativen Bedingungen hat zur Darstellung der ersten Vertreter einer neuen Klasse von Steroidgerüsten geführt (Abbildung 119).

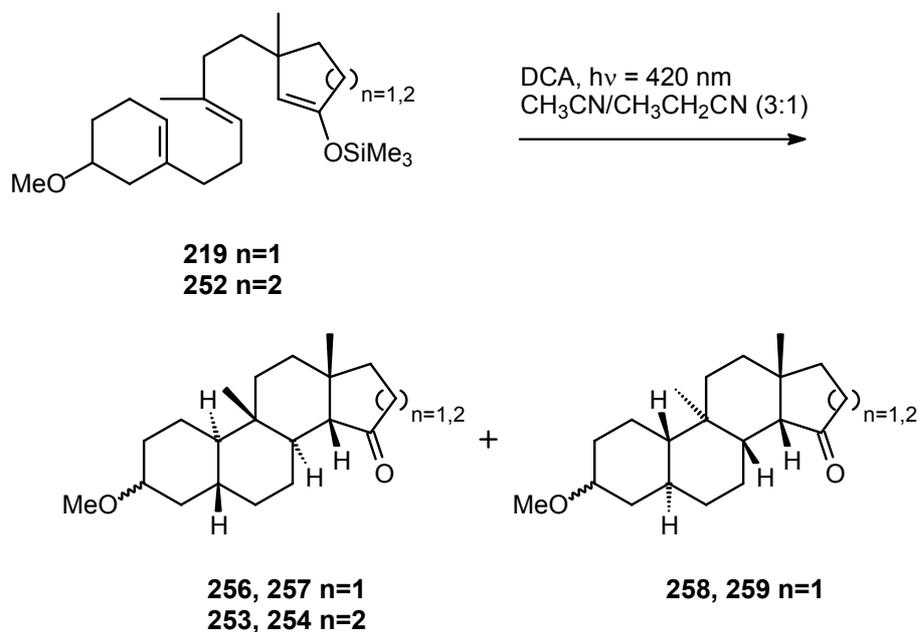


Abbildung 119: Steroidsynthese durch PET oxidative Dominocyclisierung

Durch die Dominocyclisierung sind fünf neue Stereozentren in einer beeindruckenden 1:1- (**252**) bzw. 1:2-Transformation (**219**) aufgebaut worden. Die Produkte unterscheiden sich sowohl in der Konstitution bezüglich der Methylgruppe 19 als auch in der Stereochemie von bisher bekannten Steroiden.



## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Allgemeine Methoden und Geräte

#### **Cyclische Voltammetrie (CV):**

Die Messungen werden mit einem Potentiostat PAR 273 A der Fa. EG&G Princeton Applied Research, USA in einer K0264 Mikro-Zelle mit Dreielektrodenanordnung in einem selbstkonstruierten Faraday-Käfig durchgeführt. Als Arbeitselektrode dient eine Platinscheibenelektrode mit einem Durchmesser von 2 mm. Als Gegenelektrode wird ein Platindraht und als Referenzelektrode ein Silberdraht (Quasireferenzelektrode) verwendet. Für die Messungen werden 10 mL einer  $10^{-3}$  M Lösung des Substrates in Acetonitril mit 0.33 g Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat versetzt. Die Lösung wird 30 min im Argonstrom entgast, mit einer Spatelspitze Ferrocen versetzt und mit einer Scangeschwindigkeit von 100 mV/s vermessen.

Die Aufnahme und Auswertung der Cyclovoltammogramme erfolgt mit der M 271 COOI Software (Fa. EG&G Princeton Applied Research, USA).

#### **Dünnschichtchromatographie (DC):**

Dünnschichtchromatogramme werden mit Merck DC-Folien, Kieselgel 60 F254 oder Macherey & Nagel SIL G/UV<sub>254</sub> durchgeführt. Die Detektion erfolgt mittels UV-Licht, Iod oder ethanolischer Molybdophosphatlösung.

#### **Fluoreszenzspektroskopie:**

Fluoreszenzspektren werden mit einem Lumineszenz Spektrometer LS 50B der Fa. Perkin-Elmer aufgenommen.

### **Gaschromatographie:**

#### Analytische Gaschromatographie:

Gaschromatogramme werden mit einem Shimadzu GC-17A mit Kapillarsäule Hewlett-Packard Ultra 2 (25 m Länge, 0.2 mm Innendurchmesser, 0.33 µm Filmdicke) mit Trägergas Stickstoff (100kPa) und einem Flammenionisationsdetektor aufgenommen. Flächenverhältnisse werden unkorrigiert angegeben. Die Daten werden mit der Software Class VP 4.2 ausgewertet.

Temperaturprogramme:

Methode 1: Injektortemp. 250 °C, Detektortemp. 300 °C, Temperaturverlauf: von 50 °C mit 5 °C/min auf 80 °C, mit 10 °C/min auf 280 °C, 280 °C für 4 min isotherm.

Methode 2: Injektortemp. 250 °C, Detektortemp. 300 °C, Temperaturverlauf: von 75 °C für 5 min isotherm, mit 10 °C/min auf 280 °C, 280 °C für 4.5 min isotherm.

Methode 3: Injektortemp. 250 °C, Detektortemp. 300 °C, Temperaturverlauf: von 150 °C mit 10 °C/min auf 280 °C, 280 °C für 17 min isotherm.

#### Präparative Gaschromatographie:

Trennungen werden mit folgendem System durchgeführt:

Hewlett-Packard Gaschromatograph 5890 Series II der Fa. Hewlett-Packard

Injektor und automatischer Fraktionssammler der Fa. Gerstel

automatischer Probeninjektor Hewlett-Packard 7673 der Fa. Hewlett-Packard

Kapillarsäule: Hewlett-Packard HP5 (30 m, 0.53 mm Durchmesser, 5.0 µm Filmdicke)

Trägergas: Wasserstoff (0.4-0.5 bar).

### **Gaschromatographie/Massenspektrometrie-Kopplung (GC/MS):**

Chromatogramme werden mit einem Shimadzu GC 17A / MS QP 5050A mit Kapillarsäule Hewlett-Packard 5 MS (25 m Länge, 0.2 mm Innendurchmesser, 0.33 µm Filmdicke) mit Trägergas Helium (0.95 bar) aufgenommen. Messungen mit chemischer Ionisierung (CI) werden mit Isobutan als CI-Gas durchgeführt. Messungen mit Elektronenstoßionisierung (EI) werden mit einer Ionisierungsspannung von 70 eV durchgeführt. Flächenverhältnisse werden unkorrigiert angegeben. Die Auswertung erfolgt mit den Softwarepaketen Class 5000 Version 2.0 und LabSolutions GCMSsolution Version 1.02 der Fa. Shimadzu.

Es werden Signale ab einer relativen Intensität von 3 % angegeben. Signale schwächerer Intensität werden nur aufgeführt, wenn es sich um das Molekölion bzw. dessen Isotopensignale handelt.

Temperaturprogramme:

Methode 1: Injektortemp. 250 °C, Detektortemp. 300 °C, Temperaturverlauf: von 50 °C mit 5 °C/min auf 80 °C, mit 10 °C/min auf 280 °C, 280 °C für 4 min isotherm.

Methode 2: Injektortemp. 250 °C, Detektortemp. 300 °C, Temperaturverlauf: von 75 °C für 5 min isotherm, mit 10 °C/min auf 280 °C, 280 °C für 4.5 min isotherm.

Methode 3: Injektortemp. 250 °C, Detektortemp. 300 °C, Temperaturverlauf: von 150 °C mit 10 °C/min auf 280 °C, 280 °C für 17 min isotherm.

### **Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HLPC):**

Die Trennungen werden mit folgendem System durchgeführt:

Pumpe: Merck L6000 (Durchflußgeschwindigkeit: 10 mL/min).

Säule: RT 250-25, LiChosorb Si60 (7µm), Merck.

Detektor: RI Bischoff 8110.

### **IR-Spektroskopie:**

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit dem IR-Spektrometer 841 der Fa. Perkin-Elmer, Überlingen.

Alle Proben werden als Film auf Natriumchloridplatten vermessen. Die Angabe der Lage der Absorptionsbanden erfolgt als Wellenzahlen in  $\text{cm}^{-1}$ .

### **Kugelrohrdestillationen:**

Für Kugelrohrdestillationen wird eine Kugelrohrdestille Büchi GKR5 der Firma Büchi eingesetzt.

### Lösungsmittel:

Sofern nicht anders angegeben, werden die verwendeten Lösungsmittel wie folgt vorbehandelt:

Acetonitril:	LiChrosolv-Qualität wird über Molekularsieb 3 Å getrocknet und gelagert.
Cyclohexan:	Destillation über Kaliumhydroxid.
Dichlormethan:	Destillation über Kaliumcarbonat.
Diethylether:	Destillation über Kaliumhydroxid, Trocknung: Destillation über Lithiumaluminiumhydrid.
Ethylacetat:	Destillation, Filtration über bas. Aluminiumoxid.
<i>n</i> -Hexan:	Destillation über Kaliumhydroxid.
<i>n</i> -Pentan:	Destillation über Kaliumhydroxid.
Tetrahydrofuran:	Destillation über Kaliumhydroxid/Triphenylphosphin, Trocknung: Destillation über Lithiumaluminiumhydrid.

### Massenspektrometrie:

Massenfeinbestimmungen werden auf einem Autospec X Magnetsektor Massenspektrometer mit EBE Geometrie der Fa. Vacuum Generators, Manchester, UK gemessen, daß mit EI- und CI-Standardquellen ausgestattet ist. Die Ionen werden im EI-Modus mit 8 kV und im CI-Modus mit 6 kV beschleunigt. Als Betriebsprogramm wird die OPUS Software (V3.6, Micromass 1998) verwendet. Als Referenz für die Massenfeinbestimmung wird PFK verwendet.

Die ESI-Massenspektren werden mit einem Esquire 3000 Ionenfallen-Massenspektrometer der Fa. Bruker Daltonik GmbH, Bremen, das mit einer Standard-ESI-Quelle ausgerüstet ist, aufgenommen. Die Proben werden direkt mittels einer Spritzenpumpe eingebracht. Stickstoff dient sowohl als Zerstäubergas, als auch als Trocknungsgas. Die Ionenfalle wird mit Helium gekühlt. Als Betriebsprogramme werden die Bruker Daltonik esquireNT 4.0 esquireControl Software (V6.04) und die Data Analysis Software 2.0 benutzt

### **NMR-Spektroskopie:**

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren werden mit den 250-, 500- und 600-MHz Multiresonanzspektrometern AM 250, DRX 500 und Avance 600 der Fa. Bruker, Analytische Meßtechnik, Karlsruhe aufgenommen.

Sofern nicht anders angegeben, sind alle Messungen bei 300 K durchgeführt worden.

Als Referenz dienen die Restwasserstoffsignale der verwendeten Lösungsmittel:

Deuteriochloroform ( $\delta_{\text{H}} = 7.26$  ppm),

Deuterobenzol ( $\delta_{\text{H}} = 7.20$  ppm),

Deuterodimethylsulfoxid ( $\delta_{\text{H}} = 2.54$  ppm),

Deutero-1,1,2,2-tetrachlorethan ( $\delta_{\text{H}} = 5.91$  ppm).

Die verwendeten Lösungsmittel (Deuteriochloroform, Deuterobenzol, Deutero-1,1,2,2-tetrachlorethan) werden vor Gebrauch über bas. Aluminiumoxid filtriert.

Die erhaltenen Meßdaten (FID) werden mit dem Programm 1D-WINNMR, Version 6.0 der Fa. Bruker-Franzen Analytik GmbH prozessiert und ausgewertet.

Um Multipllettstrukturen aufzulösen werden Lorentz-Gauss Multiplikationen mit dem FID durchgeführt und die Fouriertransformation nach einem „zero-filling“ auf 256 K durchgeführt. Die dadurch erhaltenen Kopplungskonstanten werden unkorrigiert angegeben.

<sup>13</sup>C-NMR-Spektren werden mit den 250-, 500- und 600-MHz Multiresonanzspektrometern AM 250, DRX 500 und Avance 600 der Fa. Bruker, Analytische Meßtechnik, Karlsruhe bei Meßfrequenzen von 62.9, 125.8 und 150.96 MHz aufgenommen.

Sofern nicht anders angegeben, sind alle Messungen bei 300 K durchgeführt worden.

Als Referenz dienen die Restwasserstoffsignale der verwendeten Lösungsmittel:

Deuteriochloroform ( $\delta_{\text{H}} = 77.0$  ppm),

Deuterobenzol ( $\delta_{\text{H}} = 128.0$  ppm),

Deuterodimethylsulfoxid ( $\delta_{\text{H}} = 39.52$  ppm),

Deutero-1,1,2,2-tetrachlorethan ( $\delta_{\text{H}} = 74.2$  ppm).

Die verwendeten Lösungsmittel (Deuteriochloroform, Deuterobenzol, Deutero-1,1,2,2-tetrachlorethan) werden vor Gebrauch über bas. Aluminiumoxid filtriert.

Die erhaltenen Meßdaten (FID) werden mit dem Programm 1D-WINNMR, Version 6.0 der Fa. Bruker-Franzen Analytik GmbH prozessiert und ausgewertet.

Um die Auflösung zu verbessern werden Fouriertransformation nach einem „zero-filling“ auf 256 K durchgeführt. Um eventuelle Überlagerungen aufzuklären werden Lorentz-Gauss Multiplikationen, oder Integrationen der betreffenden Signale durchgeführt.

Die Multiplizitäten werden mit Singulett (s), Dublett (d), Triplett (t) und Quartett (q) angegeben und durch DEPT-, APT-Experimente, oder aus 2D-Spektren ermittelt.

2D-NMR-Spektren werden mit den 500- und 600-MHz Multiresonanzspektrometern DRX 500 und Avance 600 der Fa. Bruker, Analytische Meßtechnik, Karlsruhe aufgenommen.

Sofern nicht anders angegeben, sind alle Messungen bei 300 K durchgeführt worden.

Die Referenzierung erfolgt, wie bei dem entsprechenden 1D-NMR-Spektren angegeben.

Die Spektren werden mit den Programmen Xwin-NMR 2.6 und Xwin-Plot 2.6 der Fa. Bruker Analytik GmbH, Rheinstetten prozessiert und ausgewertet.

### **Photochemische Reaktionen:**

Photochemische Umsetzungen werden in einem RPR-100 Rayonet Photochemical Chamber Reactor der Fa. Southern New England Ultraviolet Company, Branford, USA mit „Merry-Go-Round“-Einsatz durchgeführt.

Als Lichtquellen werden RPR-3500Å-Lampen mit einem Emmisionsmaximum von 350 nm ( $\pm 20$  nm bei Halbwertsbreite) und RPR-4190Å-Lampen mit einem Emmisionsmaximum von 419 nm ( $\pm 15$  nm bei Halbwertsbreite) eingesetzt. Der Reaktor wird mit eingeschaltetem Gebläse betrieben, so daß die Temperatur bei etwa 35 °C liegt.

### **Säulenchromatographie:**

Die Trennungen werden an Kieselgel MN 60 (Korngröße 63-200  $\mu\text{m}$ ) der Fa. Macherey, Nagel & Co, Düren durchgeführt.

### **Ultraschall:**

Als Ultraschallquelle wird ein Ultraschallbad Bandelin Sonorex Super RK 255 H der Fa. Bandelin, Berlin eingesetzt.

### **UV/VIS-Spektroskopie:**

UV/VIS-Spektren werden mit dem UV/VIS-Spektrometer Lambda 40 der Fa. Perkin-Elmer, Überlingen aufgenommen.

## **6.2 Allgemeine experimentelle Vorschriften**

### **6.2.1 Fluoreszenzlöschung mit Silylenolethern**

Für die Fluoreszenzlöschung werden folgende Maßlösungen angesetzt, die in der jeweils angegebenen Verdünnung für die Messungen eingesetzt werden:

- 5.40 mg DCN in 25 mL Lösungsmittel, Verdünnung 1:9,
- 5.50 mg DCA in 25 mL Lösungsmittel, Verdünnung 1:9,
- 5.70 mg DCTMB in 25 mL Lösungsmittel, Verdünnung 1:9,
- 12.30 mg TPP in 25 mL Lösungsmittel.

Als Lösungsmittel werden jeweils Acetonitril, Propionitril, Dichlormethan und Benzol verwendet.

Die Anregungswellenlängen der Sensibilisatoren werden mit UV/VIS-Spektroskopie bestimmt. Die Fluoreszenzspektren werden ohne Zugabe von Silylenolether, sowie zehnmal nach Zugabe von je 1  $\mu$ L des Silylenolethers in 3 mL Sensibilisatorlösung bei Wellenlängen zwischen 425 und 600 nm gemessen.

STERN-VOLMER-Konstanten (in L/mmol) der Fluoreszenzlöschung von DCN mit **91** und **93**:

	<b>91</b>	<b>93</b>
Acetonitril	113.28	106.77
Propionitril	35.91	40.58
Benzol	68.03	80.67
Dichlormethan	21.90	43.25

STERN-VOLMER-Konstanten (in L/mmol) der Fluoreszenzlöschung verschiedener Sensibilisatoren in Acetonitril:

	<b>91</b>	<b>93</b>
DCN	113.28	106.77
DCA	189.32	164.13
TPP	106.89	36.16
DCTMB	71.81	108.29

STERN-VOLMER-Konstanten (in L/mmol) der Fluoreszenzlöschung verschiedener Sensibilisatoren in Propionitril:

	<b>91</b>	<b>93</b>
DCN	35.91	40.58
DCA	46.78	48.13
DCTMB	33.13	61.50

STERN-VOLMER-Konstanten (in L/mmol) der Fluoreszenzlöschung verschiedener Substrate in Acetonitril:

	DCN	DCA
<b>91</b>	113.28	189.32
<b>93</b>	106.77	164.13
<b>92</b>	122.03	186.17
<b>89</b>	101.12	189.12
<b>19</b>	100.59	172.82

### 6.2.2 PET-Reaktionen im analytischen Maßstab

In einem Bestrahlungsröhrchen wird eine Lösung von 6  $\mu\text{L}$  (**90** (17  $\mu\text{mol}$ ), **89** (19  $\mu\text{mol}$ )) bzw. 10  $\mu\text{L}$  (**226** (23  $\mu\text{mol}$ ), **252** (23  $\mu\text{mol}$ ), **219** (24  $\mu\text{mol}$ )) Silylenolether, 10  $\mu\text{L}$  *n*-Decan, 10 mg des Sensibilisators (DCN: 56  $\mu\text{mol}$ , DCA: 44  $\mu\text{mol}$ , DCTMB: 54  $\mu\text{mol}$ , TPP:  $\mu\text{mol}$ ), ggf. 100 mg des Cosensibilisators (Phenanthren: 560  $\mu\text{mol}$ , Biphenyl: 648  $\mu\text{mol}$ ) und 5 mL des Lösungsmittels hergestellt. Es wird eine GC-Probe entnommen und die Lösung 30 min durch Einleiten von Argon von gelöstem Sauerstoff befreit. Das Bestrahlungsröhrchen wird im Rayonet-Reaktor bestrahlt. Dabei werden Ansätze mit DCN als Sensibilisator mit Licht der Wellenlänge 350 nm und alle anderen Sensibilisatoren mit Licht der Wellenlänge 420 nm bestrahlt.

Der Reaktionsverlauf wird per GC-Analyse untersucht. Dabei dient die Probe, die vor Beginn der Bestrahlung entnommen wurde, als Referenz. Das Signal des *n*-Decans dient als interner Standard.

## 6.3 Darstellung einfacher Silylenolether

### 6.3.1 Darstellung von 3,3-Dimethyl-1-cyclopentenyl-trimethylsilylether 91

In einer ausgeheizten Apparatur werden 1.98 g (10.4 mmol) fein pulverisiertes Kupfer(I)iodid in 33 mL abs. THF suspendiert und mit einer Eis/Kochsalz-Mischung gekühlt. Es werden 13 mL (20.8 mmol) einer 1.6 M Lösung von Methyllithium in Diethylether zugegeben und so lange gerührt bis der gelbe Niederschlag vollständig aufgelöst ist. Nachdem mit Aceton/Trockeneis abgekühlt worden ist, wird eine Lösung von 1.17 g (10.8 mmol) Trimethylsilylchlorid und 1.00 g (10.4 mmol) 3-Methylcyclopentenon in 33 mL abs. THF zugetropft. Es wird 1 h unter Kühlung gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf eine Mischung aus 250 mL eisgekühlter 0.1 N Salzsäure und 350 mL eisgekühltem *n*-Pentan gegeben. Es wird kurz geschüttelt, die Phasen werden getrennt, die org. Phase wird mit 90 mL eisgekühlter ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt.

Das erhaltene Rohprodukt wird bei 85 °C und 40 mbar einer Kugelrohrdestillation unterworfen.

Es werden 1.24 g (6.37 mmol, 32 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

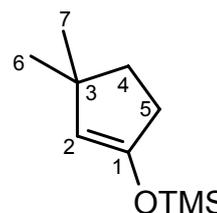
Dichtebestimmung durch Differenzwägung:  $\rho=0.865$  g/mL.

Oxidationspotential: 1.11 V gegen Ferrocen.

NMR-Experimente:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ .

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 0.195 (s, 9H, H-TMS), 1.031 (s, 6H, H-6, H-7), 1.633 (m, 2H, H-4), 2.304 (m, 2H, H-5), 4.507 (dd,  $J$  = 1.6, 1.6 Hz, 1H, H-2).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = -0.02 (q, C-TMS), 29.71 (q, C-6, C-7), 33.13 (t, C-5), 37.21 (t, C-4), 41.69 (s, C-3), 114.03 (d, C-2), 152.42 (s, C-1).



**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 1):** Ret. Zeit [min]: 8.4,

m/z (%): 184 (4), 171 (3), 170 (17), 169 (100), 77 (10), 75 (20), 74 (9), 73 (82), 63 (3), 61 (4), 59 (4), 55 (4), 47 (3), 45 (14), 43 (4), 41 (5), 39 (3), 29 (3), 27 (3).

**IR (Film),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]:** 3062, 2957, 2867, 1875, 1642, 1457, 1408, 1380, 1360, 1337, 1307, 1252, 1179, 1149, 1106, 998, 930, 870, 757, 691, 665, 623.

### 6.3.2 Darstellung von 3,3-Dimethyl-1-cyclohexenyl-trimethylsilylether

In einer ausgeheizten Apparatur werden 3.96 g (20.8 mmol) fein pulverisiertes Kupfer(I)iodid in 66 mL abs. THF suspendiert und mit einer Eis/Kochsalz-Mischung gekühlt. Es werden 26 mL (41.6 mmol) einer 1.6 M Lösung von Methyllithium in Diethylether zugegeben und so lange gerührt bis der gelbe Niederschlag vollständig aufgelöst ist. Nachdem mit Aceton/Trockeneis abgekühlt worden ist, wird eine Lösung von 2.34 g (21.6 mmol) Trimethylsilylchlorid und 2.29 g (20.8 mmol) 3-Methylcyclohexenon in 66 mL abs. THF zugetropft. Es wird 1 h unter Kühlung gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf eine Mischung aus 250 mL eisgekühlter 0.1 N Salzsäure und 350 mL eisgekühltem *n*-Pentan gegeben. Es wird kurz geschüttelt, die Phasen werden getrennt, die org. Phase wird mit 90 mL eisgekühlter ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt.

Das erhaltene Rohprodukt wird bei Raumtemp. und 0.8 mbar einer Kugelrohrdestillation unterworfen.

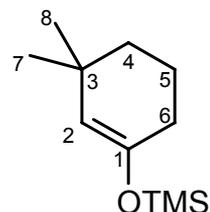
Es werden 3.05 g (15.4 mmol, 74 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

Dichtebestimmung durch Differenzwägung:  $\rho=0.851$  g/mL.

Oxidationspotential: 1.21 V gegen Ferrocen.

NMR-Experimente:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ .

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 0.169 (s, 9H, H-TMS), 0.965 (s, 6H, H-7, H-8), 1.333 (m, 2H, H-4), 1.665 (m, 2H, H-5), 1.933 (dm,  $J$  = 1.3 Hz, 2H, H-6), 4.652 (dd,  $J$  = 1.3, 1.3 Hz, 1H, H-2).



**$^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 0.27 (q, C-TMS), 19.90 (t, C-5), 29.80 (t, C-6), 30.54 (q, C-7, C-8), 31.70 (s, C-3), 37.00 (t, C-4), 115.84 (d, C-2), 148.72 (s, C-1).

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 1):** Ret. Zeit [min]: 10.8,

$m/z$  (%): 198 (5), 185 (5), 184 (19), 183 (100), 155 (4), 84 (4), 75 (18), 74 (7), 73 (56), 70 (7), 61 (3), 59 (4), 55 (5), 47 (3), 45 (12), 43 (3), 41 (6), 29 (3).

**IR (Film),  $\tilde{\nu}$  [cm $^{-1}$ ]:** 2960, 2869, 1662, 1453, 1432, 1382, 1365, 1339, 1305, 1252, 1213, 1185, 1142, 1121, 1059, 1035, 991, 964, 942, 883, 843, 753, 690, 665.

### 6.3.3 Darstellung von 3,3-Dimethyl-1-cyclopentenyl-*tert*-butyldimethylsilylether

In einer ausgeheizten Apparatur werden 3.96 g (20.8 mmol) fein pulverisiertes Kupfer(I)iodid in 66 mL abs. THF suspendiert und mit einer Eis/Kochsalz-Mischung gekühlt. Es werden 26 mL (41.6 mmol) einer 1.6 M Lösung von Methyllithium in Diethylether zugegeben und so lange gerührt bis der gelbe Niederschlag vollständig aufgelöst ist. Nachdem mit Aceton/Trockeneis abgekühlt worden ist, wird eine Lösung von 3.26 g (21.6 mmol) *tert*-Butyldimethylsilylchlorid und 2.00 g (20.8 mmol) 3-Methylcyclopentenon in 66 mL abs. THF zugetropft. Es wird 4 h unter Kühlung gerührt, dann unter Acetonitril/Trockeneis-Kühlung weitere 2 h gerührt. Es werden 2.5 mL Triethylamin zugegeben und die Reaktionsmischung wird auf eine Mischung aus 250 mL eisgekühlter 0.1 N Salzsäure und 350 mL eisgekühltem *n*-Pentan gegeben. Es wird kurz geschüttelt, die Phasen werden getrennt, die org. Phase wird mit 90 mL eisgekühlter ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt.

Das erhaltene Rohprodukt wird bei Raumtemp. und 0.1 mbar einer Kugelrohrdestillation unterworfen.

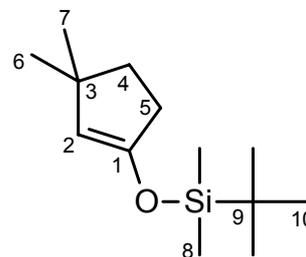
Es werden 0.58 g (2.6 mmol, 12 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

Dichtebestimmung durch Differenzwägung:  $\rho=0.847$  g/mL.

Oxidationspotential: 1.07 V gegen Ferrocen.

NMR-Experimente:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ .

**$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 0.143 (s, 6H, H-8), 0.919 (s, 9H, H-10), 1.029 (s, 6H, H-6, H-7), 1.633 (m, 2H, H-4), 2.28-2.32 (m, 2H, H-5), 4.510 (dd,  $J$  = 1.7, 1.7 Hz, 1H, H-2).



**$^{13}\text{C}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = -4.63 (q, C-8), 18.18 (s, C-9), 25.69 (q, C-10), 29.70 (q, C-6, C-7), 33.12 (t, C-5), 37.26 (t, C-4), 41.59 (s, C-3), 114.28 (d, C-2), 152.82 (s, C-1).

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 1):** Ret. Zeit [min]: 12.6,

$m/z$  (%): 227 (0.3), 226 (2), 213 (3), 212 (11), 211 (59), 169 (4), 97 (10), 79 (3), 77 (9), 76 (5), 75 (57), 74 (10), 73 (100), 67 (3), 61 (7), 59 (20), 58 (4), 57 (4), 55 (6), 53 (3), 47 (4), 45 (10), 43 (6), 41 (8), 39 (4), 29 (5), 28 (7), 27 (3).

**IR (Film),  $\tilde{\nu}$  [cm $^{-1}$ ]:** 3059, 2957, 2864, 1729, 1702, 1644, 1472, 1462, 1390, 1361, 1336, 1307, 1252, 1213, 1184, 1149, 1105, 1005, 964, 930, 882, 838, 779, 671.

### Exakte Masse:

Ermittelte Ionenmasse	73.04683	75.02612	211.15138	226.17465
Berechnete Ionenmasse	73.04680	75.02607	211.15127	226.17474
Mögliche Summenformeln	$[\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}]^+$	$[\text{C}_2\text{H}_7\text{OSi}]^+$	$[\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{OSi}]^+$	$[\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{OSi}]^+$
Abweichung (mmu)	0.03	0.05	0.11	0.09
Abweichung (ppm)	0.42	0.66	0.52	0.40

## 6.4 Darstellung von Synthesestufen

### 6.4.1 Synthese von 3-(1-Methylcyclopropyl)-3-oxopropansäure-ethylester 223<sup>[137]</sup>

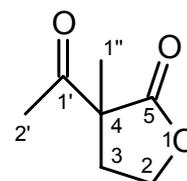
#### 6.4.1.1 Darstellung von 3-Acetyl-3-methyl-butylolacton 228

Eine Mischung aus 280 g (2.0 mol) Kaliumcarbonat, 400 mL Aceton und 65.8 g (0.50 mol)  $\alpha$ -Acetylbutylolacton wird mit einem KPG-Rührer gerührt. Bei Raumtemp. werden 143.6 g (63.0 mL, 1.0 mol) Methyljodid zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 2 h unter Rückfluß gerührt, auf Raumtemp. abgekühlt und mit soviel Wasser versetzt, das sich alle Salze auflösen. Die Phasen werden getrennt und die wäßr. Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand fraktioniert. Es werden 57.9 g (408 mmol, 82 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

**Sdp.:** 115 °C (18 mbar).

NMR-Experimente: <sup>1</sup>H, APT.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 1.483 (s, 3H, H-1''), 1.984 (ddd,  $J$  = 8.4, 8.4, 13.0 Hz, 1H, H-4), 2.270 (s, 3H, H-2'), 2.840 (ddd,  $J$  = 4.0, 7.3, 13.0 Hz, 1H, H-4), 4.167 (ddd,  $J$  = 7.3, 8.4, 9.0 Hz, 1H, H-5), 4.258 (ddd,  $J$  = 4.0, 8.5, 9.0 Hz, 1H, H-5).



**APT (125.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 20.65 (q, C-1''), 25.40 (q, C-2'), 32.16 (t, C-4), 56.44 (s, C-3), 65.83 (t, C-5), 176.22 (s, C-2), 203.27 (s, C-1').

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 1):** Ret. Zeit [min]: 10.8,

m/z (%): 101 (3), 100 (53), 99 (20), 85 (10), 82 (5), 71 (3), 69 (18), 58 (4), 57 (5), 56 (15), 55 (60), 54 (12), 53 (7), 44 (4), 43 (100), 41 (26), 40 (3), 39 (15), 29 (10), 28 (7), 27 (10).

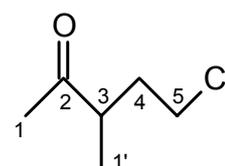
**GC/MS (CI, Isobutan, Meth. 1):** Ret. Zeit [min]: 10.8,  
m/z (%): 144 (9), 143 (100), 101 (4).

#### 6.4.1.2 Darstellung von 5-Chlor-3-methylpentanon **229**

Eine Mischung von 80 mL Wasser und 70 mL konz. Salzsäure wird in einem Rundkolben mit aufgesetzter Kolonne und Destillierbrücke mit 67.2 g (473.5 mmol) 3-Acetyl-3-methyl-butylolacton **228** versetzt und langsam auf 100 °C Badtemp. erhitzt. Sobald die Gasentwicklung nachläßt, wird die Badtemp. auf 140 °C erhöht. Es werden 100 mL Destillat gesammelt, bevor weitere 70 mL Wasser zugegeben und nochmals 110 mL Destillat aufgefangen werden. Die Phasen des Destillats werden getrennt, die wäßr. Phase wird dreimal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten org. Phasen werden über Calciumchlorid getrocknet. Es wird filtriert und der Diethylether wird über eine Kolonne abdestilliert, wonach 59.03 g (441 mmol, 93 %) einer orange gefärbten Flüssigkeit zurückbleiben.

NMR-Experimente:  $^1\text{H}$ , APT.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 1.104$  (d,  $J = 7.1$  Hz, 3H, H-1'),  
1.693 (dddd,  $J = 6.3, 6.3, 6.9, 14.2$  Hz, 1H, H-4), 2.140 (m, 1H,  
H-4), 2.154 (s, 3H, H-1), 2.798 (tq,  $J = 7.0, 7.0$  Hz, 1H, H-3),  
3.46-3.56 (m, 2H, H-5).



**APT (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 16.11$  (q, C-1'), 28.49 (q, C-1), 34.65 (t, C-4), 42.81  
(t, C-5), 43.69 (d, C-3), 211.34 (s, C-2).

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 6.0,  
m/z (%): 91 (5), 73 (3), 72 (54), 63 (4), 57 (8), 56 (38), 55 (49), 54 (3), 51 (4),  
49 (4), 44 (8), 43 (100), 41 (19), 39 (12), 29 (24), 28 (9), 27 (29), 26 (5).

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 1):** Ret. Zeit [min]: 7.5,  
m/z (%): 137 (30), 136 (7), 135 (100).

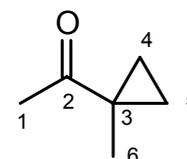
**6.4.1.3 Darstellung von Methyl-1-methylcyclopropylketon 230**

59.03 g (441 mmol) 5-Chlor-3-methylpentanon **229** werden zu einer Lösung von 27.3 g Natriumhydroxid in 35 mL Wasser getropft. Die Mischung wird 2.5 h unter Rückfluß gerührt. Es werden 60 mL Wasser zugegeben und weitere 90 min unter Rückfluß gerührt. Der Rückflußkühler wird gegen eine Kolonne mit Destillationsbrücke ausgetauscht. Es wird solange Destillat aufgefangen bis keine org. Substanz mehr abdestilliert werden kann. Die Phasen des Destillats werden getrennt. Die wäßr. Phase wird dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden 2.5 h über Calciumchlorid getrocknet. Der Diethylether wird abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Es werden 17.52 g (178.8 mmol, 41 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

**Sdp.:** 124 °C (1013 mbar).

NMR-Experimente:  $^1\text{H}$ , APT.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 0.67-0.76 (m, 2H, H-4, H-5), 1.16-1.25 (m, 2H, H-4, H-5), 1.310 (s, 3H, H-6), 2.040 (s, 3H, H-1).



**APT (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 17.82 (t, C-4, C-5), 19.75 (q, C-6), 25.50 (q, C-1), 26.96 (s, C-3), 209.96 (s, C-2).

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 1):** Ret. Zeit [min]: 3.8,

m/z (%): 99 (3), 98 (17), 97 (10), 83 (15), 56 (3), 55 (40), 54 (4), 53 (13), 51 (3), 43 (100), 42 (5), 41 (10), 40 (4), 39 (35), 29 (22), 27 (32), 26 (4).

**6.4.1.4 Darstellung von 3-(1-Methylcyclopropyl)-3-oxopropansäure-ethylester 223**

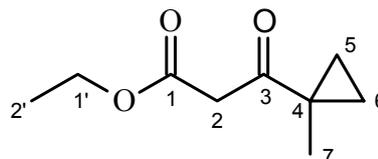
4.63 g einer 50 %igen Suspension von Natriumhydrid in Mineralöl (ca. 120 mmol) werden dreimal mit *n*-Pentan gewaschen und anschließend mit 75 mL trockenem Diethylcarbonat versetzt. Es wird eine Lösung von 6.1 g (62.2 mmol) Methyl-1-methylcyclopropylketon **230** und 10 Tropfen abs. Ethanol in 20 mL trockenem

Diethylcarbonat zugetropft. Nachdem 15 min bei Raumtemp. gerührt worden ist, wird langsam auf 100 °C Badtemp. erhitzt und solange bei dieser Temp. gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Es wird unter Eiskühlung mit 6.4 mL Essigsäure in 50 mL Diethylether versetzt. Anschließend werden 50 mL Wasser zugegeben und die Phasen getrennt. Die wäßr. Phase wird zweimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden jeweils zweimal mit ges. Natriumchloridlösung und ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Diethylether wird i. Vak. entfernt. Diethylcarbonat wird abdestilliert (50 °C, 20 mbar) und der Rückstand fraktioniert. Es werden 6.24 g (36.7 mmol, 59 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

**Sdp.:** 110 °C (18 mbar).

NMR-Experimente:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ .

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 0.72-0.81 (m, 2H, H-5, H-6), 1.234 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 3H, H-2'), 1.24-1.28 (m, 2H, H-5, H-6), 1.324 (s, 3H, H-7), 3.417 (s, 2H, H-2), 4.151 (q,  $J$  = 7.2 Hz, 2H, H-1').



**$^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 14.00 (q, C-2'), 18.56 (t, C-5, C-6), 19.38 (q, C-7), 26.89 (s, C-4), 45.15 (t, C-2), 61.15 (t, C-1'), 167.49 (s, C-1), 204.16 (s, C-3).

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 1):** Ret. Zeit [min]: 13.0,

$m/z$  (%): 170 (3), 155 (4), 143 (3), 142 (28), 115 (4), 114 (5), 99 (3), 96 (5), 87 (4), 83 (34), 82 (19), 69 (16), 56 (9), 55 (100), 54 (20), 53 (12), 51 (3), 43 (34), 42 (8), 41 (13), 39 (15), 31 (3), 29 (54), 28 (8), 27 (21).

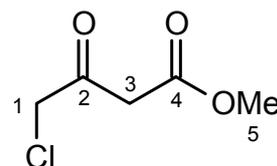
**6.4.2 Synthese von 3-Ethoxycyclopent-2-enon 103**<sup>[91,92]</sup>**6.4.2.1 Darstellung von 4-Chlormethylacetoacetat 109**

265 g (2.44 mol) Methylchloracetat werden in 500 mL abs. THF gelöst und unter Schutzgas mit 19.3 g (816 mmol) Magnesiumspänen in 2.0 g Portionen alle 20 min versetzt. Die Temperatur wird dabei auf 30 - 35 °C gehalten. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemp. gerührt, anschließend 2 h unter Rückfluß gerührt, abgekühlt und auf 1 L Eiswasser gegeben. Es wird mit 50 % Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 2-3 angesäuert. Die Phasen werden getrennt und die wäßr. Phase mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit Wasser, ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und ges. Natriumchloridlösung gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand fraktioniert. Es werden 46.9 g (311 mmol, 36 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

**Sdp.:** 60 °C (0.5 mbar).

NMR-Experimente: <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C.

**<sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 3.67 (s, 2H, H-3), 3.75 (s, 3H, H-5), 4.26 (s, 2H, H-1).



**<sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 45.9 (t, C-3), 48.2 (t, C-1), 52.6 (q, C-5), 166.9 (s, C-4), 195.3 (s, C-2).

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 7.3,

m/z (%): 153 (0.1), 152 (2.4), 151 (0.5), 150 (7), 121 (5), 120 (3), 119 (15), 118 (9), 114 (3), 102 (5), 101 (100), 79 (10), 77 (27), 76 (3), 69 (56), 59 (64), 57 (24), 55 (7), 51 (9), 49 (27), 48 (3), 45 (4), 44 (4), 43 (22), 42 (34), 41 (10), 39 (3), 32 (9), 31 (15), 30 (3), 29 (28), 28 (10), 27 (24), 26 (8).

**6.4.2.2 Darstellung von Methyl-(E)-4-chlor-3-methoxy-2-butenoat 110**

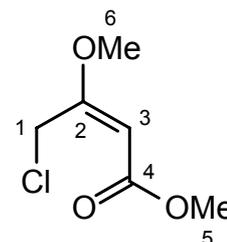
52.4 g (440 mmol) Thionylchlorid werden innerhalb von 30 min unter Schutzgas bei -5 bis -10 °C zu 38.0 g (1.2 mol) Methanol gegeben. Die Lösung wird anschließend mit 60.2 g (400 mmol) 4-Chlormethylacetoacetat **109** innerhalb von 15 min tropfenweise versetzt. Nachdem 3 h bei Raumtemp. gerührt wurde, werden flüchtige Bestandteile i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 0.4 g Methansulfonsäure versetzt. Der Reaktionsansatz wird 2.5 h auf 125-130 °C (100 mbar) erhitzt, wobei Methanol abdestilliert wird. Nach Destillation erhält man 61.0 g (371 mmol, 93 %) einer farblosen Flüssigkeit.

**Sdp.:** 90 °C (10 mbar).

NMR-Experimente: <sup>1</sup>H, APT.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 3.682 (s, 3H), 3.684 (s, 3H), 4.620 (s, 2H, H-1), 5.115 (s, 1H, H-3).

**APT (125.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 39.25 (t, C-1), 51.21 (q), 56.02 (q), 93.16 (d, C-3), 166.70 (s, C-4), 168.67 (s, C-2).



**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 10.2,

m/z (%): 167 (1), 166 (10), 165 (2), 164 (30), 135 (41), 134 (36), 133 (100), 132 (94), 115 (5), 105 (6), 103 (5), 102 (7), 101 (4), 99 (11), 98 (6), 97 (9), 96 (19), 89 (5), 85 (4), 84 (3), 83 (46), 77 (5), 75 (7), 73 (8), 71 (3), 70 (3), 69 (37), 68 (58), 67 (28), 66 (3), 61 (5), 59 (56), 57 (4), 56 (6), 55 (71), 54 (4), 53 (17), 51 (8), 49 (16), 47 (6), 45 (12), 43 (9), 42 (16), 41 (24), 40 (31), 39 (59), 38 (16), 37 (6), 31 (9), 30 (6), 29 (35), 28 (23), 27 (57), 26 (13).

**6.4.2.3 Darstellung von Trimethyl-(E)-3-methoxy-3-buten-1,1,4-tricarboxylat 111**

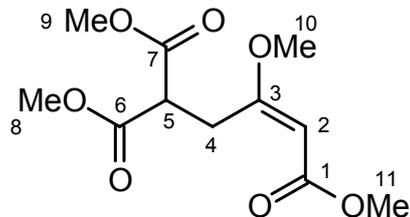
Eine Lösung von 115 g (871 mmol) Dimethylmalonat in 440 mL DMF wird unter Rühren bei Raumtemp. mit 48.8 g (878 mmol) Natriummethanolat und nach

10minütigem Rühren mit 73.0 g (443 mmol) Methyl-(*E*)-4-chlor-3-methoxy-2-butenolat **110** versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 2 h gerührt. Bei 45 °C (20 mbar) wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit 175 mL Dichlormethan und 210 mL Wasser aufgenommen. Nach Neutralisation der wässr. Phase mit konz. Salzsäure werden die Phasen getrennt und die org. Phase i. Vak. eingengt. Anschließende Destillation liefert 85.9 g (330 mmol, 88 %) einer farblosen Flüssigkeit.

**Sdp.:** 140 °C (0.02 mbar).

NMR-Experimente:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ .

**$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 3.4 (d, 2H,  $J$  = 7.7 Hz, H-4), 3.6 (s, 3H), 3.6 (s, 3H), 3.7 (s, 6H, H-8, H-9), 3.7 (m, 1H, H-5), 5.1 (s, 1H, H-2).



**$^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 31.1 (t, C-4), 49.1

(d, C-5), 50.9 (q), 52.5 (q), 55.7 (q), 91.8 (d, C-2), 167.4 (s), 169.0 (s), 171.5 (s).

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 14.6 (6 %),

$m/z$  (%): 171 (6), 170 (100), 142 (15), 141 (3), 140 (5), 139 (72), 138 (19), 128 (3), 127 (43), 123 (7), 113 (7), 112 (12), 111 (92), 110 (61), 109 (10), 99 (14), 97 (5), 96 (3), 95 (18), 85 (5), 84 (6), 83 (76), 82 (6), 81 (7), 80 (10), 79 (10), 71 (6), 70 (7), 69 (99), 68 (51), 67 (6), 65 (5), 59 (50), 56 (8), 55 (60), 54 (8), 53 (28), 52 (35), 51 (25), 50 (14), 45 (5), 44 (4), 43 (7), 42 (12), 41 (42), 40 (13), 39 (35), 38 (6), 32 (7), 31 (4), 30 (4), 29 (21), 28 (22), 27 (55), 26 (14).

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 17.7 (94 %),

$m/z$  (%): 261 (0.2), 260 (2), 230 (4), 229 (27), 228 (67), 198 (9), 197 (66), 196 (100), 185 (4), 181 (4), 170 (15), 169 (95), 168 (13), 165 (3), 153 (6), 143 (3), 142 (10), 141 (91), 139 (4), 138 (7), 137 (46), 127 (5), 126 (5), 125 (28), 123 (6), 113 (9), 111 (16), 110 (14), 109 (18), 101 (9), 99 (6), 98 (6), 97 (4), 96 (4), 95 (7), 93 (4), 85 (5), 83 (11), 82 (7), 81 (6), 80 (4), 79 (11), 75 (3), 71 (3), 70 (3), 69 (45), 68 (16), 67 (6), 66 (3), 65 (5), 59 (71), 57 (4), 56 (5), 55 (35), 54 (6), 53 (17),

52 (14), 51 (10), 50 (4), 47 (4), 45 (14), 44 (6), 43 (7), 42 (6), 41 (18), 40 (8), 39 (18), 32 (4), 31 (10), 30 (4), 29 (21), 28 (24), 27 (26), 26(5).

#### 6.4.2.4 Darstellung von Methyl-4-methoxy-2-oxo-3-cyclopentencarboxylat 112

15.2 g (661 mmol) Natrium werden unter Schutzgas innerhalb von 30 min portionsweise in 760 mL Methanol gegeben. Die Lösung wird auf 60 °C erhitzt und innerhalb von 30 min tropfenweise mit 85.9 g (330 mmol) Trimethyl-(*E*)-3-methoxy-3-buten-1,1,4-tricarboxylat **111** versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 3 h bei 60 °C gerührt, auf Raumtemp. abgekühlt und mit 40 mL Essigsäure versetzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand in 320 mL Dichlormethan und 430 mL Wasser aufgenommen. Die Phasen werden getrennt und die wäßr. Phase zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden eingeeengt und der Rückstand über Kieselgel filtriert (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 60:40). Es werden 50.5 g einer farblosen Flüssigkeit erhalten, die ohne weitere Reinigung für die nächste Reaktion eingesetzt werden.

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 14.6,

m/z (%): 171 (5), 170 (91), 142 (14), 141 (3), 140 (5), 139 (68), 138 (18), 128 (3), 127 (41), 123 (6), 113 (6), 112 (14), 111 (86), 110 (58), 109 (10), 99 (13), 97 (6), 96 (3), 95 (17), 85 (4), 84 (6), 83 (72), 82 (4), 81 (5), 80 (9), 79 (10), 71 (5), 70 (5), 69 (100), 68 (52), 67 (4), 65 (5), 59 (50), 57 (3), 56 (8), 55 (58), 54 (5), 53 (27), 52 (35), 51 (23), 50 (14), 45 (5), 43 (8), 42 (11), 41 (40), 40 (13), 39 (32), 38 (7), 30 (3), 29 (21), 28 (20), 27 (56), 26 (13).

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 14.8,

m/z (%): 203 (4), 172 (9), 171 (69), 170 (4), 161 (35), 148 (7), 147 (100), 144 (4), 143 (41), 139 (8), 127 (11), 115 (5), 113 (3), 112 (4), 111 (33), 106 (3), 105 (54), 102 (6), 101 (100), 97 (3), 85 (13), 84 (4), 83 (8), 72 (4), 71 (3), 69 (9), 68 (4), 61 (4), 59 (48), 58 (4), 57 (16), 56 (4), 55 (45), 54 (6), 53 (15), 52 (3), 47 (5), 45 (14), 44 (4), 43 (22), 42 (10), 41 (17), 39 (9), 31 (8), 30 (3), 29 (23), 28 (20), 27 (18).

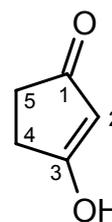
#### 6.4.2.5 Darstellung von 1,3-Cyclopentandion **107**

50.5 g des Rohprodukts aus 6.4.2.4 werden bei 50 °C mit 100 mL 0.5 N Schwefelsäure versetzt. Die Lösung wird auf 100 °C erhitzt und entstehendes Methanol abdestilliert. Die abgekühlte Lösung wird mit konz. Natronlauge auf pH 2.5 gebracht und über Nacht mit *iso*-Propylacetat kontinuierlich extrahiert. Der Extrakt wird zur Trockne eingeeengt, mit 100 mL Dichlormethan aufgenommen, abfiltriert und der Rückstand getrocknet. Es werden 18.7 g (207 mmol, 70 %) eines gelben Feststoffs erhalten.

**Schmp.:** 145 °C

NMR-Experimente:  $^1\text{H}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, DMSO- $[\text{d}_6]$ ):  $\delta$  = 2.362 (s, 4H, H-4, H-5), 5.074 (s, 1H, H-2), 11.4-12.6 (s, 1H, OH).



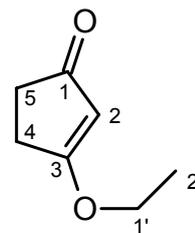
#### 6.4.2.6 Darstellung von 3-Ethoxycyclopent-2-enon **103**

18.6 g (190 mmol) 1,3 Cyclopentandion **107** werden in 190 mL Benzol gelöst und mit 28 mL Ethanol sowie einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 5 h unter Rückfluß gerührt, wobei entstehendes Wasser im Kondensat mit Molekularsieb entfernt wird. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Destillation des Rückstandes liefert 19.7 g (156 mmol, 82 %) einer farblosen Flüssigkeit.

**Sdp.:** 80 °C (2.8 mbar).

NMR-Experimente:  $^1\text{H}$ , APT.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 1.344 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 3H, H-2'), 2.35-2.38 (m, 2H, H-4), 2.52-2.56 (m, 2H, H-5), 3.986 (q,  $J$  = 7.1 Hz, 2H, H-1'), 5.218 (t,  $J$  = 1.1 Hz, 1H, H-2).



**APT (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 13.97 (q, C-2'), 28.27 (t, C-4), 33.79 (t, C-5), 67.53 (t, C-1'), 104.47 (d, C-2), 120.02 (s, C-3), 205.89 (s, C-1).

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 11.3,  
m/z (%): 127 (6), 126 (68), 98 (28), 97 (40), 83 (3), 82 (31), 81 (17), 71 (9), 70 (18), 69 (100), 57 (46), 56 (12), 55 (27), 54 (64), 53 (25), 52 (7), 51 (8), 50 (4), 43 (7), 42 (19), 41 (21), 40 (3), 39 (22), 29 (40), 28 (23), 27 (57), 26 (11).

**GC/MS (CI, Isobutan, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 11.3,  
m/z (%): 128 (9), 127 (100).

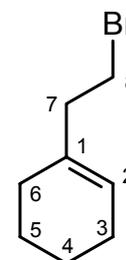
**IR (Film),  $\tilde{\nu}$  [cm $^{-1}$ ]:** 3373, 3095, 2989, 2934, 2437, 1705, 1587, 1474, 1441, 1415, 1375, 1343, 1289, 1248, 1221, 1184, 1108, 1090, 1028, 926, 876, 842, 659.

## 6.5 Synthese von 10a-Methyl-dodecahydro-4(1H)-phenanthrenon

### 6.5.1 Darstellung von 1-Brom-2-(1-cyclohexenyl)-ethan 105

Zu einer Lösung von 13.66 g (52.0 mmol) Triphenylphosphin in 70 mL abs. Dichlormethan werden 3.0 mL (59.0 mmol) Brom unter Schutzgas bei -10 °C langsam zugegeben. Nach fünf Minuten wird das Reaktionsgemisch mit einer Lösung von 5.00 g (39.7 mmol) 2-(1-Cyclohexenyl)-ethanol **106**<sup>[70]</sup> und 5 mL (62 mmol) Pyridin in 7 mL abs. Dichlormethan über einen Zeitraum von 10 min versetzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 2 h bei 5 °C gerührt und in 70 mL eines Gemisches aus Diethylether und *n*-Hexan im Verhältnis 1:1 gegeben. Es wird filtriert, das Filtrat auf die Hälfte seines Volumens eingeeengt, mit 70 mL *n*-Hexan versetzt und erneut filtriert. Dieser Vorgang wird noch zweimal wiederholt. Das erhaltene Filtrat wird erneut auf die Hälfte seines Volumens eingeeengt und mit *n*-Hexan als Eluent über Kieselgel filtriert. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile erhält man 6.68 g (35.3 mmol, 89 %) eines farblosen Öls.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.57 (m, 2H, H-4), 1.64 (m, 2H, H-5), 1.94 (m, 2H, H-3), 2.02 (m, 2H, H-6), 2.45 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H, H-8), 2.52 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H, H-7), 5.50 (m, 1H, H-2).



GC/MS (CI, Isobutan, Meth. 1): Ret. Zeit [min]: 12.6,  
 m/z (%): 191 (8), 190 (15), 189 (18), 188 (10), 187 (12), 111 (3), 110 (9),  
 109 (100).

### 6.5.2 Darstellung von 1-Iod-2-(1-cyclohexenyl)-ethan 101

Eine Lösung von 13.50 g (90.0 mmol) Natriumiodid und 3.31 g (17.5 mmol) 1-Brom-2-(1-cyclohexenyl)-ethan **105** in 150 mL Aceton wird 1 h lang durch Einleiten von Argon entgast. Danach wird 2.5 h unter Rückfluß gerührt. Das Gemisch wird abgekühlt, mit 250 mL *n*-Hexan versetzt und filtriert. Die klare Lösung wird mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat

getrocknet und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 3.50 g (14.8 mmol, 85 %) eines gelblichen Öls.

**GC/MS (CI, Isobutan, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 13.6,

m/z (%): 237 (7), 235 (8), 125 (6), 123 (4), 111 (11), 110 (14), 109 (100).

### 6.5.3 Darstellung von 3-(1-Cyclohexenylethyl)-2-cyclohexen-1-on **100**

Eine Lösung von 2 mg 2,2'-Bipyridin in 80 mL abs. THF wird mit Aceton/Trockeneis gekühlt und mit 10 mL (17.0 mmol) einer 1.7 M Lösung von *tert.*-Butyllithium in *n*-Pentan versetzt. Es wird eine Lösung von 1.75 g (7.42 mmol) 1-Iod-2-(1-cyclohexenyl)-ethan **101** in 10 mL abs. THF zugetropft. Das Gemisch wird 1.5 h unter Kühlung gerührt, bevor eine Lösung von 1.00 g (7.13 mmol) 3-Ethoxycyclohex-2-enon **104**<sup>[90]</sup> in 10 mL abs. THF hinzugetropft wird. Es wird 1 h unter Kühlung gerührt, auf 0 °C erwärmt, mit 50 mL Diethylether und 50 mL verd. Salzsäure versetzt. Nachdem 20 min bei Raumtemp. gerührt worden ist, werden die Phasen getrennt und die org. Phase mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung, Wasser und ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Es wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 90:10). Es werden 0.91 g (4.46 mmol, 60 %) eines farblosen Öls erhalten.

Das Produkt enthält nach GC/MS-Analyse etwa 10 % 3-*tert.*-Butylcyclohexenon **118** und wird durch Kugelrohrdestillation gereinigt. Es werden 0.78 g (3.84 mmol, 52 %) eines farblosen Öls erhalten.

3-*tert.*-Butylcyclohexenon **118**:

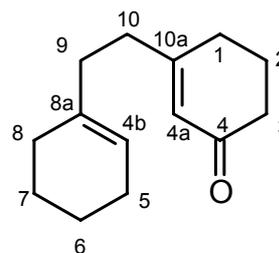
**GC/MS (CI, Isobutan, Meth. 1):** Ret. Zeit [min]: 12.97,

m/z (%): 154 (9), 153 (100).

3-(1-Cyclohexenylethyl)-2-cyclohexen-1-on **100**:

NMR-Experimente: <sup>1</sup>H, H/H-COSY, <sup>13</sup>C, DEPT135, HMQC.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 1.45-1.53 (m, 2H, H-6), 1.53-1.60 (m, 2H, H-7), 1.84-1.90 (m, 2H, H-8), 1.92 (m, 2H, H-5), 1.93 (m, 2H, H-2), 2.077 (dd,  $J$  = 7.8, 7.8 Hz, 2H, H-9), 2.252 (m, 2H, H-1), 2.271 (m, 2H, H-10), 2.305 (m, 2H, H-3), 5.367 (m, 1H, H-4b), 5.822 (m, 1H, H-4a).



**$^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 22.26 (t, C-6), 22.58 (t, C-2), 22.74 (t, C-7), 25.06 (t, C-5), 28.07 (t, C-8), 29.55 (t, C-1), 35.23 (t, C-9), 36.20 (t, C-10), 37.21 (t, C-3), 121.78 (d, 4b), 125.60 (d, 4a), 136.11 (s, 8a), 166.42 (s, 10a), 199.81 (s, C-4).

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 20.6,

$m/z$  (%): 205 (0.4), 204 (2), 161 (3), 148 (13), 147 (4), 133 (6), 119 (3), 111 (10), 110 (100), 106 (3), 105 (4), 96 (3), 95 (36), 94 (4), 93 (9), 92 (4), 91 (14), 82 (3), 81 (6), 79 (23), 78 (5), 77 (15), 68 (4), 67 (50), 66 (7), 65 (14), 55 (42), 54 (5), 53 (29), 52 (5), 51 (7), 43 (3), 42 (3), 41 (38), 40 (4), 39 (23), 29 (8), 28 (5), 27 (16).

**GC/MS (CI, Isobutan, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 20.6,

$m/z$  (%): 206 (17), 205 (100), 111 (4), 110 (4).

#### Exakte Masse ( $m/z$ ):

gemessen: 204.1522

berechnet für  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}$ : 204.1514

Abweichung: 3.9 ppm.

#### Elementaranalyse:

gemessen: C 81.89 % H 9.73 %

berechnet ( $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}$ ): C 82.30 % H 9.87 %.

**IR (film):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3326, 2927, 2660, 1668, 1625, 1428, 1372, 1346, 1324, 1252, 1191, 1125, 1079, 1049, 1008, 964, 917, 885, 859, 837, 800, 755.

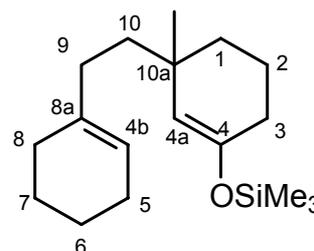
### 6.5.4 Darstellung von 3-(1-Cyclohexenylethyl)-3-methyl-1-cyclohexenyl-trimethylsilylether **90**

In einer ausgeheizten Apparatur werden 5.14 g (27.0 mmol) fein pulverisiertes Kupfer(I)iodid in 100 mL abs. THF suspendiert und mit einer Eis/Kochsalz-Mischung gekühlt. Es werden 33.8 mL (54.1 mmol) einer 1.6 M Lösung von Methyllithium in Diethylether zugegeben und so lange gerührt, bis der gelbe Niederschlag vollständig aufgelöst ist. Nachdem mit Aceton/Trockeneis abgekühlt worden ist, wird eine Lösung von 2.93 g (27.0 mmol) Trimethylsilylchlorid und 2.77 g (13.5 mmol) 3-(1-Cyclohexenylethyl)-2-cyclohexen-1-on **100** in 50 mL abs. THF zugetropft. Es wird 1.5 h unter Kühlung gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf eine Mischung aus 200 mL eisgekühlter 0.1 N Salzsäure und 250 mL eisgekühltem *n*-Pentan gegeben. Es wird kurz geschüttelt, die Phasen werden getrennt, die org. Phase wird mit 90 mL eisgekühlter ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt.

Es werden 3.39 g (11.6 mmol, 86 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

NMR-Experimente:  $^1\text{H}$ , H/H-COSY, APT, HMQC.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 0.175 (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.947 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.23-1.31 (m, 1H, H-1), 1.28-1.39 (m, 2H, H-10), 1.37-1.44 (m, 1H, H-1), 1.50-1.57 (m, 2H, H-6), 1.57-1.64 (m, 2H, H-7), 1.61-1.68 (m, 2H, H-2), 1.80-1.92 (m, 2H, H-9), 1.89-1.94 (m, 2H, H-8), 1.91-1.94 (m, 2H, H-3), 1.95-2.00 (m, 2H, H-5), 4.651 (dd,  $J$  = 1.5, 1.5 Hz, 1H, H-4a), 5.380 (m, 1H, H-4b).



**$^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 0.13 (q,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 19.62 (t, C-2), 22.57 (t, C-6), 23.06 (t, C-7), 25.24 (t, C-5), 28.02 (q, Me), 28.52 (t, C-8), 29.86 (t, C-3), 32.76 (t, C-9), 34.43 (s, C-10a), 34.46 (t, C-1), 41.64 (t, C-10), 114.45 (d, C-4a), 120.08 (d, C-4b), 138.63 (s, C-8a), 149.22 (s, C-4).

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 21.50,

m/z (%): 293 (0.4), 292 (1), 277 (3), 185 (4), 184 (15), 183 (100), 181 (7), 95 (3), 93 (3), 79 (4), 75 (7), 74 (4), 73 (39), 67 (4), 55 (3), 45 (5), 41 (3).

**Exakte Masse (m/z):**

gemessen: 292.2225

berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>OSi: 292.2222

Abweichung: 0.9 ppm.

**Elementaranalyse:**

gemessen: C 74.63 % H 11.30 %

berechnet (C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>OSi): C 73.90 % H 11.03 %.

**IR (film):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2935, 2841, 1662, 1453, 1365, 1341, 1263, 1251, 1207, 1193, 1164, 1134, 1102, 1058, 964, 936, 909, 889, 841, 801, 753, 686.

### 6.5.5 PET-Cyclisierung von 3-(1-Cyclohexenylethyl)-3-methyl-1-cyclohexenyl-trimethylsilylether **90**

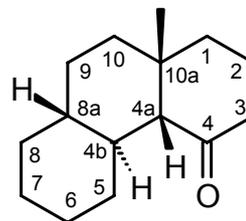
Eine Lösung von 130 mg (0.44 mmol) 3-(1-Cyclohexenylethyl)-3-methyl-1-cyclohexenyl-trimethylsilyl-ether **90**, 42 mg (0.24 mmol) DCN und 66  $\mu$ L *n*-Decan in 66 mL abs. Acetonitril werden in Bestrahlungsröhrchen (12 mL Volumen) gefüllt für 20 min mit Argon entgast und anschließend bis zum vollständigen Umsatz (19 h) mit Licht der Wellenlänge 350 nm bestrahlt. Die flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. entfernt und der Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 90:10) gereinigt. HPLC-Trennung des Rückstands (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 85:15) ergibt 55.0 mg (0.25 mmol, 56 %) (4aR\*, 4bS\*, 8aR\*, 10aS\*)-10a-Methyl-dodecahydro-4(1*H*)-phenanthrenon **120** und 5.5 mg (0.025 mmol, 5.6 %) (4aR\*, 4bS\*, 8aS\*, 10aS\*)-10a-Methyl-dodecahydro-4(1*H*)-phenanthrenon **121**. Dies entspricht einer Ausbeute an Cyclisierungsprodukten von 61.6 %.

Das Isomerenverhältnis wird per GC-Analyse aus dem Reaktionsgemisch heraus bestimmt: **120/121** : 90/10.

(4aR\*, 4bS\*, 8aR\*, 10aS\*)-10a-Methyl-dodecahydro-4(1H)-phenanthrenon 120:

NMR-Experimente:  $^1\text{H}$ , H/H-COSY, APT, HMQC, HMBC, NOESY.

**$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 0.814 (d,  $J$  = 0.86, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.818 (dddd,  $J$  = 3.9, 3.9, 11.2, 11.2, 11.2 Hz, 1H, H-8a), 0.833 (dddd,  $J$  = 3.5, 3.5, 11.4, 11.4, 11.4 Hz, 1H, H-5ax), 0.974 (dddd,  $J$  = 3.9, 11.3, 13.0, 13.0 Hz, 1H, H-8ax), 1.009 (dddd,  $J$  = 1.7, 1.7, 2.4, 4.3, 13.7 Hz, 1H, H-1eq), 1.104 (dddd,  $J$  = 3.4, 3.4, 12.7, 12.7, 12.7 Hz, 1H, H-6ax), 1.129 (dddd,  $J$  = 3.4, 3.4, 12.3, 12.3, 12.3 Hz, 1H, H-7ax), 1.202 (ddd,  $J$  = 4.4, 13.3, 13.3 Hz, 1H, H-10ax), 1.269 (dddd,  $J$  = 1.5, 3.3, 3.3, 3.3, 13.4 Hz, 1H, H-5eq), 1.313 (dddd,  $J$  = 3.5, 11.4, 13.3, 13.3 Hz, 1H, H-9ax), 1.375 (dddd,  $J$  = 3.5, 10.9, 10.9, 11.1 Hz, 1H, H-4b), 1.386 (dddd,  $J$  = 2.6, 4.5, 4.5, 13.2 Hz, 1H, H-9eq), 1.479 (ddd,  $J$  = 3.1, 3.1, 13.2 Hz, 1H, H-10eq), 1.595 (dddd,  $J$  = 3.2, 3.2, 3.2, 3.2, 12.9 Hz, 1H, H-8eq), 1.605 (dddd,  $J$  = 3.2, 3.2, 3.2, 3.2, 12.5 Hz, 1H, H-7eq), 1.630 (ddd,  $J$  = 1.5, 1.5, 11.4 Hz, 1H, H-4a), 1.638 (dddd,  $J$  = 1.80, 3.2, 3.2, 3.2, 3.2, 11.4 Hz, 1H, H-6eq), 1.794 (dddd,  $J$  = 4.7, 4.7, 13.7, 13.7, 13.7 Hz, 1H, H-2ax), 1.892 (dddd,  $J$  = 1.6, 2.1, 4.9, 7.3, 13.7 Hz, 1H, H-2eq), 2.066 (dddd,  $J$  = 1.6, 1.6, 1.6, 4.9, 13.7 Hz, 1H, H-3eq), 2.149 (ddd,  $J$  = 4.9, 13.7, 13.7 Hz, 1H, H-1ax), 2.312 (ddd,  $J$  = 7.3, 13.7, 13.7 Hz, 1H, H-3ax).



**$^{13}\text{C}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 22.52 (t, C-2), 25.99 (t, C-7), 26.29 (t, C-6), 27.77 (q, Me), 29.06 (t, C-9), 29.43 (t, C-1), 30.69 (t, C-5), 33.87 (t, C-8), 37.35 (t, C-3), 37.95 (s, C-10a), 39.37 (t, C-10), 41.27 (d, C-4b), 42.11 (d, C-8a), 65.79 (d, C-4a), 215.69 (s, C-4).

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 20.43,

m/z (%): 221 (5), 220 (14), 206 (5), 205 (25), 203 (3), 202 (11), 187 (6), 159 (3), 149 (6), 145 (3), 135 (3), 121 (5), 119 (3), 112 (7), 111 (100), 109 (12), 108 (18), 107 (7), 106 (3), 105 (6), 98 (3), 96 (4), 95 (26), 94 (8), 93 (15), 92 (3), 91 (12), 83 (3), 82 (5), 81 (18), 80 (6), 79 (22), 78 (5), 77 (8), 69 (7); 68 (7), 67 (26), 65 (4), 55 (22), 54 (4), 53 (8), 43 (6), 42 (8), 41 (26), 40 (3), 39 (9); 29 (4), 27 (4).

**GC/MS (CI, Isobutan, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 20.43,  
m/z (%): 222 (14), 221 (100), 220 (4), 203 (3), 114 (3).

**Exakte Masse (m/z):**

gemessen: 220.1826  
berechnet für C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O: 220.1827  
Abweichung: 0.7 ppm.

**Elementaranalyse:**

gemessen: C 81.87 % H 11.24 %  
berechnet (C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O): C 81.76 % H 10.98 %.

**IR (film):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2963, 2932, 2860, 2298, 1698, 1453, 1374, 1345, 1301, 1273, 1254, 1230, 1202, 1153, 1123, 1107, 1063, 1040, 974, 961, 904, 886, 852, 837, 786, 776, 730.

**(4aR\*, 4bS\*, 8aS\*, 10aS\*)-10a-Methyl-dodecahydro-4(1H)-phenanthrenon 121:**

NMR-Experimente: <sup>1</sup>H, H/H-COSY, <sup>13</sup>C, DEPT135, HMQC, HMBC, NOESY.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 0.891 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.987

(dddd,  $J$  = 1.4, 1.4, 2.7, 4.3, 13.8 Hz, 1H, H-1eq), 1.13 - 1.46

(m, 9H, H-5, H-5, H-6, H-6, H-7, H-8eq, H-9, H-10, H-10),

1.515 (dddd,  $J$  = 3.6, 13.0, 13.0, 13.0 Hz, 1H, H-8ax), 1.68 -

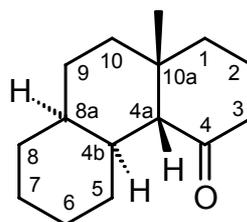
1.77 (m, 2H, H-7, H-8a), 1.826 (dddd,  $J$  = 4.7, 4.7, 13.6, 13.6,

13.6 Hz, 1H, H-2ax), 1.83 - 1.95 (m, 2H, H-2eq, H-9), 2.095 (dddd,  $J$  = 1.7, 1.7,

1.7, 4.9, 13.8 Hz, 1H, H-3eq), 2.162 (dddd,  $J$  = 3.7, 3.7, 3.7, 12.4 Hz, 1H, H-4b),

2.266 (ddd,  $J$  = 5.0, 13.7, 13.7 Hz, 1H, H-1ax), 2.360 (ddd, 1.5, 1.5, 12.4 Hz, 1H,

H-4a), 2.378 (ddd,  $J$  = 7.4, 13.7, 13.7 Hz, 1H, H-3ax).



**<sup>13</sup>C-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 19.66 (t, C-6), 22.38 (t, C-2), 25.39 (t, C-8), 26.41 (t, C-7), 27.14 (t, C-9), 28.20 (q, CH<sub>3</sub>), 28.57 (t, C-5), 28.79 (t, C-1), 33.86 (t, C-10),

34.38 (d, C-4b), 35.76 (d, C-8a), 37.06 (t, C-3), 37.81 (s, C-10a), 56.22 (d, C-4a), 216.43 (s, C-4).

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 20.80,

m/z (%): 221 (2), 220 (8), 205 (8), 202 (7), 187 (3), 112 (10), 111 (100), 109 (11), 108 (13), 107 (4), 105 (3), 97 (3), 95 (18), 94 (5), 93 (11), 91 (12), 82 (3), 81 (11), 80 (3), 79 (19), 77 (8), 69 (4), 68 (5), 67 (16), 65 (3), 55 (15), 54 (3), 53 (5), 43 (5), 42 (5), 41 (20), 39 (6), 29 (4), 27 (3).

**GC/MS (CI, Isobutan, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 20.80,

m/z (%): 222 (13), 221 (100), 220 (3), 203 (5), 111 (4).

**Exakte Masse (m/z):**

gemessen: 220.1824

berechnet für C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O: 220.1827

Abweichung: 1.5 ppm.

**Elementaranalyse:**

gemessen: C 81.20 % H 10.58 %

berechnet (C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O): C 81.76 % H 10.98 %.

**IR (film):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2963, 2931, 2869, 2852, 2673, 2328, 1846, 1796, 1774, 1753, 1740, 1729, 1692, 1546, 1453, 1443, 1427, 1383, 1345, 1309, 1286, 1261, 1240, 1210, 1156, 1123, 1071, 1054, 989, 953, 898, 876, 830, 820, 780, 730, 665.

### 6.5.6 Darstellung von 3-(1-Cyclohexenylethyl)-2-iodo-3-methyl-1-cyclohexanon 135

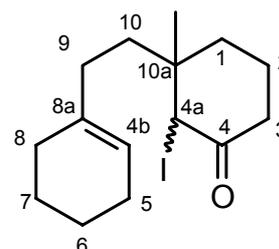
In einem lichtgeschützten Kolben wird zu einer Lösung von 1.00 g (3.42 mmol) 3-(1-Cyclohexenylethyl)-3-methyl-1-cyclohexenyl-trimethylsilyl-ether **90** in 70 mL abs. THF eine Suspension von 773 mg (3.42 mmol) frisch hergestelltem *N*-Iodsuccinimid in 25 mL abs. THF gegeben und 1 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit dem gleichen Volumen an 10 % Natriumthiosulfatlösung versetzt und mit Diethylether extrahiert. Die Phasen werden getrennt, die

org. Phase wird über Magnesiumsulfat getrennt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

Es werden 911 mg (2.63 mmol, 77 %) eines gelblichen, lichtempfindlichen Öls erhalten.

NMR-Experimente:  $^1\text{H}$ , H/H-COSY,  $^{13}\text{C}$ , DEPT135.

**$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 1.055 (s, 3H, Me), 1.113 (s, 3H, Me), 1.35-1.68 (m, 17H), 1.74-2.06 (m, 17H), 2.23-2.34 (m, 2H), 3.18-3.28 (m, 1H), 3.33-3.44 (m, 1H), 4.261 (dd,  $J$  = 1.6, 1.6 Hz, 1H, H-4a), 4.425 (dd,  $J$  = 1.4, 1.4 Hz, 1H, H-4a), 5.394 (m, 1H, H-4b), 5.431 (m, 1H, H-4b).



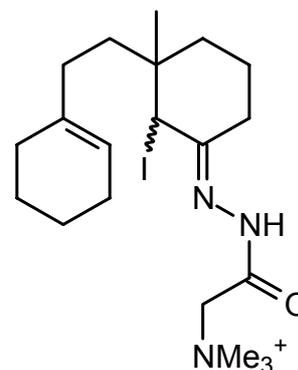
**$^{13}\text{C}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 19.70 (q, Me), 21.01/21.18 (t, C-2), 22.38/22.45 (t, C-6), 22.92/22.97 (t, C-7), 25.19/25.21 (t, C-5), 27.26 (q, Me), 28.42/28.51 (t, C-8), 31.01/31.17 (t), 32.56/32.65 (t, C-9), 34.74 (t), 35.04 (t), 35.32 (t), 39.74 (s, C-10a), 40.56 (s, C-10a), 41.54 (t), 47.17 (d, C-4a), 49.31 (d, C-4a), 121.20/121.43 (d, C-4b), 137.06/137.18 (s, C-8a), 205.87/205.37 (s, C-4).

#### Derivatisierung für den Nachweis per ESI-MS:

Das Iodoketon **135** wird auf eine Kieselgel DC-Platte aufgetragen. Die beschichtete Platte wird dann in eine Lösung von GIRARDS Reagenz T (*N*-(Hydrazinocarbonyl-methyl)-trimethylammoniumchlorid, 4 mg/mL in wäßr. 0.1 %iger Ameisensäure) getaucht. Die DC-Platte wird für 5 min im 80 °C warmen Trockenschrank behandelt. Von den dabei gebildeten Hydrazon-Ammoniumsalzen werden ESI-Massenspektren gemessen.

**MS (ESI):** 460 [ $\text{M}^+$ ], 333 [ $\text{M} - \text{I}^+$ ], 350, 332 [ $\text{M} - \text{I} - 1^+$ ], 132.

**MS/MS (ESI):** 459 [ $\text{M} - 1^+$ ], 333 [ $\text{M} - \text{I}^+$ ], 274 [ $\text{M} - \text{I} - \text{NMe}_3^+$ ], 224 [ $\text{M} - \text{I} - \text{C}_8\text{H}_{13}^+$ ].



### 6.5.7 Radikalische Cyclisierung von 3-(1-Cyclohexenylethyl)-2-iodo-3-methyl-1-cyclohexanon **135**

Eine Lösung von 519 mg (1.50 mmol) 3-(1-Cyclohexenylethyl)-2-iodo-3-methyl-1-cyclohexanon **135** in 400 mL Benzol wird mit 437 mg (1.5 mmol) Tributylzinnhydrid und 16 mg (0.1 mmol) Azo-*bis*-isobutyronitril versetzt und 4 h unter Rückfluß gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 90:10) gereinigt. Es werden 109 mg (0.50 mmol, 33 %) einer Mischung von **120** und **121** erhalten. Das Isomerenverhältnis wird per GC-Analyse aus dem Reaktionsgemisch bestimmt **120/121** : 90/10.

## 6.6 Synthese von 3a-Methyldodecahydro-1H-cyclopenta[a]-naphthalin-1-on

### 6.6.1 Darstellung von 3-(1-Cyclohexenylethyl)-2-cyclopenten-1-on 99

Eine Lösung von 11 mg 2,2'-Bipyridin in 100 mL abs. THF wird mit Aceton/Trockeneis gekühlt und mit 9.5 mL (16.12 mmol) einer 1.7 M Lösung von *tert.*-Butyllithium in *n*-Pentan versetzt. Es wird eine Lösung von 1.73 g (7.33 mmol) 1-Iod-2-(1-cyclohexenyl)-ethan **101** in 10 mL abs. THF zugegeben. Das Gemisch wird 1.5 h unter Kühlung gerührt, bevor eine Lösung von 1.11 g (8.80 mmol) 3-Ethoxycyclopent-2-enon **103** in 10 mL abs. THF hinzugegeben wird. Es wird 1 h unter Kühlung gerührt, auf 0 °C erwärmt, mit 50 mL Diethylether und 50 mL verd. Salzsäure versetzt. Nachdem 20 min bei Raumtemp. gerührt worden ist, werden die Phasen getrennt und die org. Phase mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung, Wasser und ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Es wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 90:10). Es werden 0.83 g (4.36 mmol, 60 %) eines farblosen Öls erhalten.

Das Produkt enthält nach GC/MS-Analyse etwa 10 % 3-*tert.*-Butylcyclopentenon **117** und wird durch Kugelrohrdestillation gereinigt. Es werden 0.66 g (3.45 mmol, 47 %) eines farblosen Öls erhalten.

#### 3-*tert.*-Butylcyclopentenon 117:

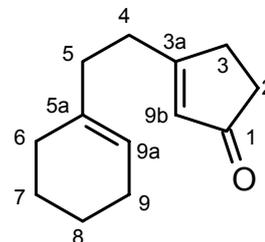
**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 10.8,

m/z (%): 139 (4), 138 (40), 124 (3), 123 (25), 110 (19), 109 (5), 97 (8), 96 (100), 95 (63), 93 (6), 91 (5), 82 (11), 81 (69), 80 (3), 79 (16), 78 (3), 77 (14), 69 (4), 68 (8), 67 (97), 66 (5), 65 (16), 63 (5), 57 (22), 56 (6), 55 (36), 54 (10), 53 (45), 52 (13), 51 (21), 50 (8), 45 (3), 43 (5), 42 (4), 41 (56), 40 (9), 39 (42), 38 (5), 29 (21), 28 (26), 27 (35), 26 (3).

3-(1-Cyclohexenylethyl)-2-cyclopenten-1-on **99**:

NMR-Experimente:  $^1\text{H}$ , H/H-COSY, APT, HMQC.

**$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 1.43\text{-}1.57$  (m, 2H, H-8), 1.58-1.62 (m, 2H, H-7), 1.82-1.90 (m, 2H, H-6), 1.90-1.97 (m, 2H, H-9), 2.158 (t,  $J = 7.8$  Hz, 2H, H-5), 2.30-2.37 (m, 2H, H-2), 2.470 (t,  $J = 7.8$  Hz, 2H, H-4), 2.51-2.57 (m, 2H, H-3), 5.379 (m, 1H, H-9a), 5.897 (m, 1H, H-9b).



**$^{13}\text{C}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 22.23$  (t, C-8), 22.70 (t, C-7), 25.01 (t, C-9), 28.06 (t, C-8), 31.42 (t, C-3), 31.51 (t, C-4), 35.11 (t, C-2/5), 35.14 (t, C-2/5), 121.82 (d, C-9a), 129.37 (d, C-9b), 135.89 (s, C-5a), 182.87 (s, C-3a), 210.04 (s, C-1).

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 19.5,

m/z (%): 191 (0.8), 190 (3), 162 (9), 161 (4), 149 (7), 148 (55), 147 (7), 134 (5), 133 (17), 120 (4), 119 (8), 109 (3), 107 (3), 106 (6), 105 (8), 97 (14), 96 (100), 95 (90), 94 (10), 93 (16), 92 (6), 91 (23), 81 (13), 80 (9), 79 (39), 78 (8), 77 (26), 68 (7), 67 (92), 66 (18), 65 (26), 63 (5), 56 (3), 55 (58), 54 (7), 53 (46), 52 (11), 51 (15), 50 (4), 43 (3), 42 (4), 41 (69), 40 (9), 39 (46), 29 (13), 28 (10), 27 (30).

**GC/MS (CI, Isobutan, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 19.5,

m/z (%): 192 (13), 191 (100).

**Exakte Masse (m/z):**

gemessen:	190.1351
berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$ :	190.1358
Abweichung:	3.4 ppm.

**IR (film):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2923, 2859, 2838, 1714, 1677, 1614, 1438, 1409, 1336, 1268, 1229, 1186, 1135, 1079, 1049, 973, 918, 840, 801.

### 6.6.2 Darstellung von 3-(1-Cyclohexenylethyl)-3-methyl-1-cyclopentenyl-trimethylsilylether 89

In einer ausgeheizten Apparatur werden 6.68 g (35.1 mmol) fein pulverisiertes Kupfer(I)iodid in 150 mL abs. THF suspendiert und mit einer Eis/Kochsalz-Mischung gekühlt. Es werden 43.8 mL (70.1 mmol) einer 1.6 M Lösung von Methyllithium in Diethylether zugegeben und so lange gerührt bis der gelbe Niederschlag vollständig aufgelöst ist. Nachdem mit Aceton/Trockeneis abgekühlt worden ist, wird eine Lösung von 3.81 g (35.3 mmol) Trimethylsilylchlorid und 3.34 g (17.5 mmol) 3-(1-Cyclohexenylethyl)-2-cyclopenten-1-on **99** in 50 mL abs. THF zugetropft. Es wird 1.5 h unter Kühlung gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf eine Mischung aus 250 mL eisgekühlter 0.1 N Salzsäure und 300 mL eisgekühltem *n*-Pentan gegeben. Es wird kurz geschüttelt, die Phasen werden getrennt, die org. Phase wird mit 90 mL eisgekühlter ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt.

Es werden 4.50 g (16.2 mmol, 93 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

Dichtebestimmung durch Differenzwägung:  $\rho=0.869$  g/mL.

Oxidationspotential: 1.19 V gegen Ferrocen.

NMR-Experimente:  $^1\text{H}$ , H/H-COSY, APT, HMQC.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 0.203 (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ),

1.019 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.34-1.46 (m, 2H, H-4), 1.51-1.57 (m,

2H, H-8), 1.553 (ddd,  $J$  = 6.0, 9.1, 12.7 Hz, 1H, H-3),

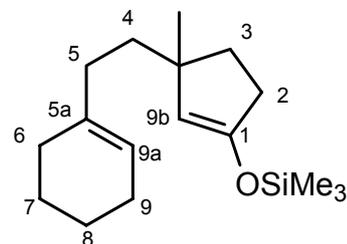
1.57-1.63 (m, 2H, H-7), 1.710 (ddd,  $J$  = 5.8, 8.9, 12.7 Hz,

1H, H-3), 1.81-1.91 (m, 2H, H-5), 1.88-1.94 (m, 2H, H-6),

1.94-2.00 (m, 2H, H-9), 2.256 (dddd,  $J$  = 1.6, 5.8, 8.7, 15.9 Hz, 1H, H-2), 2.308

(dddd,  $J$  = 1.6, 5.8, 8.9, 15.9 Hz, 1H, H-2), 4.491 (dd,  $J$  = 1.6, 1.6 Hz, 1H, H-9b),

5.380 (m, 1H, H-9a).



**$^{13}\text{C}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = -0.01 (q,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 22.60 (t, C-8), 23.07 (t, C-7), 25.25 (t, C-9), 28.02 (q, Me), 28.58 (t, C-6), 33.22 (t, C-2), 33.62 (t, C-5), 34.89 (t, C-3), 41.00 (t, C-4), 44.94 (s, C-3a), 112.23 (d, C-9b), 120.00 (d, C-9a), 138.66 (s, C-5a), 152.86 (s, C-1).

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 19.1,  
m/z (%): 279 (1), 278 (5), 263 (6), 171 (5), 170 (27), 169 (100), 79 (4), 77 (4), 75 (12), 74 (6), 73 (48), 67 (8), 61 (3), 59 (4), 55 (8), 53 (4), 45 (12), 43 (3), 41 (8).

**Exakte Masse (m/z):**

gemessen: 278.2067  
berechnet für  $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{OSi}$ : 278.2067  
Abweichung: 0.3 ppm.

**Elementaranalyse:**

gemessen: C 71.82 % H 10.54 %  
berechnet ( $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{OSi}$ ): C 73.31 % H 10.86 %.

**IR (film):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2930, 2862, 1747, 1716, 1644, 1453, 1439, 1371, 1341, 1308, 1252, 1197, 1135, 1074, 1047, 997, 931, 871, 844, 803, 757, 689, 665.

**6.6.3 PET-Cyclisierung von 3-(1-Cyclohexenylethyl)-3-methyl-1-cyclopentenyl-trimethylsilylether **89** mit DCN als Sensibilisator**

Eine Lösung von 196 mg (0.95 mmol) 3-(1-Cyclohexenylethyl)-3-methyl-1-cyclopentenyl-trimethylsilylether **89**, 50 mg (0.28 mmol) DCN in 55 mL abs. Acetonitril werden in Bestrahlungsröhrchen (12 mL Volumen) gefüllt, für 20 min mit Argon entgast und anschließend bis zum vollständigen Umsatz (15 h) mit Licht der Wellenlänge 350 nm bestrahlt. Die flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. entfernt und der Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 90:10) gereinigt. Es werden 64 mg (0.31 mmol, 33 %) eines Gemisches von (3aR\*, 5aR\*, 9aS\*, 9bR\*)-3a-Methyldodecahydro-1H-cyclopenta[a]naphthalin-1-on **122**, (3aR\*, 5aS\*, 9aS\*, 9bR\*)-3a-Methyldodeca-

hydro-1*H*-cyclopenta[*a*]naphthalin-1-on **123** und (3*aR*\*, 5*aS*\*, 9*aR*\*, 9*bR*\*)-3*a*-Methyldodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]naphthalin-1-on **124** erhalten.

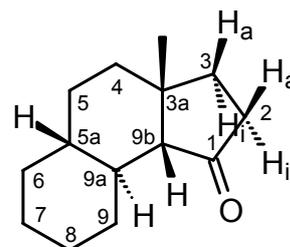
Das Isomerenverhältnis wird per GC-Analyse aus dem Reaktionsgemisch heraus bestimmt: **122/123/124** : 41/31/28.

Die Abtrennung von Isomer **124** erfolgt durch HPLC (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 92.5:7.5), die Trennung der Isomere **122** und **123** durch präparative GC.

(3*aR*\*, 5*aR*\*, 9*aS*\*, 9*bR*\*)-3*a*-Methyldodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]naphthalin-1-on **122**:

NMR-Experimente: <sup>1</sup>H, H/H-COSY, APT, HMQC, HMBC, NOESY.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 0.602 (dddd, *J* = 3.3, 3.3, 10.5, 11.5, 11.5 Hz, 1H, H-5*a*), 0.704 (dddd, *J* = 3.3, 11.0, 11.0, 11.0 Hz, 1H, H-9*a*), 0.729 (d, *J* = 0.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.851 (dddd, *J* = 3.7, 11.4, 12.8, 12.8 Hz, 1H, H-6*ax*), 0.898 (dddd, *J* = 3.4, 11.3, 12.8, 12.8 Hz, 1H, H-9*ax*), 1.002 (dddd,



*J* = 1.4, 5.7, 5.7, 13.0 Hz, 1H, H-*a*-3), 1.018 (dddd, *J* = 4.1, 13.1, 13.1, 13.1 Hz, 1H, H-5*ax*), 1.086 (dddd, *J* = 3.3, 3.3, 12.8, 12.8, 12.8 Hz, 1H, H-7*ax*), 1.164 (dddd, *J* = 3.4, 3.4, 12.8, 12.8, 12.8 Hz, 1H, H-8*ax*), 1.180 (ddd, *J* = 4.5, 13.2, 13.2 Hz, 1H, H-4*ax*), 1.255 (dddd, *J* = 2.8, 2.8, 4.3, 13.9 Hz, 1H, H-5*eq*), 1.334 (dd, *J* = 1.5, 11.1 Hz, 1H, H-9*b*), 1.336 (ddd, *J* = 2.5, 4.0, 13.3 Hz, 1H, H-4*eq*), 1.537 (dddd, *J* = 1.8, 3.3, 3.3, 3.3, 13.03 Hz, 1H, H-6*eq*), 1.638 (dddd, *J* = 1.72, 3.3, 3.3, 3.3, 12.7 Hz, 1H, H-8*eq*), 1.695 (dddd, *J* = 1.8, 3.3, 3.3, 3.3, 3.3, 12.8 Hz, 1H, H-7*eq*), 1.792 (ddd, *J* = 10.4, 10.4, 12.9 Hz, 1H, H-*i*-3), 2.064 (ddd, *J* = 5.6, 10.4, 19.7 Hz, 1H, H-2), 2.105 (ddd, *J* = 5.6, 9.9, 19.7 Hz, 1H, H-2), 2.306 (dddd, *J* = 1.7, 3.3, 3.3, 3.3, 13.3 Hz, 1H, H-9*eq*).

**<sup>13</sup>C-NMR (150.96 MHz):** δ = 26.53 (t, C-8), 26.73 (t, C-7), 29.28 (t, C-3), 29.38 (q, CH<sub>3</sub>), 29.53 (t, C-5), 31.09 (t, C-9), 34.42 (t, C-6), 34.48 (t, C-2), 35.03 (t, C-4), 38.56 (s, C-3*a*), 39.86 (d, C-9*a*), 40.97 (d, C-5*a*), 61.97 (d, C-9*b*), 217.15 (s, C-1).

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 17.8,

m/z (%): 207 (4), 206 (28), 192 (3), 191 (23), 188 (4), 173 (4), 149 (8), 147 (3), 135 (6), 122 (3), 121 (6), 110 (4), 109 (9), 108 (37), 107 (15), 106 (4), 105 (5), 98 (17), 97 (100), 96 (16), 95 (17), 94 (8), 93 (17), 92 (3), 91 (12), 83 (3), 82 (5), 81 (39), 80 (7), 79 (26), 78 (4), 77 (10), 69 (3), 68 (7), 67 (28), 66 (3), 65 (7), 57 (3), 56 (7), 55 (30), 54 (5), 53 (17), 52 (3), 51 (4), 43 (7), 42 (3), 41 (33), 40 (3), 39 (13), 29 (14), 28 (10), 27 (14).

**GC/MS (CI, Isobutan, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 17.8,

m/z (%): 208 (25), 207 (100), 206 (29), 205 (5), 191 (7), 189 (18).

**Exakte Masse (m/z):**

gemessen: 206.1662

berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O: 206.1671

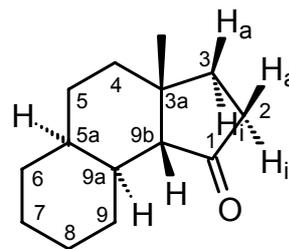
Abweichung: 4.4 ppm.

**IR (film):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2923, 2857, 2243, 1739, 1449, 1412, 1379, 1253, 1217, 1173, 1156, 1141, 1121, 1088, 1059, 1035, 988, 919, 857, 835, 665.

(3aR\*, 5aS\*, 9aS\*, 9bR\*)-3a-Methyldodecahydro-1H-cyclopenta[a]  
naphthalin-1-on 123:

NMR-Experimente: <sup>1</sup>H, H/H-COSY, APT, HMQC, HMBC bei T = 370 K und T = 213 K und <sup>1</sup>H in Schritten von 10 K zwischen T = 213 K and T = 370 K, NOESY bei T = 370 K.

**$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , T = 370 K):**  $\delta$  = 1.162 (s, 3H, Me), 1.22-1.47 (m, 10H), 1.509 (ddd,  $J$  = 9.2, 9.2, 12.9 Hz, 1H, H-3), 1.58-1.70 (m, 2H, H-5, H-8), 1.670 (dd,  $J$  = 1.1, 4.1 Hz, 1H, H-9b), 1.711 (dddd,  $J$  = 3.5, 3.5, 10.4, 10.4, 10.4 Hz, 1H, H-9ax), 1.760 (ddd,  $J$  = 6.6, 6.6, 13.0 Hz, 1H, H-3), 2.040 (dddd,  $J$  = 4.3, 4.3, 4.3, 10.5 Hz, 1H, H-9a), 2.177 (ddd,  $J$  = 6.9, 9.1, 14.7 Hz, 1H, H-2), 2.201 (ddd,  $J$  = 6.9, 9.1, 14.7 Hz, 1H, H-2).



**$^{13}\text{C-NMR}$  (150.96 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , T = 370 K):**  $\delta$  = 22.95 (t, C-7), 23.98 (t, C-5), 25.72 (t, C-8), 28.02 (t, C-9), 28.83 (q, Me), 30.65 (t, C-6), 33.89 (t, C-4), 34.08 (t, C-3), 34.77 (d, C-5a), 34.94 (d, C-9a), 35.03 (t, C-2), 38.38 (s, C-3a), 60.23 (d, C-9b), 219.83 (s, C-1).

**$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , T = 213 K):**  $\delta$  = 1.014 (dddd,  $J$  = 3.4, 3.4, 3.4, 13.3 Hz, 1H, H-5eq), 1.10-1.38 (m, 7H), 1.194 (s, 3H, Me), 1.38-1.46 (m, 2H), 1.50-1.65 (m, 4H), 1.609 (m, 1H, H-9b), 1.685 (dddd,  $J$  = 3.2, 13.2, 13.2, 13.2 Hz, 1H, H-5ax), 2.080 (ddd,  $J$  = 4.1, 4.1, 13.4 Hz, 1H, H-9a), 2.13-2.25 (m, 2H, H-2).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (150.96 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , T = 213 K):**  $\delta$  = 20.54 (t), 21.31 (t, C-5), 26.59 (t), 26.82 (t), 27.24 (q, Me), 31.32 (t), 33.38 (d, C-5a), 33.64 (t, C-4), 34.28 (t, C-3), 34.38 (d, C-9a), 34.44 (t, C-2), 37.65 (s, C-3a), 61.46 (d, C-9b), 221.21 (s, C-1).

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 19.3,

$m/z$  (%): 207 (2), 206 (13), 191 (12), 173 (3), 108 (6), 107 (4), 98 (9), 97 (100), 96 (4), 95 (4), 93 (3), 91 (7), 81 (8), 79 (6), 67 (6), 55 (4), 53 (4), 43 (3), 41 (13), 39 (4).

**GC/MS (CI, Isobutan, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 19.3,

$m/z$  (%): 208 (15), 207 (100), 206 (24), 205 (19), 189 (23).

**Exakte Masse ( $m/z$ ):**

gemessen: 206.16668

berechnet für  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$ : 206.1671

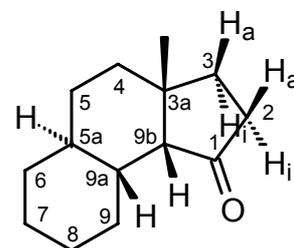
Abweichung: 0.78 ppm.

**IR (film):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2928, 2863, 2667, 1736, 1452, 1410, 1381, 1350, 1286, 1264, 1202, 1181, 1163, 1147, 1111, 1091, 1073, 1023, 994, 953, 904, 870, 799.

(3a*R*<sup>\*</sup>, 5a*S*<sup>\*</sup>, 9a*R*<sup>\*</sup>, 9b*R*<sup>\*</sup>)-3a-Methyldodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]-naphthalin-1-on **124**:

NMR-Experimente:  $^1\text{H}$ , H/H-COSY,  $^{13}\text{C}$ , DEPT135, HMQC, HMBC.

**$^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta$  = 0.847 (dddd,  $J$  = 3.8, 11.0, 13.0, 13.0 Hz, 1H, H-6ax), 0.917 (d,  $J$  = 0.9 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.988 (dddd,  $J$  = 3.6, 11.2, 13.3, 13.3 Hz, 1H, H-5ax), 1.018 (ddd,  $J$  = 2.2, 3.7, 13.5 Hz, 1H, H-4eq), 1.072 (dddd,  $J$  = 0.8, 3.7, 13.6, 13.6 Hz, 1H, H-4ax), 1.160 (dddd,  $J$  = 3.3, 3.3, 11.2, 13.0, 13.0 Hz, 1H, H-5a), 1.181 (ddd,  $J$  = 10.4, 10.4, 12.6 Hz, 1H, H-3), 1.184 (dddd,  $J$  = 3.7, 3.7, 13.0, 13.0, 13.0 Hz, 1H, H-8ax), 1.185 (m, 1H, H-9a), 1.285 (ddd,  $J$  = 2.0, 8.9, 12.6 Hz, 1H, H-3), 1.294 (m, 1H, H-5eq), 1.371 (dddd,  $J$  = 3.6, 3.6, 13.1, 13.1, 13.1 Hz, 1H, H-7ax), 1.416 (ddd,  $J$  = 1.4, 2.3, 3.8 Hz, 1H, H-9b), 1.522 (dddd,  $J$  = 1.8, 3.3, 3.3, 3.3, 13.4 Hz, 1H, H-9eq), 1.600 (dddd,  $J$  = 1.8, 3.3, 3.3, 3.3, 12.9 Hz, 1H, H-6eq), 1.687 (dddd,  $J$  = 1.7, 3.3, 3.3, 3.3, 3.3, 13.0 Hz, 1H, H-7eq), 1.883 (dddd,  $J$  = 1.8, 3.3, 3.3, 3.3, 3.3, 12.7 Hz, 1H, H-8eq), 1.919 (ddd,  $J$  = 1.3, 2.0, 10.0, 19.2 Hz, 1H, H-2), 1.996 (ddd,  $J$  = 8.8, 10.5, 19.2 Hz, 1H, H-2), 2.793 (ddd,  $J$  = 3.7, 11.8, 13.4, 13.4 Hz, 1H, H-9ax).



**$^{13}\text{C}$ -NMR (150.96 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta$  = 24.86 (q,  $\text{CH}_3$ ), 26.63 (t, C-7), 27.74 (t, C-8), 29.16 (t, C-9), 30.65 (t, C-5), 33.14 (t, C-4), 34.50 (t, C-3), 34.59 (t, C-6), 35.16 (t, C-2), 37.69 (d, C-5a), 39.65 (s, C-3a), 40.12 (d, C-9a), 59.44 (d, C-9b), 216.90 (s, C-1).

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 17.7,

$m/z$  (%): 207 (2), 206 (10), 191 (9), 109 (3), 108 (5), 107 (4), 98 (7), 97 (100), 96 (5), 95 (6), 93 (7), 91 (5), 81 (9), 79 (10), 77 (4), 67 (10), 65 (3), 55 (11), 53 (7), 43 (3), 41 (14), 39 (5), 29 (5), 28 (4), 27 (5).

**GC/MS (CI, Isobutan, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 17.7,  
m/z (%): 207 (100), 206 (26), 205 (21), 192 (12), 191 (11), 189 (74).

**Exakte Masse (m/z):**

gemessen: 206.1663  
berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O: 206.1671  
Abweichung: 3.6 ppm.

**IR (film):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2913, 2854, 2822, 2668, 2307, 1813, 1735, 1449, 1407, 1379, 1344, 1317, 1288, 1261, 1229, 1199, 1169, 1127, 1047, 986, 954, 942, 887, 862, 842, 798.

**6.6.4 PET-Cyclisierung von 3-(1-Cyclohexenylethyl)-3-methyl-1-cyclopentenyl-trimethylsilylether **89** mit DCA/Phenanthren**

Eine Lösung von 521 mg (1.87 mmol) 3-(1-Cyclohexenylethyl)-3-methyl-1-cyclopentenyl-trimethylsilylether **89**, 60 mg (0.26 mmol) DCN und 360 mg (2.0 mmol) Phenanthren in 66 mL abs. Acetonitril werden in Bestrahlungsröhrchen (12 mL Volumen) gefüllt für 20 min mit Argon entgast und anschließend bis zum vollständigen Umsatz mit Licht der Wellenlänge 420 nm bestrahlt. Die flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. entfernt und der Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 90:10) gereinigt. Es werden 167 mg (0.81 mmol, 43 %) eines Gemisches von (3aR\*, 5aR\*, 9aS\*, 9bR\*)-3a-Methyldodecahydro-1H-cyclopenta[a]naphthalin-1-on **122**, (3aR\*, 5aS\*, 9aS\*, 9bR\*)-3a-Methyldodecahydro-1H-cyclopenta[a]naphthalin-1-on **123** und (3aR\*, 5aS\*, 9aR\*, 9bR\*)-3a-Methyldodecahydro-1H-cyclopenta[a]naphthalin-1-on **124** erhalten.

Das Isomerenverhältnis wird per GC-Analyse aus dem Reaktionsgemisch heraus bestimmt: **122/123/124** : 41/31/28.

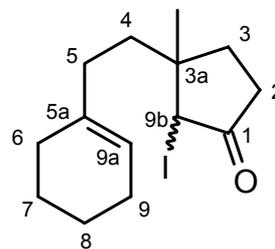
### 6.6.5 Darstellung von 3-(1-Cyclohexenylethyl)-2-iodo-3-methyl-1-cyclopentanone 134

In einem lichtgeschützten Kolben wird zu einer Lösung von 290 mg (1.0 mmol) 3-(1-Cyclohexenylethyl)-3-methyl-1-cyclopentenyl-trimethylsilylether **89** in 20 mL abs. THF eine Suspension von 226 mg (1.0 mmol) frisch hergestelltem *N*-Iodsuccinimid in 10 mL abs. THF gegeben und 1 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit dem gleichen Volumen einer 10 % Natriumthiosulfatlösung versetzt und mit Diethylether extrahiert. Die Phasen werden getrennt, die org. Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

Es werden 285 mg (0.86 mmol, 83 %) eines gelblichen, lichtempfindlichen Öls erhalten.

NMR-Experimente:  $^1\text{H}$ , H/H-COSY,  $^{13}\text{C}$ .

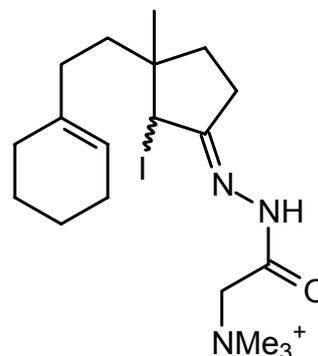
**$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 1.108 (s, 3H, Me), 1.143 (s, 3H, Me), 1.44-1.67 (m, 13H), 1.744 (dddd,  $J$  = 1.4, 3.1, 9.0, 13.0 Hz, 1H), 1.84-2.08 (m, 15H), 2.246 (dddd,  $J$  = 1.2, 8.8, 8.8., 19.7 Hz, 1H), 2.28-2.38 (m, 2H), 2.444 (dddd,  $J$  = 0.6, 3.1, 9.9, 19.8 Hz, 1H), 4.222 (dd,  $J$  = 1.5, 1.5 Hz, 1H, H-9b), 4.480 (dd,  $J$  = 0.8, 0.8 Hz, 1H, H-9b), 5.412 (m, 1H, H-9a), 5.437 (m, 1H, H-9a).



**$^{13}\text{C}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 20.78 (q, Me), 22.39/22.44 (t, C-8), 22.91/22.95 (t, C-7), 25.18/25.19 (t, C-9), 25.69 (q, Me), 28.46/28.49 (t, C-6), 31.40, 32.40/32.42, 32.74/32.78, 32.89, 40.83, 42.17, 42.51, 44.66, 45.73, 121.16/121.39 (d, C-9a), 137.03/137.16 (s, C-5a), 211.51/211.53 (s, C-1).

Derivatisierung für den Nachweis per ESI-MS:

Das Iodketon **134** wird auf eine Kieselgel DC-Platte aufgetragen. Die beschichtete Platte wird dann in eine Lösung von Girards Reagenz T (*N*-(Hydrazinocarbonylmethyl)-trimethylammoniumchlorid, 4 mg/mL in wäßr. 0.1 %iger Ameisensäure) getaucht. Die DC-Platte wird für 5 min im 80 °C warmen Trockenschrank behandelt. Von den dabei gebildeten Hydrazon-Ammoniumsalzen werden ESI-Massenspektren gemessen.



**MS (ESI):** 478, 446  $[M]^+$ , 355, 336  $[M - C_8H_{14}]^+$ , 318  $[M - I - 1]^+$ , 172, 132.

### 6.6.6 Radikalische Cyclisierung von 3-(1-Cyclohexenylethyl)-2-iodo-3-methyl-1-cyclopentanon **134**

Eine Lösung von 664 mg (2.0 mmol) 3-(1-Cyclohexenylethyl)-2-iodo-3-methyl-1-cyclopentanon **134** in 400 mL Benzol wird mit 582 mg (2.0 mmol) Tributylzinnhydrid und 16 mg (0.1 mmol) Azo-*bis*-isobutyronitril versetzt und 4.5 h unter Rückfluß gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 90:10) gereinigt. Die erhaltene Isomerenmischung wird durch HPLC (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 92.5:7.5) getrennt. Es werden 170 mg (0.83 mmol, 42 %) an **122** und **123** erhalten. Das Isomerenverhältnis wird per GC-Analyse aus dem Reaktionsgemisch bestimmt **122/123** : 52/48.

## 6.7 Darstellung von 3-(1-Cyclohexenylethyl)-4-(methoxymethyl)-2-cyclohexen-1-on und Folgereaktionen

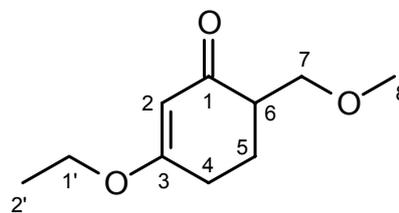
### 6.7.1 Darstellung von 3-Ethoxy-6-methoxymethylcyclohex-2-enon 211

Zu einer Lösung von 1.44 g (14.3 mmol) Diisopropylamin in 15 mL abs. THF werden unter Aceton/Trockeneiskühlung und Schutzgasatmosphäre 8.9 mL (14.3 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan getropft und es wird 30 min gerührt. Es wird eine Lösung von 2.0 g (14.29 mmol) 3-Ethoxycyclohex-2-enon **104** in 10 mL abs. THF zugetropft und 30 min unter Kühlung gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 2.30 g (28.6 mmol) Chlormethylmethylether in 10 mL abs. THF zugetropft. Es wird mit einer Eis/Kochsalzmischung gekühlt und 90 min gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf 100 mL Diethylether und 100 mL ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gegeben und extrahiert. Die Phasen werden getrennt. Die wäßr. Phase wird mit Diethylether extrahiert und die vereinigten org. Phasen werden mit Wasser und ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Es wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird durch Chromatographie an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 50:50) gereinigt.

Es werden 0.90 g (4.9 mmol, 34 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

NMR-Experimente:  $^1\text{H}$ , H/H-COSY,  $^{13}\text{C}$ , DEPT-135.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.336 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 3H, H-2'), 1.80-1.90 (m, 1H), 2.148 (dddd,  $J$  = 4.8, 4.8, 4.8, 13.4 Hz, 1H), 2.38-2.50 (m, 3H), 3.330 (s, 3H, H-8), 3.535 (dd,  $J$  = 7.7, 9.5 Hz, 1H), 3.718 (dd,  $J$  = 4.1, 9.5 Hz, 1H), 3.82-3.92 (m, 2H), 5.321 (m, 1H, H-2).



**$^{13}\text{C-NMR}$  (150.96 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 14.07 (q, C-2'), 24.42 (t), 28.20 (t), 45.52 (d, C-6), 58.91 (q, C-8), 64.21 (t, C-1'), 71.83 (t, C-7), 102.58 (d, C-2), 177.55 (s, C-3), 199.05 (s, C-1).

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 15.9,

m/z (%): 185 (3), 184 (25), 170 (5), 169 (49), 167 (3), 156 (3), 155 (3), 154 (6), 153 (20), 152 (10), 141 (6), 139 (10), 127 (4), 126 (4), 125 (9), 124 (12), 123 (4), 113 (4), 112 (11), 111 (12), 99 (25), 98 (4), 97 (7), 96 (10), 95 (10), 85 (10), 84 (74), 83 (7), 81 (5), 79 (6), 77 (5), 71 (35), 70 (6), 69 (100), 68 (75), 67 (14), 66 (4), 65 (5), 57 (10), 56 (13), 55 (42), 54 (6), 53 (13), 52 (4), 51 (5), 45 (60), 43 (52), 42 (12), 41 (38), 40 (20), 39 (31), 31 (7), 29 (50), 28 (26), 27 (45), 26 (5).

#### Elementaranalyse:

gemessen: C 64.96 % H 8.83 %

berechnet ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ ): C 65.19 % H 8.75 %.

**IR (film):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2986, 2941, 2898, 1650, 1607, 1476, 1455, 1428, 1404, 1380, 1358, 1328, 1304, 1238, 1191, 1125, 1101, 1045, 1024, 957, 907, 844, 816, 766.

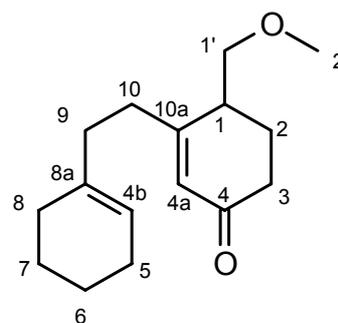
### 6.7.2 Darstellung von 3-(1-Cyclohexenylethyl)-4-(methoxymethyl)-2-cyclohexenon **210**

Eine Lösung von 4 mg 2,2'-Bipyridin in 25 mL abs. THF wird mit Aceton/Trockeneis gekühlt und mit 5.3 mL (9.01 mmol) einer 1.7 M Lösung von *tert.*-Butyllithium in *n*-Pentan versetzt. Es wird eine Lösung von 0.96 g (4.07 mmol) 1-Iod-2-(1-cyclohexenyl)-ethan **101** in 10 mL abs. THF zugetropft. Das Gemisch wird 1.5 h unter Kühlung gerührt, bevor eine Lösung von 0.90 g (4.89 mmol) 3-Ethoxy-6-methoxymethylcyclohex-2-enon **211** in 5 mL abs. THF hinzugetropft wird. Es wird 1 h unter Kühlung gerührt, auf 0 °C erwärmt, mit 25 mL Diethylether und 5 mL verd. Salzsäure versetzt. Nachdem 20 min bei Raumtemp. gerührt worden ist, werden die Phasen getrennt und die org. Phase mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung, Wasser und ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Es wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i.

Vak. entfernt. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 75:25). Es werden 0.21 g (0.85 mmol, 21 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

NMR-Experimente:  $^1\text{H}$ , H/H-COSY,  $^{13}\text{C}$ , HMQC, HMBC.

**$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 1.47-1.68 (m, 4H), 1.85-2.22 (m, 8H), 2.24-2.40 (m, 3H), 2.43-2.53 (m, 1H), 2.54-2.61 (m, 1H), 3.351 (s, 3H, H-2'), 3.44-3.53 (m, 2H, H-1'), 5.38-5.43 (m, 1H, H-4b), 5.85-5.90 (m, 1H, H-4a).



**$^{13}\text{C}$ -NMR (150.96 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 22.35 (t, C-6), 22.84 (t, C-7), 25.16 (t), 25.30 (t), 28.23 (t, C-8), 34.08 (t), 34.18 (t), 35.68 (t), 38.88 (t), 58.95 (q, C-2'), 72.91 (d, C-1), 121.98 (d, C-4b), 126.99 (d, C-4a), 136.20 (s, C-8a), 165.94 (s, C-10a), 199.47 (s, C-4).

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 23.0,

m/z (%): 249 (0.3), 248 (0.8), 203 (7), 185 (4), 175 (3), 174 (3), 161 (8), 160 (3), 159 (4), 155 (7), 154 (51), 148 (3), 147 (3), 145 (5), 139 (9), 135 (3), 134 (5), 133 (8), 132 (3), 131 (5), 124 (5), 123 (11), 122 (44), 121 (4), 119 (4), 117 (6), 110 (6), 109 (33), 108 (10), 107 (16), 106 (3), 105 (6), 96 (10), 95 (33), 94 (9), 93 (14), 92 (5), 91 (22), 83 (3), 81 (8), 80 (5), 79 (24), 78 (4), 77 (16), 71 (3), 69 (3), 67 (33), 66 (4), 65 (9), 55 (28), 54 (3), 53 (18), 52 (4), 51 (5), 45 (100), 43 (3), 41 (30), 39 (14), 29 (13), 28 (8), 27 (11).

**IR (film):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2933, 1673, 1624, 1450, 1384, 1348, 1330, 1249, 1193, 1113, 955, 918, 868, 800, 763.

### 6.7.3 Umsetzung von 3-(1-Cyclohexenylethyl)-4-(methoxymethyl)-2-cyclohexenon **210** mit Dimethylcuprat und Trimethylsilylchlorid

In einer ausgeheizten Apparatur werden 0.28 g (1.45 mmol) fein pulverisiertes Kupfer(I)iodid in 4.5 mL abs. THF suspendiert und mit einer Eis/Kochsalz-Mischung gekühlt. Es werden 1.81 mL (2.90 mmol) einer 1.6 M Lösung von Methyllithium in Diethylether zugegeben und so lange gerührt bis der gelbe Niederschlag vollständig aufgelöst ist. Nachdem mit Aceton/Trockeneis abgekühlt worden ist wird eine Lösung von 94.2 mg (0.87 mmol) Trimethylsilylchlorid und 179 mg (0.73 mmol) 3-(1-Cyclohexenylethyl)-4-(methoxymethyl)-2-cyclohexenon **210** in 4.5 mL abs. THF zugetropft. Es wird 1 h unter Kühlung gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf eine Mischung aus 60 mL eisgekühlter 0.1 N Salzsäure und 78 mL eisgekühltem *n*-Pentan gegeben. Es wird kurz geschüttelt, die Phasen werden getrennt, die org. Phase wird mit eisgekühlter ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt.

Es werden 92.9 mg (0.28 mmol, 38 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 22.9 (26.4 %),

m/z (%): 337 (0.3), 336 (1.3), 229 (6), 228 (19), 227 (100), 207 (4), 195 (11), 193 (3), 165 (3), 149 (3), 137 (3), 105 (7), 95 (6), 93 (3), 91 (6), 89 (3), 81 (5), 79 (5), 77 (4), 75 (8), 74 (4), 73 (44), 71 (19), 67 (8), 59 (4), 55 (8), 53 (3), 45 (28), 44 (4), 43 (4), 41 (10), 32 (13), 29 (4), 28 (27).

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 23.0 (73.6 %),

m/z (%): 337 (0.12), 336 (0.60), 229 (5), 228 (18), 227 (100), 195 (12), 193 (3), 181 (3), 165 (3), 155 (3), 154 (8), 137 (4), 133 (3), 123 (4), 122 (6), 109 (6), 107 (4), 105 (8), 95 (12), 93 (6), 91 (9), 89 (3), 85 (3), 81 (6), 79 (10), 77 (6), 75 (9), 74 (4), 73 (49), 71 (22), 67 (14), 65 (3), 59 (4), 55 (10), 53 (7), 45 (43), 43 (3), 41 (13), 39 (4), 29 (5), 28 (6), 27 (3).

## 6.8 Synthese von 9-Isopropenyl-10b,12a-dimethylhexadeca-hydrobenzo[a]phenanthren-4(1H)-on

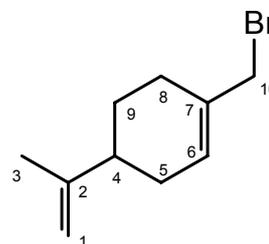
### 6.8.1 Darstellung von 1-(Brommethyl)-4-isopropenyl-1-cyclohexen 225

Eine Lösung von 15.2 g (100 mmol) (S)-Perillylalkohol **224** in 500 mL abs. Diethylether wird unter Aceton/Trockeneis-Kühlung tropfenweise mit 3.82 mL (40.2 mmol) Phosphortribromid versetzt. Es wird auf Raumtemp. erwärmt und 5 h gerührt. Die Lösung wird auf Eis gegossen, mit Wasser und ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt.

Es werden 20.1 g (93.5 mmol, 94 %) eines gelblichen Öls erhalten, welches bei -18 °C aufbewahrt und möglichst bald weiter umgesetzt werden sollte.

NMR-Experimente:  $^1\text{H}$ , APT.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.45-1.57 (m, 1H, H-9ax), 1.733 (m, 3H, H-3), 1.873 (m, 1H, H-9eq), 1.91-2.03 (m, 1H), 2.10-2.26 (m, 4H), 3.951 (m, 2H, H-10), 4.69-4.75 (m, 2H, H-1), 5.88-5.92 (m, 1H, H-6).



$^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 20.71 (q, C-3), 26.76 (t), 27.25 (t), 30.78 (t), 39.12 (t, C-10), 40.49 (d, C-4), 108.89 (t, C-1), 127.56 (d, C-6), 134.31 (s, C-7), 149.21 (s, C-2).

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 14.9,

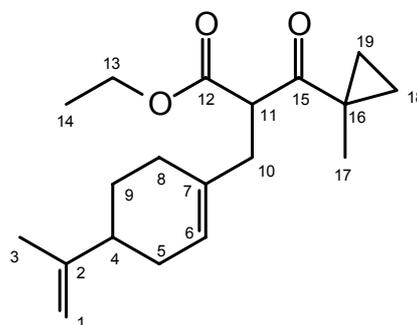
m/z (%): 136 (10), 135 (78), 119 (3), 107 (20), 106 (3), 105 (4), 94 (5), 93 (57), 91 (27), 81 (9), 80 (4), 79 (40), 78 (5), 77 (25), 69 (14), 68 (90), 67 (100), 66 (10), 65 (23), 64 (4), 63 (5), 58 (5), 57 (6), 56 (3), 55 (41), 54 (3), 53 (29), 52 (8), 51 (12), 50 (3), 43 (8), 42 (4), 41 (35), 40 (8), 39 (26), 29 (7), 28 (8).

### 6.8.2 Darstellung von Ethyl-2-((4-isopropenyl-1-cyclohexenyl)methyl)-3-(1-methylcyclopropyl)-3-oxo-propanoat **232**

4.48 g (103 mmol) einer 55 %igen Suspension von Natriumhydrid in Paraffin werden unter Schutzgasatmosphäre dreimal mit je 20 mL *n*-Pentan gewaschen und in 50 mL abs. THF suspendiert. Es wird auf 0 °C abgekühlt und unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 15.9 g (93.4 mmol) 3-(1-Methylcyclopropyl)-3-oxopropansäure-ethyl-ester **223** in 20 mL abs. THF versetzt. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung 15 min bei Raumtemp. gerührt. Zu dem Reaktionsgemisch wird eine Lösung von 20.1 g (93.4 mmol) 1-(Brommethyl)-4-isopropenyl-1-cyclohexen **225** in 50 mL abs. THF getropft und 10 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird 1 h unter Rückfluß gerührt, im Eisbad abgekühlt und mit 25 mL Wasser versetzt. Die Phasen werden getrennt, die wäßr. Phase mit Diethylether extrahiert, die vereinigten org. Phasen mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Ethylacetat über Kieselgel filtriert. Es werden 27.8 g (91.3 mmol, 98 %) eines farblosen Öls erhalten.

NMR-Experimente:  $^1\text{H}$ , APT.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 0.71-0.76 (m, 2H, H-18, H-19), 1.16-1.47 (m, 9H, H-9ax, H-14, H-17, H-18, H-19), 1.695 (m, 3H, H-3), 1.73-2.11 (m, 6H, H-4, H-5, H-8, H-9eq), 2.35-2.55 (m, 2H, H-10), 3.76-3.81 (m, 1H, H-11), 4.10-4.11 (m, 2H, H-13), 4.64-4.70 (m, 2H, H-1), 5.412 (m, 1H, H-6).



**$^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 14.07 (q, C-14), 18.04/18.08 (t, C-18 $^{*1}$ ), 18.12/18.13 (t, C-19 $^{*1}$ ), 19.64/19.67 (q, C-17), 20.73 (q, C-3), 26.91/26.99 (s, C-16), 27.62/27.63 (t, C-9), 28.80/28.84 (t, C-5 $^{*2}$ ), 30.60 (t, C-8 $^{*2}$ ), 36.43/36.58 (t, C-10), 40.76 (d, C-4), 51.39/51.61 (d, C-11), 61.12 (t, C-13), 108.52 (t, C-1),

122.97/123.08 (d, C-6), 133.72/133.82 (s, C-2), 169.34/169.25 (s, C-12), 205.94 (s, C-15).

\*: Zuordnungen sind wechselseitig vertauschbar

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 24.0,

m/z (%): 305 (0.2), 304 (2), 231 (3), 221 (6), 187 (3), 177 (6), 176 (16), 175 (15), 171 (4), 161 (3), 159 (4), 157 (3), 147 (7), 135 (5), 134 (19), 133 (8), 119 (13), 107 (3), 105 (5), 93 (4), 92 (4), 91 (10), 84 (5), 83 (80), 81 (4), 80 (3), 79 (11), 78 (3), 77 (7), 69 (9), 68 (5), 67 (12), 65 (6), 57 (3), 56 (5), 55 (100), 53 (12), 43 (7), 41 (13), 39 (8), 29 (18), 28 (3), 27 (8).

**GC/MS (CI, Isobutan, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 24.0,

m/z (%): 308 (3), 307 (8), 306 (19), 305 (100), 173 (3), 171 (3), 137 (5), 136 (3), 135 (12).

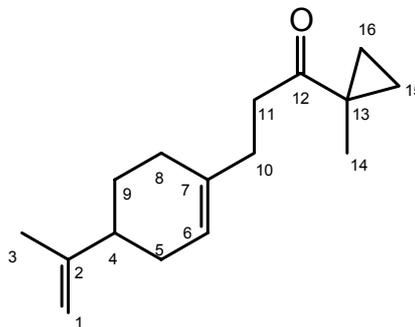
**IR (film):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3087, 2971, 2926, 2842, 1745, 1693, 1644, 1438, 1389, 1367, 1327, 1260, 1214, 1174, 1082, 1033, 949, 915, 887, 814.

### 6.8.3 Darstellung von 3-(4-Isopropenyl-1-cyclohexenyl)-1-(1-methylcyclopropyl)-1-propanon **233**

Zu einer Suspension von 69.2 g (364 mmol) Bariumhydroxid-monohydrat in 120 mL Wasser und 50 mL Ethanol werden unter Schutzgas 27.8 g (91.0 mmol) Ethyl-2-((4-isopropenyl-1-cyclohexenyl)methyl)-3-(1-methylcyclopropyl)-3-oxo-propanoat **232** gegeben. Die Reaktionsmischung wird 19 h unter Rückfluß gerührt, auf Raumtemp. abgekühlt, in 500 mL Wasser gegeben, mit 200 mL Diethylether überschichtet und mit soviel konz. Salzsäure versetzt, daß sich alle Feststoffe lösen. Die Phasen werden getrennt und die wäßr. Phase mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit Wasser, ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Es werden 19.9 g (85.6 mmol, 94 %) eines schwach gelben Öls erhalten.

NMR-Experimente:  $^1\text{H}$ , H/H-COSY,  $^{13}\text{C}$ , APT, HMQC.

**$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 0.64-0.74 (m, 2H, H-15/16), 1.15-1.25 (m, 2H, H-15/16), 1.336 (s, 3H, H-14), 1.438 (dddd,  $J$  = 5.6, 11.4, 11.4, 12.8 Hz, 1H, H-9ax), 1.707 (dd,  $J$  = 1.2, 1.2 Hz, 3H, H-3), 1.784 (dddd,  $J$  = 2.6, 4.6, 5.6, 12.7 Hz, 1H, H-9eq), 1.84-2.12 (m, 5H, H-4, H-5, H-8), 2.171 (tm, 2H,  $J$  = 7.6 Hz, H-10), 2.40-2.52 (m, 2H, H-11), 4.66-4.70 (m, 2H, H-1), 5.36-5.40 (m, 1H, H-6).



**$^{13}\text{C}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 17.93 (t, C-15<sup>\*1</sup>), 17.94 (t, C-16<sup>\*1</sup>), 19.76 (q, C-14), 20.72 (q, C-3), 26.41 (s, C-13), 27.73 (t, C-9), 28.92 (t, C-5<sup>\*2</sup>), 30.63 (t, C-8<sup>\*2</sup>), 31.54 (t, C-10), 36.25 (t, C-11), 41.03 (d, C-4), 108.41 (t, C-1), 120.53 (d, C-6), 136.40 (s, C-7), 149.96 (s, C-2), 211.42 (s, C-12).

\*: Zuordnungen sind wechselseitig vertauschbar

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 20.85,

m/z (%): 233 (0.5), 232 (2), 189 (6), 161 (3), 149 (14), 148 (3), 135 (6), 134 (23), 133 (7), 119 (13), 107 (3), 106 (3), 105 (10), 93 (8), 92 (5), 91 (15), 84 (7), 83 (100), 81 (6), 80 (4), 79 (15), 78 (3), 77 (11), 69 (7), 68 (7), 67 (16), 66 (3), 65 (9), 56 (6), 55 (85), 53 (17), 51 (3), 43 (7), 41 (23), 39 (11), 29 (14), 28 (3), 27 (10).

**GC/MS (CI, Isobutan, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 20.85,

m/z (%): 235 (4), 234 (17), 233 (100).

**Exakte Masse (m/z):**

gemessen: 232.1828

berechnet für  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}$ : 232.1827

Abweichung: 0.6 ppm.

**Elementaranalyse:**

gemessen: C 82.62 % H 10.69 %  
 berechnet (C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O): C 82.70 % H 10.41 %.

**IR (film):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3088, 3008, 2969, 2923, 2841, 1739, 1692, 1643, 1437, 1415, 1388, 1364, 1328, 1287, 1245, 1140, 1085, 1050, 1020, 994, 947, 914, 887, 823.

**Drehwert:**  $[\alpha]_{577}^{25} = -67.5^\circ$  (c=1.0 in CHCl<sub>3</sub>).

#### 6.8.4 Darstellung von 3-(4-Isopropenyl-1-cyclohexenyl)-1-(1-methylcyclopropyl)-1-propanol **234**

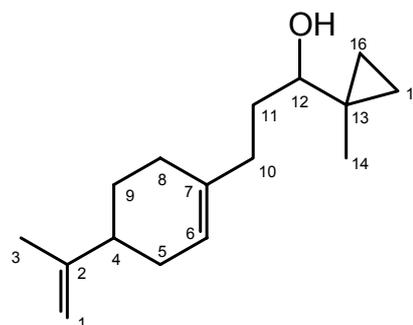
Zu einer Suspension von 3.26 g (90.7 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 250 mL abs. Diethylether wird unter Eiskühlung eine Lösung von 19.88 g (85.6 mmol) 3-(4-Isopropenyl-1-cyclohexenyl)-1-(1-methylcyclopropyl)-1-propanon **233** in 100 mL abs. Diethylether getropft. Das Reaktionsgemisch wird nach beendeter Zugabe 1 h unter Eiskühlung gerührt, anschließend mit 20 mL Natriumsulfatlösung versetzt und 15 min bei Raumtemp. gerührt. Das Gemisch wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

Es werden 18.6 g (79.4 mmol, 93 %) eines leicht gelben Öls erhalten.

0.6 g des Rohprodukts werden für analytische Zwecke durch Kugelrohrdestillation (140 °C bei 0.05 mbar) gereinigt.

NMR-Experimente: <sup>1</sup>H, H/H-COSY, <sup>13</sup>C, APT, HMQC.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 0.25-0.40 (m, 4H, H-15, H-16), 1.024 (s, 3H, H-14), 1.40-1.50 (m, 1H, H-9ax), 1.554 (m, 1H, OH), 1.60-1.69 (m, 2H, H-11), 1.721 (m, 3H, H-3), 1.800 (m, 1H, H-9eq), 1.84-2.15 (m, 7H, H-4, H-5, H-8, H-10), 2.803 (tm,  $J = 6.5$  Hz, 1H, H-12), 4.63-4.71 (m, 2H, H-1), 5.39-5.47 (m, 1H, H-6).



**$^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 11.18 (t, C-15<sup>\*1</sup>), 11.90/11.91 (t, C-16<sup>\*1</sup>), 17.15/17.18 (q, C-14), 20.56/20.57 (s, C-13), 20.76/20.80 (q, C-3), 27.79/27.82 (t, C-9), 28.70/28.83 (t, C-5<sup>\*2</sup>), 30.68/30.72 (t, C-8<sup>\*2</sup>), 32.07/32.10 (t, C-10<sup>\*3</sup>), 34.27/34.29 (t, C-11<sup>\*3</sup>), 41.10/41.19 (d, C-4), 78.69/78.82 (d, C-12), 108.39 (t, C-1), 120.50 (d, C-6), 137.31/137.35 (s, C-7), 150.08, 150.12 (s, C-2).

\*: Zuordnungen sind wechselseitig vertauschbar

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 20.66,

m/z (%): 234 (0.5), 216 (3), 201 (11), 189 (3), 188 (18), 187 (13), 176 (3), 175 (10), 174 (10), 173 (33), 163 (5), 162 (4), 161 (23), 160 (8), 159 (15), 149 (4), 148 (9), 147 (11), 146 (8), 145 (28), 144 (4), 137 (3), 136 (10), 135 (8), 134 (21), 133 (22), 132 (6), 131 (19), 123 (3), 121 (8), 120 (9), 119 (30), 118 (6), 117 (23), 109 (5), 108 (4), 107 (17), 106 (14), 105 (30), 99 (4), 98 (19), 97 (6), 96 (4), 95 (12), 94 (12), 93 (48), 92 (20), 91 (48), 85 (9), 84 (5), 83 (48), 82 (12), 81 (43), 80 (32), 79 (70), 77 (31), 71 (19), 70 (10), 69 (38), 68 (38), 67 (100), 65 (23), 58 (3), 57 (47), 56 (29), 55 (79), 53 (35), 51 (5), 45 (3), 43 (35), 42 (5), 41 (76), 39 (22), 31 (3), 29 (37), 28 (7).

**GC/MS (CI, Isobutan, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 20.66,

m/z (%): 233 (3), 218 (14), 217 (100), 215 (5), 203 (3), 189 (3), 179 (3), 175 (5), 162 (6), 161 (36), 149 (4), 147 (4), 137 (4), 135 (13), 133 (4), 123 (5), 121 (12), 109 (6), 107 (7).

**Exakte Masse (m/z):**

gemessen: 234.1981

berechnet für  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}$ : 234.1984

Abweichung: 1.2 ppm.

**Elementaranalyse:**

gemessen: C 81.52 % H 11.27 %

berechnet ( $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}$ ): C 81.99 % H 11.18 %.

**IR (film):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3394, 3076, 2924, 1774, 1700, 1643, 1452, 1437, 1375, 1317, 1138, 1044, 1015, 966, 952, 938, 914, 886, 858, 816.

### 6.8.5 Darstellung von (*E*)-1-Brom-6-(4-isopropenyl-1-cyclohexenyl)-3-methyl-3-hexen 235

Zu einer Suspension von 11.9 g (200 mmol) Lithiumbromid in 300 mL abs. Diethylether werden 9.38 g (40.0 mmol) 3-(4-Isopropenyl-1-cyclohexenyl)-1-(1-methylcyclopropyl)-1-propanol **234** und 7.27 g (60.0 mmol) *sym*-Collidin getropft. Das Gemisch wird mit Aceton/Trockeneis gekühlt und tropfenweise mit 4.44 mL (46.8 mmol) Phosphortribromid versetzt. Die Mischung wird 10 h unter langsamem Erwärmen auf Raumtemp. gerührt. Es wird mit Eis/Kochsalz abgekühlt, mit 22.7 g (188 mmol) *sym*-Collidin und 2.75 mL (150 mmol) Wasser versetzt und 10 min gerührt. Zum Reaktionsgemisch werden 400 mL *n*-Pentan und 125 mL ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gegeben. Die Phasen werden getrennt, die org. Phase wird mit 5 % Salzsäure, ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Es bleibt ein farbloses, trübes Öl zurück, welches weiter umgesetzt wird. Eine GC/MS-Analyse zeigt folgende Produktverteilung (Flächenverhältnisse sind aus einer GC-Analyse entnommen):

**GC/MS (Cl, Isobutan, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 18.1 (34 %),  
m/z (%): 217 (100), 203 (9), 175 (11), 161 (30), 137 (9), 135 (18), 121 (15).

**GC/MS (Cl, Isobutan, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 18.3 (12 %),  
m/z (%): 217 (100), 189 (35), 161 (46), 123 (35), 109 (36).

**GC/MS (Cl, Isobutan, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 18.7 (17 %),  
m/z (%): 217 (100), 175 (46), 161 (91), 123 (28), 121 (41), 109 (34).

**GC/MS (Cl, Isobutan, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 22.1 (4 %),  
m/z (%): 299 (8), 297 (11), 218 (19), 217 (100), 215 (8), 161 (27), 137 (7), 135 (13), 121 (9), 113 (9), 109 (12).

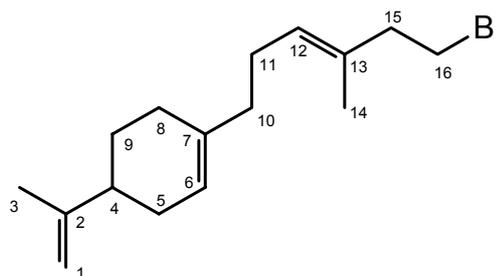
**GC/MS (CI, Isobutan, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 22.7 (29 %),  
 m/z (%): 299 (83), 298 (28), 297 (100), 243 (28), 218 (22), 161 (23), 149 (32),  
 113 (30).

Zu einer Suspension von 27.0 g (120 mmol) Zinkbromid in 40 mL abs. Diethylether wird eine Lösung des farblosen Öls in 100 mL abs. Diethylether unter Aceton/Trockeneiskühlung getropft. Das Gemisch wird 1 h unter Kühlung und 14 h unter langsamem Erwärmen auf 0 °C gerührt. Es wird mit 0.75 mL Wasser versetzt, 45 min gerührt, mit 18.8 g (238 mmol) Pyridin versetzt und 15 min gerührt. Zum Reaktionsgemisch werden 600 mL *n*-Hexan und 200 mL ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gegeben. Die Phasen werden getrennt und die org. Phase mit 5 % Salzsäure, ges. Natriumchloridlösung, ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und nochmals mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der Rückstand mit Diethylether über Kieselgel filtriert und dieser i. Vak. entfernt.

Es werden 8.71 g (29.3 mmol, 73 %) eines farblosen Öls erhalten.

NMR-Experimente:  $^1\text{H}$ , H/H-COSY,  $^{13}\text{C}$ .

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 1.456 (m, 1H, H-9ax), 1.623 (m, 3H, H-14), 1.735 (m, 3H, H-3), 1.804 (m, 1H, H-9eq), 1.85-2.17 (m, 9H, H-4, H-5, H-8, H-10, H-11), 2.526 (tm,  $J$  = 7.5 Hz, 2H, H-15), 3.425 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 2H, H-16), 4.67-4.75 (m, 2H, H-1), 5.216 (m, 1H, H-12), 5.39-5.44 (m, 1H, H-6).



**$^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 15.60 (q, C-14), 20.80 (q, C-3), 26.30 (t, C-11), 27.87 (t, C-9), 28.81 (t, C-5 $^{*1}$ ), 30.75 (t, C-8 $^{*1}$ ), 31.72 (t, C-16), 37.26 (t, C-10), 41.18 (d, C-4), 42.90 (t, C-15), 108.38 (t, C-1), 120.55 (d, C-6), 127.69 (d, C-12), 131.77 (s, C-13), 136.98 (s, C-7), 150.17 (s, C-2).

\*: Zuordnungen sind wechselseitig vertauschbar

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 22.7,

m/z (%): 298 (7), 296 (7), 255 (9), 253 (7), 217 (4), 216 (8), 215 (3), 214 (6), 203 (9), 190 (6), 189 (37), 173 (6), 163 (5), 162 (11), 161 (88), 147 (7), 145 (3), 135 (13), 134 (6), 133 (14), 131 (3), 121 (11), 120 (4), 119 (16), 117 (4), 107 (24), 106 (5), 105 (15), 95 (7), 94 (11), 93 (100), 91 (41), 82 (5), 81 (60), 80 (16), 79 (78), 77 (30), 69 (20), 68 (18), 67 (85), 65 (22), 57 (4), 56 (4), 55 (78), 53 (36), 51 (5), 43 (9), 42 (4), 41 (63), 39 (19), 29 (14), 28 (4), 27 (15).

**GC/MS (CI, Isobutan, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 22.7,

m/z (%): 355 (11), 353 (11), 300 (13), 299 (73), 298 (23), 287 (100), 296 (16), 295 (14), 243 (24), 241 (18), 219 (9), 218 (11), 217 (51), 216 (8), 215 (22), 203 (14), 189 (11), 175 (13), 173 (8), 163 (8), 161 (43), 150 (10), 149 (44), 147 (11), 137 (10), 135 (32), 133 (11), 123 (20), 121 (15), 111 (10), 109 (23), 107 (8).

**Exakte Masse (m/z):**

gemessen:	296.1133
berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> Br:	296.1134
Abweichung:	0.4 ppm.

**Elementaranalyse:**

gemessen:	C 64.20 %	H 8.258 %
berechnet (C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> Br):	C 64.65 %	H 8.48 %.

**IR (film):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3085, 2923, 1782, 1714, 1643, 1436, 1375, 1311, 1266, 1208, 1137, 1049, 1013, 961, 913, 887, 802, 758, 653.

### 6.8.6 Darstellung von (*E*)-1-Iodo-6-(4-isopropenyl-1-cyclohexenyl)-3-methyl-3-hexen **231**

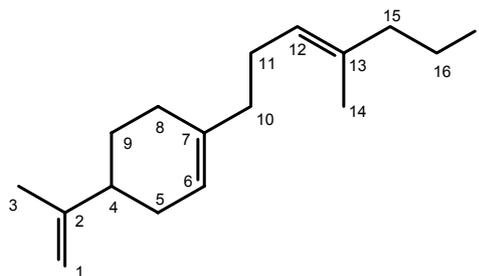
Eine Lösung von 14.83 g (93.83 mmol) Natriumiodid und 5.72 g (19.24 mmol) (*E*)-1-Brom-6-(4-isopropenyl-1-cyclohexenyl)-3-methyl-3-hexen **235** in 150 mL Aceton wird 1 h durch Einleiten von Argon entgast. Es wird 2.5 h unter Rückfluß

gerührt, auf Raumtemp. abgekühlt, mit 250 mL *n*-Hexan versetzt und filtriert. Der Filterkuchen wird mit *n*-Hexan gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt.

Es werden 6.07 g (17.6 mmol, 92 %) eines gelblichen Öls erhalten.

NMR-Experimente:  $^1\text{H}$ , H/H-COSY,  $^{13}\text{C}$ .

**$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 1.458 (m, 1H, H-9ax), 1.609 (m, 3H, H-14), 1.734 (m, 3H, H-3), 1.805 (m, 1H, H-9eq), 1.85-2.15 (m, 9H, H-4, H-5, H-8, H-10, H-11), 2.525 (t,  $J$  = 7.7 Hz, 2H, H-15), 3.214 (t,  $J$  = 7.7 Hz, 2H, H-16), 4.67-4.73 (m, 2H, H-1), 5.201 (m, 1H, H-12), 5.40-5.44 (m, 1H, H-6).



**$^{13}\text{C}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 5.15 (t, C-16), 15.32 (q, C-14), 20.81 (q, C-3), 26.29 (t, C-11), 27.86 (t, C-9), 28.81 (t, C-5 $^{*1}$ ), 30.75 (t, C-8 $^{*1}$ ), 37.23 (t, C-10), 41.18 (d, C-4), 43.79 (t, C-15), 108.37 (t, C-1), 120.54 (d, C-6), 127.35 (d, C-12), 133.41 (s, C-13), 137.00 (s, C-7), 150.18 (s, C-2).

\*: Zuordnungen sind wechselseitig vertauschbar

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 23.0,

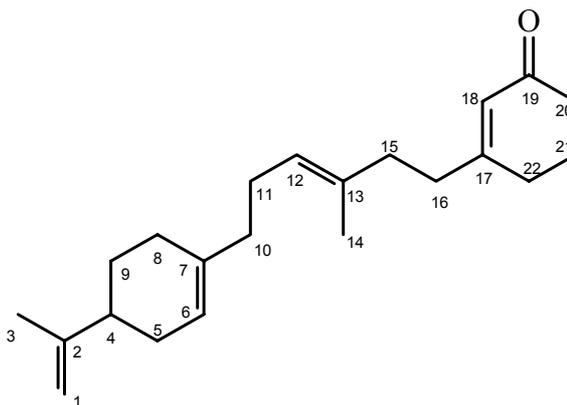
$m/z$  (%): 345 (0.1), 344 (0.7), 301 (8), 262 (3), 217 (11), 190 (4), 189 (29), 173 (5), 162 (5), 161 (42), 147 (6), 135 (16), 134 (5), 133 (11), 131 (5), 121 (8), 120 (3), 119 (14), 117 (6), 109 (4), 108 (3), 107 (26), 106 (6), 105 (19), 95 (11), 94 (10), 93 (99), 92 (3), 91 (46), 83 (4), 82 (17), 81 (85), 80 (17), 79 (87), 78 (9), 77 (41), 69 (21), 68 (18), 67 (100), 66 (9), 65 (26), 57 (5), 56 (5), 55 (86), 54 (11), 53 (45), 52 (6), 51 (8), 43 (13), 42 (5), 41 (72), 40 (6), 39 (27), 29 (18), 28 (3).

### 6.8.7 Darstellung von 3-((*E*)-6-(4-Isopropenyl-1-cyclohexenyl)-3-methyl-3-hexenyl)-2-cyclohexen-1-on **236**

Eine Lösung von 26 mg 2,2'-Bipyridin in 200 mL abs. THF wird mit Aceton/Trockeneis gekühlt und mit 22.7 mL (38.5 mmol) einer 1.7 M Lösung von *tert.*-Butyllithium in *n*-Pentan versetzt. Es wird eine Lösung von 5.94 g (17.25 mmol) (*E*)-1-Iodo-6-(4-isopropenyl-1-cyclohexenyl)-3-methyl-3-hexen **231** in 10 mL abs. THF zugetropft. Das Gemisch wird 1.5 h unter Kühlung gerührt, bevor eine Lösung von 2.94 g (21.00 mmol) 3-Ethoxycyclohex-2-enon **104** in 10 mL abs. THF hinzugegetropft wird. Es wird 1 h unter Kühlung gerührt, auf 0 °C erwärmt, mit 100 mL Diethylether und 100 mL verd. Salzsäure versetzt. Nachdem 20 min bei Raumtemp. gerührt worden ist, werden die Phasen getrennt und die org. Phase mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung, Wasser und ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Es wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 90:10). Es werden 3.46 g (11.08 mmol, 64 %) eines farblosen Öls erhalten.

NMR-Experimente:  $^1\text{H}$ , H/H-COSY,  $^{13}\text{C}$ , DEPT135, HMBC.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.446 (m, 1H, H-9ax), 1.606 (m, 3H, H-14), 1.729 (m, 3H, H-3), 1.77-1.83 (m, 1H, H-9eq), 1.85-2.14 (m, 11H, H-4, H-5, H-8, H-10, H-11, H-21), 2.166 (m, 2H, H-15), 2.26-2.33 (m, 4H, H-16, H-22), 2.345 (m, 2H, H-20), 4.68-4.72 (m, 2H, H-1), 5.134 (m, 1H, H-12), 5.38-5.42 (m, 1H, H-6), 5.859 (m, 1H, H-18).



$^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 15.81 (q, C-14), 20.76 (q, C-3), 22.65 (t, C-21), 26.25 (t, C-11), 27.81 (t, C-9), 28.79 (t, C-5 $^{*1}$ ), 29.59 (t, C-22), 30.69 (t, C-8 $^{*1}$ ),

36.60 (t, C-16), 36.97 (t, C-15), 37.29 (C-20), 37.42 (t, C-10), 41.14 (d, C-4), 108.34 (t, C-1), 120.33 (d, C-6), 125.44 (d, C-12), 125.78 (d, C-18), 133.41 (s, C-13), 137.11 (s, C-7), 150.12 (s, C-2), 166.26 (s, C-17), 199.84 (s, C-19).

\*: Zuordnungen sind wechselseitig vertauschbar

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 3):** Ret. Zeit [min]: 17.9,

m/z (%): 312 (0.01), 200 (3), 161 (6), 159 (5), 148 (3), 147 (5), 146 (5), 135 (17), 134 (5), 133 (10), 131 (4), 123 (6), 121 (4), 119 (7), 117 (4), 111 (7), 110 (100), 107 (11), 106 (3), 105 (9), 97 (3), 95 (3), 94 (3), 93 (25), 92 (5), 91 (21), 81 (14), 80 (6), 79 (35), 78 (5), 77 (20), 69 (7), 68 (8), 67 (27), 66 (4), 65 (11), 55 (46), 54 (3), 53 (27), 51 (3), 43 (9), 42 (3), 41 (31), 40 (3), 39 (11), 29 (8).

**Exakte Masse (m/z):**

gemessen: 312.2441

berechnet für C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>O: 312.2453

Abweichung: 4.0 ppm.

**IR (film):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2922, 1673, 1644, 1626, 1452, 1434, 1373, 1346, 1324, 1252, 1191, 1130, 1086, 1049, 963, 913, 885, 823, 755.

**Drehwert:**  $[\alpha]_{577}^{25} = -47.1^\circ$  (c=1.0 in CHCl<sub>3</sub>).

### 6.8.8 Darstellung von 3-((E)-6-(4-Isopropenyl-1-cyclohexenyl)-3-methyl-3-hexenyl)-3-methyl-1-cyclohexenyl-trimethylsilylether 226

In einer ausgeheizten Apparatur werden 4.22 g (22.1 mmol) fein pulverisiertes Kupfer(I)iodid in 75 mL abs. THF suspendiert und mit einer Eis/Kochsalz-Mischung gekühlt. Es werden 27.6 mL (44.2 mmol) einer 1.6 M Lösung von Methyllithium in Diethylether zugegeben und so lange gerührt bis der gelbe Niederschlag vollständig aufgelöst ist. Nachdem mit Aceton/Trockeneis abgekühlt worden ist, wird eine Lösung von 2.38 g (22.04 mmol) Trimethylsilylchlorid und 2.30 g (7.37 mmol) 3-((E)-6-(4-Isopropenyl-1-cyclohexenyl)-3-methyl-3-hexenyl)-2-

cyclohexen-1-on **236** in 20 mL abs. THF zugetropft. Es wird 2 h unter Kühlung gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf eine Mischung aus 180 mL eisgekühlter 0.1 N Salzsäure und 225 mL eisgekühltem *n*-Pentan gegeben. Es wird kurz geschüttelt, die Phasen werden getrennt, die org. Phase wird mit 90 mL eisgekühlter ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt.

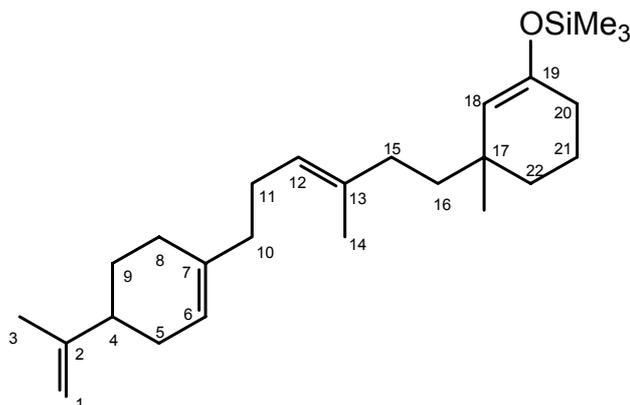
Es werden 2.48 g (6.20 mmol, 84 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

Dichtebestimmung durch Differenzwägung:  $\rho=0.902$  g/mL.

NMR-Experimente:  $^1\text{H}$ , H/H-COSY,  $^{13}\text{C}$ , DEPT135, HMBC.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta = 0.178$  (s, 9H, H-TMS), 0.951 (s, 3H, H-23), 1.20-1.50 (m, 5H, H-9ax, H-16, H-22), 1.588 (m, 3H, H-14), 1.63-1.70 (m, 2H, H-21), 1.733 (m, 3H, H-3), 1.800 (m, 1H, H-9eq), 1.85-2.15 (m, 13H, H-4, H-5, H-8, H-10, H-11, H-15, H-20), 4.655 (dd,  $J = 1.3, 1.3$  Hz, 1H, H-18), 4.68-4.72



(m, 2H, H-1), 5.103 (m, 1H, H-12), 5.39-5.43 (m, 1H, H-6).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 0.33$  (q, C-TMS), 16.15 (q, C-14), 19.63 (t, C-21), 20.79 (q, C-3), 26.39 (t, C-11), 27.90 (t, C-9), 28.02 (q, C-23), 28.86 (t, C-5<sup>\*1</sup>), 29.87 (t, C-20), 30.76 (t, C-8<sup>\*1</sup>), 34.48 (s, C-17), 34.52 (t, C-15+C-22), 37.59 (t, C-10), 41.22 (d, C-4), 42.12 (t, C-16), 108.35 (t, C-1), 114.49 (d, C-18), 120.25 (d, C-6), 123.67 (d, C-12), 135.94 (s, C-13), 137.36 (s, C-7), 149.25 (s, C-19), 150.23 (s, C-2).

\*: Zuordnungen sind wechselseitig vertauschbar

**$^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta$  = 0.47, 16.34, 19.98, 20.89, 26.89, 28.25, 28.40, 29.12, 30.36, 31.17, 34.81, 34.89, 35.13, 38.12, 41.59, 42.75, 108.94, 113.74, 120.82, 124.31, 135.98, 137.28, 149.95, 150.05.

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 3):** Ret. Zeit [min]: 16.7,  
m/z (%): 400 (0.2), 185 (5), 184 (16), 183 (100), 181 (7), 111 (3), 107 (4), 105 (4), 95 (3), 93 (7), 91 (6), 81 (5), 79 (7), 77 (4), 75 (8), 74 (5), 73 (55), 69 (3), 67 (7), 55 (14), 53 (4), 45 (5), 43 (3), 41 (8), 29 (3), 28 (4).

**Exakte Masse (m/z):**

gemessen: 400.3152  
berechnet für  $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{OSi}$ : 400.3162  
Abweichung: 2.5 ppm.

**Elementaranalyse:**

gemessen: C 76.06 % H 10.48 %  
berechnet ( $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{OSi}$ ): C 77.93 % H 11.07 %.

**IR (film):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2934, 1661, 1644, 1453, 1374, 1364, 1340, 1263, 1251, 1205, 1132, 1058, 988, 965, 934, 887, 842, 753, 665.

**6.8.9 PET-Cyclisierung von 3-((E)-6-(4-Isopropenyl-1-cyclohexenyl)-3-methyl-3-hexenyl)-3-methyl-1-cyclohexenyl-trimethylsilylether 226**

Eine Lösung von 361 mg (0.90 mmol) 3-((E)-6-(4-Isopropenyl-1-cyclohexenyl)-3-methyl-3-hexenyl)-3-methyl-1-cyclohexenyl-trimethylsilylether **226**, 300 mg (1.30 mmol) DCA und 200  $\mu\text{L}$  *n*-Decan in 100 mL eines Lösungsmittelgemisches aus 75 % abs. Acetonitril und 25 % abs. Propionitril werden in Bestrahlungsröhrchen (12 mL Volumen) gefüllt, für 20 min mit Argon entgast und anschließend bis zum vollständigen Umsatz (36 h) mit Licht der Wellenlänge 420 nm bestrahlt. Die flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. entfernt und der Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat

95:5) gereinigt. Es werden 77 mg (0.235 mmol, 26 %) eines Gemisches aus (4a*S*, 4b*S*, 6a*R*, 9*S*, 10a*S*, 10b*S*, 12a*R*)-9-Isopropenyl-10b,12a-dimethylhexadecahydrobenzo[*a*]phenanthren-4(1*H*)-on **238**, (4a*R*, 4b*R*, 6a*S*, 9*S*, 10a*R*, 10b*R*, 12a*S*)-9-Isopropenyl-10b,12a-dimethylhexadecahydrobenzo[*a*]phenanthren-4(1*H*)-on **239** und (9*S*)-9-Isopropenyl-10b,12a-dimethylhexadecahydrobenzo[*a*]phenanthren-4(1*H*)-on **240** erhalten.

Das Isomerenverhältnis wird per GC-Analyse aus dem Reaktionsgemisch heraus bestimmt: **238/239/240** : 47/41/12.

Die Trennung der Isomeren erfolgt durch HPLC (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 95:5). Dadurch ist reines **239** erhältlich. Durch fraktionelle Kristallisation aus Acetonitril ist reines **238** zugänglich. **240** kann nur als 1:1 Gemisch mit **238** erhalten werden, so daß nur <sup>13</sup>C-NMR-Spektren interpretiert werden konnten. Durch Kristallisation aus Acetonitril sind von **239** Kristalle erhalten worden, von denen eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden konnte (siehe Anhang).

(4a*S*, 4b*S*, 6a*R*, 9*S*, 10a*S*, 10b*S*, 12a*R*)-9-Isopropenyl-10b,12a-dimethylhexadecahydrobenzo[*a*]phenanthren-4(1*H*)-on **238**

NMR-Experimente: <sup>1</sup>H, H/H-COSY, <sup>13</sup>C, DEPT135, HMQC, HMBC.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 0.584 (d, *J* = 0.6

Hz, 3H, H-14), 0.674 (ddd, *J* = 3.1, 10.5, 11.9 Hz,

1H, H-10a), 0.702 (dddd, *J* = 1.3, 1.3, 2.3, 5.7,

13.8 Hz, 1H, H-1eq), 0.807 (dddd, *J* = 5.3, 12.0,

12.3, 12.6 Hz, 1H, H-5ax), 0.859 (d, *J* = 0.7 Hz,

3H, H-13), 0.872 (ddd, *J* = 12.1, 12.1, 12.1 Hz,

1H, H-10ax), 0.949 (dddd, *J* = 3.5, 11.2, 12.7, 12.7 Hz, 1H, H-7ax), 1.012 (dddd,

*J* = 3.5, 3.5, 11.0, 11.2, 11.7 Hz, 1H, H-6a), 1.061 (ddd, *J* = 4.2, 13.9, 13.9 Hz, 1H,

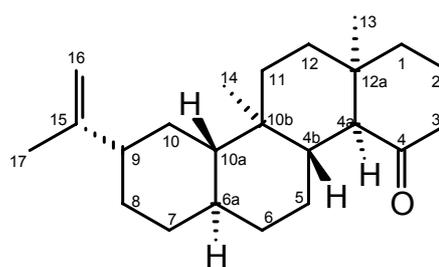
H-11ax), 1.116 (ddd, *J* = 2.9, 4.1, 13.9 Hz, 1H, H-12eq), 1.08-1.18 (m, 2H, H-6ax,

H-6eq), 1.155 (dddd, *J* = 3.5, 12.4, 12.4, 12.4 Hz, 1H, H-8ax), 1.269 (ddd, *J* = 4.3,

14.1, 14.1 Hz, 1H, H-12ax), 1.357 (dddd, *J* = 1.0, 4.3, 11.6, 11.6 Hz, 1H, H-4b),

1.385 (ddd, *J* = 2.8, 4.3, 13.2 Hz, 1H, H-11eq), 1.530 (dddd, *J* = 2.8, 3.9, 3.9, 3.0

Hz, 1H, H-5eq), 1.565 (dddd, *J* = 2.4, 2.4, 4.6, 7.1, 13.5 Hz, 1H, H-2eq), 1.617



(dddd,  $J = 3.3, 3.3, 3.3, 12.5$  Hz, 1H, H-7eq), 1.655 (dddd,  $J = 4.9, 4.9, 13.5, 13.5, 13.5$  Hz, 1H, H-2ax), 1.73-1.79 (m, 1H, H-8eq), 1.760 (m, 3H, H-17), 1.796 (dddd,  $J = 2.1, 3.1, 3.1, 12.5$  Hz, 1H, H-10eq), 1.921 (dddd,  $J = 0.9, 3.3, 3.3, 12.0, 12.0$  Hz, 1H, H-9), 1.948 (ddd,  $J = 4.9, 13.7, 13.7$  Hz, 1H, H-1ax), 2.058 (ddd,  $J = 7.1, 13.5, 13.5$  Hz, 1H, H-3ax), 2.097 (ddd,  $J = 1.2, 1.2, 12.2$  Hz, 1H, H-4a), 2.124 (dddd,  $J = 1.3, 1.3, 2.4, 5.1, 13.4$  Hz, 1H, H-3eq), 4.86-4.90 (m, 2H, H-16).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (150.96 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 12.36$  (q, C-14), 20.91 (q, C-17), 22.51 (t, C-2), 25.12 (t, C-6), 27.88 (q, C-13), 29.29 (t, C-1), 30.65 (t, C-10), 31.30 (t, C-8), 33.41 (t, C-11), 34.29 (t, C-5), 34.78 (t, C-7), 35.04 (t, C-12), 36.05 (d, C-6a), 36.36 (s, C-10b), 37.58 (t, C-3), 37.75 (s, C-12a), 44.26 (d, C-4b), 45.81 (d, C-9), 53.94 (d, C-10a), 60.57 (d, C-4a), 108.02 (t, C-16), 151.03 (s, C-15), 216.53 (s, C-4).

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 3):** Ret. Zeit [min]: 18.2,

$m/z$  (%): 329 (3), 328 (18), 314 (9), 313 (39), 310 (7), 295 (5), 285 (3), 244 (3), 201 (3), 192 (3), 190 (4), 189 (10), 188 (5), 187 (5), 177 (3), 175 (5), 173 (4), 163 (9), 161 (8), 159 (5), 157 (3), 149 (7), 147 (3), 146 (3), 145 (5), 137 (3), 135 (8), 134 (4), 133 (8), 131 (6), 123 (4), 122 (5), 121 (11), 120 (3), 119 (11), 117 (5), 112 (9), 111 (100), 110 (3), 109 (10), 108 (3), 107 (20), 106 (6), 105 (17), 98 (6), 97 (3), 96 (3), 95 (23), 94 (6), 93 (29), 92 (5), 91 (23), 83 (4), 82 (8), 81 (26), 80 (5), 79 (30), 78 (3), 77 (11), 69 (14), 68 (6), 67 (30), 66 (3), 65 (6), 57 (4), 56 (4), 55 (53), 54 (3), 53 (15), 43 (17), 42 (8), 41 (37), 39 (4), 32 (4), 29 (12), 28 (9).

**Exakte Masse ( $m/z$ ):**

gemessen: 328.27644

berechnet für  $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}$ : 328.27607

Abweichung: 1.13 ppm.

**IR (film):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3084, 2922, 2308, 1693, 1642, 1451, 1380, 1344, 1311, 1295, 1261, 1241, 1229, 1190, 1170, 1157, 1087, 979, 956, 929, 905, 881, 847, 798, 756, 730, 665.

(4a*R*, 4b*R*, 6a*S*, 9*S*, 10a*R*, 10b*R*, 12a*S*)-9-isopropenyl-10b,12a-dimethylhexadecahydro-benzo[*a*]phenanthren-4(1*H*)-one **239**

NMR-Experimente:  $^1\text{H}$ , H/H-COSY,  $^{13}\text{C}$ , DEPT135.

**$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 0.719 (s, 3H),

0.85-0.95 (m, 3H), 0.873 (s, 3H), 0.96-1.02 (m,

1H), 1.05-1.20 (m, 3H), 1.21-1.50 (m, 6H), 1.55-

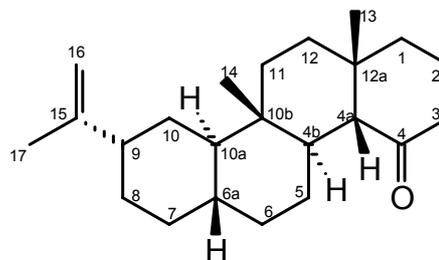
1.66 (m, 3H), 1.720 (m, 3H), 1.812 (dddd,

$J$  = 4.5, 4.5, 13.6, 13.6, 13.6 Hz, 1H), 1.87-2.00

(m, 3H), 2.025 (dddd,  $J$  = 2.4, 2.4, 2.4, 13.4 Hz,

1H), 2.06-2.13 (m, 1H), 2.22-2.35 (m, 2H), 2.35-2.41 (m, 1H, H-9), 4.74-4.84 (m,

1H, H-16), 4.88-4.96 (m, 1H, H-16).



**$^{13}\text{C}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 12.08 (q), 22.53 (t, C-2), 22.77 (q), 25.08 (t),

27.31 (t), 27.77 (t), 27.89 (q), 29.34 (t), 30.12 (t), 33.26 (t), 34.37 (t), 35.05 (t),

36.15 (s), 37.03 (d), 37.58 (t, C-3), 37.79 (s), 39.04 (d), 44.23 (d), 48.14 (d), 60.59

(d), 110.73 (t, C-16), 146.96 (s, C-15), 216.61 (s, C-4).

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 3):** Ret. Zeit [min]: 18.4,

$m/z$  (%): 329 (4), 328 (22), 314 (7), 313 (23), 310 (5), 295 (9), 285 (9), 281 (4),

247 (5), 231 (3), 215 (3), 213 (4), 211 (3), 203 (4), 201 (7), 192 (3), 191 (3),

190 (3), 189 (8), 188 (7), 187 (10), 185 (4), 177 (4), 175 (8), 173 (8), 172 (9),

163 (9), 162 (5), 161 (8), 160 (3), 159 (8), 157 (5), 150 (3), 149 (10), 148 (4),

147 (8), 146 (5), 145 (10), 143 (3), 137 (3), 136 (6), 135 (12), 134 (6), 133 (14),

132 (3), 131 (7), 129 (3), 123 (6), 122 (5), 121 (16), 120 (5), 119 (18), 117 (7),

113 (3), 112 (8), 111 (100), 110 (3), 109 (14), 108 (7), 107 (30), 106 (8), 105 (31),

98 (5), 97 (3), 96 (7), 95 (32), 94 (9), 93 (37), 92 (7), 91 (32), 83 (8), 82 (27),

81 (34), 80 (6), 79 (40), 78 (5), 77 (17), 70 (4), 69 (17), 68 (9), 67 (38), 66 (3),

65 (10), 57 (6), 56 (3), 55 (70), 54 (4), 53 (24), 44 (3), 43 (21), 42 (9), 41 (49),

40 (3), 39 (10), 29 (19), 28 (14).

**Exakte Masse (m/z):**

gemessen: 328.27616

berechnet für C<sub>23</sub>H<sub>36</sub>O: 328.27607

Abweichung: 0.27 ppm.

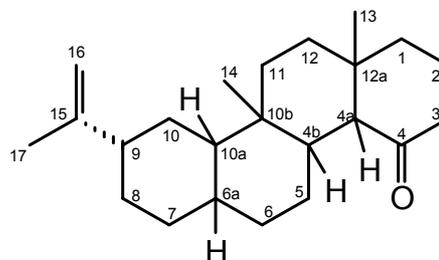
**IR (film):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3090, 2926, 2864, 1702, 1641, 1447, 1382, 1349, 1309, 1293, 1260, 1225, 1169, 1147, 1116, 1069, 1023, 993, 957, 888, 786, 727.

**Drehwert:**  $[\alpha]_{577}^{25} = -85.7^\circ$  (c=0.88 in CHCl<sub>3</sub>).

(9S)-9-Isopropenyl-10b,12a-dimethylhexadecahydro-  
benzo[a]phenanthren-4(1H)-on **240**

NMR-Experimente:  $^{13}\text{C}$ , DEPT135.

$^{13}\text{C}$ -NMR (150.96 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 17.69 (q), 20.72 (q), 21.83 (t), 22.50 (t, C-2), 27.94 (q), 29.47 (t), 30.22 (t), 30.94 (t), 31.65 (t), 33.34 (t), 34.62 (t), 35.41 (t), 36.41 (d), 37.69 (t, C-3), 37.84 (s), 37.98 (s), 40.88 (d), 45.22 (d), 46.68 (d), 59.92 (d), 107.95 (t, C-16), 151.22 (s, C-15), 216.40 (s, C-4).



GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 3): Ret. Zeit [min]: 19.2,

m/z (%): 329 (7), 328 (9), 314 (7), 313 (33), 310 (7), 296 (3), 295 (17), 285 (4), 283 (3), 282 (3), 281 (17), 253 (5), 244 (3), 213 (4), 207 (3), 203 (7), 202 (4), 201 (26), 193 (3), 192 (4), 191 (7), 190 (7), 189 (13), 188 (21), 187 (34), 185 (6), 178 (3), 177 (8), 175 (9), 174 (3), 173 (9), 172 (3), 167 (9), 164 (3), 163 (11), 160 (3), 159 (11), 157 (4), 150 (8), 149 (16), 148 (4), 147 (16), 146 (4), 143 (3), 136 (7), 135 (22), 133 (24), 132 (3), 131 (14), 129 (3), 123 (7), 122 (6), 121 (24), 120 (5), 119 (19), 118 (5), 117 (7), 115 (4), 113 (6), 112 (10), 111 (92), 110 (3), 109 (17), 108 (11), 107 (44), 106 (11), 105 (46), 104 (4), 98 (3), 97 (7), 96 (14), 95 (73), 94 (10), 93 (55), 92 (6), 91 (51), 83 (14), 82 (24), 81 (40), 80 (8), 79 (59), 78 (6), 77 (27), 71 (4), 70 (13), 69 (15), 68 (12), 67 (61), 66 (5), 65 (12), 57 (15), 56 (12), 55 (100), 53 (36), 51 (3), 45 (5), 43 (17), 42 (18), 41 (59), 40 (5), 39 (13), 29 (27), 28 (54).

## 6.9 Synthese von 8-Methoxy-10b,12a-dimethylhexadecahydrobenzo[a]phenanthren-4(1H)-on

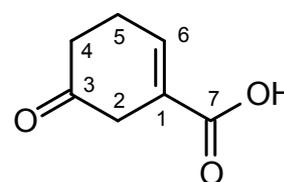
### 6.9.1 Darstellung von 5-Oxo-1-cyclohexencarbonsäure 243

In einem 2 L-Dreihalskolben werden 50.0 g (0.33 mol) *m*-Anissäure und 75 mL Wasser vorgelegt. Der Kolben wird mit einem KPG-Rührer, einem Gaseinleitungsrohr und einem Gasballon ausgestattet und wird mit Dichlormethan/Trockeneis gekühlt. Es wird 1 L Ammoniak einkondensiert und der Bodensatz mit Hilfe eines Ultraschallbades zerkleinert. Das Gaseinleitungsrohr wird gegen einen Stopfen ausgetauscht und es werden unter Rühren 7.0 g (1.0 mol) Lithiumgranalien in kleinen Portionen zugegeben. Es wird solange gerührt, bis die blaue Farbe verschwunden ist. Danach wird der Rührer ausgeschaltet und das Kältebad und der Stopfen werden entfernt. Man läßt das Ammoniak über Nacht verdampfen. Es werden 500 mL einer 1 M Kalilauge zugegeben und die Mischung 2.5 h unter Rühren auf 60 °C erhitzt. Danach wird mit Eis gekühlt und es wird zügig solange konz. Salzsäure zugegeben, bis die Mischung stark sauer ist. Dabei sollte die Innentemp. nicht über 70 °C steigen. Während des Ansäuerns fällt ein farbloser Feststoff aus, der sich jedoch wieder auflöst. Die Reaktionsmischung wird mehrfach mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten org. Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und es werden 36.4 g (0.26 mol, 79 %) eines gelblichen Feststoffs erhalten.

Schmelzpunkt: 101 °C.

NMR-Experimente:  $^1\text{H}$ , H/H-COSY,  $^{13}\text{C}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.48-2.54 (m, 2H, H-4), 2.65-2.71 (m, 2H, H-5), 3.12-3.16 (m, 2H, H-2), 7.29-7.33 (m, 1H, H-6), 10.2-11.7 (s(b), 1H, COOH).



**$^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 25.23 (t, C-5), 37.05 (t), 38.57 (t), 127.93 (s, C-1), 140.98 (d, C-6), 171.03 (s, C-7), 208.06 (s, C-3).

**IR (film):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3070, 2984, 2844, 1718, 1671, 1636, 1521, 1433, 1269, 1192, 1075, 1024, 957, 723, 568.

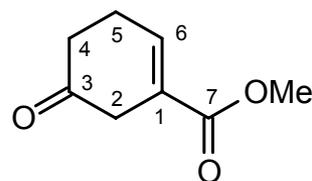
### 6.9.2 Darstellung von Methyl-5-oxo-1-cyclohexencarboxylat **244**

In einem 1 L Erlenmeyerkolben werden 34.32 g (245 mmol) 5-Oxo-1-cyclohexencarbonsäure **243** in 500 mL Diethylether gelöst und unter Kühlung mit Eis/Kochsalz solange portionsweise mit einer etherischen Lösung von Diazomethan versetzt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Eventuell überschüssiges Diazomethan wird durch Zugabe von Essigsäure vernichtet. Die Lösung wird mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 75:25) gereinigt.

Es werden 26.96 g (175.1 mmol, 71 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

NMR-Experimente:  $^1\text{H}$ , H/H-COSY,  $^{13}\text{C}$ .

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 2.43-2.49 (m, 2H, H-4), 2.58-2.65 (m, 2H, H-5), 3.09-3.12 (m, 2H, H-2), 3.733 (s, 3H, Me), 7.11-7.15 (m, 1H, H-6).



**$^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 25.02 (t, C-5), 37.17 (t), 38.93 (t), 51.88 (q, Me), 128.34 (s, C-1), 138.25 (d, C-6), 166.09 (s, C-7), 208.03 (s, C-3).

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 13.0,

m/z (%): 155 (6), 154 (57), 127 (6), 126 (52), 125 (3), 124 (3), 123 (32), 122 (12), 112 (31), 111 (26), 98 (15), 97 (20), 96 (8), 95 (33), 94 (18), 93 (5), 85 (3), 84 (31), 83 (23), 82 (44), 81 (42), 79 (3), 69 (12), 68 (16), 67 (85), 66 (37), 65 (34), 64 (3), 63 (7), 62 (4), 59 (39), 58 (4), 57 (3), 56 (5), 55 (25), 54 (28), 53 (100), 52 (15),

51 (18), 50 (10), 45 (16), 44 (3), 43 (18), 42 (20), 41 (59), 40 (19), 39 (71), 38 (13), 37 (4), 32 (6), 31 (4), 29 (11), 28 (24), 27 (47), 26 (7).

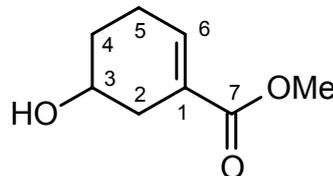
### 6.9.3 Darstellung von Methyl-5-hydroxy-1-cyclohexen-1-carboxylat **245**

Eine Lösung von 26.96 g (175.1 mmol) Methyl-5-oxo-1-cyclohexencarboxylat **244** in 300 mL Methanol wird unter Eiskühlung mit 19.0 g (500 mmol) Natriumborhydrid versetzt. Es wird 1 h unter Eiskühlung gerührt, mit verd. Salzsäure versetzt bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist und mehrfach mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten etherischen Extrakte werden mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt.

Es werden 19.41 g (124.4 mmol, 71 %) eines farblosen Öls erhalten.

NMR-Experimente:  $^1\text{H}$ , H/H-COSY,  $^{13}\text{C}$ .

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 1.53\text{-}1.65$  (m, 1H), 1.75-1.85 (m, 1H), 2.15-2.28 (m, 2H), 2.32-2.41 (m, 1H), 2.460 (s(b), 1H, OH), 2.56-2.64 (m, 1H), 3.692 (s, 3H, Me), 3.93-4.05 (m, 1H, H-3), 6.91-6.95 (m, 1H, H-6).



**$^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 23.51$  (t), 29.15 (t), 33.01 (t), 51.59 (q, C-Me), 65.90 (d, C-3), 127.47 (s, C-1), 139.14 (d, C-6), 167.56 (s, C-7).

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 13.0,

m/z (%): 157 (0.1), 156 (0.8), 139 (4), 138 (38), 137 (85), 125 (20), 124 (60), 123 (6), 114 (5), 113 (80), 112 (7), 111 (3), 107 (9), 106 (4), 105 (6), 97 (24), 96 (24), 95 (29), 93 (5), 91 (3), 85 (4), 83 (9), 82 (21), 81 (97), 80 (9), 79 (71), 78 (20), 77 (30), 71 (3), 69 (14), 68 (16), 67 (45), 66 (10), 65 (14), 63 (3), 61 (4), 59 (47), 58 (7), 57 (8), 56 (4), 55 (30), 54 (22), 53 (100), 52 (16), 51 (20), 50 (9), 45 (14), 44 (21), 43 (27), 42 (7), 41 (64), 40 (12), 39 (44), 38 (5), 33 (3), 31 (12), 29 (25), 28 (18), 27 (48), 26 (5).

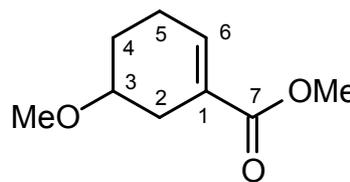
**6.9.4 Darstellung von Methyl-5-methoxy-1-cyclohexen-1-carboxylat 246**

Zu 75 mL DMSO werden 7.0 g (125 mmol) feinpulverisiertes Kaliumhydroxid und nach 5 min 5.0 g (32.1 mmol) Methyl-5-hydroxy-1-cyclohexen-1-carboxylat **245** gegeben. Direkt danach werden 27.36 g (193 mmol) Methyljodid zugefügt. Es wird 45 min bei Raumtemp. gerührt und die Reaktionsmischung auf 400 mL Wasser gegeben. Das Gemisch wird mehrfach mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte werden mit Wasser und ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt.

Es werden 4.77 g (28.1 mmol, 88 %) eines farblosen Öls erhalten.

NMR-Experimente:  $^1\text{H}$ , H/H-COSY,  $^{13}\text{C}$ , DEPT-135, HMQC, HMBC.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.60-1.69 (m, 1H, H-4), 1.77-1.87 (m, 1H, H-4), 2.13-2.40 (m, 3H, H-2, H-5), 2.55-2.63 (m, 1H, H-2), 3.357 (s, 3H, OMe), 3.48-3.54 (m, 1H, H-3), 3.702 (s, 3H, COOMe), 6.93-6.96 (m, 1H, H-6).



$^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 23.39 (t, C-5), 25.96 (t, C-4), 29.68 (t, C-2), 51.54 (q, COOMe), 55.83 (q, OMe), 74.60 (d, C-3), 127.56 (s, C-1), 139.16 (d, C-6), 167.49 (s, C-7).

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 12.5,

m/z (%): 171 (<0.1), 170 (0.5), 139 (16), 138 (63), 137 (48), 123 (6), 112 (4), 111 (7), 110 (5), 109 (4), 108 (4), 107 (8), 106 (3), 105 (3), 97 (3), 95 (9), 93 (10), 83 (3), 82 (6), 81 (21), 80 (7), 79 (46), 78 (13), 77 (26), 75 (6), 71 (5), 69 (3), 67 (13), 66 (4), 65 (7), 59 (25), 58 (100), 55 (9), 54 (5), 53 (35), 52 (9), 51 (13), 50 (5), 45 (20), 43 (25), 42 (3), 41 (21), 40 (5), 39 (21), 33 (3), 31 (4), 30 (3), 29 (14), 28 (18), 27 (24).

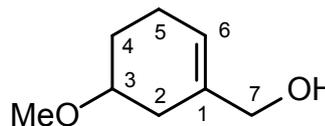
**6.9.5 Darstellung von (5-Methoxy-1-cyclohexenyl)-methanol 247**

Eine Suspension von 1.22 g (32.0 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 250 mL abs. Diethylether wird unter Eiskühlung mit einer Lösung von 9.0 g (52.94 mmol) Darstellung von Methyl-5-methoxy-1-cyclohexen-1-carboxylat **246** in 25 mL abs. Diethylether tropfenweise versetzt. Es wird 30 min unter Kühlung gerührt, mit 5 mL verd. Natronlauge versetzt und so lange gerührt, bis kein grauer Feststoff mehr zu sehen ist. Es wird abfiltriert, der Rückstand mit Diethylether gewaschen und die vereinigten org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt.

Es werden 6.27 g (44.2 mmol, 83 %) eines farblosen Öls erhalten.

NMR-Experimente:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.55-1.64 (m, 1H), 1.80-1.88 (m, 1H), 1.97-2.10 (m, 3H), 2.12-2.22 (m, 1H), 2.31-2.39 (m, 1H), 3.358 (s, 3H, OMe), 3.47-3.54 (m, 1H, H-3), 3.959 (s, 2H, H-7), 5.62-5.66 (m, 1H, H-6).



$^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 22.84 (t, C-5), 26.80 (t, C-4), 31.46 (t, C-2), 55.72 (q, OMe), 66.94 t, C-7), 75.60 (d, C-3), 122.38 (d, C-6), 134.90 (s, C-1).

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 11.2,

m/z (%): 142 (<0.1), 124 (4), 110 (3), 109 (3), 95 (7), 94 (18), 93 (4), 92 (12), 91 (7), 83 (17), 82 (4), 81 (12), 80 (5), 79 (28), 78 (7), 77 (12), 71 (6), 69 (5), 68 (7), 67 (12), 66 (7), 65 (6), 61 (3), 59 (13), 58 (100), 57 (5), 56 (11), 55 (29), 54 (4), 53 (13), 51 (5), 45 (10), 43 (13), 42 (3), 41 (20), 40 (3), 39 (14), 31 (7), 29 (11), 28 (8), 27 (12).

**IR (film):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3405, 2933, 2244, 1715, 1682, 1644, 1438, 1374, 1247, 1194, 1146, 1122, 1099, 921, 895, 866, 831, 784, 732, 665, 646.

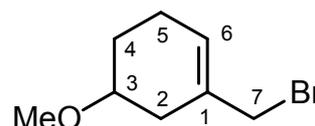
**6.9.6 Darstellung von 1-(Brommethyl)-5-methoxy-1-cyclohexen 222**

Eine Lösung von 6.27 g (44.2 mmol) (5-Methoxy-1-cyclohexenyl)-methanol **247** in 250 mL abs. Diethylether wird unter Aceton/Trockeneis-Kühlung tropfenweise mit 4.88 g (18.0 mmol) Phosphortribromid versetzt. Es wird auf Raumtemp. erwärmt und 5 h gerührt. Die Lösung wird auf Eis gegossen, mit Wasser und ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt.

Es werden 7.0 g (34.1 mmol, 77 %) eines gelblichen Öls erhalten, welches bei -18 °C aufbewahrt und am nächsten Tag weiter umgesetzt werden sollte.

NMR-Experimente:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.56-1.65 (m, 1H), 1.78-1.86 (m, 1H), 2.00-2.25 (m, 3H), 2.45-2.52 (m, 1H), 3.376 (s, 3H, OMe), 3.51-3.56 (m, H-3), 3.90-3.97 (m, 2H, H-7), 5.83-5.87 (m, 1H, H-6).



$^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 23.19 (t, C-5), 26.25 (t, C-4), 32.17 (t, C-2), 38.97 (t, C-7), 55.84 (q, OMe), 75.15 (d, C-3), 127.44 (d, C-6), 132.00 (s, C-1).

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 11.2,

$m/z$  (%): 125 (10), 124 (9), 95 (17), 94 (22), 93 (68), 92 (8), 91 (26), 83 (12), 81 (5), 79 (15), 78 (5), 77 (33), 71 (4), 68 (3), 67 (35), 66 (8), 65 (18), 63 (3), 59 (7), 58 (100), 55 (5), 53 (12), 52 (4), 51 (7), 50 (3), 45 (15), 43 (15), 41 (23), 40 (5), 39 (21), 29 (7), 28 (8), 27 (12).

**IR (film):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2930, 2658, 2429, 2090, 1729, 1715, 1661, 1437, 1376, 1364, 1308, 1246, 1209, 1163, 1097, 1052, 994, 897, 879, 825, 789, 728, 688, 640.

### 6.9.7 Darstellung von Ethyl-2-((5-methoxy-1-cyclohexenyl)methyl)-3-(1-methylcyclopropyl)-3-oxopropanoat **248**

1.65 g (68.8 mmol) einer 55 %igen Suspension von Natriumhydrid in Paraffin werden unter Schutzgasatmosphäre dreimal mit je 20 mL *n*-Pentan gewaschen und dann in 50 mL abs. THF suspendiert. Es wird auf 0 °C abgekühlt und unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 5.81 g (34.2 mmol) 3-(1-Methylcyclopropyl)-3-oxopropansäure-ethyl-ester **223** in 20 mL abs. THF versetzt. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung 15 min bei Raumtemp. gerührt. Zu dem Reaktionsgemisch wird eine Lösung von 7.0 g (34.3 mmol) 1-(Brommethyl)-5-methoxy-1-cyclohexen **222** in 50 mL abs. THF getropft und 10 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird 1 h unter Rückfluß gerührt, im Eisbad abgekühlt und mit 25 mL Wasser versetzt. Die Phasen werden getrennt, die wäßr. Phase mit Diethylether extrahiert, die vereinigten org. Phasen mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Ethylacetat über Kieselgel filtriert.

Es werden 9.41 g eines farblosen Öls erhalten.

Das Produkt enthält laut GC/MS-Analyse bereits größere Mengen des Folgeprodukts 3-(5-Methoxy-1-cyclohexenyl)-1-(1-methylcyclopropyl)-1-propanon **249**, das durch Decarboxylierung von **248** entstanden ist und wird daher direkt weiter umgesetzt.

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 21.9,

m/z (%): 262 (3), 216 (3), 189 (5), 179 (11),

172 (3), 171 (15), 170 (5), 161 (3), 143 (8),

142 (3), 134 (9), 133 (13), 125 (4), 124 (5),

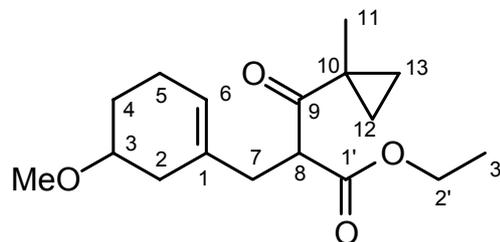
115 (3), 105 (4), 94 (3), 93 (5), 92 (11), 91

(10), 87 (3), 84 (6), 83 (100), 81 (3), 80 (3),

79 (14), 78 (4), 77 (11), 71 (7), 69 (7), 67 (7),

65 (5), 58 (8), 57 (3), 56 (4), 55 (84), 53 (9), 45 (7), 43 (7), 41 (11), 39 (8), 29 (21),

28 (4), 27 (10).



### 6.9.8 Darstellung von 3-(5-Methoxy-1-cyclohexenyl)-1-(1-methylcyclopropyl)-1-propanon **249**

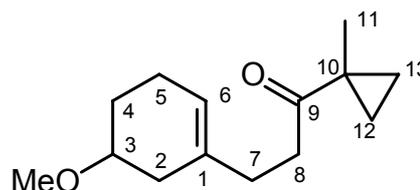
Zu einer Suspension von 24.33 g (128 mmol) Bariumhydroxid-monohydrat in 43 mL Wasser und 18 mL Ethanol werden unter Schutzgas 9.41 g (32.2 mmol) Ethyl-2-((5-methoxy-1-cyclohexenyl)methyl)-3-(1-methylcyclopropyl)-3-oxopropanoat **248** gegeben. Die Reaktionsmischung wird 19 h unter Rückfluß gerührt, auf Raumtemp. abgekühlt, in 100 mL Wasser gegeben, mit 70 mL Diethylether überschichtet und mit soviel konz. Salzsäure versetzt, daß sich alle Feststoffe lösen. Die Phasen werden getrennt und die wäßr. Phase mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit Wasser, ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt.

Es werden 6.22 g eines schwach gelben Öls erhalten, welches durch Kugelrohrdestillation (120 °C, 0.03 mbar) gereinigt wird.

Es verbleiben 5.73 g (25.8 mmol, 80 %) eines farblosen Öls.

NMR-Experimente:  $^1\text{H}$ , H/H-COSY,  $^{13}\text{C}$ , DEPT-135, HMQC, HMBC.

**$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 0.62-0.73 (m, 2H, H-12/H13), 1.13-1.24 (m, 2H, H-12/H-13), 1.321 (s, 3H, H-11), 1.44-1.55 (m, 1H), 1.80-1.87 (m, 1H), 1.88-2.04 (m, 2H), 2.06-2.26 (m, 4H), 2.43-2.48 (m, 2H, H-8), 3.345 (s, 3H, OMe), 3.41-3.48 (m, 1H, H-3), 5.32-5.36 (m, 1H, H-6).



**$^{13}\text{C}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 17.93/17.95 (t, C-12/C13), 19.73 (q, C-11), 23.20 (t), 26.41 (s, C-10), 26.82 (t), 31.56 (t, C-7), 34.46 (t), 36.02 (t, C-8), 55.70 (q, OMe), 75.94 (d, C-3), 120.58 (d, C-6), 134.11 (s, C-1), 211.21 (s, C-9).

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 18.7,

m/z (%): 222 (<0.1), 191 (3), 190 (21), 124 (3), 107 (4), 106 (3), 105 (3), 99 (3), 98 (3), 93 (9), 92 (24), 91 (19), 84 (11), 83 (100), 81 (7), 79 (21), 78 (5), 77 (16),

71 (10), 69 (7), 67 (12), 66 (4), 65 (9), 58 (13), 57 (3), 56 (10), 55 (79), 53 (17), 52 (3), 51 (3), 45 (8), 43 (21), 41 (22), 39 (13), 29 (17), 28 (5), 27 (13).

### Exakte Masse (m/z):

gemessen: 222.16197

berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>: 222.16198

Abweichung: 0.05 ppm.

**IR (film):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3362, 3092, 2928, 2845, 1690, 1441, 1415, 1371, 1315, 1246, 1194, 1122, 1098, 1058, 994, 947, 898, 866, 837, 796.

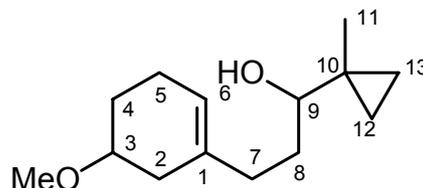
### 6.9.9 Darstellung von 3-(5-Methoxy-1-cyclohexenyl)-1-(1-methylcyclopropyl)-1-propanol **221**

Zu einer Suspension von 840 mg (22.1 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 100 mL abs. Diethylether wird unter Eiskühlung eine Lösung von 5.08 g (22.9 mmol) 3-(5-Methoxy-1-cyclohexenyl)-1-(1-methylcyclopropyl)-1-propanon **249** in 30 mL abs. Diethylether getropft. Das Reaktionsgemisch wird nach beendeter Zugabe 1 h unter Eiskühlung gerührt, anschließend mit 5 mL Natriumsulfatlösung versetzt und 15 min bei Raumtemp. gerührt. Das Gemisch wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

Es werden 4.91 g (21.9 mmol, 96 %) eines farblosen Öls erhalten.

NMR-Experimente: <sup>1</sup>H, H/H-COSY, <sup>13</sup>C, DEPT-135, HMQC, HMBC.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 0.23-0.41 (m, 4H, H-12/H-13), 1.004 (s, 3H, H-11), 1.43-1.73 (m, 4H), 1.80-2.30 (m, 7H), 2.73-2.83 (m, 1H, H-9), 3.353 (s, 3H, OMe), 3.39-3.50 (m, 1H, H-3), 5.35-5.42 (m, 1H, H-6).



**<sup>13</sup>C-NMR (125.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 11.09/11.13 (t, C-12/C-13), 11.88/11.90 (t, C-12/C-13), 17.14, 20.53/20.54, 23.17/23.37, 26.85/27.04, 31.88/32.00,

34.28/34.29, 34.33, 55.69 (q, OMe), 76.02/76.15 (d, C-3), 78.49/78.69, 120.45/120.48, 134.92/134.98.

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 18.5,

m/z (%): 225 (<0.1), 224 (0.3), 192 (12), 177 (4), 175 (3), 174 (13), 164 (15), 163 (6), 160 (3), 159 (20), 150 (3), 149 (10), 148 (5), 147 (4), 146 (12), 145 (20), 137 (3), 136 (3), 135 (5), 134 (3), 133 (8), 132 (5), 131 (13), 124 (11), 123 (9), 122 (9), 121 (6), 120 (10), 119 (15), 118 (8), 117 (12), 111 (5), 110 (4), 109 (10), 108 (11), 107 (15), 106 (22), 105 (14), 104 (7), 99 (11), 98 (32), 97 (11), 96 (8), 95 (36), 94 (50), 93 (62), 92 (45), 91 (68), 85 (14), 84 (8), 83 (78), 82 (18), 81 (37), 80 (24), 79 (100), 78 (24), 77 (48), 73 (3), 72 (5), 71 (48), 70 (11), 69 (21), 68 (23), 67 (99), 66 (17), 65 (28), 59 (13), 58 (43), 57 (60), 56 (38), 55 (84), 54 (11), 53 (41), 52 (6), 51 (8), 45 (30), 44 (3), 43 (52), 42 (7), 41 (98), 40 (5), 39 (31), 31 (7), 29 (50), 28 (14), 27 (28).

**Exakte Masse (m/z):**

gemessen: 224.17813  
berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>: 224.17763  
Abweichung: 2.23 ppm.

**Elementaranalyse:**

gemessen: C 74.70 % H 10.70 %  
berechnet (C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>): C 74.95 % H 10.78 %.

**IR (film):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3453, 3076, 2933, 2660, 2049, 1735, 1723, 1701, 1668, 1560, 1453, 1373, 1316, 1247, 1194, 1122, 1099, 1015, 955, 938, 858, 830, 794.

**6.9.10 Darstellung von (E)-1-Brom-6-(5-methoxy-1-cyclohexenyl)-3-methyl-3-hexen 250**

Zu einer Suspension von 9.20 g (106 mmol) Lithiumbromid in 150 mL abs. Diethylether werden 4.73 g (21.1 mmol) 3-(5-Methoxy-1-cyclohexenyl)-1-(1-methylcyclo-propyl)-1-propanol **221** und 3.84 g (31.7 mmol) *sym*-Collidin getropft. Das Gemisch wird mit Aceton/Trockeneis gekühlt und tropfenweise mit

6.68 g (24.7 mmol) Phosphortribromid versetzt. Die Mischung wird 10 h unter langsamem Erwärmen auf Raumtemp. gerührt. Es wird mit Eis/Kochsalz abgekühlt, mit 12.1 g (100 mmol) *sym*-Collidin und 1.50 mL (79.0 mmol) Wasser versetzt und 10 min gerührt. Zum Reaktionsgemisch werden 200 mL *n*-Pentan und 65 mL ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gegeben. Die Phasen werden getrennt, die org. Phase wird mit 5 % Salzsäure, ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Es bleibt ein farbloses, trübes Öl zurück, welches weiter umgesetzt wird.

Zu einer Suspension von 14.2 g (63.0 mmol) Zinkbromid in 40 mL abs. Diethylether wird eine Lösung des farblosen Öls in 200 mL abs. Diethylether unter Aceton/Trockeneiskühlung getropft. Das Gemisch wird 1 h unter Kühlung und 14 h unter langsamem Erwärmen auf 0 °C gerührt. Es wird mit 0.40 mL Wasser versetzt, 45 min gerührt, mit 9.90 g (125 mmol) Pyridin versetzt und 15 min gerührt. Zum Reaktionsgemisch werden 600 mL *n*-Hexan und 200 mL ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gegeben. Die Phasen werden getrennt und die org. Phase mit 5 % Salzsäure, ges. Natriumchloridlösung, ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und nochmals mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der Rückstand mit Diethylether über Kieselgel filtriert und dieser wiederum i. Vak. entfernt.

Es werden 4.79 g (167 mmol, 79 %) eines farblosen Öls erhalten.

NMR-Experimente:  $^1\text{H}$ , H/H-COSY,  $^{13}\text{C}$ , DEPT-135, HMQC.

**$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 1.46-1.56 (m, 1H, H-4),

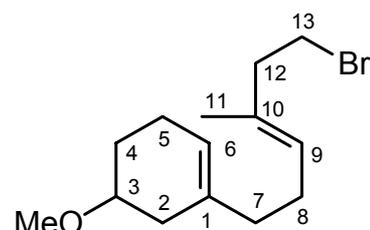
1.605 (dd,  $J$  = 1.0, 1.3 Hz, 3H, H-11), 1.82-2.06 (m, 5H,

H-2, H-4, H-5, H-7), 2.06-2.18 (m, 3H, H-5, H-8), 2.21-

2.28 (m, 1H, H-2), 2.507 (tm,  $J$  = 7.5 Hz, 2H, H-12),

3.365 (s, 3H, OMe), 3.405 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 2H, H-13),

3.40-3.48 (m, 1H, H-3), 5.193 (qt,  $J$  = 1.2, 7.0 Hz, 1H, H-9), 5.35-5.39 (m, 1H, H-6).



**$^{13}\text{C}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 15.56 (q, C-11), 23.38 (t, C-5), 26.08 (t, C-8), 27.01 (t, C-4), 31.65 (t, C-13), 34.38 (t, C-2), 37.26 (t, C-7), 42.83 (t, C-12), 55.71 (q, OMe), 76.18 (d, C-3), 120.55 (d, C-6), 127.44 (d, C-9), 131.87 (s, C-10), 134.67 (s, C-1).

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 20.6,

m/z (%): 256 (5), 254 (6), 175 (6), 174 (3), 161 (6), 148 (6), 147 (35), 133 (4), 121 (4), 120 (3), 119 (32), 107 (3), 106 (17), 105 (9), 95 (10), 94 (16), 93 (100), 92 (19), 91 (43), 83 (4), 82 (5), 81 (41), 80 (8), 79 (34), 78 (8), 77 (37), 71 (7), 69 (4), 68 (4), 67 (29), 66 (7), 65 (14), 59 (3), 58 (19), 55 (38), 54 (4), 53 (24), 52 (3), 51 (4), 45 (15), 43 (6), 42 (3), 41 (44), 40 (4), 39 (16), 29 (11), 28 (5), 27 (13).

**Exakte Masse (m/z):**

gemessen: 285.08521

berechnet für  $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{OBr-H}$ : 285.08540

Abweichung: 0.67 ppm.

**Elementaranalyse:**

gemessen: C 57.67 % H 7.548 %

berechnet ( $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{OBr}$ ): C 58.54 % H 8.07 %.

**IR (film):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2926, 2656, 2352, 1740, 1729, 1715, 1702, 1668, 1561, 1441, 1373, 1311, 1267, 1194, 1122, 1099, 991, 932, 897, 828, 782.

### 6.9.11 Darstellung von (*E*)-1-Iod-6-(5-methoxy-1-cyclohexenyl)-3-methyl-3-hexen 220

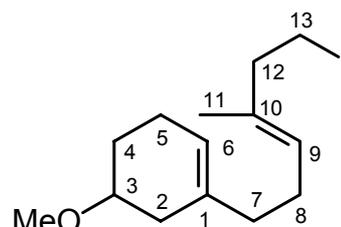
Eine Lösung von 5.75 g (38.33 mmol) Natriumiodid und 2.20 g (7.67 mmol) (*E*)-1-Brom-6-(5-methoxy-1-cyclohexenyl)-3-methyl-3-hexen **250** in 50 mL Aceton wird 1 h durch Einleiten von Argon entgast. Es wird 3 h unter Rückfluß gerührt, auf Raumtemp. abgekühlt, mit 85 mL *n*-Hexan versetzt und filtriert. Der Filterkuchen wird mit *n*-Hexan gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden mit ges.

Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt.

Es werden 2.20 g (6.59 mmol, 86 %) eines gelblichen Öls erhalten.

NMR-Experimente:  $^1\text{H}$ , H/H-COSY,  $^{13}\text{C}$ .

**$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 1.47-1.56 (m, 1H), 1.599 (s, 3H, H-11), 1.83-1.90 (m, 1H), 1.91-2.18 (m, 7H), 2.20-2.30 (m, 1H), 2.512 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 2H, H-12), 3.200 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 2H, H-13), 3.370 (s, 3H, OMe), 3.41-3.50 (m, 1H, H-3), 5.183 (m, 1H, H-9), 5.378 (m, 1H, H-6).



**$^{13}\text{C}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 5.00 (t, C-13), 15.31 (q, C-11), 23.42 (t, C-5), 26.11 (t, C-8), 27.06 (t, C-4), 34.43 (t, C-2), 37.25 (t, C-7), 43.76 (t, C-12), 55.72 (q, OMe), 76.23 (d, C-3), 120.57 (d, C-6), 127.13 (d, C-9), 133.54 (s, C-10), 134.72 (s, C-1).

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 2):** Ret. Zeit [min]: 21.8,

$m/z$  (%): 334 (<0.1), 302 (11), 176 (5), 175 (36), 151 (3), 148 (5), 147 (34), 133 (5), 121 (3), 120 (3), 119 (29), 107 (4), 106 (15), 105 (10), 95 (12), 94 (14), 93 (100), 92 (6), 91 (47), 83 (3), 82 (12), 81 (51), 80 (7), 79 (34), 78 (8), 77 (36), 71 (8), 69 (5), 68 (5), 67 (51), 66 (8), 65 (15), 59 (3), 58 (17), 57 (3), 56 (3), 55 (37), 54 (6), 53 (24), 52 (4), 51 (4), 45 (15), 43 (8), 42 (3), 41 (44), 40 (4), 39 (16), 29 (11), 28 (5), 27 (13).

#### Exakte Masse ( $m/z$ ):

gemessen: 333.07153

berechnet für  $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{OI-H}$ : 333.07154

Abweichung: 0.03 ppm.

#### Elementaranalyse:

gemessen: C 51.03 % H 6.958 %

berechnet ( $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{OI}$ ): C 50.31 % H 6.94 %.

**IR (film):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2927, 2655, 1729, 1701, 1668, 1439, 1373, 1304, 1243, 1193, 1169, 1121, 1099, 990, 931, 896, 829, 783, 733.

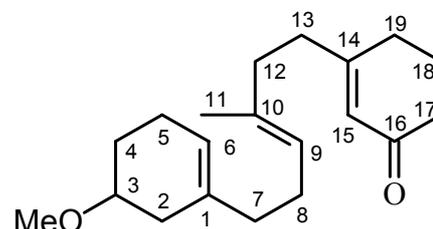
### 6.9.12 Darstellung von 3-((E)-6-(5-Methoxy-1-cyclohexenyl)-3-methyl-3-hexenyl)-2-cyclohexen-1-on **251**

Eine Lösung von 10 mg 2,2'-Bipyridin in 100 mL abs. THF wird mit Aceton/Trockeneis gekühlt und mit 8.5 mL (14.5 mmol) einer 1.7 M Lösung von *tert.*-Butyllithium in *n*-Pentan versetzt. Es wird eine Lösung von 2.20 g (6.59 mmol) (*E*)-1-Iod-6-(5-Methoxy-1-cyclohexenyl)-3-methyl-3-hexen **220** in 10 mL abs. THF zugetropft. Das Gemisch wird 1.5 h unter Kühlung gerührt, bevor eine Lösung von 1.11 g (7.90 mmol) 3-Ethoxycyclohex-2-enon **104** in 10 mL abs. THF hinzugetropft wird. Es wird 1 h unter Kühlung gerührt, auf 0 °C erwärmt, mit 50 mL Diethylether und 50 mL verd. Salzsäure versetzt. Nachdem 20 min bei Raumtemp. gerührt worden ist, werden die Phasen getrennt und die org. Phase mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung, Wasser und ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Es wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 75:25).

Es werden 0.975 g (3.23 mmol, 49 %) eines farblosen Öls erhalten.

NMR-Experimente:  $^1\text{H}$ , H/H-COSY,  $^{13}\text{C}$ .

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 1.41-1.51 (m, 1H, H-4), 1.54-1.57 (m, 3H, H-11), 1.76-2.35 (m, 20H), 3.324 (s, 3H, OMe), 3.37-3.44 (m, 1H, H-3), 5.04-5.13 (m, 1H, H-9), 5.27-5.36 (m, 1H, H-6), 5.78-5.82 (m, 1H, H-15).



**$^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 15.78 (q, C-11), 22.60 (t, C-18), 23.30 (t, C-5), 26.03 (t, C-8), 26.96 (t, C-4), 29.55 (t, C-19), 34.36 (t, C-2), 36.55 (t, C-12)<sup>\*1</sup>, 36.92 (t, C-13)<sup>\*1</sup>, 37.25 (t, C-7)<sup>\*2</sup>, 37.41 (t, C-17)<sup>\*2</sup>, 55.66 (q, OMe), 76.11 (d, C-3),

120.33 (d, C-6), 125.19 (d, C-9)<sup>\*3</sup>, 125.72 (d, C-15)<sup>\*3</sup>, 133.51 (s, C-10), 134.78 (s, C-1), 166.23 (s, C-14), 199.80 (s, C-16).

\*: Zuordnungen sind wechselseitig vertauschbar.

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 3):** Ret. Zeit [min]: 16.8,

m/z (%): 303 (<0.1), 302 (0.2), 165 (4), 161 (20), 160 (13), 159 (5), 158 (6), 149 (4), 148 (3), 147 (5), 145 (4), 143 (3), 135 (3), 133 (5), 131 (3), 123 (8), 121 (3), 119 (6), 117 (3), 111 (8), 110 (100), 107 (5), 105 (8), 104 (4), 97 (6), 95 (6), 94 (7), 93 (40), 92 (8), 91 (28), 81 (13), 80 (6), 79 (27), 78 (5), 77 (26), 71 (5), 69 (7), 68 (4), 67 (21), 66 (5), 65 (10), 58 (7), 57 (3), 55 (31), 53 (22), 51 (3), 45 (10), 43 (9), 41 (29), 39 (10), 29 (8), 27 (7).

**Exakte Masse (m/z):**

gemessen: 302.22437

berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>: 302.22458

Abweichung: 0.69 ppm.

**IR (film):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2928, 2662, 1672, 1626, 1453, 1373, 1347, 1324, 1252, 1192, 1122, 1099, 1058, 990, 963, 931, 886, 828, 782, 756, 734, 665.

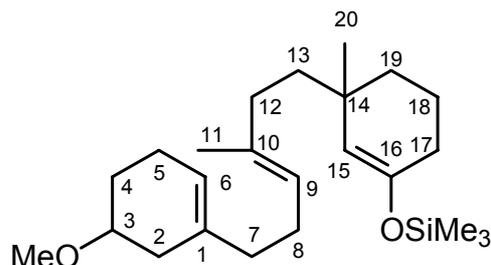
### 6.9.13 Darstellung von 3-((E)-6-(5-Methoxy-1-cyclohexenyl)-3-methyl-3-hexenyl)-3-methyl-1-cyclohexenyl-trimethylsilylether **252**

In einer ausgeheizten Apparatur werden 1.69 g (2.95 mmol) fein pulverisiertes Kupfer(I)iodid in 50 mL abs. THF suspendiert und mit einer Eis/Kochsalz-Mischung gekühlt. Es werden 11.1 mL (17.7 mmol) einer 1.6 M Lösung von Methyllithium in Diethylether zugegeben und so lange gerührt bis der gelbe Niederschlag vollständig aufgelöst ist. Nachdem mit Aceton/Trockeneis abgekühlt worden ist, wird eine Lösung von 0.489 g (4.50 mmol) Trimethylsilylchlorid und 890 mg (2.95 mmol) 3-((E)-6-(5-Methoxy-1-cyclohexenyl)-3-methyl-3-hexenyl)-2-cyclohexen-1-on **251** in 10 mL abs. THF zugetropft. Es wird 2 h unter Kühlung gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf eine Mischung aus 80 mL eisgekühlter 0.1 N Salzsäure und 120 mL eisgekühltem *n*-Pentan gegeben. Es wird kurz

geschüttelt, die Phasen werden getrennt, die org. Phase wird mit 90 mL eisgekühlter ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Es werden 1.10 g (2.82 mmol, 96 %) eines farblosen Öls erhalten.

NMR-Experimente:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ .

**$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 0.172 (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.943 (s, 3H, H-20), 1.23-1.44 (m, 4H), 1.47-1.56 (m, 1H), 1.56-1.59 (m, 3H, H-11), 1.82-2.30 (m, 15H), 3.373 (s, 3H, OMe), 3.42-3.48 (m, 1H, H-3), 4.645 (m, 1H, H-15), 5.05-5.12 (m, 1H, H-9), 5.32-5.39 (m, 1H, H-6).



**$^{13}\text{C}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 0.31 (q,  $\text{SiMe}_3$ ), 16.14 (q, C-11), 19.61 (t, C-18), 23.44 (t, C-5), 26.21 (t, C-8), 27.10 (t, C-4), 27.99 (q, C-20), 29.85 (t, C-17), 34.44, 34.46, 34.49 (Integral für 2  $^{13}\text{C}$ -Signale), 37.61 (t, C-7), 42.09 (t, C-13), 55.71 (q, OMe), 76.28 (d, C-3), 114.47 (d, C-15), 120.26 (d, C-6), 123.46 (d, C-9), 135.09 (s, C-1)<sup>\*1</sup>, 136.08 (s, C-10)<sup>\*1</sup>, 149.25 (s, C-16).

\*: Zuordnungen sind wechselweitig vertauschbar.

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 3):** Ret. Zeit [min]: 15.9, m/z (%): 390 (0.1), 185 (5), 184 (17), 183 (100), 181 (7), 93 (3), 91 (3), 79 (3), 77 (3), 75 (6), 74 (4), 73 (42), 67 (4), 55 (4), 45 (4), 41 (3).

**Exakte Masse (m/z):**

gemessen: 390.29645  
 berechnet für  $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{Si}$ : 390.29541  
 Abweichung: 2.66 ppm.

**Elementaranalyse:**

gemessen: C 73.25 % H 10.74 %  
 berechnet ( $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{Si}$ ): C 73.84 % H 10.84 %.

**IR (film):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2935, 2661, 1941, 1715, 1661, 1453, 1365, 1252, 1193, 1100, 1058, 1036, 989, 965, 934, 891, 840, 753, 690, 665.

#### 6.9.14 PET-Cyclisierung von 3-((*E*)-6-(5-Methoxy-1-cyclohexenyl)-3-methyl-3-hexenyl)-3-methyl-1-cyclohexenyl-trimethylsilylether **252**

Eine Lösung von 135 mg (0.42 mmol) 3-((*E*)-6-(5-Methoxy-1-cyclohexenyl)-3-methyl-3-hexenyl)-3-methyl-1-cyclohexenyl-trimethylsilylether **252**, 60 mg (0.26 mmol) DCA und 60  $\mu$ L *n*-Decan in 66 mL eines Lösungsmittelgemisches aus 75 % abs. Acetonitril und 25 % abs. Propionitril werden in Bestrahlungsröhrchen (12 mL Volumen) gefüllt, für 20 min mit Argon entgast und anschließend bis zum vollständigen Umsatz mit Licht der Wellenlänge 420 nm bestrahlt. Die flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. entfernt und der Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 85:15) gereinigt.

Die Trennung der Isomeren erfolgt durch HPLC (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 92.5:7.5) und liefert 19.4 mg (0.061 mmol) (4*aR*\*, 4*bR*\*, 6*aR*\*, 8*S*\*, 10*aR*\*, 10*bS*\*, 12*aS*\*)-8-Methoxy-10*b*,12*a*-dimethylhexadecahydro-benzo[*a*]phenanthren-4(1*H*)-on **253** und 16.4 mg (0.052 mmol) (4*aR*\*, 4*bR*\*, 6*aR*\*, 8*R*\*, 10*aR*\*, 10*bS*\*, 12*aS*\*)-8-Methoxy-10*b*,12*a*-dimethylhexadecahydro-benzo[*a*]phenanthren-4(1*H*) on **254**. Dies ergibt eine kombinierte isolierte Ausbeute von 27 % an HPLC-gereinigten Produkten.

Das Isomerenverhältnis wird per GC-Analyse aus dem Reaktionsgemisch heraus bestimmt: **253/254** : 50:50.

(4a*R*\*, 4b*R*\*, 6a*R*\*, 8*S*\*, 10a*R*\*, 10b*S*\*, 12a*S*\*)-8-Methoxy-10b,12a-dimethylhexadecahydro-benzo[*a*]phenanthren-4(1*H*)-on **253**

NMR-Experimente:  $^1\text{H}$ , H,H-COSY,  $^{13}\text{C}$ , HMQC, HMBC.

$^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 0.608 (ddd,

$J$  = 3.9, 11.5, 11.5 Hz, 1H, H-10a), 0.649 (d,

$J$  = 0.7 Hz, 3H, H-14), 0.704 (dddd,  $J$  = 1.2, 1.2,

2.4, 4.5, 13.8 Hz, 1H, H-1eq), 0.784 (dddd,  $J$  =

4.7, 12.2, 13.1, 13.1 Hz, 1H, H-6ax), 0.840 (d,  $J$  =

0.7 Hz, 3H, H-13), 0.908 (ddd,  $J$  = 2.6, 11.9, 13.6

Hz, 1H, H-7ax), 1.06-1.15 (m, 3H, H-5eq, H-11ax, H-12eq), 1.15-1.25 (m, 2H, H-

5ax, H-9ax), 1.261 (ddd,  $J$  = 4.2, 14.2, 14.2 Hz, 1H, H-12ax), 1.378 (ddd,  $J$  = 3.4,

12.1, 12.1 Hz, 1H, H-4b), 1.38-1.47 (m, 3H, H-10ax, H-10eq, H-11eq), 1.497 (dddd,

$J$  = 2.7, 4.1, 4.1, 13.0 Hz, 1H, H-6eq), 1.565 (dddd,  $J$  = 2.4, 2.4, 4.8, 6.9, 13.6 Hz,

1H, H-2eq), 1.654 (dddd,  $J$  = 4.5, 5.3, 13.4, 13.4, 13.4 Hz, 1H, H-2ax), 1.747

(dddd,  $J$  = 3.9, 3.9, 11.6, 11.6, 11.6 Hz, 1H, H-6a), 1.883 (dddd,  $J$  = 2.7, 3.3, 3.3,

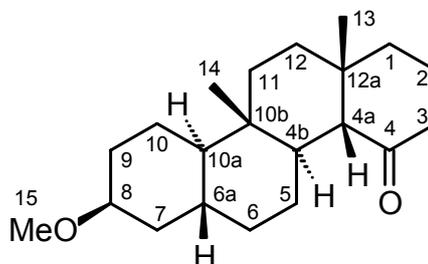
13.6 Hz, 1H, H-7eq), 1.967 (ddd,  $J$  = 4.8, 13.6, 13.6 Hz, 1H, H-1ax), 2.040 (dddd,

$J$  = 3.1, 3.1, 3.1, 3.1, 13.6 Hz, 1H, H-9eq), 2.072 (ddd,  $J$  = 6.9, 13.2, 13.2 Hz, 1H,

H-3ax), 2.086 (dd,  $J$  = 1.5, 11.9 Hz, 1H, H-4a), 2.123 (dddd,  $J$  = 1.3, 1.3, 2.4, 5.2,

13.4 Hz, 1H, H-3eq), 3.166 (s, 3H, H-15), 3.331 (dddd,  $J$  = 2.8, 2.8, 2.8, 2.8 Hz, 1H,

H-8).



$^{13}\text{C}$ -NMR (150.96 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 12.52 (q, C-14), 19.41 (t, C-10), 22.65 (t, C-2),

25.59 (t, C-5), 28.00 (q, C-13), 29.61 (t, C-1), 30.31 (t, C-9), 30.43 (d, C-6a), 33.71

(t, C-11), 34.85 (t, C-6), 35.40 (t, C-12), 36.42 (s, C-10b), 37.53 (s, C-12a), 37.59

(t, C-3), 38.50 (t, C-7), 44.38 (d, C-4b), 54.26 (d, C-10a), 55.50 (q, C-15), 60.48 (d,

C-4a), 75.09 (d, C-8), 215.55 (s, C-4).

GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 3): Ret. Zeit [min]: 16.6,

$m/z$  (%): 319 (10), 318 (43), 305 (3), 304 (23), 303 (100), 301 (3), 300 (14), 286 (5),

281 (4), 271 (12), 269 (3), 268 (8), 254 (3), 253 (12), 215 (3), 192 (3), 191 (6),

190 (3), 189 (4), 188 (3), 187 (6), 179 (3), 177 (4), 176 (3), 175 (8), 174 (4),

173 (9), 165 (3), 163 (13), 162 (3), 161 (11), 160 (4), 159 (9), 158 (4), 149 (7),

148 (6), 147 (21), 146 (5), 145 (8), 137 (4), 135 (6), 133 (7), 131 (4), 123 (3),  
121 (8), 120 (3), 119 (9), 112 (8), 111 (92), 110 (4), 109 (7), 108 (4), 107 (10),  
106 (3), 105 (12), 98 (5), 97 (5), 95 (16), 94 (3), 93 (17), 92 (4), 91 (19), 84 (4),  
83 (5), 82 (5), 81 (24), 80 (7), 79 (34), 78 (4), 77 (18), 73 (3), 71 (17), 69 (18),  
68 (10), 67 (44), 66 (4), 65 (10), 58 (5), 57 (5), 56 (4), 55 (58), 54 (4), 53 (14),  
45 (9), 43 (16), 42 (6), 41 (42), 39 (4), 29 (13), 27 (4).

**Exakte Masse (m/z):**

gemessen: 318.25561

berechnet für C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>: 318.25533

Abweichung: 0.88 ppm.

**IR (film):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2926, 2655, 2001, 1707, 1445, 1382, 1360, 1309, 1292, 1280,  
1242, 1224, 1212, 1191, 1168, 1146, 1091, 1046, 1022, 1007, 972, 958, 912, 898,  
860, 840, 787, 727, 665.

(4a*R*\*, 4b*R*\*, 6a*R*\*, 8*R*\*, 10a*R*\*, 10b*S*\*, 12a*S*\*)-8-Methoxy-10b,12a-dimethylhexadecahydro-benzo[*a*]phenanthren-4(1*H*) on 254

NMR-Experimente:  $^1\text{H}$ , H,H-COSY,  $^{13}\text{C}$ , HMQC, HMBC.

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 0.502 (ddd,

$J$  = 3.3, 10.3, 12.1 Hz, 1H, H-10a), 0.539 (d,

$J$  = 0.7 Hz, 3H, H-14), 0.694 (dddd,  $J$  = 1.3, 2.5,

5.7, 13.8 Hz, 1H, H-1eq), 0.765 (dddd,  $J$  = 3.4,

12.0, 13.3, 13.3 Hz, 1H, H-10ax), 0.78-0.84 (m,

1H, H-6ax), 0.854 (d,  $J$  = 0.7 Hz, 3H, H-13), 0.96-

1.02 (m, 1H, H-6a), 0.961 (ddd,  $J$  = 11.1, 11.1, 11.1 Hz, 1H, H-7ax), 1.02-1.15 (m,

4H, H-5ax, H-5eq, H-11ax, H-12eq), 1.240 (dddd,  $J$  = 3.8, 11.0, 12.3, 13.5 Hz, 1H,

H-9ax), 1.272 (ddd,  $J$  = 4.3, 14.0, 14.0 Hz, 1H, H-12ax), 1.293 (ddd,  $J$  = 3.5, 12.5,

12.5 Hz, 1H, H-4b), 1.334 (ddd,  $J$  = 2.8, 4.3, 13.1 Hz, 1H, H-11eq), 1.450 (dddd,

$J$  = 3.4, 3.4, 3.4, 13.1 Hz, 1H, H-6eq), 1.571 (dddd,  $J$  = 2.5, 2.5, 4.9, 7.3, 13.6 Hz,

1H, H-2eq), 1.603 (dddd,  $J$  = 3.4, 3.4, 3.4, 13.1 Hz, 1H, H-10eq), 1.639 (dddd,

$J$  = 4.7, 4.7, 13.5, 13.5 Hz, 1H, H-2ax), 1.926 (ddd,  $J$  = 5.1, 13.8, 13.8 Hz, 1H,

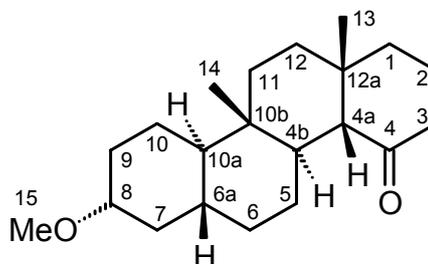
H-1ax), 1.955 (dddd,  $J$  = 2.5, 2.5, 4.0, 11.2 Hz, 1H, H-7eq), 2.045 (ddd,  $J$  = 8.1,

13.4, 13.4 Hz, 1H, H-3ax), 2.080 (ddd,  $J$  = 1.2, 1.2, 12.2 Hz, 1H, H-4a), 2.099

(dddd,  $J$  = 1.3, 1.3, 2.4, 5.0, 13.4 Hz, 1H, H-3eq), 2.144 (dddd,  $J$  = 2.5, 3.5, 3.5,

4.3, 12.3 Hz, 1H, H-9eq), 2.920 (dddd,  $J$  = 4.3, 4.3, 10.8, 10.8 Hz, 1H, H-8), 3.287

(s, 3H, H-15).



$^{13}\text{C-NMR}$  (150.96 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 12.24 (q, C-14), 22.61 (t, C-2), 23.60 (t, C-10),

25.48 (t, C-5), 28.03 (q, C-13), 29.54 (t, C-1), 32.83 (t, C-9), 33.82 (t, C-11), 34.53

(t, C-6)\*, 34.65 (d, C-6a)\*, 35.39 (t, C-12), 36.18 (s, C-10b), 37.55 (t, C-3 und s,

C-12a), 40.62 (t, C-7), 44.11 (d, C-4b), 53.43 (d, C-10a), 55.55 (q, C-15), 60.44 (d,

C-4a), 79.05 (d, C-8), 212.57 (s, C-4).

\*: Zuordnungen sind wechselseitig vertauschbar

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 3):** Ret. Zeit [min]: 17.5,

m/z (%): 319 (10), 318 (37), 303 (10), 300 (4), 287 (11), 286 (44), 272 (15), 271 (64), 269 (7), 268 (26), 254 (3), 253 (20), 245 (6), 243 (3), 231 (4), 227 (4), 215 (7), 213 (4), 211 (3), 209 (3), 203 (3), 201 (3), 192 (5), 191 (5), 190 (12), 189 (7), 188 (15), 187 (8), 185 (4), 179 (4), 178 (12), 177 (7), 176 (6), 175 (13), 174 (4), 173 (13), 172 (14), 171 (4), 167 (4), 165 (3), 163 (8), 162 (6), 161 (14), 160 (5), 159 (17), 150 (3), 149 (8), 148 (8), 147 (23), 146 (10), 145 (16), 144 (3), 143 (3), 135 (9), 134 (4), 133 (11), 131 (7), 123 (4), 122 (4), 121 (10), 120 (5), 119 (15), 117 (4), 112 (9), 111 (100), 110 (6), 109 (9), 108 (7), 107 (14), 106 (6), 105 (18), 98 (6), 97 (8), 95 (24), 94 (8), 93 (25), 92 (6), 91 (23), 84 (4), 83 (9), 82 (7), 81 (37), 80 (8), 79 (50), 78 (5), 77 (23), 71 (23), 70 (4), 69 (22), 68 (13), 67 (66), 66 (6), 65 (10), 59 (3), 58 (6), 57 (9), 56 (7), 55 (82), 54 (5), 53 (23), 45 (13), 44 (4), 43 (24), 42 (12), 41 (65), 39 (9), 29 (20), 27 (5).

**Exakte Masse (m/z):**

gemessen: 318.25579

berechnet für  $C_{21}H_{34}O_2$ : 318.25533

Abweichung: 1.45 ppm.

**IR (film):**  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 2929, 2672, 2383, 2349, 2021, 1707, 1450, 1381, 1309, 1293, 1260, 1242, 1223, 1198, 1169, 1145, 1105, 1052, 1024, 994, 956, 942, 925, 904, 888, 855, 834, 786, 727, 674.

## 6.10 Synthese von 7-Methoxy-9b,11a-dimethylhexadecahydro-3H-cyclopenta[a]phenanthren-3-on

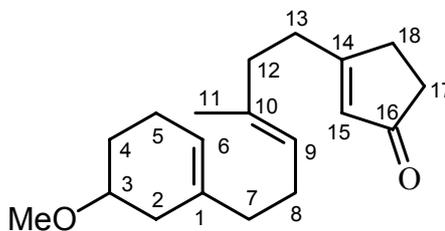
### 6.10.1 Darstellung von 3-((E)-6-(5-Methoxy-1-cyclohexenyl)-3-methyl-3-hexenyl)-2-cyclopenten-1-on 255

Eine Lösung von 5 mg 2,2'-Bipyridin in 60 mL abs. THF wird mit Aceton/Trockeneis gekühlt und mit 7.0 mL (11.9 mmol) einer 1.7 M Lösung von *tert.*-Butyllithium in *n*-Pentan versetzt. Es wird eine Lösung von 1.70 g (5.08 mmol) (*E*)-1-Iod-6-(5-Methoxy-1-cyclohexenyl)-3-methyl-3-hexen **220** in 10 mL abs. THF zugetropft. Das Gemisch wird 1.5 h unter Kühlung gerührt, bevor eine Lösung von 0.78 g (6.20 mmol) 3-Ethoxycyclopent-2-enon **103** in 10 mL abs. THF hinzugegetropft wird. Es wird 1 h unter Kühlung gerührt, auf 0 °C erwärmt, mit 50 mL Diethylether und 50 mL verd. Salzsäure versetzt. Nachdem 20 min bei Raumtemp. gerührt worden ist, werden die Phasen getrennt und die org. Phase mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung, Wasser und ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Es wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 75:25).

Es werden 507 mg (1.76 mmol, 35 %) eines farblosen Öls erhalten.

NMR-Experimente: <sup>1</sup>H, H/H-COSY, <sup>13</sup>C, DEPT-135, HMQC, HMBC.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 1.45-1.54 (m, 1H), 1.599 (m, 3H, H-11), 1.80-2.16 (m, 9H), 2.18-2.26 (m, 3H), 2.34-2.40 (m, 2H), 2.487 (tm, *J* = 7.7 Hz, 2H), 2.53-2.59 (m, 2H), 3.350 (s, 3H, OMe), 3.40-3.46 (m, 1H, H-3), 5.09-5.16 (m, 1H, H-9), 5.31-5.37 (m, 1H, H-6), 5.88-5.95 (m, 1H, H-15).



**<sup>13</sup>C-NMR (125.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 15.81 (q, C-11), 23.31 (t, C-5), 26.02 (t, C-8), 26.96 (t, C-4), 31.46 (t, C-18)<sup>\*1</sup>, 31.90 (t, C-13)<sup>\*1</sup>, 34.38 (t, C-2), 35.20 (t, C-12)<sup>\*2</sup>,

36.80 (t, C-17)<sup>\*2</sup>, 37.38 (t, C-7), 55.67 (q, OMe), 76.13 (d, C-3), 120.39 (d, C-6), 125.25 (d, C-9), 129.50 (d, C-15), 133.36 (s, C-10), 134.76 (s, C-1), 182.68 (s, C-14), 210.03 (s, C-16).

\*: Zuordnungen sind wechselseitig vertauschbar.

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 3):** Ret. Zeit [min]: 15.4,

m/z (%): 289 (0.1), 288 (0.4), 161 (3), 160 (6), 159 (3), 158 (6), 151 (9), 148 (3), 147 (20), 145 (5), 143 (4), 135 (3), 134 (11), 133 (4), 121 (5), 119 (8), 117 (3), 109 (9), 107 (4), 105 (8), 104 (3), 97 (7), 96 (100), 94 (8), 93 (61), 92 (6), 91 (34), 83 (9), 81 (13), 80 (11), 79 (31), 78 (7), 77 (34), 71 (7), 69 (7), 68 (6), 67 (33), 66 (9), 65 (18), 58 (11), 57 (3), 56 (3), 55 (41), 53 (19), 52 (3), 51 (4), 45 (14), 43 (9), 42 (3), 41 (41), 40 (3), 39 (14), 29 (10), 28 (4), 27 (8).

**Exakte Masse (m/z):**

gemessen: 288.20992

berechnet für C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>: 288.20893

Abweichung: 3.43 ppm.

**IR (film):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2928, 1712, 1677, 1617, 1438, 1409, 1373, 1283, 1231, 1184, 1121, 1099, 1058, 989, 932, 840, 783.

### 6.10.2 Darstellung von 3-((E)-6-(5-Methoxy-1-cyclohexenyl)-3-methyl-3-hexenyl)-3-methyl-1-cyclopentenyl-trimethylsilylether 219

In einer ausgeheizten Apparatur werden 0.80 g (4.20 mmol) fein pulverisiertes Kupfer(I)iodid in 50 mL abs. THF suspendiert und mit einer Eis/Kochsalz-Mischung gekühlt. Es werden 5.3 mL (8.32 mmol) einer 1.6 M Lösung von Methyllithium in Diethylether zugegeben und so lange gerührt bis der gelbe Niederschlag vollständig aufgelöst ist. Nachdem mit Aceton/Trockeneis abgekühlt worden ist, wird eine Lösung von 0.23 g (2.1 mmol) Trimethylsilylchlorid und 400 mg (1.40 mmol) 3-((E)-6-(5-Methoxy-1-cyclohexenyl)-3-methyl-3-hexenyl)-2-cyclopenten-1-on **255** in 10 mL abs. THF zugetropft. Es wird 2 h unter Kühlung gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf eine Mischung aus 80 mL eisgekühlter

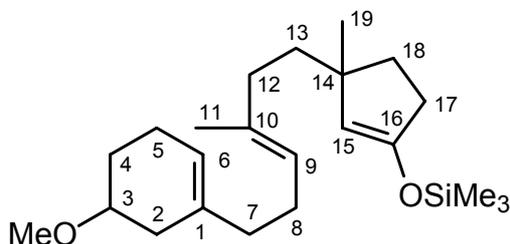
0.1 N Salzsäure und 120 mL eisgekühltem *n*-Pentan gegeben. Es wird kurz geschüttelt, die Phasen werden getrennt, die org. Phase wird mit 90 mL eisgekühlter ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt.

Es werden 488 mg (1.30 mmol, 93 %) eines farblosen Öls erhalten.

Dichtebestimmung durch Differenzwägung:  $\rho=0.88$  g/mL.

NMR-Experimente:  $^1\text{H}$ , H/H-COSY,  $^{13}\text{C}$ , DEPT-135, HMQC, HMBC.

**$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 0.196$  (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>), 1.011 (s, 3H, H-19), 1.30-1.44 (m, 2H, H-13), 1.46-1.63 (m, 2H), 1.575 (m, 3H, H-11), 1.66-1.74 (m, 1H), 1.82-2.19 (m, 10H), 2.21-2.34 (m, 3H), 3.369 (s, 3H, OMe), 3.41-3.48 (m, 1H, H-3), 4.483 (dd,  $J = 1.6, 1.6$  Hz, 1H, H-15), 5.04-5.12 (m, 1H, H-9), 5.34-5.39 (m, 1H, H-6).



**$^{13}\text{C}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = -0.03$  (q, SiMe<sub>3</sub>), 16.16 (q, C-11), 23.43 (t, C-5), 26.21 (t, C-8), 27.09 (t, C-4), 27.97 (q, C-19), 33.18 (t), 34.45 (t), 34.91 (t), 35.33 (t, C-12), 37.62 (t, C-7), 41.42 (t, C-13), 44.94 (s, C-14), 55.70 (q, OMe), 76.28 (d, C-3), 112.22 (d, C-15), 120.23 (d, C-6), 123.33 (d, C-9), 135.11 (s, C-10)<sup>\*1</sup>, 136.09 (s, C-1)<sup>\*1</sup>, 152.87 (s, C-16).

\*: Zuordnungen sind wechselseitig vertauschbar.

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 3):** Ret. Zeit [min]: 13.1,

*m/z* (%): 171 (4), 170 (22), 169 (100), 77 (3), 75 (5), 74 (3), 73 (40), 67 (4), 55 (3), 45 (5), 41 (3).

**Exakte Masse (*m/z*):**

gemessen: 376.28053

berechnet für C<sub>23</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub>Si: 376.27976

Abweichung: 2.05 ppm.

**IR (film):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3058, 2930, 2850, 1714, 1643, 1453, 1372, 1342, 1312, 1252, 1194, 1121, 1100, 993, 930, 871, 845, 782, 757, 690.

### 6.10.3 PET-Cyclisierung von 3-((*E*)-6-(5-Methoxy-1-cyclohexenyl)-3-methyl-3-hexenyl)-3-methyl-1-cyclopentenyl-trimethylsilylether **219**

Eine Lösung von 264 mg (0.70 mmol) 3-((*E*)-6-(5-Methoxy-1-cyclohexenyl)-3-methyl-3-hexenyl)-3-methyl-1-cyclopentenyl-trimethylsilylether **219** und 60 mg (0.26 mmol) DCA in 132 mL eines Lösungsmittelgemisches aus 75 % abs. Acetonitril und 25 % abs. Propionitril werden in Bestrahlungsröhrchen (12 mL Volumen) gefüllt, für 20 min mit Argon entgast und anschließend bis zum vollständigen Umsatz mit Licht der Wellenlänge 420 nm bestrahlt. Die flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. entfernt und der Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 85:15) gereinigt.

Es werden 94 mg (0.31 mmol, 44 %) an Cyclisierungsprodukten erhalten.

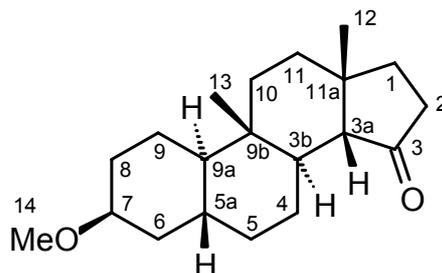
Die Trennung der Isomeren erfolgt durch HPLC (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 92.5:7.5).

Das Isomerenverhältnis wird per GC-Analyse aus dem Reaktionsgemisch heraus bestimmt: **256/259/257/258** : 30:21:28:21.

NMR-Experimente: <sup>1</sup>H, H/H-COSY, <sup>13</sup>C, HMQC, HMBC

(3a*R*\*, 3b*R*\*, 5a*R*\*, 7*S*\*, 9a*R*\*, 9b*S*\*, 11a*R*\*)-7-Methoxy-9b,11a-dimethylhexadecahydro-3*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren-3-on **256**

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 0.49-0.56 (m, 2H, H-9a), 0.609 (d, *J* = 0.5 Hz, 3H, H-13), 0.736 (d, *J* = 0.9 Hz, 3H, H-12), 0.788 (dddd, *J* = 4.1, 12.2, 13.3, 13.3 Hz, 1H, H-5ax), 0.877 (ddd, *J* = 2.6, 12.0, 13.6 Hz, 1H, H-6ax), 0.885 (ddd, *J* = 3.1,



12.2, 12.2 Hz, 1H, H-3b), 0.939 (ddd,  $J = 4.3, 13.5, 13.5$  Hz, 1H, H-10ax), 1.054 (dddd,  $J = 1.3, 3.8, 7.6, 12.9$  Hz, 1H, H-1), 1.12-1.22 (m, 2H, H-11eq, H-8ax), 1.172 (dddd,  $J = 3.9, 13.6, 13.6, 13.6$  Hz, 1H, H-4ax), 1.336 (ddd,  $J = 4.7, 14.1, 14.1$  Hz, 1H, H-11ax), 1.40-1.46 (m, 2H, H-9), 1.494 (ddd,  $J = 2.6, 4.7, 13.3$  Hz, 1H, H-10eq), 1.547 (dd,  $J = 1.1, 12.2$  Hz, 1H, H-3a), 1.560 (dddd,  $J = 2.9, 4.0, 4.0, 13.2$  Hz, 1H, H-5eq), 1.769 (dddd,  $J = 3.9, 3.9, 11.6, 11.6, 11.6$  Hz, 1H, H-5a), 1.874 (dddd,  $J = 3.1, 3.1, 3.1, 13.6$  Hz, 1H, H-6eq), 1.907 (ddd,  $J = 10.3, 10.3, 12.9$  Hz, 1H, H-1), 2.011 (dddd,  $J = 2.8, 2.8, 4.1, 14.0$  Hz, 1H, H-4eq), 2.028 (dddd,  $J = 3.1, 3.1, 3.1, 3.1, 13.7$  Hz, 1H, H-8eq), 2.06-2.12 (m, 2H, H-2), 3.165 (s, 3H, H-14), 3.309 (dddd,  $J = 2.8, 2.8, 2.8, 2.8$  Hz, 1H, H-7).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (150.96 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 12.24$  (q, C-13), 19.62 (t, C-9), 24.80 (t, C-4), 29.24 (q, C-12), 29.86 (t, C-1), 30.36 (t, C-8), 30.67 (d, C-5a), 31.31 (t, C-11), 33.53 (t, C-10), 34.39 (t, C-2), 34.67 (t, C-5), 35.63 (s, C-9b), 37.68 (s, C-11a), 38.42 (t, C-6), 42.84 (d, C-3b), 53.68 (d, C-9a), 55.50 (q, C-14), 58.10 (d, C-3a), 75.10 (d, C-7), 218.29 (s, C-3).

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 3):** Ret. Zeit [min]: 14.6,

$m/z$  (%): 305 (8), 304 (37), 290 (7), 289 (43), 281 (3), 273 (15), 272 (86), 271 (3), 258 (9), 257 (34), 255 (3), 254 (13), 253 (4), 239 (7), 216 (8), 215 (13), 209 (3), 208 (6), 207 (4), 201 (4), 199 (3), 191 (6), 190 (9), 189 (8), 187 (5), 179 (4), 178 (24), 177 (6), 176 (10), 175 (5), 174 (3), 173 (7), 171 (3), 165 (3), 164 (8), 163 (17), 161 (16), 160 (6), 159 (13), 157 (5), 151 (5), 149 (13), 148 (15), 147 (27), 146 (8), 145 (16), 143 (3), 135 (9), 133 (11), 132 (3), 131 (6), 123 (5), 122 (5), 121 (16), 120 (6), 119 (11), 117 (4), 111 (3), 110 (3), 109 (9), 108 (9), 107 (15), 106 (6), 105 (17), 98 (8), 97 (100), 96 (6), 95 (16), 94 (11), 93 (18), 92 (8), 91 (27), 84 (4), 83 (7), 82 (8), 81 (33), 80 (10), 79 (47), 78 (5), 77 (27), 72 (6), 71 (24), 69 (18), 68 (12), 67 (56), 66 (6), 65 (11), 59 (5), 58 (9), 57 (10), 56 (10), 55 (74), 54 (6), 53 (26), 45 (9), 43 (22), 42 (6), 41 (63), 40 (3), 39 (6), 32 (7), 31 (4), 29 (19), 28 (22), 27 (8).

**Exakte Masse (m/z):**

gemessen: 304.23988

berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>: 304.24023

Abweichung: 1.15 ppm.

**IR (film):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2930, 2102, 1732, 1642, 1446, 1381, 1360, 1237, 1188, 1111, 1093, 913.

(3aS\*, 3bR\*, 5aR\*, 7S\*, 9aR\*, 9bS\*, 11aS\*)-7-Methoxy-9b,11a-dimethylhexadecahydro-3H-cyclopenta[a]phenanthren-3-on **259**

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 0.582 (ddd, *J* = 3.3,

10.9, 12.1 Hz, 1H, H-9a), 0.789 (s, 3H, H-13),

0.88-1.00 (m, 4H, H-5ax, H-6ax, H-10ax, H-11),

0.953 (s, 3H, H-12), 1.169 (ddd, *J* = 8.9, 12.4,

12.4 Hz, 1H, H-1), 1.195 (dddd, *J* = 2.3, 4.1, 13.6,

13.6 Hz, 1H, H-8ax), 1.31-1.42 (m, 5H, H-1, H-3a,

H-3b, H-9eq, H-11), 1.447 (ddd, *J* = 2.6, 4.1, 12.6 Hz, 1H, H-10eq), 1.500 (dddd,

*J* = 3.6, 12.5, 12.5, 13.6 Hz, 1H, H-9ax), 1.557 (dddd, *J* = 2.6, 2.6, 4.4, 14.0 Hz,

1H, H-4eq), 1.741 (dddd, *J* = 2.6, 4.0, 4.0, 12.8 Hz, 1H, H-5eq), 1.873 (dddd,

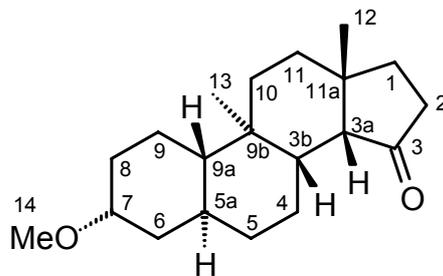
*J* = 3.8, 3.8, 11.5, 11.5, 11.5 Hz, 1H, H-5a), 1.935 (dddd, *J* = 3.1, 3.1, 3.1, 13.6 Hz,

1H, H-6eq), 1.959 (dddd, *J* = 1.4, 1.4, 8.9, 18.8 Hz, 1H, H-2), 2.030 (dddd,

*J* = 3.1, 3.1, 3.1, 3.1, 13.6 Hz, 1H, H-8eq), 2.121 (ddd, *J* = 9.2, 12.1, 18.8 Hz, 1H,

H-2), 2.750 (dddd, *J* = 3.9, 13.3, 13.3, 13.3 Hz, 1H, H-4ax), 3.165 (s, 3H, H-14),

3.322 (dddd, *J* = 2.8, 2.8, 2.8, 2.8 Hz, 1H, H-7).



**<sup>13</sup>C-NMR (150.96 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 14.11 (q, C-13), 19.45 (t, C-9), 26.12 (q, C-12),

26.64 (t, C-4), 29.65 (t, C-11), 30.37 (t, C-8), 31.07 (d, C-5a), 34.37 (t, C-10),

35.47 (t, C-1), 36.14 (t, C-5), 36.19 (t, C-2), 37.15 (s, C-9b), 38.54 (t, C-6), 38.97

(s, C-11a), 44.73 (d, C-3b), 54.71 (d, C-9a), 55.47 (q, C-14), 58.90 (d, C-3a),

75.15 (d, C-7), 218.53 (s, C-3).

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 3):** Ret. Zeit [min]: 14.7,

m/z (%): 305 (10), 304 (42), 287 (10), 286 (41), 282 (3), 275 (3), 273 (5), 272 (35), 271 (3), 270 (3), 258 (10), 257 (46), 255 (8), 254 (33), 248 (3), 247 (11), 244 (6), 239 (7), 234 (6), 233 (24), 232 (96), 231 (5), 229 (5), 228 (8), 226 (4), 225 (7), 222 (3), 221 (36), 220 (54), 217 (8), 216 (13), 215 (25), 213 (6), 209 (9), 208 (8), 203 (6), 202 (3), 201 (16), 200 (9), 199 (6), 197 (9), 190 (10), 189 (4), 188 (4), 187 (7), 186 (3), 183 (3), 181 (3), 179 (12), 178 (18), 177 (12), 175 (8), 174 (8), 173 (11), 172 (3), 171 (7), 170 (6), 169 (25), 168 (5), 167 (23), 165 (11), 164 (22), 163 (24), 162 (8), 161 (9), 160 (13), 159 (24), 158 (7), 157 (9), 156 (4), 151 (4), 149 (7), 148 (11), 147 (18), 146 (12), 145 (9), 144 (5), 143 (5), 137 (6), 136 (4), 135 (14), 134 (16), 133 (14), 132 (6), 131 (13), 123 (3), 122 (12), 121 (26), 120 (11), 119 (25), 118 (3), 117 (5), 111 (11), 109 (18), 108 (13), 107 (31), 106 (8), 105 (14), 104 (4), 98 (4), 97 (48), 95 (56), 94 (19), 93 (43), 91 (46), 87 (3), 85 (4), 84 (11), 82 (11), 81 (71), 80 (18), 79 (65), 78 (8), 77 (50), 75 (7), 74 (3), 73 (20), 71 (51), 70 (4), 69 (44), 68 (6), 67 (84), 66 (8), 65 (26), 59 (3), 58 (11), 57 (14), 56 (13), 55 (76), 54 (11), 53 (30), 51 (6), 45 (11), 44 (17), 43 (46), 42 (3), 41 (100), 40 (13), 39 (11), 32 (31), 31 (7), 30 (3), 29 (36), 27 (14).

**Exakte Masse (m/z):**

gemessen: 304.23963

berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>: 304.24023

Abweichung: 1.97 ppm.

**IR (film):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2930, 2868, 2656, 2398, 2354, 2138, 1734, 1701, 1642, 1445, 1411, 1387, 1376, 1357, 1315, 1265, 1245, 1231, 1212, 1190, 1156, 1125, 1107, 1092, 1043, 982, 965, 945, 927, 904, 857, 834, 820, 735.

(3aR\*, 3bR\*, 5aR\*, 7R\*, 9aR\*, 9bS\*, 11aR\*)-7-Methoxy-9b,11a-dimethylhexadecahydro-3H-cyclopenta[a]phenanthren-3-on 257

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 0.418 (ddd, *J* = 3.2,

10.7, 11.7 Hz, 1H, H-9a), 0.502 (s, 3H, H-13),

0.748 (dddd, *J* = 3.3, 13.0, 13.0, 13.0 Hz, 1H, H-

9ax), 0.755 (s, 3H, H-12), 0.796 (ddd, *J* = 3.2,

12.3, 12.3 Hz, 1H, H-3b), 0.805 (dddd, *J* = 4.8,

12.4, 12.4, 12.4 Hz, 1H, H-5ax), 0.875 (ddd,

*J* = 4.4, 13.5, 13.5 Hz, 1H, H-10ax), 0.938 (ddd,

*J* = 11.5, 11.5, 11.5 Hz, 1H, H-6ax), 0.97-1.14 (m, 3H, H-1, H-4ax, H-5a), 1.16-

1.26 (m, 2H, H-8ax, H-11eq), 1.341 (ddd, *J* = 4.8, 14.0, 14.0 Hz, 1H, H-11ax),

1.401 (ddd, *J* = 2.6, 4.6, 13.1 Hz, 1H, H-10eq), 1.504 (dddd, *J* = 3.5, 3.5, 3.5, 13.1

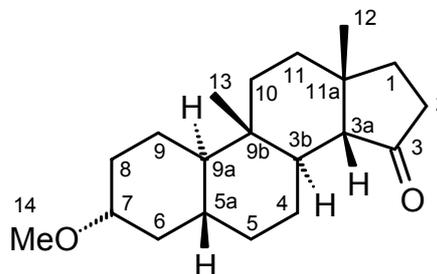
Hz, 1H, H-5eq), 1.561 (d, *J* = 12.3 Hz, 1H, H-3a), 1.605 (dddd, *J* = 3.5, 3.5, 3.5,

13.2 Hz, 1H, H-9eq), 1.871 (ddd, *J* = 10.3, 10.3, 12.7 Hz, 1H, H-1), 1.956 (dddd,

*J* = 3.4, 3.4, 3.4, 11.5 Hz, 1H, H-6eq), 1.977 (dddd, *J* = 3.4, 3.4, 3.4, 13.7 Hz, 1H,

H-4eq), 2.06-2.18 (m, 3H, H-2, H-2, H-8eq), 2.932 (dddd, *J* = 4.2, 4.2, 10.8, 10.8

Hz, 1H, H-7), 3.279 (s, 3H, H-14).



**<sup>13</sup>C-NMR (150.96 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 11.95 (q, C-13), 23.76 (t, C-9), 24.71 (t, C-4),

29.26 (q, C-12), 29.80 (t, C-1), 31.26 (t, C-11), 32.82 (t, C-8), 33.61 (t, C-10),

34.33 (t, C-2)<sup>\*1</sup>, 34.34 (t, C-5)<sup>\*1</sup>, 34.90 (d, C-5a), 35.36 (s, C-9b), 37.67 (s, C-11a),

40.53 (t, C-6), 42.52 (d, C-3b), 52.81 (d, C-9a), 55.41 (q, C-14), 58.08 (d, C-3a),

79.07 (d, C-7), 218.29 (s, C-3).

\*: Zuordnungen sind wechselseitig vertauschbar

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 3):** Ret. Zeit [min]: 15.3,

*m/z* (%): 305 (10), 304 (29), 281 (11), 279 (3), 273 (15), 272 (100), 271 (3),

258 (15), 257 (84), 255 (5), 253 (5), 240 (3), 239 (8), 218 (3), 217 (4), 216 (9),

215 (19), 213 (4), 208 (5), 207 (4), 201 (5), 199 (4), 197 (4), 191 (5), 190 (8),

189 (15), 187 (4), 186 (3), 179 (3), 178 (19), 177 (9), 176 (12), 175 (7), 174 (5),

173 (7), 172 (5), 165 (4), 164 (9), 163 (15), 162 (3), 161 (14), 160 (5), 159 (16),

158 (3), 157 (5), 151 (5), 150 (5), 149 (22), 147 (21), 146 (5), 145 (20), 143 (5),

135 (9), 134 (6), 133 (14), 132 (3), 131 (7), 123 (4), 122 (5), 121 (15), 120 (5), 119 (10), 117 (4), 109 (10), 108 (9), 107 (18), 106 (5), 105 (19), 98 (4), 97 (61), 96 (3), 95 (19), 94 (13), 93 (26), 92 (6), 91 (24), 84 (9), 82 (9), 81 (42), 80 (9), 79 (45), 78 (7), 77 (17), 76 (3), 73 (3), 72 (6), 71 (28), 69 (7), 68 (5), 67 (56), 66 (7), 65 (15), 59 (4), 58 (5), 57 (5), 56 (9), 55 (63), 54 (6), 53 (18), 52 (3), 45 (15), 43 (22), 41 (55), 40 (3), 39 (9), 32 (23), 30 (4), 29 (17), 28 (21), 27 (5).

**Exakte Masse (m/z):**

gemessen: 304.23976

berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>: 304.24023

Abweichung: 0.26 ppm.

**IR (film):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2929, 2864, 2403, 2349, 2112, 1736, 1678, 1451, 1408, 1380, 1258, 1236, 1160, 1142, 1113, 1098, 992, 961, 920, 664.

(3aS\*, 3bR\*, 5aR\*, 7R\*, 9aR\*, 9bS\*, 11aS\*)-7-Methoxy-9b,11a-dimethylhexadecahydro-3H-cyclopenta[a]phenanthren-3-on **258**

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 0.477 (ddd, *J* = 3.3,

11.1, 11.1 Hz, 1H, H-9a), 0.679 (s, 3H, H-13),

0.793 (dddd, *J* = 3.5, 12.1, 13.3, 13.3 Hz, 1H,

H-9ax), 0.86-0.98 (m, 3H, H-5ax, H-10, H-11),

0.931 (s, 3H, H-12), 0.982 (ddd, *J* = 11.0, 11.0,

11.0 Hz, 1H, H-6ax), 1.154 (dddd, *J* = 3.7, 3.7,

11.4, 11.4, 11.4 Hz, 1H, H-5a), 1.176 (ddd,

*J* = 9.0, 12.3, 12.3 Hz, 1H, H-1), 1.18-1.26 (m, 1H, H-8ax), 1.28-1.39 (m, 5H, H-1,

H-3a, H-3b, H-10, H-11), 1.509 (dddd, *J* = 2.4, 2.4, 4.6, 14.0 Hz, 1H, H-4eq), 1.558

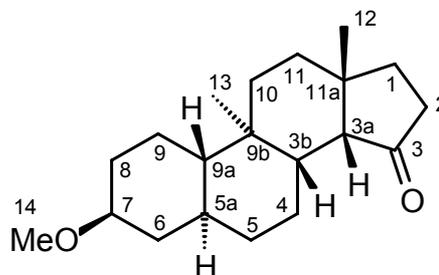
(dddd, *J* = 3.5, 3.5, 3.5, 13.1 Hz, 1H, H-9eq), 1.703 (dddd, *J* = 2.6, 4.0, 4.0, 12.8

Hz, 1H, H-5eq), 1.978 (dddd, *J* = 1.3, 1.3, 9.0, 18.9 Hz, 1H, H-2), 2.003 (dddd, *J* =

2.5, 3.7, 3.7, 12.0 Hz, 1H, H-6eq), 2.10-2.16 (m, 1H, H-8eq), 2.141 (ddd, *J* = 9.2,

12.1, 18.8 Hz, 1H, H-2), 2.676 (dddd, *J* = 3.9, 12.4, 13.7, 13.7 Hz, 1H, H-4ax),

2.923 (dddd, *J* = 4.3, 4.3, 11.0, 11.0 Hz, 1H, H-7), 3.326 (s, 3H, H-14).



**$^{13}\text{C-NMR}$  (150.96 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta$  = 13.95 (q, C-13), 23.60 (t, C-9), 26.07 (q, C-12), 26.50 (t, C-4), 29.63 (t, C-11), 32.73 (t, C-8), 34.48 (t, C-10), 35.33 (C-5a)\*, 35.43 (C-1)\*, 35.83 (t, C-5), 36.19 (t, C-2), 36.89 (s, C-9b), 39.02 (s, C-11a), 40.81 (t, C-6), 44.42 (d, C-3b), 53.91 (d, C-9a), 55.41 (q, C-14), 58.80 (d, C-3a), 79.08 (d, C-7), 218.69 (s, C-3).

\*: Zuordnungen sind wechselseitig vertauschbar

**GC/MS (EI, 70 eV, Meth. 3):** Ret. Zeit [min]: 15.4,

m/z (%): 305 (3), 304 (17), 302 (4), 281 (3), 279 (3), 273 (7), 272 (37), 258 (19), 257 (100), 255 (9), 254 (20), 253 (5), 239 (9), 233 (4), 232 (27), 228 (3), 225 (4), 221 (5), 220 (6), 217 (3), 216 (11), 215 (20), 213 (3), 209 (4), 207 (24), 201 (7), 200 (4), 199 (5), 197 (6), 191 (7), 190 (3), 189 (13), 188 (5), 187 (4), 185 (3), 184 (3), 183 (5), 179 (4), 178 (9), 177 (9), 176 (15), 175 (7), 174 (6), 173 (7), 172 (3), 171 (3), 169 (6), 166 (3), 164 (12), 163 (13), 162 (4), 161 (12), 160 (6), 159 (17), 158 (6), 157 (5), 151 (3), 150 (7), 149 (4), 148 (6), 147 (15), 146 (6), 145 (21), 144 (3), 143 (4), 135 (8), 134 (6), 133 (17), 132 (3), 131 (7), 123 (3), 122 (6), 121 (15), 120 (8), 119 (11), 117 (5), 109 (11), 108 (10), 107 (20), 106 (6), 105 (10), 104 (5), 97 (38), 96 (5), 95 (13), 94 (13), 93 (25), 91 (29), 84 (8), 83 (9), 82 (7), 81 (50), 80 (9), 79 (52), 77 (18), 76 (4), 75 (3), 72 (3), 71 (34), 70 (7), 69 (22), 68 (8), 67 (54), 66 (6), 65 (20), 59 (5), 58 (8), 57 (6), 56 (5), 55 (70), 53 (30), 45 (13), 43 (16), 42 (6), 41 (59), 39 (6), 32 (18), 31 (4), 29 (22), 27 (8).

**Exakte Masse (m/z):**

gemessen: 304.24027

berechnet für  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2$ : 304.24023

Abweichung: 0.13 ppm.

**IR (film):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2929, 2863, 2390, 2353, 2329, 2013, 1735, 1714, 1702, 1677, 1656, 1600, 1537, 1449, 1378, 1316, 1265, 1109, 1095, 1039, 918, 814.

## 7 Strukturdaten

### 7.1 Röntgenstrukturdaten

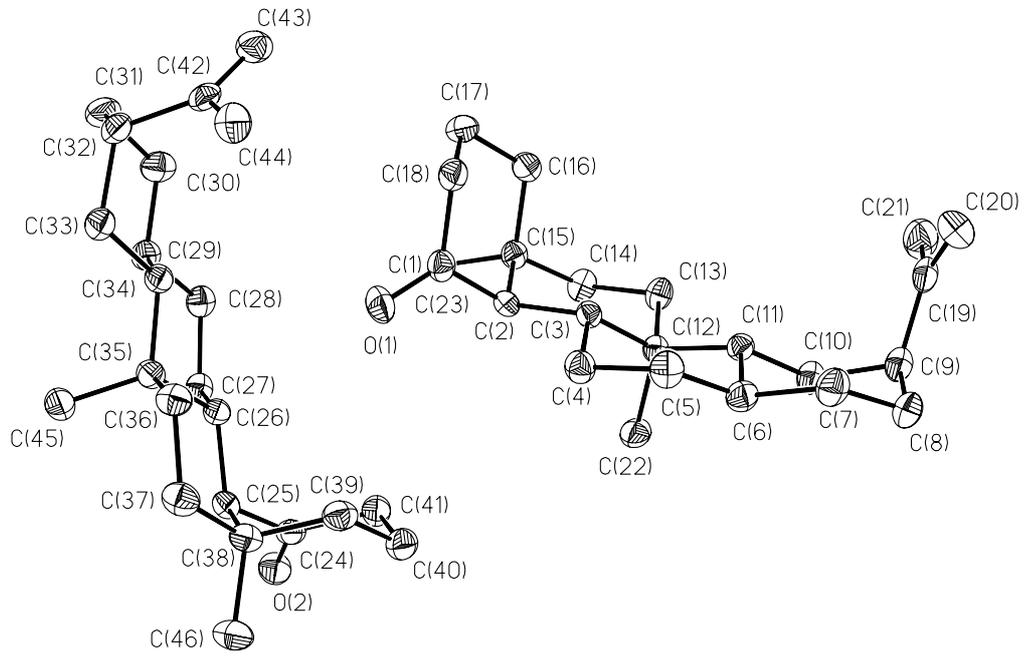
Im Folgenden sind die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von **239** dargestellt. Die Daten sind unter der Identifikationsnummer CCDC 196357 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt.

Identification code	jebu01
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C <sub>23</sub> H <sub>36</sub> O
Formula weight	328.52
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic P 21 21 21
Unit cell dimensions	a = 10.48800(10) Å    alpha = 90 deg. b = 13.81300(10) Å    beta = 90 deg. c = 26.9190(3) Å    gamma = 90 deg.
Volume	3899.78(6) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	8, 1.119 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.066 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1456
Crystal size, colour and habit	0.30 x 0.26 x 0.20 mm <sup>3</sup> , Colourless needle
Theta range for data collection	2.95 to 24.99 deg.
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -16 ≤ k ≤ 16, -31 ≤ l ≤ 32
Reflections collected / unique	35938 / 6840 [R(int) = 0.029]
Completeness to theta = 24.99	99.6%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9870 and 0.9806
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	6840 / 0 / 439
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.051
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0345, wR2 = 0.0851 [6350]
R indices (all data)	R1 = 0.0385, wR2 = 0.0875
Absolute structure parameter	-1.0(10)
Largest diff. peak and hole remarks	0.157 and -0.137 e.Å <sup>-3</sup> Absolute structure cannot be determined reliably

**Atomic coordinates ( $\text{\AA} \cdot 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) for jebu01.**

**U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.**

	X	Y	Z	U(eq)
O(1)	2672(1)	544(1)	1400(1)	35(1)
O(2)	7904(1)	1800(1)	1102(1)	32(1)
C(1)	1796(1)	934(1)	1181(1)	25(1)
C(2)	1881(1)	1964(1)	991(1)	21(1)
C(3)	1008(1)	2632(1)	1302(1)	20(1)
C(4)	1314(1)	2570(1)	1857(1)	26(1)
C(5)	342(2)	3139(1)	2156(1)	28(1)
C(6)	169(1)	4179(1)	1984(1)	26(1)
C(7)	-933(2)	4666(1)	2261(1)	30(1)
C(8)	-1186(2)	5707(1)	2093(1)	31(1)
C(9)	-1324(1)	5805(1)	1528(1)	28(1)
C(10)	-164(1)	5320(1)	1275(1)	27(1)
C(11)	-30(1)	4249(1)	1418(1)	21(1)
C(12)	1014(1)	3698(1)	1117(1)	20(1)
C(13)	639(2)	3678(1)	565(1)	26(1)
C(14)	1510(2)	3044(1)	249(1)	27(1)
C(15)	1592(1)	1987(1)	424(1)	23(1)
C(16)	335(1)	1455(1)	309(1)	26(1)
C(17)	283(2)	424(1)	513(1)	30(1)
C(18)	568(1)	411(1)	1072(1)	28(1)
C(19)	-2590(1)	5474(1)	1314(1)	31(1)
C(20)	-3541(2)	5120(1)	1579(1)	42(1)
C(21)	-2742(2)	5629(1)	763(1)	45(1)
C(22)	2328(1)	4182(1)	1176(1)	29(1)
C(23)	2692(1)	1501(1)	146(1)	30(1)
C(24)	6915(1)	1538(1)	1294(1)	24(1)
C(25)	6769(1)	555(1)	1538(1)	24(1)
C(26)	5863(1)	-98(1)	1228(1)	21(1)
C(27)	6338(1)	-211(1)	692(1)	25(1)
C(28)	5353(1)	-750(1)	380(1)	27(1)
C(29)	4937(1)	-1712(1)	603(1)	26(1)
C(30)	3847(1)	-2152(1)	302(1)	31(1)
C(31)	3376(2)	-3107(1)	519(1)	35(1)
C(32)	2953(1)	-2978(1)	1060(1)	29(1)
C(33)	4081(1)	-2562(1)	1360(1)	28(1)
C(34)	4548(1)	-1593(1)	1153(1)	23(1)
C(35)	5608(1)	-1098(1)	1471(1)	23(1)
C(36)	5105(1)	-915(1)	2002(1)	27(1)
C(37)	6017(1)	-298(1)	2313(1)	30(1)
C(38)	6327(1)	692(1)	2086(1)	26(1)
C(39)	5156(1)	1364(1)	2115(1)	28(1)
C(40)	5348(2)	2338(1)	1855(1)	31(1)
C(41)	5765(1)	2191(1)	1313(1)	28(1)
C(42)	1713(1)	-2409(1)	1120(1)	26(1)
C(43)	928(2)	-2204(1)	747(1)	34(1)
C(44)	1355(2)	-2129(1)	1638(1)	33(1)
C(45)	6813(1)	-1734(1)	1499(1)	30(1)
C(46)	7432(2)	1137(1)	2383(1)	35(1)



## 7.2 Strukturdaten aus *ab initio* Berechnungen

### 7.2.1 Allgemeine Bemerkungen

Alle *ab initio* Berechnungen sind mit dem Programmpaket TITAN V1.05, Schrödinger Inc., Wavefunction Inc. durchgeführt worden.

Konformeranalysen auf Kraftfeldniveau (MMFF) und semiempirischem Niveau (AM1) sind mit dem Keyword „method = montecarlo“ durchgeführt worden.

Geometrieoptimierungen und Übergangszustandssuchen von Radikalkationen sind mit dem Keyword „iconv = 4“ durchgeführt worden.

Die Berechnungen der Radikalkationen sind mit dem keyword „iaccg = 2“ (Standard) und die der Radikale mit „iaccg = 1“ durchgeführt worden. Dadurch sind die Konvergenzkriterien verschärft und die Nullpunktsenergien besser bestimmt worden.

Zu den berechneten Strukturen sind die jeweilige Methode und der verwendete Basissatz, sowie die Gesamtenergie in atomic units (au) angegeben.

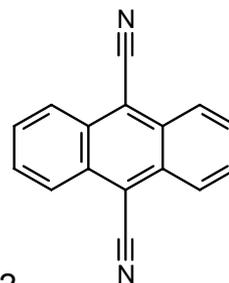
Wenn berechnet, sind die Nullpunktsschwingungsenergie in kcal/mol und bei Übergangszuständen die Frequenz der aus der Schwingungsanalyse bestimmten imaginären Schwingung angegeben.

Ebenfalls aufgeführt sind die kartesischen Koordinaten der berechneten Struktur.

## 7.2.2 9,10-Dicyanoanthracen

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -724.014556 au

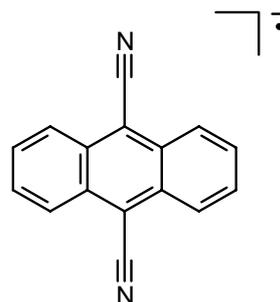


	X	Y	Z
H	1.2479648928	-4.6121722811	0.0007009422
C	0.7122867567	-3.6673226773	0.0001442877
H	2.4944491767	-2.4850009943	0.0008410360
C	1.4088182095	-2.4862526204	0.0004709736
C	-1.4077380799	-2.4862728251	-0.0008846634
C	0.7199353193	-1.2350154287	-0.0007192575
C	-0.7114840755	-3.6674011777	-0.0006130401
C	-0.7185545042	-1.2350536932	-0.0008271808
C	1.4035567063	0.0051891890	-0.0004242767
H	-1.2473821936	-4.6123153744	0.0001787251
H	-2.4933681675	-2.4846906843	-0.0013626040
C	0.7199166118	1.2453148509	-0.0002694407
C	1.4086110400	2.4967011888	-0.0015908045
C	-0.7186133409	1.2452662611	-0.0001802619
H	-2.4936364640	2.4946640219	0.0034360507
C	-1.4020797353	0.0050795838	0.0002339448
C	0.7118119361	3.6776275857	-0.0014124446
H	2.4941966875	2.4954452158	-0.0029533113
H	1.2471952795	4.6226103730	-0.0030655740
C	-0.7119935484	3.6775138554	0.0013075583
H	-1.2480113073	4.6223620786	0.0037153205
C	-1.4080399089	2.4963253517	0.0021976426
C	2.8333702328	0.0044085811	0.0013391333
C	-2.8319537017	0.0053546565	0.0012933644
N	-3.9960744258	0.0072441284	0.0007688652
N	3.9974179520	0.0022571660	0.0030926620

## 7.2.3 9,10-Dicyanoanthracen-Radikalanion

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -724.073086 au

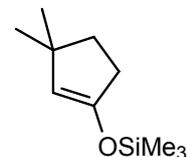


	X	Y	Z
H	0.0080467744	4.6444533326	1.2523089929
C	0.0072732670	3.7048678216	0.7032950023
H	0.0108290913	2.4982819827	2.4813648751
C	0.0088810732	2.5018574348	1.3942794259
C	0.0045762987	2.5022818968	-1.3940969533
C	0.0070189678	1.2571787379	0.7175605806
C	0.0049456281	3.7050860177	-0.7029192031
C	0.0056803587	1.2574767513	-0.7173543325
C	0.0060898839	0.0007954840	1.4187264852
H	0.0031193639	4.6449223964	-1.2515590750
H	0.0026443379	2.4987434138	-2.4811729806
C	0.0066348231	-1.2553974619	0.7174929725
C	0.0071309366	-2.5003161082	1.3937969479
C	0.0063168067	-1.2550180410	-0.7173795038
H	0.0042820591	-2.4958294939	-2.4813437072
C	0.0050827560	0.0014101185	-1.4185518475
C	0.0072572974	-3.7031415597	0.7023159302
H	0.0079692604	-2.4968167588	2.4808035260
H	0.0079707842	-4.6430161001	1.2508821661
C	0.0064493761	-3.7029470694	-0.7037251204
H	0.0057259263	-4.6424642439	-1.2529854562
C	0.0057786142	-2.4997830641	-1.3942886425
C	0.0018343308	0.0010566415	2.8312384443
C	0.0044042266	0.0010215456	-2.8309419428
N	0.0048540744	-0.0035810606	-4.0032989419
N	0.0042733959	0.0039107550	4.0033823641

## 7.2.4 Darstellung von 3,3-Dimethyl-1-cyclopentenyl-trimethylsilylether 91

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -757.892925 au

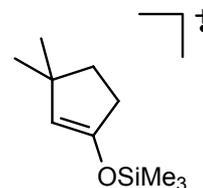


	X	Y	Z
C	0.5386599198	0.4052238816	-0.8690039382
H	1.4501948137	0.7358628725	-0.3738354777
C	-0.6840977731	0.3693972898	-0.3154381640
C	0.5337967054	-0.1268058589	-2.2935706580
C	-1.7406368793	-0.1416717924	-1.2656932753
H	-2.6281740514	0.5011005412	-1.2599236462
H	-2.0795682376	-1.1402313894	-0.9566774394
C	-0.9991411264	-0.1483058329	-2.6235918745
H	-1.2716065648	-1.0026366981	-3.2537732980
H	-1.2592504069	0.7610888475	-3.1807333272
C	1.1343786122	-1.5497365404	-2.3427850412
H	1.1262605739	-1.9480576625	-3.3644981474
H	0.5679348997	-2.2342912632	-1.7050948000
H	2.1732117747	-1.5523799699	-1.9970057263
C	1.3122193075	0.7844379597	-3.2609360679
H	1.2239504749	0.4275868426	-4.2950644087
H	2.3815660362	0.8077322644	-3.0095630063
H	0.9325797650	1.8120559991	-3.2223597764
O	-1.0732217919	0.7311496794	0.9360627680
S	-0.3235860820	0.3475898824	2.4050212238
C	0.0963654553	-1.4887864544	2.4162461096
H	0.6109903905	-1.7757266093	3.3440676333
H	0.7584160005	-1.7369184005	1.5770429357
H	-0.8056668478	-2.1024692686	2.3326239685
C	1.2407860108	1.3675312819	2.6714956966
H	1.6235905969	1.2281591562	3.6945165298
H	1.0507153972	2.4393699432	2.5319022751
H	2.0417693189	1.0748423337	1.9848194348
C	-1.6203873105	0.7797717807	3.6969453941
H	-1.2564732852	0.5751603854	4.7094818882
H	-2.5362499202	0.1998241098	3.5467165819
H	-1.8868043961	1.8384703387	3.6436613003

## 7.2.5 Radikalkation von 3,3-Dimethyl-1-cyclopentenyl-trimethylsilylether (94)

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -757.631813 au

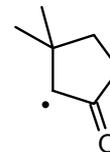


	X	Y	Z
C	-1.0814145369	-0.7010644360	-1.1297827359
H	-2.1625393204	-0.5927390104	-1.1448332546
C	-0.2625407803	-0.1270542918	-0.1231947430
C	-0.2770677060	-1.3981934388	-2.1652420847
C	1.1879978898	-0.4166018489	-0.4009311636
H	1.7255753202	-0.7150513446	0.5032719584
H	1.6626711370	0.5086544324	-0.7570875587
C	1.1317682628	-1.5141481793	-1.4913617170
H	1.9442951581	-1.4159394096	-2.2178198560
H	1.2267710971	-2.5005881327	-1.0208091530
C	-0.2203608927	-0.4672487115	-3.4250390657
H	0.3737811781	-0.9721133125	-4.1934051284
H	0.2476672969	0.4967420445	-3.2028916958
H	-1.2216855791	-0.2807573734	-3.8254917302
C	-0.8793086646	-2.7611196900	-2.5679416959
H	-0.2176731030	-3.2488803896	-3.2892330790
H	-1.8622770604	-2.6385970385	-3.0367336928
H	-0.9855974191	-3.4219949431	-1.7030466080
O	-0.7555965264	0.5568661046	0.8428467300
S	-0.1030076848	1.4769629793	2.2512871404
C	1.1455994169	0.3828535781	3.1196409683
H	1.3658516650	0.8283847646	4.0989681986
H	2.0984095296	0.3011028064	2.5854541450
H	0.7590787817	-0.6250594538	3.3098075077
C	0.6343810393	3.0158031536	1.4818693923
H	0.9918088261	3.6827351362	2.2793634282
H	-0.1088302985	3.5713686101	0.8980010487
H	1.4935459820	2.7965882048	0.8340985010
C	-1.6599668233	1.7633977596	3.2322747562
H	-1.4406770938	2.3719015829	4.1216553464
H	-2.0992199460	0.8192572502	3.5750169043
H	-2.4130509309	2.2996779351	2.6434776738

7.2.6  $\alpha$ -Carbonylradikal des 3,3-Dimethylcyclopentanons (95)

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -348.547834 au



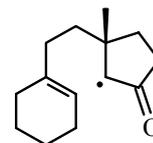
	X	Y	Z
C	0.6672220183	1.5636741001	1.0854426263
C	0.0376495043	0.4365143613	1.9190352265
H	0.8469036951	-0.1521921790	2.3728502178
H	-0.5587995003	0.8437703782	2.7411280865
C	-0.7719007108	-0.3838383983	0.8966861633
H	-0.8358748918	-1.4482379459	1.1462998910
H	-1.7976458055	0.0011829430	0.8478195886
C	0.5668211093	1.1832149274	-0.3054874530
H	0.9762782802	1.7869924919	-1.1100116991
C	-0.0790871063	-0.1564622444	-0.4895506174
C	1.0164454945	-1.2292875576	-0.7351028101
H	1.7245299519	-1.2788542710	0.0994542842
H	1.5844859405	-1.0112294030	-1.6465979702
H	0.5524749073	-2.2168199536	-0.8492014439
C	-1.0838693363	-0.1767891211	-1.6557141253
H	-0.5818467582	-0.0064783695	-2.6154929701
H	-1.8504514601	0.5960501400	-1.5309171984
H	-1.5875727515	-1.1497743174	-1.7078098744
O	1.1817486880	2.5892259219	1.5281207450

## 7.2.7 Radikal 138

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -621.308395 au

ZPE: 198.490 kcal/mol



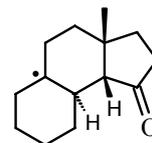
	X	Y	Z
C	-0.9236440000	0.5682520000	-1.1006370000
H	-0.1485470000	2.4765870000	-1.4975140000
C	-1.0186680000	1.8220230000	-1.5660510000
C	-2.0958580000	-0.3934010000	-1.1620600000
H	-2.1516140000	-0.9758560000	-0.2314220000
H	-1.9054770000	-1.1334990000	-1.9567730000
C	-2.2610970000	2.4136270000	-2.1873130000
H	-2.7042970000	3.1438990000	-1.4904320000
H	-1.9882000000	2.9921000000	-3.0810750000
C	-3.2997380000	1.3400290000	-2.5487270000
H	-4.2678580000	1.8073910000	-2.7673810000
H	-2.9821770000	0.8225050000	-3.4649240000
C	-3.4350220000	0.3137660000	-1.4169550000
H	-3.7525260000	0.8284400000	-0.4989090000
H	-4.2119860000	-0.4244710000	-1.6517390000
C	0.3555880000	0.0454380000	-0.4821230000
H	1.2050520000	0.6530020000	-0.8178920000
H	0.5365900000	-0.9780710000	-0.8411390000
C	0.3051130000	0.0494400000	1.0592330000
H	-0.5751850000	-0.5114200000	1.4031670000
C	1.5478340000	-0.5476840000	1.7922890000
C	2.8067890000	0.1526920000	1.3917400000
H	3.0385730000	1.1836580000	1.6438820000
C	1.8270160000	-2.0400250000	1.3840660000
H	0.9310370000	-2.5153990000	0.9707190000
H	2.1005140000	-2.6071510000	2.2813590000
C	3.0105070000	-2.0299470000	0.3938600000
H	2.6817840000	-2.0933160000	-0.6516370000
H	3.7253600000	-2.8443820000	0.5493070000
C	3.6913760000	-0.6690940000	0.5991420000
H	0.1638240000	1.0849350000	1.3962130000
C	1.3017990000	-0.4207310000	3.3132680000
H	1.1314420000	0.6227640000	3.6027120000
H	2.1580600000	-0.7971930000	3.8837010000
H	0.4174380000	-1.0008600000	3.6040730000
O	4.7862010000	-0.3380500000	0.1459590000

## 7.2.8 Radikal 139

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -621.323013 au

ZPE: 199.273 kcal/mol



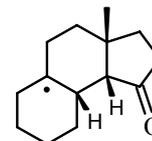
	X	Y	Z
C	-0.1454470000	-1.4861100000	-0.7714430000
C	0.6024280000	0.5777840000	0.6949490000
C	-1.2121290000	-0.9596900000	1.5314350000
C	-0.7369810000	0.4522700000	1.3681630000
C	-1.3873990000	-1.6095240000	0.1359070000
C	0.5295320000	-0.0813380000	-0.7463630000
H	1.3236670000	-0.0237500000	1.2722990000
H	-0.4834030000	-1.5426010000	2.1154990000
H	-2.2379340000	-1.1244320000	-0.3627400000
H	0.0393490000	0.6278710000	-1.4223080000
H	-2.1640810000	-1.0047030000	2.0756700000
H	-1.6537940000	-2.6715330000	0.2379770000
C	1.9542590000	-0.3629840000	-1.2239230000
C	1.0137140000	-2.4369750000	-0.3403270000
H	0.8219180000	-3.4666340000	-0.6622950000
H	1.1016490000	-2.4552470000	0.7520490000
C	2.2871460000	-1.8396070000	-0.9638960000
H	3.1782330000	-1.9164600000	-0.3306490000
H	2.5492790000	-2.3022940000	-1.9233130000
C	-0.5613530000	-1.8191980000	-2.2194530000
H	0.2871180000	-1.7828400000	-2.9135900000
H	-1.3125030000	-1.1075490000	-2.5827010000
H	-0.9946520000	-2.8254650000	-2.2760410000
O	2.7174950000	0.4431000000	-1.7154350000
C	1.1332580000	2.0283910000	0.6408910000
H	1.9648250000	2.0912910000	-0.0684130000
H	1.5366270000	2.2807420000	1.6316250000
C	0.0451010000	3.0529930000	0.2887690000
H	0.4758010000	4.0622760000	0.2956210000
H	-0.3222330000	2.8814230000	-0.7340450000
C	-1.1264250000	2.9631280000	1.2746220000
H	-0.7611990000	3.1846610000	2.2875150000
H	-1.8924890000	3.7131620000	1.0406290000
C	-1.7497490000	1.5573110000	1.2539470000
H	-2.3192270000	1.4480150000	0.3081990000
H	-2.5004020000	1.4545300000	2.0511750000

## 7.2.9 Radikal 140

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -621.324822 au

ZPE: 199.401 kcal/mol



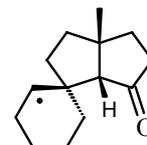
	X	Y	Z
C	-0.2690720000	-1.5436020000	1.5021350000
C	-0.0978290000	-0.0511320000	1.1653800000
H	-0.5126550000	0.4715270000	2.0470140000
C	0.9540330000	-1.9993900000	2.3124610000
H	0.6303500000	-2.3732580000	3.2903480000
H	1.4103410000	-2.8500730000	1.7925650000
C	1.8742260000	-0.7690390000	2.3835690000
H	1.7129860000	-0.2293900000	3.3258870000
H	2.9391560000	-1.0242770000	2.3357670000
C	1.4465830000	0.1367370000	1.1955550000
C	-0.8040430000	0.5087520000	-0.0910190000
H	-0.6795790000	1.6121550000	-0.0237630000
C	2.0416040000	-0.4219490000	-0.1219700000
H	1.9184340000	-1.5132060000	-0.1405100000
H	3.1234960000	-0.2329320000	-0.1388370000
C	1.3843260000	0.1513380000	-1.3888890000
H	1.7010200000	1.2059880000	-1.5167680000
H	1.7734450000	-0.3722060000	-2.2733940000
C	-0.1173560000	0.0858710000	-1.3670400000
C	-2.3294350000	0.2588940000	-0.0993980000
H	-2.7781610000	0.7681940000	0.7646470000
H	-2.5198890000	-0.8099850000	0.0272030000
C	-0.8320930000	0.2942870000	-2.6731170000
H	-0.3647660000	-0.3204180000	-3.4562830000
H	-0.6802420000	1.3436570000	-3.0011030000
C	-2.3448620000	0.0259700000	-2.6061390000
H	-2.8192130000	0.3448540000	-3.5428460000
H	-2.5195070000	-1.0543550000	-2.5098950000
C	-2.9742910000	0.7420930000	-1.4042510000
H	-2.8392500000	1.8297350000	-1.5126900000
H	-4.0564300000	0.5607830000	-1.3758990000
C	1.8706990000	1.5919400000	1.4241190000
H	1.5728930000	2.2471160000	0.5984540000
H	2.9608560000	1.6648740000	1.5265350000
H	1.4202750000	1.9896090000	2.3419760000
O	-1.1960640000	-2.2691500000	1.2101900000

## 7.2.10 Radikal 141

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -621.310338 au

ZPE: 198.557 kcal/mol



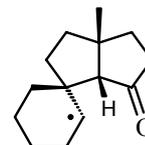
	X	Y	Z
C	0.4390590000	1.3053460000	1.8728070000
C	0.8192700000	0.2975210000	2.9535640000
H	-0.0483100000	-0.3557660000	3.1288860000
H	1.0502210000	0.7979440000	3.8979960000
C	0.7902740000	0.7258860000	0.4953600000
H	1.2830500000	1.5222440000	-0.0738800000
C	1.7199070000	-0.5066870000	0.7770140000
C	1.9817520000	-0.4772670000	2.3202100000
H	2.1044230000	-1.4858390000	2.7293340000
H	2.9172160000	0.0628340000	2.5164000000
C	-0.4571800000	0.2047740000	-0.3121740000
C	0.8796100000	-1.7465250000	0.3369460000
H	1.2379710000	-2.1005230000	-0.6374630000
H	0.9839450000	-2.5850230000	1.0354910000
C	-0.5719340000	-1.2673330000	0.2011210000
H	-1.0785170000	-1.2709510000	1.1769100000
H	-1.1646480000	-1.9014340000	-0.4665230000
C	3.0568000000	-0.4538770000	0.0240600000
H	2.9092380000	-0.4671310000	-1.0620170000
H	3.6816680000	-1.3185310000	0.2836260000
H	3.6211210000	0.4520230000	0.2769410000
C	-1.7585270000	1.0111110000	-0.0599430000
H	-1.5417470000	2.0802700000	-0.1757930000
H	-2.0819210000	0.8766510000	0.9795150000
C	-0.1399150000	0.2334680000	-1.7877230000
H	0.8982140000	0.2328350000	-2.1083990000
C	-1.2152870000	-0.0060510000	-2.8015440000
H	-0.8489170000	0.2306990000	-3.8083380000
H	-1.4878530000	-1.0795130000	-2.8270070000
C	-2.8973180000	0.6172260000	-1.0147060000
H	-3.1843540000	-0.4307850000	-0.8437130000
H	-3.7854260000	1.2217230000	-0.7896550000
C	-2.4906050000	0.8020650000	-2.4823530000
H	-2.2963190000	1.8670040000	-2.6706960000
H	-3.3058990000	0.4999220000	-3.1521800000
O	-0.0190750000	2.4116750000	2.0679270000

## 7.2.11 Radikal 142

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -621.312938 au

ZPE: 198.850 kcal/mol



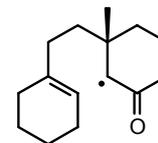
	X	Y	Z
C	-1.7963290000	-0.0778830000	0.8818760000
C	-2.7027980000	-1.2511090000	0.5060930000
H	-3.6717490000	-0.8952350000	0.1420330000
H	-2.8979530000	-1.8225220000	1.4253540000
C	-0.3491110000	-0.4132580000	0.5093750000
H	0.2184170000	-0.3823860000	1.4473670000
C	-0.3833020000	-1.8453930000	-0.1169370000
C	-1.8834390000	-2.0639710000	-0.5017810000
H	-2.0685060000	-1.6833920000	-1.5138600000
H	-2.1417890000	-3.1285900000	-0.5093170000
C	0.3862940000	0.5542360000	-0.5441580000
C	0.5110380000	-1.7602930000	-1.3726930000
H	1.5540470000	-1.9796230000	-1.1101100000
H	0.2150550000	-2.4868430000	-2.1398290000
C	0.3750110000	-0.3056320000	-1.8380780000
H	-0.5819860000	-0.1642450000	-2.3589790000
H	1.1629690000	0.0017660000	-2.5348000000
C	0.0793200000	-2.9313940000	0.8645170000
H	1.1010230000	-2.7377360000	1.2131770000
H	0.0681570000	-3.9196080000	0.3877820000
H	-0.5682280000	-2.9834700000	1.7492110000
C	-0.2735180000	1.8840120000	-0.7588680000
H	-1.1539400000	1.9060330000	-1.3994090000
C	1.8509880000	0.7720930000	-0.0634520000
H	2.4449370000	1.1112140000	-0.9240450000
H	2.2851750000	-0.1825490000	0.2606260000
C	1.9751530000	1.8193030000	1.0522360000
H	1.4154520000	1.4942890000	1.9418850000
H	3.0255530000	1.9051550000	1.3596160000
C	-0.0301290000	3.0589690000	0.1374030000
H	-0.3573810000	3.9842460000	-0.3556890000
H	-0.6636420000	2.9515220000	1.0354780000
C	1.4399490000	3.1772790000	0.5815160000
H	1.5316860000	3.9267250000	1.3777230000
H	2.0520740000	3.5290950000	-0.2612670000
O	-2.1685020000	0.9392080000	1.4300020000

## 7.2.12 Radikal 143

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -660.626092 au

ZPE: 216.363 kcal/mol



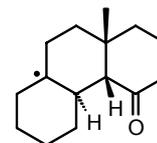
	X	Y	Z
C	-0.4641677109	1.2867340802	-1.4027897059
H	1.4485769283	2.0285306179	-1.8398032858
C	0.4167630861	1.9319877549	-2.1812428628
C	-1.9133675233	1.1143678813	-1.8187582744
H	-2.5369854537	1.7978144249	-1.2194472532
H	-2.2609317114	0.1043727179	-1.5598157070
C	0.0903638334	2.5437122183	-3.5223164746
H	0.5623510272	3.5331445153	-3.6024217651
H	0.5474079042	1.9361993223	-4.3207727160
C	-1.4241475817	2.6593229646	-3.7563258013
H	-1.8168802466	3.5059667083	-3.1757562055
H	-1.6292026926	2.8757469586	-4.8121036140
C	-2.1398676491	1.3764944378	-3.3151161277
H	-3.2144218486	1.4377520985	-3.5279010546
H	-1.7490551514	0.5277372838	-3.8943857271
C	-0.0569232267	0.6945327829	-0.0703296319
H	-0.8237804724	0.9226246910	0.6853605694
H	0.8687199840	1.1742202712	0.2681480400
C	0.1400057605	-0.8345805803	-0.1387419642
H	0.9374975381	-1.0593846810	-0.8601347578
C	0.4844410250	-1.5410085289	1.2067265188
C	-0.5747043380	-1.2434805013	2.2286225673
H	-1.6187610860	-1.3614705423	1.9409513542
C	1.8872605900	-1.1214046728	1.7201067963
H	2.0224655314	-0.0412897906	1.5805063854
C	1.0895049958	-0.6788642886	4.0737417144
H	1.1343749455	-0.9785326604	5.1263014285
C	-0.3513765305	-0.8524930522	3.5983168600
H	-0.7739498719	-1.2954058621	-0.5377831675
C	0.4625470208	-3.0736887080	0.9371136300
H	-0.5376791447	-3.4051216873	0.6363121915
H	0.7517419385	-3.6453953887	1.8246881151
H	1.1604553622	-3.3192122577	0.1271224295
O	-1.3056363692	-0.6448372365	4.3603042425
H	2.6512279043	-1.6129930342	1.1042534254
H	1.3147536150	0.3982260805	4.0480030437
C	2.1008587768	-1.4413143339	3.2064815799
H	3.1235280944	-1.1781700147	3.5025816972
H	1.9970097556	-2.5208351345	3.3803144850

## 7.2.13 Radikal 144 A

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -660.637359 au

ZPE: 217.987 kcal/mol



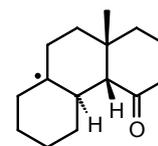
	X	Y	Z
C	0.0459280000	-0.7026750000	1.4275440000
C	0.1471160000	0.7942110000	-0.7306220000
C	-1.4407320000	1.4127080000	1.1302400000
C	-1.2101340000	1.3226890000	-0.3484420000
C	-1.2899030000	0.0065890000	1.7648100000
C	0.3145750000	-0.6566640000	-0.1170860000
H	0.9050950000	1.4275290000	-0.2451890000
H	-0.7159750000	2.1006210000	1.5915370000
H	-2.1168570000	-0.6207870000	1.4042030000
H	-0.4058300000	-1.3143850000	-0.6182330000
H	-2.4393930000	1.8075030000	1.3569790000
H	-1.3992780000	0.0673880000	2.8570230000
C	1.2184380000	-0.0375200000	2.1966130000
H	1.0294990000	-0.1304590000	3.2745810000
H	1.2401260000	1.0387990000	1.9824910000
C	2.8637650000	-0.6311780000	0.3432420000
H	3.7679990000	-1.1893820000	0.0818550000
H	3.0066320000	0.4071930000	0.0065970000
C	2.5945650000	-0.6349390000	1.8614630000
H	3.3815870000	-0.0702490000	2.3760810000
H	2.6601740000	-1.6637730000	2.2358670000
C	0.4028820000	0.8421150000	-2.2553730000
H	1.2931050000	0.2575360000	-2.5128440000
H	0.6195780000	1.8846700000	-2.5277820000
C	-2.3884040000	1.0973590000	-1.2557380000
H	-3.1942150000	1.7999590000	-0.9970630000
H	-2.8153080000	0.0904510000	-1.0688890000
C	-0.7986890000	0.3669610000	-3.0846910000
H	-0.9954410000	-0.6965980000	-2.8883880000
H	-0.5617300000	0.4455590000	-4.1532400000
C	-2.0440670000	1.1980740000	-2.7514140000
H	-2.9023600000	0.8727210000	-3.3527690000
H	-1.8531560000	2.2492660000	-3.0105700000
C	1.6968980000	-1.2162300000	-0.4424810000
O	1.8614630000	-2.0675430000	-1.2995270000
C	-0.0871570000	-2.1795310000	1.8590990000
H	0.8006160000	-2.7721270000	1.6139110000
H	-0.9384810000	-2.6517900000	1.3550950000
H	-0.2529140000	-2.2540630000	2.9411250000

## 7.2.14 Radikal 144 B

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -660.640486 au

ZPE: 217.934 kcal/mol



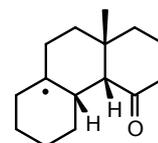
	X	Y	Z
C	-2.0864813768	0.7474825858	0.4288552599
C	-0.9482242671	-0.2727837896	0.3492031534
H	-1.1327782303	-1.0021690964	1.1482946371
C	-2.1993975854	1.7221165647	-0.7394787245
H	-1.3484940300	2.4170868079	-0.6802267577
C	-1.0075635349	-0.0073784707	-2.1878129158
H	-1.0633996770	-0.5547276185	-3.1386254100
C	-0.9981162920	-1.0260184760	-1.0192449712
C	0.4173505752	0.4196482969	0.6657687771
H	0.4969037080	1.3274421992	0.0325838948
C	0.2162488138	-1.9752172576	-1.1166599992
H	0.0994579250	-2.7570251340	-0.3533343845
H	0.2025320132	-2.4833132621	-2.0908898059
C	1.6092539646	-0.4470048255	0.3399242546
C	1.5710308301	-1.2864450576	-0.9018673340
H	1.8114412815	-0.6612372710	-1.7845995621
H	2.3673228237	-2.0434308008	-0.8671544230
C	0.4459237712	0.9053592612	2.1348309122
H	0.2242475048	0.0503348851	2.7893310006
H	-0.3542860596	1.6358751610	2.3009151309
C	2.9536412356	-0.0114249206	0.8539395797
H	3.3336212354	0.8174670702	0.2215275766
H	3.6814649999	-0.8260189895	0.7335463712
C	1.8049776990	1.4981144881	2.5262238331
H	1.7805048261	1.8277523307	3.5727847549
H	2.0062444891	2.3943161349	1.9193144849
C	2.9263479023	0.4743208801	2.3135879625
H	3.9004610888	0.9016346923	2.5833463482
H	2.7590223158	-0.3850642804	2.9779260200
C	-2.2752137151	-1.8919222734	-1.0648651094
H	-2.2544686932	-2.6479153666	-0.2711856488
H	-2.3534354903	-2.4149659698	-2.0262330017
H	-3.1901306089	-1.3062580559	-0.9264354845
O	-2.8587067222	0.7831221318	1.3701850409
H	-3.1125706171	2.3099624906	-0.6062489757
H	-0.0587889945	0.5444397911	-2.2062372106
C	-2.1644557909	1.0020992110	-2.1038294169
H	-3.1210125264	0.4905729929	-2.2649898546
H	-2.0735445132	1.7432617704	-2.9072607772

## 7.2.15 Radikal 145

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -660.638571 au

ZPE: 218.001 kcal/mol



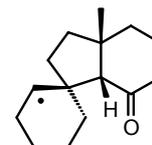
	X	Y	Z
C	0.1923640000	-0.8628480000	0.4138320000
H	0.2087830000	-1.9651010000	0.4072760000
C	-1.0721270000	-0.4280380000	1.2451420000
C	1.4479450000	-0.4187000000	1.1780160000
C	1.5794310000	-1.0063000000	2.5758210000
H	2.5197260000	-0.6606470000	3.0148700000
C	-0.9499520000	-0.9473800000	2.7025090000
H	-1.8060900000	-0.5754240000	3.2817800000
C	0.1318750000	-0.3662010000	-1.0518600000
C	-1.1521150000	1.1179060000	1.2116940000
H	-0.2867640000	1.5386490000	1.7378820000
H	-2.0439650000	1.4484410000	1.7616060000
C	-1.1753050000	1.6992660000	-0.2151410000
H	-2.1850610000	1.5509620000	-0.6480310000
H	-1.0517740000	2.7906010000	-0.1632380000
C	-0.1461690000	1.1136300000	-1.1416940000
C	-2.3538770000	-1.0485990000	0.6532830000
H	-2.2783810000	-2.1427130000	0.6222060000
H	-2.5691600000	-0.7019230000	-0.3605270000
H	-3.2181940000	-0.7911940000	1.2781890000
O	2.2541370000	0.3892730000	0.7523610000
C	1.3475040000	-0.8174890000	-1.8948120000
H	1.3618850000	-1.9156390000	-1.9397410000
H	2.2707120000	-0.4967380000	-1.4047060000
C	1.3078210000	-0.2231710000	-3.3085450000
H	0.4142990000	-0.5810380000	-3.8438530000
H	2.1774530000	-0.5673680000	-3.8832570000
C	0.0547440000	1.8047410000	-2.4610380000
H	0.1101100000	2.8923610000	-2.3078340000
H	-0.8428600000	1.6469080000	-3.0954350000
C	1.2849740000	1.3093940000	-3.2397930000
H	2.1967750000	1.6577240000	-2.7360790000
H	1.2868490000	1.7445030000	-4.2474030000
H	-0.7384740000	-0.8876260000	-1.5019880000
C	0.3577900000	-0.5830210000	3.4171390000
H	0.3949280000	-1.0675850000	4.4004180000
H	0.4071500000	0.4972850000	3.6017570000
H	-1.0441720000	-2.0436250000	2.6832240000
H	1.6071910000	-2.1032690000	2.5059780000

## 7.2.16 Radikal 146

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -660.623292 au

ZPE: 217.399 kcal/mol



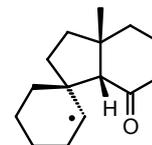
	X	Y	Z
C	-0.8695310000	-0.9830880000	1.6267350000
C	-2.1071040000	-1.6403760000	1.0278020000
H	-2.6793380000	-0.8500190000	0.5189500000
C	0.3255680000	-0.7020770000	0.7157980000
H	1.1856170000	-0.7440470000	1.3925640000
C	0.5592140000	-1.7410420000	-0.4280650000
C	-0.7779470000	-2.2321610000	-1.0384920000
H	-0.5618260000	-3.0214710000	-1.7709500000
C	0.3459360000	0.7571460000	0.0640410000
C	1.3529160000	-0.9148400000	-1.4653130000
H	2.4025290000	-0.8463560000	-1.1482440000
H	1.3449650000	-1.3753350000	-2.4614840000
C	0.7123750000	0.4761810000	-1.4442520000
H	-0.2014030000	0.4870930000	-2.0526350000
H	1.3725680000	1.2458320000	-1.8573930000
C	1.3791570000	-2.9411680000	0.0766230000
H	2.3426590000	-2.6088250000	0.4809260000
H	1.5818890000	-3.6467310000	-0.7388590000
H	0.8647760000	-3.4923480000	0.8723350000
C	-1.0027240000	1.5231110000	0.1617860000
H	-1.3475690000	1.5109100000	1.2037280000
H	-1.7647110000	1.0099360000	-0.4390930000
C	1.4222370000	1.5815810000	0.7247470000
H	2.2995940000	1.0670280000	1.1104110000
C	1.5126760000	3.0588400000	0.4944510000
H	2.2056070000	3.5113300000	1.2155000000
H	1.9506970000	3.2610940000	-0.5037380000
C	-0.8893550000	2.9873510000	-0.2917110000
H	-0.5963970000	3.0316880000	-1.3511180000
H	-1.8737950000	3.4678020000	-0.2207490000
C	0.1355520000	3.7471020000	0.5593250000
H	-0.2088580000	3.7663780000	1.6024350000
H	0.2191190000	4.7899950000	0.2281660000
O	-0.8329500000	-0.6743460000	2.8057230000
H	-2.7259670000	-2.0030050000	1.8546470000
H	-1.2549720000	-1.4156060000	-1.5975180000
C	-1.7718520000	-2.7442590000	0.0118600000
H	-1.3570400000	-3.6143950000	0.5363290000
H	-2.6923000000	-3.0889150000	-0.4752580000

## 7.2.17 Radikal 147

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -660.623768 au

ZPE: 217.695 kcal/mol

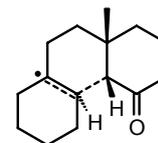


	X	Y	Z
C	-0.2362992033	0.0504798298	2.0409980363
C	-0.0104798294	-1.3607418497	2.5861762869
H	0.3871990911	-1.2261546864	3.6024814564
C	0.5230736466	0.5228181750	0.8021545852
H	0.7614391909	1.5717114181	1.0137878565
C	1.8551905540	-0.2285673395	0.4227564739
C	2.1820923707	-1.4167292997	1.3584362890
H	2.9236996032	-2.0601152413	0.8661236052
C	-0.4131996079	0.5390302301	-0.4785556802
C	1.6228127970	-0.6884305847	-1.0440375659
H	2.5630660434	-0.7377656581	-1.6064759372
H	1.1834188728	-1.6937844051	-1.0669705913
C	0.6269876360	0.3191713231	-1.6256271752
H	0.1625747353	-0.0250693921	-2.5559523937
H	1.1297210965	1.2714212485	-1.8463472255
C	3.0326253463	0.7652781778	0.4684670924
H	2.8989921780	1.5838954430	-0.2487533326
H	3.9774848032	0.2610194327	0.2297216906
H	3.1322950663	1.2111083096	1.4658993961
C	-1.4291156082	-0.5781442679	-0.4861305499
H	-1.1628110994	-1.5410171763	-0.0587329425
C	-1.1436789530	1.9008468102	-0.5829975269
H	-0.3969797398	2.6930944034	-0.7324631449
H	-1.6291658619	2.0989048708	0.3809431068
C	-2.1985072959	1.9442530354	-1.6981651539
H	-2.6747200974	2.9331228942	-1.7150081763
H	-1.7170326181	1.8133021082	-2.6787599581
C	-2.5936593350	-0.5399577508	-1.4292137412
H	-2.2608713177	-0.8101360452	-2.4514534746
H	-3.3293761367	-1.3052744108	-1.1495685996
C	-3.2544833018	0.8504799670	-1.4934398100
H	-3.7877090207	1.0384723249	-0.5516029915
H	-4.0011026221	0.8739367437	-2.2974708777
O	-1.0128551197	0.8020500634	2.6059313621
H	-0.9954595430	-1.8268960834	2.7117885999
H	2.6632872530	-1.0376908535	2.2726570151
C	0.9484947889	-2.2294744939	1.7635181960
H	0.4445955861	-2.6169950117	0.8686829574
H	1.2452176456	-3.1089862687	2.3479199919

## 7.2.18 Übergangszustand 148

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -660.609644 au

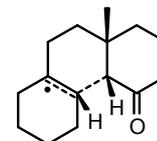
ZPE: 225.715 kcal/mol, imaginäre Frequenz: 268.28 cm<sup>-1</sup>

	X	Y	Z
C	0.0679679286	-1.4809067212	-0.7837816497
C	0.0872729783	0.8972838904	1.0571943352
C	-1.3663274824	-1.0844561924	1.3802605396
C	-1.1911385256	0.4033798407	1.2775624165
C	-1.2662892350	-1.7254316812	-0.0276698296
C	0.3989169021	0.0047876164	-0.9141275862
H	0.9121031638	0.3136819425	1.4651526194
H	-0.6028281410	-1.5193057729	2.0383604397
H	-2.0902088032	-1.3358543686	-0.6416845870
H	-0.3467101461	0.6034281240	-1.4361107812
H	-2.3429212814	-1.3380399927	1.8123635936
H	-1.4284471843	-2.8091547864	0.0534629338
C	1.2318899029	-2.2423932091	-0.0985858263
H	1.0293992562	-3.3205894889	-0.1504335360
H	1.2626413455	-1.9858810920	0.9687978805
C	2.9088564715	-0.4280786611	-0.6708712989
H	3.8049878536	-0.1709933082	-1.2445755642
H	3.1088902626	-0.1241012988	0.3698298525
C	2.6056008037	-1.9330472891	-0.7117496982
H	3.3846959195	-2.4875006564	-0.1735288201
H	2.6415999938	-2.2861331971	-1.7499511621
C	0.3550944558	2.3819876337	0.9134353812
H	1.2050881106	2.5490135578	0.2434311252
H	0.6551322076	2.7667836543	1.9011359483
C	-2.4134461788	1.2597413277	1.0629641691
H	-3.1995650463	0.9513097976	1.7675080522
H	-2.8316249053	1.0570929891	0.0596871781
C	-0.8719396592	3.1542443472	0.4094219529
H	-1.0221441510	2.9374980545	-0.6572118606
H	-0.6873354410	4.2326783522	0.4858469094
C	-2.1286217903	2.7643755890	1.1970419256
H	-2.9982120788	3.3394017470	0.8556459663
H	-1.9811986484	3.0107587452	2.2581344293
C	1.7623464798	0.4464331550	-1.1807334727
O	2.0014402684	1.5403331191	-1.7079222658
C	-0.1368938300	-2.0355646119	-2.2216299135
H	0.7560153597	-1.9071776714	-2.8408753028
H	-0.9605520889	-1.5136869510	-2.7221080632
H	-0.3820521423	-3.1053340377	-2.1908041428

## 7.2.19 Übergangszustand 149

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -660.604863 au

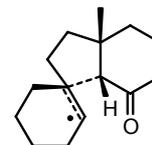
ZPE: 226.439 kcal/mol, imaginäre Frequenz: 616.33 cm<sup>-1</sup>

	X	Y	Z
C	1.2419012331	0.2698810525	-0.6007716850
H	2.2992275922	0.0136272565	-0.5423618946
C	0.8767489072	1.5839566056	0.0972141587
C	0.6877358175	-0.0942887113	-1.9044598082
C	-0.6092458775	0.5754702250	-2.3594333907
H	-1.4525024602	-0.0086699418	-1.9598743917
C	-0.5167839093	2.0927896408	-0.3549630755
H	-1.3023572045	1.4897026386	0.1166872107
C	0.7357319882	-1.3044717302	0.7570290351
C	0.9159445434	1.4252274103	1.6446457614
H	0.8210334072	2.4164835410	2.1076105071
H	1.9133367492	1.0585034130	1.9232655302
C	-0.1659355656	0.4962364559	2.2382862883
H	0.0957977792	0.2792963660	3.2883083517
H	-1.1277402234	1.0241557043	2.2895688127
C	-0.3470285486	-0.7833119568	1.4620240160
C	1.9570060902	2.6298782352	-0.2803835674
H	2.0249162723	2.7717048790	-1.3639424134
H	2.9453133533	2.3092351911	0.0700080065
H	1.7345223705	3.6020408676	0.1780375537
O	1.2271797381	-0.9503085913	-2.6155390144
C	0.6384918889	-2.6152763222	0.0019280462
H	1.0596222685	-3.4039768340	0.6450956868
H	1.2638062896	-2.5727249304	-0.8967257381
C	-0.8050762413	-2.9780436790	-0.3753866571
H	-0.8409802895	-4.0090066185	-0.7478656796
H	-1.1378879846	-2.3375281422	-1.2028377938
C	-1.7365452281	-1.3486364320	1.3189303309
H	-2.3231326085	-0.7197936802	0.6244343328
H	-2.2597302765	-1.2668975823	2.2837014561
C	-1.7471240759	-2.8034775694	0.8226644831
H	-2.7704468626	-3.1008755974	0.5622357414
H	-1.4216193037	-3.4653497113	1.6377894664
H	1.7178864562	-1.1099889811	1.1842078666
C	-0.7266465180	2.0262514832	-1.8730727816
H	0.0118278779	2.6518575897	-2.3911350588
H	-1.7121750174	2.4331993539	-2.1320670469
H	-0.6532985777	3.1199600625	0.0094677095
H	-0.6575718863	0.4930228733	-3.4499815282

## 7.2.20 Übergangszustand 150

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -660.607513 au

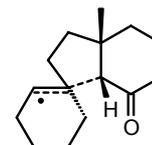
ZPE: 226.246 kcal/mol, imaginäre Frequenz: 804.36 cm<sup>-1</sup>

	X	Y	Z
C	-1.6700825281	0.6635188732	0.0231754688
C	-2.3337541163	0.2654804282	-1.2905518683
H	-3.2667736451	0.8306260999	-1.3823147007
C	-0.6741612026	-0.2494547858	0.5930839587
H	-0.4877686253	-0.0251170490	1.6415837040
C	-0.6463435447	-1.7345046015	0.2511945044
C	-1.2326989723	-2.0007574497	-1.1591184631
H	-0.5082735842	-1.6961455710	-1.9258836752
C	1.2763166917	0.3093413622	-0.0533307958
C	0.8418361836	-2.1563391611	0.3083885331
H	1.1598803587	-2.1961755668	1.3592910124
H	0.9889046088	-3.1640113325	-0.1026775730
C	1.6776826355	-1.1133103506	-0.4435290497
H	1.5571273923	-1.2395470068	-1.5259225451
H	2.7465749694	-1.2583737016	-0.2333706531
C	-1.4434826707	-2.5350626990	1.3079185327
H	-1.0703651093	-2.3255538206	2.3171538872
H	-1.3456584961	-3.6136463937	1.1283967450
H	-2.5097263187	-2.2854922122	1.2925328460
C	1.1611354246	1.2601318883	-1.0803148039
H	1.0048702724	0.9014706745	-2.0976393243
C	1.8594256254	0.8158924033	1.2727254115
H	2.9565176185	0.7868472350	1.1727216970
H	1.6148399869	0.1319424965	2.0932515290
C	1.4255118018	2.2492316282	1.6081644294
H	0.3450745282	2.2740537969	1.7968219828
H	1.9284992737	2.5801339549	2.5257265239
C	1.0546824303	2.7389099970	-0.8471401668
H	1.4514710763	3.2809777220	-1.7167284558
H	-0.0130766305	3.0092843153	-0.7850906067
C	1.7583497894	3.1930666889	0.4450915690
H	1.4636210508	4.2215219739	0.6858081252
H	2.8460942111	3.2013715883	0.2843361446
O	-1.9191581721	1.7538659200	0.5432289130
H	-1.6712347680	0.6104579348	-2.1011910926
H	-1.3778475145	-3.0821906633	-1.2823324677
C	-2.5452730177	-1.2497360423	-1.4194789495
H	-2.9240154009	-1.4930866744	-2.4200173789
H	-3.3171995144	-1.5752804980	-0.7096600073

## 7.2.21 Übergangszustand 151

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -660.607513 au

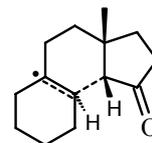
ZPE: 227.173 kcal/mol, imaginäre Frequenz: 439.48 cm<sup>-1</sup>

	X	Y	Z
C	-1.0740218383	1.3957623677	0.4236342033
C	-1.9702763837	1.6493831512	-0.7887101044
H	-1.3227200174	1.7862668319	-1.6687081145
C	-0.6730582326	0.0155142867	0.7166317861
H	-0.3593017284	-0.0820840629	1.7536877230
C	-1.4546423367	-1.1846918522	0.1913143211
C	-2.2099260793	-0.8411870556	-1.1198053348
H	-2.9102189626	-1.6563256177	-1.3454750564
C	1.2533104879	-0.4038280417	-0.1515073045
C	-0.4139514197	-2.3035556021	-0.0575327550
H	-0.0790365256	-2.6960005342	0.9127775197
H	-0.8550909607	-3.1476370328	-0.6046445793
C	0.7830158691	-1.7091020932	-0.8047942519
H	0.5107902267	-1.5050922533	-1.8469320106
H	1.6120548531	-2.4275660751	-0.8402120694
C	-2.4629334576	-1.6614975064	1.2633800282
H	-1.9507877388	-1.8806625957	2.2075349840
H	-2.9719473949	-2.5766379666	0.9342605734
H	-3.2280897930	-0.9060725622	1.4712116853
C	1.6186671393	0.7085215966	-1.1380950211
H	0.7510244915	0.9745328318	-1.7519410762
H	2.3501463100	0.2706387580	-1.8375455022
C	2.0230074050	-0.4935232577	1.0152185215
H	1.9606302831	-1.4059893837	1.6082327666
C	2.7765839726	0.6654007206	1.5979725385
H	2.0988739575	1.2463986119	2.2485049001
H	3.5813994557	0.2988830435	2.2484138662
C	2.2289324629	1.9636202727	-0.4939822697
H	2.6293283859	2.6137315298	-1.2826460706
H	1.4473057295	2.5278967343	0.0246116004
C	3.3322770314	1.5955604351	0.5053544447
H	3.7528560519	2.5000304686	0.9615284047
H	4.1548367806	1.0872741835	-0.0181144925
O	-0.6851620570	2.3395788787	1.1182931619
H	-2.4800978466	2.6043927793	-0.6253167062
H	-1.5034636923	-0.8000174197	-1.9591994156
C	-2.9524062603	0.4998206716	-1.0548810532
H	-3.7115428469	0.4747801894	-0.2620119359
H	-3.4927520220	0.6755844484	-1.9935012115

## 7.2.22 Übergangszustand 152

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -621.295699 au

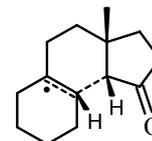
ZPE: 208.426 kcal/mol, imaginäre Frequenz: 507.84 cm<sup>-1</sup>

	X	Y	Z
C	-0.2936560391	-0.4726377687	1.1964957109
C	0.3935484273	1.7400241056	3.1263291142
C	-1.4570755460	0.1300334027	3.4644403547
C	-0.9558148180	1.5429030435	3.3706738658
C	-1.5872259015	-0.4851040062	2.0462752973
C	0.4289037126	0.8634446571	1.1236134963
H	1.0774917422	0.9781181159	3.4980827008
H	-0.7703548335	-0.4795989784	4.0661685012
H	-2.3699086005	0.0616101923	1.5020599183
H	-0.0263602224	1.7132022078	0.6219395812
H	-2.4375195194	0.0878057019	3.9563110588
H	-1.9412103788	-1.5221500781	2.1317012400
C	1.8613480992	0.6433310597	0.9692135691
C	0.8162773694	-1.4245741455	1.7494745637
H	0.6511029703	-2.4581726408	1.4249455956
H	0.7940337995	-1.4284839464	2.8452951829
C	2.1538239029	-0.8400216782	1.2571848357
H	2.9762255444	-0.9406767268	1.9742950043
H	2.4950496204	-1.3075986420	0.3242224199
C	-0.6746025677	-0.9084669160	-0.2431919430
H	0.2101537784	-0.9914294389	-0.8841306068
H	-1.3534867320	-0.1820918760	-0.7054593702
H	-1.1778380051	-1.8839330712	-0.2303992036
O	2.7158882281	1.4809362133	0.6823481392
C	0.9969001168	3.1172141254	2.9495860971
H	1.8301067941	3.0605455719	2.2391105438
H	1.4320764009	3.4240672361	3.9137538250
C	-0.0390253991	4.1570565327	2.4976140002
H	0.3897401383	5.1638793205	2.5701519463
H	-0.2816765729	3.9977431502	1.4372540148
C	-1.3229567433	4.0544426249	3.3312055189
H	-1.0841727436	4.2406414743	4.3877785504
H	-2.0465657980	4.8215279574	3.0291579910
C	-1.9540121087	2.6590721133	3.1944055556
H	-2.4348763989	2.5721863963	2.2027106648
H	-2.7707290365	2.5322320175	3.9199551868

## 7.2.23 Übergangszustand 153

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -621.289704 au

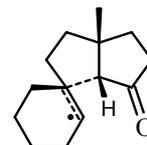
ZPE: 208.118 kcal/mol, imaginäre Frequenz: 797.79 cm<sup>-1</sup>

	X	Y	Z
C	-0.5815019395	0.7640965564	1.8166784098
C	0.6149450227	0.0960187365	1.3126675276
H	1.5705002570	0.4466622695	1.6956885834
C	-1.7370267963	-0.2504750058	1.8233375408
H	-1.9797118623	-0.4676706264	2.8724536223
H	-2.6421801949	0.1762731832	1.3775481272
C	-1.1939583027	-1.4869592992	1.0821827628
H	-1.5607170434	-2.4322183520	1.4978096989
H	-1.5171821607	-1.4552585659	0.0375409106
C	0.3673797910	-1.3980273424	1.1677133154
C	1.0559618725	0.8265402167	-0.6629069264
H	2.0718526338	0.5177523491	-0.4210498955
C	1.0887450389	-2.0195947474	-0.0566554048
H	0.9754650238	-3.1115829438	-0.0291778257
H	2.1649496546	-1.8284058302	0.0554030051
C	0.6088660502	-1.5120419884	-1.4371255806
H	1.3609915743	-1.7923394572	-2.1938909636
H	-0.3029404706	-2.0479406748	-1.7329097138
C	0.3339389971	-0.0290204965	-1.4837388638
C	0.8307401553	2.3267532103	-0.6659053202
H	1.6208111242	2.7876608040	-1.2795184999
H	0.9469088689	2.7216933951	0.3493900924
C	-0.8612463421	0.4468833285	-2.2690246314
H	-1.7874555300	0.1645415993	-1.7358299828
H	-0.9053329145	-0.1001705101	-3.2228679045
C	-0.8576367278	1.9634003170	-2.5145055606
H	-0.0959568813	2.2063704509	-3.2691565297
H	-1.8246132963	2.2759217826	-2.9275682679
C	-0.5483005546	2.7191542483	-1.2167659083
H	-0.5832458654	3.8028522431	-1.3823039858
H	-1.3139938073	2.4929420585	-0.4640967531
C	0.8655355800	-2.1182569239	2.4431540429
H	1.9475000450	-1.9904542797	2.5700239680
H	0.6545385035	-3.1940342025	2.3914280957
H	0.3781549666	-1.7203718304	3.3407988784
O	-0.6704558222	1.9298366033	2.1980905881

## 7.2.24 Übergangszustand 154

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -621.291807 au

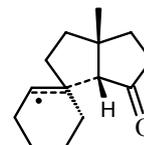
ZPE: 207.800 kcal/mol, imaginäre Frequenz: 501.93 cm<sup>-1</sup>

	X	Y	Z
C	-1.6180772387	-0.1772212817	1.1957410633
C	-2.6811020227	-1.0766560869	0.5474719768
H	-3.5140466883	-0.4811461766	0.1583112443
H	-3.0964629904	-1.7214339611	1.3343259535
C	-0.2964136523	-0.6249233087	0.7457084410
H	0.5233481465	-0.5095824474	1.4490743015
C	-0.4188568334	-1.8893067861	-0.0836869664
C	-1.9236716424	-1.8839692314	-0.5216176611
H	-2.0297931207	-1.3948747891	-1.4962660872
H	-2.3034923577	-2.9049556148	-0.6379283253
C	0.5348549682	0.6883132287	-0.7315861160
C	0.5439549954	-1.7833110664	-1.2855165411
H	1.5670600932	-1.9982420024	-0.9477305749
H	0.3067016221	-2.5281455564	-2.0571860314
C	0.4717388567	-0.3552446817	-1.8448941150
H	-0.4569157553	-0.2181720038	-2.4118206203
H	1.2945976773	-0.1816818270	-2.5527704727
C	-0.1074444244	-3.1489254515	0.7519787119
H	0.9057117258	-3.1039062874	1.1693192183
H	-0.1781877676	-4.0524351234	0.1327058233
H	-0.8083099845	-3.2587054994	1.5878487426
C	-0.3078267751	1.8011307524	-0.8123436956
H	-1.2041271727	1.7220880298	-1.4272044871
C	1.9226549684	0.9182056561	-0.1236888544
H	2.5831901305	1.2547412183	-0.9388504420
H	2.3501493539	-0.0241021160	0.2378715023
C	1.9247397980	1.9763447503	0.9881645448
H	1.3673260107	1.6023076551	1.8576630837
H	2.9543201214	2.1590423387	1.3207794636
C	-0.1724274130	3.0235797544	0.0460718841
H	-0.5718587487	3.8980614933	-0.4857070733
H	-0.8137263036	2.8879223451	0.9328660383
C	1.2759723129	3.2771259044	0.4984909801
H	1.2930251413	4.0380195955	1.2881180727
H	1.8592979048	3.6772351109	-0.3431461278
O	-1.8589159537	0.7549979568	1.9548799460

## 7.2.25 Übergangszustand 155

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -621.289014 au

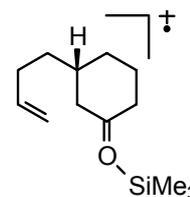
ZPE: 208.177 kcal/mol, imaginäre Frequenz: 586.71 cm<sup>-1</sup>

	X	Y	Z
C	0.2362212166	-1.4010721934	1.3835672763
C	0.4969657750	-2.6773776386	0.5734306670
H	-0.4355403206	-2.9706358895	0.0707504918
H	0.7549351285	-3.4987196831	1.2497544687
C	0.8255511935	-0.2681741565	0.6702619493
H	1.0685517001	0.6101844864	1.2604385012
C	1.7820095126	-0.7435605989	-0.4141175679
C	1.6117123729	-2.3124662135	-0.4254551681
H	1.3959593343	-2.6769659025	-1.4359478571
H	2.5566237411	-2.7774647929	-0.1232327724
C	-0.7447745970	0.5530347110	-0.5719376748
C	1.3541679570	-0.1222743183	-1.7679030993
H	1.7349067213	0.9055749259	-1.8351362741
H	1.7908074535	-0.6730625709	-2.6112510399
C	-0.1738924275	-0.1114997532	-1.8253492119
H	-0.5515774601	-1.1403233312	-1.8882354740
H	-0.5340268250	0.4072354450	-2.7238268948
C	3.2410828488	-0.3631252611	-0.0965768826
H	3.3628548440	0.7250638718	-0.0348652300
H	3.9176462252	-0.7341538115	-0.8773115035
H	3.5630156748	-0.7932107119	0.8588984361
C	-2.0755128758	0.0002729012	-0.0661077196
H	-1.9970214609	-1.0739379633	0.1314372219
H	-2.7961194701	0.1016911695	-0.8944540291
C	-0.5063307958	1.9173071306	-0.3830777756
H	0.3154645365	2.3836096320	-0.9249355517
C	-1.1954272013	2.7485263702	0.6590324656
H	-0.5978624275	2.7314114966	1.5895370511
H	-1.2112476226	3.8001618632	0.3428384177
C	-2.6147726975	0.7260516528	1.1744384232
H	-3.6293277843	0.3690542446	1.3918355929
H	-1.9917451403	0.4621595648	2.0369281166
C	-2.6157038054	2.2451210092	0.9677967620
H	-3.0094135052	2.7567942872	1.8545853113
H	-3.2789205328	2.5027565398	0.1296019912
O	-0.3875411731	-1.3653134579	2.4412083274

## 7.2.26 Radikalkation 130

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -874.342200 au

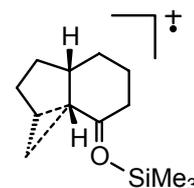


	X	Y	Z
C	0.3771720000	-0.0429380000	0.7306980000
C	1.5759720000	-0.8929130000	1.0316950000
H	1.9410750000	-0.6625090000	2.0385380000
H	1.2292140000	-1.9388920000	1.0618000000
C	2.6810380000	-0.7360500000	-0.0292040000
H	3.1732340000	0.2368490000	0.0975080000
H	3.4455660000	-1.5007450000	0.1378490000
C	0.1520380000	0.4766040000	-0.5699510000
H	-0.7341990000	1.0953780000	-0.6901090000
C	1.0467150000	0.2378160000	-1.7257850000
H	1.5715660000	1.2029490000	-1.8862440000
C	2.1012790000	-0.8512400000	-1.4427990000
H	2.8982670000	-0.7777270000	-2.1893130000
H	1.6379160000	-1.8389690000	-1.5747070000
C	0.2491050000	-0.0255870000	-3.0420510000
H	-0.4303630000	-0.8735580000	-2.8909990000
H	0.9852580000	-0.3463930000	-3.7899190000
C	-0.5293830000	1.1868070000	-3.5817750000
H	0.1678590000	2.0304030000	-3.7002120000
H	-1.2987770000	1.5086300000	-2.8677590000
C	-1.1825390000	0.8762480000	-4.9031320000
H	-0.5059340000	0.6220660000	-5.7200380000
H	-3.2080580000	1.1355200000	-4.3326030000
C	-2.4990590000	0.8833870000	-5.1192880000
H	-2.9183540000	0.6495980000	-6.0933810000
O	-0.5121930000	0.2475260000	1.6228580000
Si	-0.8071500000	-0.1121530000	3.3592500000
C	0.6630120000	0.5519290000	4.3113430000
H	0.9116950000	1.5771010000	4.0161850000
H	1.5617860000	-0.0658930000	4.2161390000
H	0.4035130000	0.5777120000	5.3777460000
C	-1.0231440000	-1.9681660000	3.4637560000
H	-1.7887430000	-2.3270120000	2.7668510000
H	-1.3591540000	-2.2286660000	4.4758300000
H	-0.0965820000	-2.5221040000	3.2801840000
C	-2.3736440000	0.8523980000	3.6486050000
H	-3.1859600000	0.5102680000	2.9981400000
H	-2.2239250000	1.9232190000	3.4736740000
H	-2.7064700000	0.7299490000	4.6866040000

## 7.2.27 Radikalkation 161

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -874.349493 au

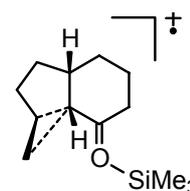


	X	Y	Z
C	0.1927720791	-0.2843249002	0.4573605042
C	-1.1700264434	-0.3273985442	1.0902071021
H	-1.0914505142	-0.0535518772	2.1477625164
H	-1.7757356245	0.4595549910	0.6123693236
C	0.5564728490	-1.1944353118	-0.5546867885
H	1.5806211079	-1.1312336772	-0.9136039466
C	-0.3045486008	-2.3269580811	-0.9990218379
H	0.1146165346	-3.2109324336	-0.4761124460
C	-1.8515289410	-1.6972204206	0.9151344617
H	-1.3716495376	-2.4295614300	1.5770838704
H	-2.8954499567	-1.6199714619	1.2343156509
C	-1.7675644679	-2.1710018525	-0.5403116131
H	-2.2835340580	-1.4481330282	-1.1847498938
H	-2.2858536671	-3.1279760490	-0.6616791235
C	0.1311614782	-0.2162315647	-3.1623770475
H	1.2031924743	-0.2162358743	-3.3659724266
C	-0.1300861684	-2.6404383135	-2.5066819732
H	0.9278279372	-2.8566269329	-2.7027890589
H	-0.6862448440	-3.5541657441	-2.7426364932
C	-0.5974961215	-1.4949823075	-3.4365262711
H	-1.6785153220	-1.3429184113	-3.3496410916
H	-0.4027746922	-1.8114122425	-4.4702276868
C	-0.4389405560	0.9172811530	-2.7085884577
H	0.1444535873	1.8178499390	-2.5362758836
H	-1.5120113490	0.9854570508	-2.5375134698
O	1.0856359181	0.5946621559	0.8030145816
Si	1.2005916125	1.9334897983	1.9682207607
C	1.1720644028	1.1674866832	3.6768684119
H	1.9621585382	0.4163312566	3.7935896972
H	0.2141146266	0.7031750248	3.9348721182
H	1.3578810229	1.9540368361	4.4200316626
C	-0.2347640210	3.0910758017	1.6310746482
H	-0.1002483935	4.0037880399	2.2260465933
H	-1.2066448782	2.6675228323	1.9061793305
H	-0.2740004419	3.3955614489	0.5789326253
C	2.8562058945	2.6613698716	1.5187262752
H	3.6594081833	1.9240599932	1.6251119574
H	3.0918819383	3.5055325882	2.1779167364
H	2.8691273951	3.0330959859	0.4884410693

## 7.2.28 Radikalkation 162

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -874.345874 au



	X	Y	Z
C	-0.5570819034	-0.6597578541	-1.1148953987
C	-0.3789975027	-0.3552354200	0.2484347618
C	-1.2449596799	0.6620274210	0.9387102857
H	-1.4291486348	0.3413595343	1.9693816002
C	-2.5653698101	0.9079850848	0.1860232060
H	-0.6685988107	1.5988552863	1.0067150177
H	-3.2265968622	0.0421693221	0.3193168131
H	-3.0763001020	1.7669363850	0.6318763841
H	0.0293510796	-1.4861555229	-1.5062047077
C	1.0141751503	1.2406092912	-2.4455095910
C	-1.6239484164	-0.0609244035	-1.9681138952
H	-2.3790457326	-0.8646013782	-2.0768763678
C	-1.1124700437	0.2044934516	-3.4066101158
C	-2.3089273014	1.1496064312	-1.3053370924
H	-3.2482959889	1.3617768066	-1.8265440484
H	-1.6790501239	2.0412565818	-1.4192218315
C	1.9949944876	0.3143917715	-2.4491545318
H	1.0113731495	1.9842402946	-1.6486872552
H	-0.6703468757	-0.7216354331	-3.7935809876
C	-0.0664180209	1.3463914171	-3.4907668854
H	-1.9641855604	0.4413735330	-4.0536521468
H	-0.5648636368	2.3166846389	-3.4078836176
H	0.3810780198	1.3094932655	-4.4920054285
H	2.7504858661	0.2805867108	-1.6694298067
H	2.0855050021	-0.4218429295	-3.2450825585
O	0.5678925076	-0.9924066804	0.8739708337
Si	1.2409220979	-1.0277587288	2.5182500019
C	1.8017213250	0.7146462052	2.9199157896
H	2.5383361127	1.0807012514	2.1957332831
H	2.2895775871	0.7134118195	3.9033966022
H	0.9772156194	1.4338185239	2.9712878282
C	-0.1018332640	-1.6706895580	3.6558417013
H	0.3350719942	-1.8616173168	4.6445285482
H	-0.5160955028	-2.6185397919	3.2951626193
H	-0.9275897669	-0.9664753631	3.8027668618
C	2.6499668542	-2.2296880277	2.3062080744
H	3.3787523633	-1.8740918278	1.5699146734
H	2.2909041593	-3.2128807041	1.9830694233
H	3.1794228060	-2.3666803907	3.2566232981

## 7.2.29 Radikalkation 163

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -874.350598 au



	X	Y	Z
H	-1.8172767961	-1.1381183608	-1.5840817100
C	-1.8821679198	-1.2626068294	-0.4937141402
C	-1.5109557323	0.0677495121	1.7236859678
C	-3.6668779949	-1.2272360969	1.3845755540
C	-2.9681696557	-0.0361549230	1.9466612840
C	-3.3809372402	-1.3337553539	-0.1384415551
C	-1.2343576672	0.0129924337	0.1324637914
H	-0.9842399610	-0.7811538284	2.1813099489
H	-3.3081362675	-2.1433244839	1.8807310723
H	-3.9033719482	-0.5169822607	-0.6518903975
H	-1.6790459609	0.9191494143	-0.2900011269
H	-1.0874074598	0.9922329883	2.1266218852
H	-4.7460630502	-1.1772072790	1.5547899673
H	-3.5250647693	0.8396754291	2.2656219288
H	-3.7978524823	-2.2693347089	-0.5289452349
C	-1.0860281687	-2.5304276708	-0.1355770568
H	-1.5217925318	-3.3859725367	-0.6639616912
H	-1.1669040731	-2.7568766305	0.9353643844
C	0.3913011587	-2.3931308886	-0.5251455249
H	0.9594791829	-3.2812273150	-0.2313002460
H	0.4831255621	-2.3036197428	-1.6148744775
C	1.0478418877	-1.1536661192	0.1352744463
H	2.0730031153	-1.0036417727	-0.2101163473
H	1.0975740737	-1.3166917789	1.2252191176
C	0.2247215629	0.0768773827	-0.0686106622
O	0.7315537614	1.2148312876	-0.3452986600
Si	2.3804016506	1.8913274697	-0.6557172759
C	3.0497920650	0.9719558127	-2.1417731053
H	3.9403115577	1.4979797698	-2.5089540126
H	2.3266873076	0.9549919610	-2.9652612864
H	3.3516561849	-0.0579896225	-1.9246642680
C	3.3432997453	1.6359277708	0.9271370169
H	4.3206371514	2.1265999094	0.8356507001
H	3.5331305791	0.5810854209	1.1522673963
H	2.8351561654	2.0868610968	1.7869426190
C	1.9520368803	3.6686684355	-1.0050013095
H	2.8643150103	4.2484803071	-1.1909096854
H	1.4337817992	4.1313560407	-0.1578476875
H	1.3125674933	3.7631126600	-1.8893650950

## 7.2.30 Radikalkation 164

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -874.338640 au

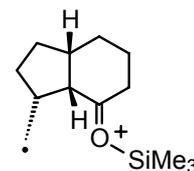


	X	Y	Z
C	0.3142260000	-1.2982900000	-0.4756500000
C	-0.2893040000	-0.1582140000	0.2206020000
C	-1.6104340000	0.4195660000	-0.1823040000
H	-2.2668340000	0.2805970000	0.6918120000
C	-2.2355250000	-0.2584620000	-1.4104310000
H	-1.5094640000	1.5066770000	-0.3011590000
H	-3.2850300000	0.0434440000	-1.4839870000
H	-1.7438170000	0.0964250000	-2.3246720000
H	0.9214770000	-1.8580900000	0.2410200000
C	1.3869320000	-0.6862180000	-1.5546710000
C	-0.6357870000	-2.2320760000	-1.2978510000
H	-0.5742490000	-3.2249970000	-0.8408840000
C	-0.0228710000	-2.2961190000	-2.7207600000
C	-2.1093180000	-1.7809240000	-1.2851840000
H	-2.5938040000	-2.1038770000	-0.3529760000
H	-2.6455220000	-2.2777620000	-2.1014230000
H	-0.1248270000	-3.2939700000	-3.1581710000
C	1.4358910000	-1.8682170000	-2.5572830000
H	-0.5415410000	-1.5974430000	-3.3904330000
H	1.9183490000	-1.5664540000	-3.4917550000
H	2.0336190000	-2.6763840000	-2.1184280000
C	2.6748520000	-0.3029490000	-0.9559980000
O	0.3939960000	0.3496260000	1.1719750000
Si	0.2960760000	1.7706120000	2.2843520000
C	-1.3861680000	1.7079240000	3.1042870000
C	1.7218810000	1.4198710000	3.4407730000
C	0.5737270000	3.2591470000	1.1856260000
H	1.5314480000	3.1889440000	0.6569500000
H	0.6142670000	4.1605180000	1.8111050000
H	-0.2175650000	3.4180100000	0.4449540000
H	2.3167470000	0.5700480000	3.0904410000
H	1.3768470000	1.1929070000	4.4542150000
H	2.3914110000	2.2839480000	3.4986650000
H	-1.3721730000	2.3642880000	3.9846140000
H	-1.6284960000	0.7018330000	3.4655830000
H	-2.1992460000	2.0542520000	2.4554110000
H	0.9222460000	0.1765600000	-2.0496510000
H	3.2995760000	-1.0535630000	-0.4820980000
H	3.0512450000	0.7112120000	-1.0054610000

## 7.2.31 Radikalkation 165

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -874.334686 au

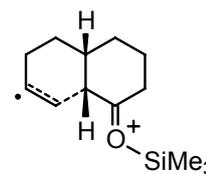


	X	Y	Z
C	1.5088199086	0.4021690760	-0.3285109380
C	0.2767218549	-0.2226459828	0.1770480305
C	-0.3576278806	-1.4349777480	-0.4324905195
H	-0.5683383137	-2.1229974558	0.3993380749
C	0.4840302239	-2.1313144673	-1.5181137797
H	-1.3466522014	-1.1340858819	-0.8107555397
H	0.2047037940	-3.1886266249	-1.5562009736
H	0.2451444906	-1.7129467348	-2.5019676241
H	2.0365808091	0.8001431059	0.5428621199
C	1.1518605833	1.7290293047	-1.2588641527
C	2.4014274200	-0.4867808364	-1.2522631232
H	3.4265602660	-0.4247444388	-0.8740443879
C	2.3373281183	0.1503706068	-2.6760651729
C	1.9789299273	-1.9677896998	-1.2275830739
H	2.2131946502	-2.4072153958	-0.2470308203
H	2.5691742180	-2.5214574083	-1.9653596336
C	-0.0177257764	2.5367782294	-0.8827098821
H	3.2647634369	0.6978221035	-2.8756929958
C	1.1554581279	1.1292822398	-2.6731158353
H	2.2468728932	-0.6095073539	-3.4589974165
H	0.2029694992	0.6156722804	-2.8635672047
H	1.2519296785	1.9138937533	-3.4303369602
H	2.0606818739	2.3275348638	-1.1224624660
H	0.0734415412	3.3918320114	-0.2227644755
H	-1.0041670128	2.3049363770	-1.2753257724
O	-0.2740979292	0.3642457325	1.1662289323
Si	-1.7201275628	0.1713508344	2.2315585093
C	-1.3734287217	-1.3600383228	3.2478542969
C	-1.6392061229	1.7561314470	3.2054344184
C	-3.2304268307	0.0498252636	1.1322079531
H	-3.2729666106	0.8630382750	0.3989553010
H	-4.1238419013	0.1433213909	1.7634004803
H	-3.3122065926	-0.9048414611	0.6028216923
H	-1.7454255534	2.6337461353	2.5587351158
H	-0.6931109590	1.8454346514	3.7500959643
H	-2.4507121822	1.7880519477	3.9425931635
H	-2.1441943370	-1.4517290700	4.0236905288
H	-0.4061901388	-1.2954733614	3.7579085080
H	-1.3966316126	-2.2867158269	2.6647840282

## 7.2.32 Übergangszustand 166

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -874.340987 au

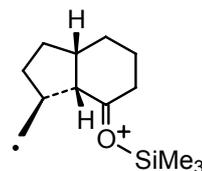
imaginäre Frequenz: 225.87 cm<sup>-1</sup>

	X	Y	Z
H	2.1063036317	1.3726339349	1.5754672342
C	1.9610252666	0.2899859109	1.4177242031
C	1.3787262293	-1.8151239467	-0.4469020356
C	3.4247316599	-1.8167281817	0.9794788600
C	2.7596284524	-1.9200896320	-0.3451633565
C	3.3826883990	-0.3099364913	1.3949096124
C	1.2485388897	0.1868336863	0.0743559438
H	0.7695940630	-2.1988244508	0.3683116511
H	2.9025813771	-2.4188514084	1.7321568669
H	4.0056831307	0.2650774247	0.6984994601
H	1.7785716030	0.5876603202	-0.7872594668
H	0.9049780280	-1.8171182129	-1.4249664526
H	4.4671228622	-2.1463557666	0.9407682078
H	3.3649118960	-1.7935998837	-1.2416669914
H	3.8373213096	-0.2036267601	2.3861345700
C	1.0785970223	-0.2146116941	2.5746798740
H	1.5636149075	0.0297583725	3.5262666265
H	0.9885024120	-1.3088122771	2.5454980887
C	-0.3175965690	0.4185956171	2.5239381645
H	-0.9333119220	0.0604116538	3.3550014444
H	-0.2309352189	1.5063550872	2.6416546536
C	-1.0378646841	0.1119887335	1.1964120301
H	-1.9524759006	0.7054662207	1.1019084042
H	-1.3589903129	-0.9432886050	1.1762827448
C	-0.1624261138	0.3435990518	-0.0038879063
O	-0.6645586657	0.5915256315	-1.1817000905
Si	-2.2756685808	0.8798185752	-1.8566329157
C	-2.9229933355	2.4597396056	-1.0841396623
H	-3.8536986354	2.7500433455	-1.5881507453
H	-2.2142254540	3.2859501161	-1.2098951087
H	-3.1530981186	2.3656229638	-0.0173517147
C	-3.3245688299	-0.6292467959	-1.4874068900
H	-4.2778566640	-0.5438323021	-2.0242270609
H	-3.5624329168	-0.7416531689	-0.4244662515
H	-2.8438192973	-1.5516248331	-1.8329476522
C	-1.8787938542	1.0695902347	-3.6693359990
H	-2.7897285947	1.2886057942	-4.2392656566
H	-1.4390396748	0.1567630998	-4.0863488699
H	-1.1766781674	1.8932950048	-3.8391116388

## 7.2.33 Übergangszustand 167

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -874.333399 au

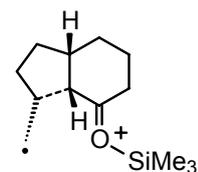


	X	Y	Z
C	0.1895891844	-1.3630357177	-0.3870227952
C	-0.3168232661	-0.1855601204	0.2252702935
C	-1.5995386854	0.4580379510	-0.2155309412
H	-2.2859375718	0.3891786579	0.6428061410
C	-2.2334376525	-0.2072978447	-1.4480993755
H	-1.4324917459	1.5316735657	-0.3735614054
H	-3.2765518661	0.1139493885	-1.5283391463
H	-1.7322789596	0.1461395243	-2.3578081745
H	0.8936132047	-1.9008377828	0.2420558327
C	1.5875597670	-0.6671209508	-1.7142169203
C	-0.6729668392	-2.2123478525	-1.3251564519
H	-0.6388314313	-3.2356482613	-0.9330426201
C	-0.0309403985	-2.2189021277	-2.7415245333
C	-2.1419629738	-1.7348161916	-1.3492507759
H	-2.6574533614	-2.0721480876	-0.4404276118
H	-2.6582614200	-2.2029180537	-2.1946293058
H	-0.1973267513	-3.1751680186	-3.2462706795
C	1.4560592976	-1.8988499974	-2.5892204823
H	-0.5029165651	-1.4474170986	-3.3635395295
H	1.9222146426	-1.6952891707	-3.5620547212
H	2.0026330602	-2.7360240436	-2.1376698941
C	2.7454780340	-0.3985473365	-0.9754537387
O	0.3872580215	0.3241375362	1.1904604588
Si	0.2758345549	1.7095291246	2.2974228791
C	-1.3180832451	1.5336797843	3.2646450010
C	1.8093740354	1.4680184087	3.3450367394
C	0.3498970143	3.2606150446	1.2451883474
H	1.1947638150	3.2420037830	0.5470497942
H	0.4968140896	4.1264564992	1.9036264804
H	-0.5654793742	3.4459930279	0.6734584792
H	2.4843778153	0.7329470762	2.8935577720
H	1.5551771928	1.1067681600	4.3475471348
H	2.3625673760	2.4067746521	3.4597537241
H	-1.3253012259	2.2815765383	4.0682557794
H	-1.3972198627	0.5492023385	3.7395148392
H	-2.2168991121	1.7029217813	2.6627215051
H	1.0555707797	0.2075139980	-2.0913521567
H	2.9568798253	0.5913096677	-0.5854591737
H	3.4435473276	-1.1928325084	-0.7239906492

## 7.2.34 Übergangszustand 168

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -874.329585 au



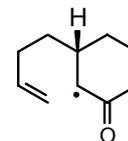
	X	Y	Z
C	0.3231575727	-1.4799054182	-0.2311334957
C	-0.2149150403	-0.2494297913	0.2483589885
C	-1.4085080969	0.4175792519	-0.3691953462
H	-2.1585803020	0.5100703400	0.4313497400
C	-2.0012075800	-0.3332839432	-1.5728720477
H	-1.1318960999	1.4483821930	-0.6287460535
H	-3.0341612727	-0.0034430889	-1.7224939550
H	-1.4587145893	-0.0637843278	-2.4852147071
H	0.9509309784	-1.9661595127	0.5123790427
C	1.8170936587	-0.9840318079	-1.4712481588
C	-0.5174826207	-2.3901541175	-1.1352290128
H	-0.6085997646	-3.3539553116	-0.6205075517
C	0.2739942798	-2.6351125368	-2.4540752833
C	-1.9512611015	-1.8468670019	-1.3412398709
H	-2.5510446607	-2.0857061257	-0.4522947905
H	-2.4189377569	-2.3743589437	-2.1791629207
C	2.3219114414	0.3249255280	-1.2955267943
H	0.9405569997	-3.4951001406	-2.3161753072
C	1.1221494171	-1.3955288381	-2.7545637328
H	-0.3972101194	-2.8860347158	-3.2815297363
H	0.5172602249	-0.5674181823	-3.1417582791
H	1.8838399001	-1.6169259353	-3.5140774765
H	2.4629126333	-1.7608940587	-1.0584912560
H	3.0826638810	0.5436043646	-0.5528394831
H	1.9288466202	1.1584985201	-1.8727778806
O	0.4163543144	0.3244595727	1.2202508157
Si	0.1885403708	1.6887463664	2.3394927576
C	-1.3624496962	1.3014957348	3.3143708826
C	1.7489640378	1.5830396127	3.3541522065
C	0.0751374960	3.2776854549	1.3528133414
H	0.9755243961	3.4578944034	0.7559472762
H	-0.0071016693	4.1119990759	2.0613997102
H	-0.7990045268	3.3334782142	0.6966616415
H	1.8317031553	0.6173990628	3.8635620424
H	1.7459793932	2.3619385359	4.1284634308
H	2.6477296058	1.7309304516	2.7436915638
H	-1.4525891911	2.0180232179	4.1407566497
H	-1.3230575469	0.2997854506	3.7562485728
H	-2.2795918542	1.3821133669	2.7209472857

## 7.2.35 Radikal 131

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -465.255552 au

ZPE: 143.288 kcal/mol



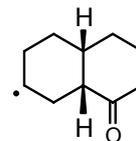
	X	Y	Z
C	0.3612878145	-2.6518537199	-0.1165863651
C	-0.7780631821	-3.1050916778	0.7945988431
H	-1.0611142911	-4.1208457820	0.4977523434
H	-0.3663840409	-3.1854113717	1.8119006053
C	-1.9745765942	-2.1433658396	0.7924925848
H	-2.5095142234	-2.2185091836	-0.1652063692
H	-2.6895206935	-2.4309645568	1.5725874225
C	0.4129840635	-1.2663131866	-0.5185140067
H	1.2449880629	-1.0064641854	-1.1686391278
C	-0.5931695061	-0.2210027216	-0.1466051545
H	-1.2347310180	-0.0656418416	-1.0367606214
C	-1.5076056659	-0.6974399225	1.0009627599
H	-2.3656066833	-0.0189808015	1.0819648962
H	-0.9585008326	-0.6264905604	1.9514788904
O	1.2333944311	-3.4479349476	-0.4883292038
C	0.0557235115	1.1484160145	0.1722742800
H	0.7846992495	1.0251716109	0.9839974833
H	-0.7315697001	1.8101628078	0.5600786752
C	0.7358147611	1.8352624841	-1.0277211477
H	0.0065004597	1.9056371223	-1.8501101279
H	1.5699292977	1.2267431136	-1.3981237966
C	1.2399283021	3.2120571160	-0.6858573919
H	0.4818971611	3.9277313702	-0.3615281811
H	3.3047708651	2.9149057490	-1.0505019561
C	2.5159689145	3.5961027632	-0.7361186569
H	2.8224735470	4.6041111127	-0.4694906113

## 7.2.36 Radikal 173

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -465.271558 au

ZPE: 145.202 kcal/mol



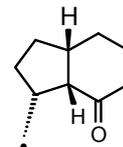
	X	Y	Z
H	-0.5548730000	-0.1502450000	-1.9245050000
C	-0.5212870000	-0.2639430000	-0.8297180000
C	-0.2461400000	1.1666500000	1.3048290000
C	-2.1107120000	-0.6089410000	1.1680800000
C	-1.5760610000	0.6566270000	1.7600060000
C	-1.9446500000	-0.6319100000	-0.3666460000
C	-0.1009010000	1.1141300000	-0.2465320000
H	0.5625850000	0.5685970000	1.7660930000
H	-1.5830330000	-1.4827600000	1.5975080000
H	-2.6482800000	0.0892650000	-0.8036280000
H	-0.7544160000	1.8903750000	-0.6615580000
H	-0.0812850000	2.1971560000	1.6421200000
H	-3.1670800000	-0.7460220000	1.4309900000
H	-2.0074900000	1.0503400000	2.6767540000
H	-2.2172700000	-1.6203610000	-0.7596550000
C	0.5301270000	-1.3510880000	-0.5354130000
H	0.2071520000	-2.2988650000	-0.9858260000
H	0.6083940000	-1.5332060000	0.5453200000
C	1.9068540000	-0.9526760000	-1.0878720000
H	2.6504940000	-1.7287630000	-0.8695170000
H	1.8472850000	-0.8747510000	-2.1826190000
C	2.3808800000	0.3962090000	-0.5111500000
H	3.3010100000	0.7505450000	-0.9855380000
H	2.5930610000	0.2717200000	0.5619140000
C	1.3239980000	1.4876730000	-0.6523630000
O	1.6016280000	2.6042330000	-1.0510640000

## 7.2.37 Radikal 174

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -465.255601 au

ZPE: 144.205 kcal/mol



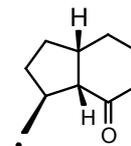
	X	Y	Z
C	-0.1256614482	1.2016517837	0.8173273633
C	-0.5087295518	0.7621642272	2.2331325882
H	0.2281610264	1.1823940520	2.9327759516
H	-1.4670650260	1.2408991171	2.4621020530
C	0.7658338721	0.2136559910	0.0736480567
H	1.6655526545	0.0910896991	0.6936257114
C	0.0230873284	-1.1681676473	-0.0573975498
H	0.7801270269	-1.9524959548	0.0660388056
C	-0.5947030019	-0.7745293864	2.3680428894
H	0.3826668867	-1.1935851581	2.6427817735
H	-1.2845978149	-1.0392631428	3.1776412351
C	-1.0497428355	-1.3773347242	1.0306151752
H	-1.9876455510	-0.8892523910	0.7254917997
H	-1.2754458712	-2.4459520592	1.1316282747
C	1.1413419587	0.5831611621	-1.3940188288
H	1.9448747159	-0.1167903543	-1.6706013871
C	-0.5174919795	-1.2031410477	-1.5218869327
H	-0.0559320175	-2.0308022118	-2.0729779140
H	-1.6000801572	-1.3735396235	-1.5462367227
C	-0.1306724143	0.1479304025	-2.1616127974
H	-0.9147255406	0.8966447222	-2.0009878817
H	0.0412440968	0.0750701377	-3.2405784810
C	1.6177421229	1.9694769947	-1.6559305541
H	2.6676161069	2.1713329451	-1.8413564124
H	0.9357962826	2.8067486881	-1.5859690156
O	-0.5489050845	2.2421046500	0.3473335713

## 7.2.38 Radikal 175

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -465.260579 au

ZPE: 144.102 kcal/mol

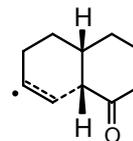


	X	Y	Z
C	-0.0791361235	0.8285185653	0.3410550537
C	-1.3695291922	1.1372994394	-0.4059195227
O	-1.7509806738	2.2872232730	-0.5440413644
C	-2.1409999894	-0.0345872109	-0.9984725966
H	-3.1382206593	0.3221237686	-1.2741237200
C	-2.1817301021	-1.2445622722	-0.0485051857
H	-1.6323180134	-0.3291682762	-1.9301572978
H	-2.7713468094	-0.9908411442	0.8440697018
H	-2.6960708780	-2.0816237408	-0.5360706296
H	0.0779940533	1.6634284235	1.0356102884
C	1.1705927689	0.7740180221	-0.5859091259
C	-0.0279626167	-0.5194485045	1.1110684455
H	-0.5113158711	-0.3974854849	2.0888921566
C	1.4954372592	-0.8155738504	1.2772501024
C	-0.7628564511	-1.6504682448	0.3658788862
H	-0.7878053387	-2.5431057558	1.0044076108
H	-0.1955246752	-1.9328333179	-0.5334669138
C	1.5216170884	2.0656599556	-1.2373201186
H	0.9870621829	0.0089535819	-1.3639478603
H	1.8120775973	-0.7196110170	2.3210416994
C	2.2452095457	0.1985982784	0.3747154986
H	1.7117243983	-1.8484962875	0.9792567467
H	3.0844286204	-0.2499255876	-0.1681795003
H	2.6509116754	1.0216974767	0.9749801637
H	2.4528630684	2.1659289686	-1.7864261786
H	0.8122885979	2.8855925907	-1.2677795579

## 7.2.39 Übergangszustand 176

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -465.236750 au

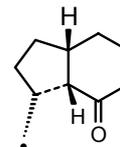
ZPE: 143.917 kcal/mol, imaginäre Frequenz: 539.71 cm<sup>-1</sup>

	X	Y	Z
H	-0.7000765840	-0.2670474874	-1.9628938285
C	-0.5460979550	-0.2905881133	-0.8673357845
C	-0.3219299204	1.1497309871	1.6882362609
C	-2.0108849398	-0.6208127331	1.2732528613
C	-1.6327416005	0.7528646121	1.7352622024
C	-1.9315439293	-0.6584877705	-0.2791209071
C	-0.0658818611	1.1002255830	-0.4905729223
H	0.4660816723	0.4142920704	1.8325444812
H	-1.3297206705	-1.3724505073	1.6930162700
H	-2.6795953246	0.0382952627	-0.6813718730
H	-0.7488780775	1.9217792687	-0.6958974301
H	-0.0341862570	2.1793405511	1.8821136483
H	-3.0262459758	-0.8922964102	1.5854997974
H	-2.4167381785	1.5081114527	1.7767772608
H	-2.2120802730	-1.6592557351	-0.6339408014
C	0.5319374213	-1.3627087254	-0.6113751236
H	0.2040773998	-2.3136768608	-1.0507109114
H	0.6456458270	-1.5416109014	0.4667966575
C	1.8872784095	-0.9423088624	-1.1962723632
H	2.6287057883	-1.7376707897	-1.0509349906
H	1.7851376809	-0.8052983919	-2.2824496913
C	2.3841812685	0.3647603142	-0.5605115959
H	3.2865206226	0.7452933931	-1.0498011246
H	2.6557461165	0.1811932976	0.4915828549
C	1.3408331550	1.4840938026	-0.5802329440
O	1.6870015137	2.6680477922	-0.6038608829

## 7.2.40 Übergangszustand 177

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -465.236912 au

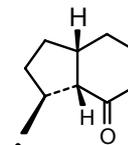
ZPE: 143.387 kcal/mol, imaginäre Frequenz: 602.37 cm<sup>-1</sup>

	X	Y	Z
C	0.9916259460	0.2270350502	-1.6103863823
C	2.0821812896	-0.4611373884	-0.7949247856
H	2.9447303472	-0.6162218500	-1.4507777516
H	2.3985753860	0.2487168042	-0.0136806641
C	-0.3926973858	0.0990907245	-1.1329488939
H	-1.1175996728	0.3619411768	-1.9019559526
C	-0.8243929387	-0.9838025548	-0.1682249215
H	-1.2102008631	-1.8339478182	-0.7565948792
C	1.6009573579	-1.7627797824	-0.1358123574
H	1.3865115163	-2.5116705134	-0.9118493758
H	2.3954220351	-2.1831494961	0.4930671967
C	0.3388758563	-1.5079001214	0.6974990972
H	0.5804348651	-0.7801799691	1.4842320275
H	0.0186518762	-2.4248740077	1.2085891162
C	-0.8456234693	1.7733990520	0.1100984771
H	-1.4948727332	2.1641485124	-0.6727087218
C	-1.9855682579	-0.4038335671	0.6657004512
H	-2.8636567655	-0.2802249427	0.0173047848
H	-2.2806759833	-1.0775424931	1.4800394580
C	-1.5440065287	0.9706768546	1.1962512058
H	-0.8628603794	0.8509866197	2.0474733701
H	-2.4109234417	1.5325365219	1.5686360358
C	0.2783624867	2.5328447081	0.3943212430
H	0.8654923149	2.3538320522	1.2921559322
H	0.6733688798	3.2472897256	-0.3207374935
O	1.2677046505	0.9045030094	-2.5970467841

## 7.2.41 Übergangszustand 178

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -465.235811 au

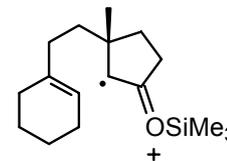
ZPE: 143.421 kcal/mol, imaginäre Frequenz: 602.37 cm<sup>-1</sup>

	X	Y	Z
C	1.0202798078	0.2767023748	0.1398209722
C	0.9080083599	0.5646726129	1.5713426745
O	1.5444450809	1.4787262580	2.0950090612
C	-0.0838060288	-0.2694247791	2.3843559868
H	0.2572681786	-0.2680995692	3.4246840148
C	-0.2715319235	-1.6899872504	1.8308305873
H	-1.0516552103	0.2576033726	2.3733857919
H	0.6550507695	-2.2649290967	1.9716266481
H	-1.0534118599	-2.2139154538	2.3942699741
H	1.9129785035	0.7023104896	-0.3123020303
C	-0.4196725996	1.5806663402	-0.7749530155
C	0.4989296591	-0.9937132358	-0.4908800193
H	1.3317601914	-1.7154150768	-0.5525646345
C	0.0695348782	-0.6323727789	-1.9251774933
C	-0.6241947740	-1.6464943236	0.3384825523
H	-0.8135476630	-2.6567055108	-0.0461085078
H	-1.5611038213	-1.0853683615	0.2124700224
C	0.2494084153	2.7538552421	-1.0596765482
H	-1.0450286088	1.5924893881	0.1163651622
H	0.9674726135	-0.3846767839	-2.5063736896
C	-0.8515900173	0.6070698917	-1.8702944976
H	-0.4172506887	-1.4759712679	-2.4309803836
H	-1.8860355964	0.2974735324	-1.6801489646
H	-0.8525648390	1.1147355421	-2.8416890427
H	0.4273949327	3.4995303178	-0.2915254901
H	0.7275505211	2.9101574877	-2.0240549925

## 7.2.42 Radikalkation 180

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -1030.40116 au

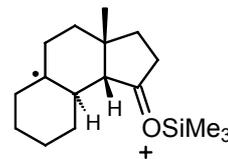


	X	Y	Z
C	1.6929833178	0.8825917777	-2.1412442013
H	2.3263551928	-1.0023156445	-2.8489839815
C	2.4918935931	0.0746950811	-2.8870328672
C	1.8972505921	2.3835812910	-2.1300846205
H	1.7296357178	2.7664867040	-1.1126828042
H	1.1256758828	2.8603121771	-2.7554613835
C	3.6142110369	0.5553375630	-3.7586879472
H	4.5644739519	0.2322245933	-3.2993735653
H	3.5755077711	0.0293915932	-4.7234962912
C	3.6121433590	2.0791229109	-3.9584659714
H	4.5823763467	2.4052908390	-4.3489175058
H	2.8609182975	2.3464276411	-4.7142994420
C	3.2869893787	2.7979694652	-2.6433054510
H	4.0439773519	2.5444049650	-1.8882978208
H	3.3219182793	3.8849479994	-2.7755178876
C	0.5921258737	0.3069219377	-1.2971625275
H	0.7237911127	0.6215936897	-0.2452832558
H	0.6467603229	-0.7880735975	-1.3159109780
C	-0.8031512406	0.7762105676	-1.7485505893
H	-0.9980233118	0.4481952767	-2.7778545485
C	-1.9812095558	0.2541867957	-0.8466560268
C	-1.7617075086	0.6467681005	0.5691868940
H	-1.7648532922	1.6698579623	0.9328360154
C	-2.0629997979	-1.3106972354	-0.7842176970
H	-1.4902311718	-1.7817335359	-1.5870217700
C	-1.5626504715	-1.7394054857	0.6174690581
H	-2.2070561027	-2.4842166373	1.0982277589
C	-1.5325989733	-0.4517994630	1.3986836818
H	-0.8413147101	1.8717343989	-1.7514262681
C	-3.2899685551	0.8751644664	-1.4087357967
H	-3.4396756962	0.5431692858	-2.4412880261
H	-3.2445620847	1.9688783990	-1.4043280467
H	-4.1556194372	0.5621418399	-0.8171569347
H	-3.1036425814	-1.6221341265	-0.9144640615
H	-0.5525433171	-2.1720104968	0.5939778798
O	-1.3248666748	-0.3274569089	2.6731913050
Si	-0.9353599328	-1.4418956596	3.9950063898
C	0.6994791277	-2.2481612633	3.5579265197
H	1.4748588533	-1.5027998608	3.3505392579
H	0.6287977170	-2.9259363195	2.7000273047
H	1.0439874689	-2.8451681318	4.4111331776
C	-2.3574376863	-2.6542782337	4.1430253729
H	-2.2550065230	-3.2127854530	5.0819847779
H	-2.3841511034	-3.3894867628	3.3320560353
H	-3.3238430654	-2.1400517151	4.1780076885
C	-0.8117657243	-0.2689681227	5.4404724043
H	-0.0160809753	0.4690688851	5.2908023410
H	-0.5848555149	-0.8185708826	6.3614913401
H	-1.7509340790	0.2712673402	5.5998840904

## 7.2.43 Radikalkation 181

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -1030.405796 au

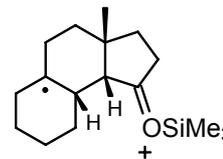


	X	Y	Z
C	-1.6758739196	-1.3663161419	-0.4414663430
C	-0.8621292888	0.5548471383	1.2680690521
C	-3.0882887505	-0.5575375614	1.5875459631
C	-2.3073790136	0.7118223194	1.5154597647
C	-3.0782964973	-1.2141734309	0.1798456181
C	-0.7578413840	-0.1118224411	-0.2759115471
H	-0.4581069737	-0.2170518017	1.9341089619
H	-2.6406885892	-1.2448128226	2.3192865641
H	-3.6976928348	-0.6045413616	-0.4899875034
H	-0.9608825148	0.7144303259	-0.9612570374
H	-4.1238421377	-0.3805393526	1.8959946121
H	-3.5544589265	-2.2013972204	0.2284976937
C	0.5885472553	-0.6518441184	-0.4179849975
C	-0.8236535273	-2.4853398743	0.2314352973
H	-1.0806084359	-3.4740386376	-0.1586704859
H	-0.9964504114	-2.5108278069	1.3120017184
C	0.6474836949	-2.1095821879	-0.0569553204
H	1.3259679560	-2.2835551594	0.7891036995
H	1.0703112313	-2.6662468721	-0.9042131791
C	-1.8369015105	-1.6699046234	-1.9459387609
H	-0.8735098006	-1.8532959643	-2.4381405950
H	-2.3197032222	-0.8354261610	-2.4668658567
H	-2.4575992785	-2.5608948390	-2.0911569820
C	-0.0355835272	1.8472081999	1.3876002974
H	0.9503334156	1.7162423591	0.9301039370
H	0.1415162597	2.0190722123	2.4577349982
C	-0.7458231117	3.0740063456	0.7988368733
H	-0.1305229307	3.9647605588	0.9685862279
H	-0.8451955386	2.9715521156	-0.2919295059
C	-2.1304443855	3.2515809342	1.4323138126
H	-2.0155972369	3.4281031933	2.5098255281
H	-2.6369988250	4.1303007738	1.0191308265
C	-3.0025789736	2.0034971447	1.2117130362
H	-3.3363561394	1.9838175761	0.1547342214
H	-3.9300651984	2.0605220670	1.7967972825
O	1.5871840326	0.0702383780	-0.7737212031
Si	3.3404420194	-0.2220463323	-1.0119959745
C	3.4833656823	-1.4889093561	-2.3818627878
H	4.5318296082	-1.5534573362	-2.6999119491
H	2.8972479327	-1.2006191059	-3.2616625248
H	3.1798883395	-2.4960495147	-2.0772870660
C	4.0270897873	-0.7897330070	0.6345571851
H	5.1225275710	-0.8200493376	0.5710117180
H	3.6957578906	-1.7937300560	0.9197085501
H	3.7710075152	-0.0964583212	1.4436539966
C	3.9133495452	1.4791889869	-1.5121885289
H	4.9903183706	1.4720405075	-1.7195397884
H	3.7337333810	2.2153735403	-0.7209320404
H	3.4033598365	1.8226256773	-2.4188749095

## 7.2.44 Radikalkation 182

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -1030.397500 au

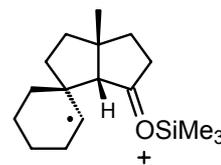


	X	Y	Z
C	-0.6805196663	-0.7332280554	-0.0790490589
C	0.5841977516	-1.0714527883	-0.8351587379
H	0.9025293152	-2.0668253587	-0.4864658702
C	-1.8672948842	-0.5895012460	-0.9817116013
H	-2.7809167003	-0.9917455228	-0.5331818243
H	-2.0398844862	0.4854892970	-1.1454208429
C	-1.4132397678	-1.2885289596	-2.2766940673
H	-1.6751667788	-2.3506966077	-2.2215988783
H	-1.9081807703	-0.8787090208	-3.1604741906
C	0.1367122705	-1.1319406549	-2.3420319514
C	1.7175041287	-0.0457124713	-0.5497606553
H	2.5415137220	-0.3063302801	-1.2447265926
C	0.5462216194	0.1755912638	-3.0744204522
H	-0.0521374006	0.2753632605	-3.9861523264
H	1.5863291016	0.0735368455	-3.4048967508
C	0.4530533098	1.4579540662	-2.2269196532
H	0.8793508205	2.2951067337	-2.7990700494
H	-0.5991703560	1.7555944773	-2.0710045811
C	1.1875434743	1.3267796687	-0.9144549131
C	2.3129055684	-0.1377614495	0.8705929084
H	2.8800065589	-1.0733506156	0.9588754237
H	1.5093957687	-0.1841055878	1.6124937545
C	1.8216243092	2.5576040508	-0.3292708443
H	1.1134303407	3.3985766133	-0.3706575214
H	2.6546358960	2.8585103650	-0.9961702759
C	2.3839882657	2.3704521029	1.0905388201
H	2.9953394486	3.2376059749	1.3615196854
H	1.5551267295	2.3291874406	1.8127544516
C	3.2001830605	1.0743255516	1.1909809173
H	4.0502703893	1.1156167559	0.4952505721
H	3.6228834902	0.9655887810	2.1958165093
C	0.7669004660	-2.3337714910	-3.0623687758
H	1.8603692290	-2.2723035238	-3.0542539172
H	0.4472408689	-2.3684212424	-4.1095511814
H	0.4761832407	-3.2793058646	-2.5914148214
O	-0.7214006531	-0.7015652870	1.1877108573
Si	-2.0149881393	-0.3953696677	2.4338379866
C	-3.1633812747	-1.8771012420	2.3505230542
H	-3.8494326002	-1.8505651662	3.2089759230
H	-2.6070934501	-2.8205365287	2.4224795267
H	-3.7830467300	-1.9015948319	1.4456902021
C	-2.7994352966	1.2336257841	1.9530664609
H	-3.3930780838	1.1792006484	1.0370907418
H	-2.0459392004	2.0229037121	1.8377888597
H	-3.4797154411	1.5491257196	2.7518623859
C	-0.9700957040	-0.3056000356	3.9782280373
H	-0.1367707343	0.3902634766	3.8550995310
H	-0.5580905233	-1.2824140266	4.2431296949
H	-1.5692012884	0.0382855345	4.8245891639

## 7.2.45 Radikalkation 183

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -1030.387847 au

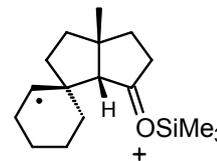


	X	Y	Z
C	-0.0389138821	-0.8255999924	0.7757001454
C	-1.2360692615	-1.7235999749	0.8474636400
H	-2.1577394824	-1.1434094590	0.9748322994
H	-1.1285074755	-2.3308240588	1.7570229098
C	0.7685185652	-1.0587278808	-0.4398880542
H	1.8330516462	-1.1332104002	-0.1935885049
C	0.1818443293	-2.3286660725	-1.1384411434
C	-1.2006289336	-2.5735368085	-0.4402871642
H	-2.0194541871	-2.2808783690	-1.0997641613
H	-1.3537086171	-3.6300003432	-0.2118774107
C	0.6342478278	0.1488059468	-1.4721381685
C	0.0727868807	-1.9281068757	-2.6454578254
H	0.4371448191	-2.7241206699	-3.3055886226
H	-0.9720979286	-1.7386231248	-2.9234844618
C	0.9066947897	-0.6453837175	-2.7858180137
H	0.6707695760	-0.0606979309	-3.6854300419
H	1.9804534930	-0.8881980850	-2.8209691393
C	1.1018530217	-3.5420369770	-0.9477376458
H	2.0804114102	-3.3691495384	-1.4097536181
H	0.6648508307	-4.4316697850	-1.4131776256
H	1.2674366218	-3.7664630849	0.1139659662
C	-0.7607494600	0.7277346769	-1.4547185301
H	-1.5965869138	0.0372243007	-1.4256119916
C	1.6862500095	1.2377944454	-1.1801270786
H	2.6908360248	0.8283653538	-1.3541848311
H	1.6383548302	1.5061320509	-0.1144927714
C	1.4664203891	2.5113886147	-2.0107506825
H	2.2449799123	3.2439256983	-1.7692009995
H	1.5716388995	2.2867472607	-3.0824624656
C	-1.0234524611	2.0774828885	-2.0544255350
H	-1.0887721330	1.9685085380	-3.1582662220
H	-2.0165187300	2.4395625072	-1.7480710251
C	0.0789511133	3.1006532844	-1.7369732543
H	0.0103735264	3.3955807685	-0.6775646347
H	-0.0829810004	4.0082332255	-2.3294481793
O	0.3044612484	0.0214028151	1.6373670219
Si	-0.4741389062	0.8005277167	3.0958709732
C	-0.9780079508	-0.5743868771	4.2724244648
H	-1.8388050081	-1.1488621373	3.9166287281
H	-1.2718852759	-0.1190419927	5.2221059760
H	-0.1519838699	-1.2631519866	4.5018468870
C	-1.8841799749	1.7827172665	2.3513772663
H	-2.7846583654	1.1866391744	2.1652235900
H	-1.5775460317	2.2500153062	1.4091043441
H	-2.1725491736	2.5811960438	3.0389113226
C	0.9704364056	1.8184731035	3.6945474788
H	0.6195227136	2.6365241021	4.3271559433
H	1.5315620880	2.2782585386	2.8744706556
H	1.6626424033	1.2107410828	4.2874411077

## 7.2.46 Radikalkation 184

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -1030.390482 au

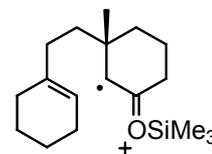


	X	Y	Z
C	-0.9065030748	-0.5873076231	0.1114008026
C	-2.3061702725	-0.0675942032	-0.0182102276
H	-2.5949334315	0.5518492381	0.8396773197
H	-2.9737763845	-0.9429430644	-0.0014654120
C	-0.1150181462	-0.3880072337	-1.1155227254
H	0.4303219721	-1.3113233203	-1.3323140365
C	-1.1530832603	0.0216428516	-2.2081775395
C	-2.3251624509	0.6486637618	-1.3823486406
H	-2.1682830131	1.7212463406	-1.2327957426
H	-3.2845612222	0.5315181947	-1.8917341273
C	1.0055602249	0.8026235672	-1.0294345379
C	-0.4126685757	1.0735710399	-3.0560951368
H	0.2249890646	0.5684372989	-3.7915627280
H	-1.1041235338	1.7141790531	-3.6147648607
C	0.4423743178	1.8526836744	-2.0563141849
H	-0.1653160870	2.5917112319	-1.5186284277
H	1.2545209618	2.4040176636	-2.5387628048
C	-1.6458111207	-1.1736418846	-3.0353717063
H	-0.8087423755	-1.6860699978	-3.5226393147
H	-2.3348649739	-0.8388966534	-3.8188577689
H	-2.1785120529	-1.9122390314	-2.4238666487
C	1.1667086399	1.4234716594	0.3811584273
H	1.3274557210	0.6219735565	1.1138359152
H	0.2427787949	1.9481639983	0.6649260013
C	2.3154810243	0.2430959876	-1.4978087600
H	2.2976606709	-0.5071060581	-2.2864023235
C	3.6001423473	0.9706090953	-1.2485898891
H	4.4483030659	0.2915888652	-1.4011731397
H	3.7186027558	1.7612923816	-2.0149757025
C	2.3680982746	2.3789566128	0.4593364377
H	2.2327582629	3.2146330661	-0.2411786898
H	2.4157259246	2.8184379992	1.4631645291
C	3.6673526096	1.6280310864	0.1426401086
H	3.8282325366	0.8520240778	0.9037235244
H	4.5271048829	2.3051716559	0.1925550781
O	-0.4336374625	-1.1918562556	1.1202576582
Si	-1.0489744593	-1.6743294879	2.7555661320
C	-1.6098145996	-0.1031965185	3.6023216504
H	-0.8479026139	0.6825650917	3.5509441043
H	-1.7783875342	-0.3185506389	4.6648316502
H	-2.5493090635	0.2950907585	3.2055168238
C	0.4947651615	-2.4144627927	3.4860115847
H	1.3007443025	-1.6753045324	3.5560849367
H	0.8578790750	-3.2582484186	2.8890212624
H	0.2955370656	-2.7846948165	4.4987190490
C	-2.4106137733	-2.9121067609	2.4232514138
H	-2.0721566232	-3.7223892719	1.7669766292
H	-3.3074228901	-2.4607525733	1.9855130500
H	-2.7138003456	-3.3707215071	3.3730203793

## 7.2.47 Radikalkation 185

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -1069.721432 au

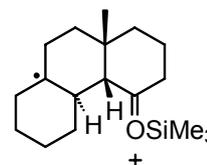


	X	Y	Z
C	-0.4514020695	1.2719429968	-2.8851953955
H	1.3981924778	1.9762904678	-3.6184270425
C	0.3203478392	1.9417759473	-3.7802991152
C	-1.9525399687	1.1911843842	-3.0550953506
H	-2.4140639987	1.8841504691	-2.3321809635
H	-2.3125517447	0.1931694183	-2.7696598605
C	-0.2045394207	2.6394601786	-5.0000996792
H	0.3022491281	3.6083462253	-5.1114966715
H	0.0987380818	2.0589599913	-5.8880204751
C	-1.7310152503	2.8161598464	-4.9766564923
H	-1.9889634855	3.6507587131	-4.3110893455
H	-2.0907314013	3.0855174990	-5.9755828279
C	-2.4186472224	1.5393299961	-4.4774671461
H	-3.5079544781	1.6545871836	-4.4912782648
H	-2.1786150731	0.7062388503	-5.1516698932
C	0.1639893353	0.5975572210	-1.6926946858
H	-0.4278702880	0.8236193592	-0.7879497857
H	1.1705618424	0.9961489357	-1.5257392039
C	0.2221935361	-0.9400213133	-1.8474444025
H	0.8642998673	-1.2098765305	-2.6952312439
C	0.7517069025	-1.6941063859	-0.5803860419
C	-0.0825238952	-1.3169324089	0.5921135012
H	-1.1661961866	-1.3697201667	0.4985854402
C	2.2554745783	-1.4111255355	-0.3307364043
H	2.4739098844	-0.3558237235	-0.5357452361
C	1.8931120520	-0.8697305427	2.1115618264
H	2.0789966913	-1.1900693405	3.1430651405
C	0.4167283077	-0.9129702425	1.8341999680
H	-0.7810059469	-1.3174559104	-2.0800321927
C	0.5287348133	-3.2210986622	-0.8496018699
H	-0.5358708281	-3.4584844921	-0.9411578433
H	0.9477708570	-3.8317537955	-0.0448572325
H	1.0245663978	-3.4930125478	-1.7872259696
H	2.8495515046	-1.9952104421	-1.0420353711
H	2.2162486952	0.1818266646	2.0532475007
C	2.6846483526	-1.7249987255	1.1076015557
H	3.7546460624	-1.5324313970	1.2353136036
H	2.5272777069	-2.7871488885	1.3319176273
O	-0.4645881466	-0.5650261272	2.7369671335
Si	-0.4412552972	0.0076730807	4.4077840390
C	-2.2403412027	0.4201142784	4.6765172680
H	-2.4009698122	0.7850066480	5.6977165517
H	-2.8787750566	-0.4586577500	4.5342500919
H	-2.5806803108	1.2014216974	3.9882458818
C	0.6752582020	1.5100902588	4.4869437259
H	1.7362738447	1.2708269788	4.3600598888
H	0.5662046099	1.9819053262	5.4713213317
H	0.3971145735	2.2602289588	3.7386000124
C	0.1481285690	-1.4274235504	5.4600297894
H	1.2050654709	-1.6725059715	5.3089929343
H	-0.4441760129	-2.3289032770	5.2713530697
H	0.0233008384	-1.1698069886	6.5186452447

## 7.2.48 Radikalkation 186

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -1069.721397 au

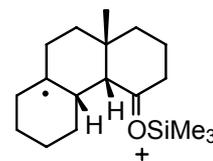


	X	y	Z
C	0.2034986299	-0.7217133186	1.2918580601
H	0.8989011788	-1.1924000920	2.0027313269
C	-0.9866637103	-0.1255348739	2.1916595778
C	0.9314961573	0.4476821126	0.7253850417
C	1.6088562658	1.3580066138	1.6895467807
H	2.2131665454	2.1167679976	1.1889215105
C	-0.4104388415	0.9222069304	3.1776088424
H	-1.2453430252	1.4003117336	3.7043681869
C	-0.2958026032	-1.7811081878	0.2799594956
C	-2.0313402652	0.4890207695	1.2340902852
H	-1.6035536407	1.3665594317	0.7304366223
H	-2.8781018762	0.8604375560	1.8243080444
C	-2.5421867792	-0.4984802959	0.1653859750
H	-3.2620901628	-1.1913208315	0.6403373203
H	-3.1373379560	0.0501709242	-0.5772684256
C	-1.4747401767	-1.2999754134	-0.5274573401
C	-1.6056905057	-1.2603492889	3.0295206459
H	-2.3648100930	-0.8402000348	3.6991064262
H	-0.8478887899	-1.7524041434	3.6497249903
H	-2.0951284484	-2.0256010882	2.4237820450
C	0.8433627773	-2.3907601096	-0.5719060509
H	1.5632182574	-2.8847276512	0.0940943113
H	1.3870874586	-1.6017189885	-1.1052216411
C	0.2945876508	-3.3829671027	-1.6058683989
H	-0.1910052288	-4.2245229725	-1.0908991843
H	1.1216799963	-3.8064012999	-2.1877616179
C	-1.8892480096	-2.1026255425	-1.7291871536
H	-2.5345489427	-1.4954834940	-2.3791761735
H	-2.5304368881	-2.9406204488	-1.3904954682
C	-0.7141624859	-2.6898058179	-2.5300788882
H	-0.2057105933	-1.8841461772	-3.0787923723
H	-1.0945930198	-3.3906350994	-3.2815966232
H	-0.6485829191	-2.6154077353	0.9169259970
C	0.4701040920	2.0030129579	2.5451153715
H	0.9395245601	2.6216400526	3.3167252049
H	-0.1173954712	2.6758179686	1.9107584001
H	0.1751089867	0.3945126520	3.9430490754
H	2.2544448734	0.7709077341	2.3526662902
O	0.8485003097	0.7159581968	-0.5114007909
Si	1.4644939693	1.9719864418	-1.6633926474
C	3.3287811563	1.8417684596	-1.6083323412
H	3.6656136848	0.8169953173	-1.8011271819
H	3.7630319396	2.1747382571	-0.6599264361
H	3.7528390435	2.4751768205	-2.3983047904
C	0.7087326718	1.3748863279	-3.2567874450
H	0.9559763924	2.0637442241	-4.0738395708
H	-0.3829980016	1.3208104256	-3.1854719759
H	1.0807361407	0.3829539107	-3.5342571269
C	0.7658409923	3.6053492428	-1.0765467919
H	-0.3253631463	3.5669684745	-0.9823426756
H	0.9964338268	4.3761766491	-1.8231030401
H	1.1853624510	3.9447388490	-0.1237313670

## 7.2.49 Radikalkation 187

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -1069.716484 au

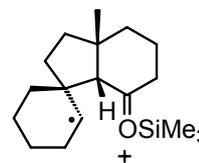


	X	Y	Z
C	0.2034986299	-0.7217133186	1.2918580601
H	0.8989011788	-1.1924000920	2.0027313269
C	-0.9866637103	-0.1255348739	2.1916595778
C	0.9314961573	0.4476821126	0.7253850417
C	1.6088562658	1.3580066138	1.6895467807
H	2.2131665454	2.1167679976	1.1889215105
C	-0.4104388415	0.9222069304	3.1776088424
H	-1.2453430252	1.4003117336	3.7043681869
C	-0.2958026032	-1.7811081878	0.2799594956
C	-2.0313402652	0.4890207695	1.2340902852
H	-1.6035536407	1.3665594317	0.7304366223
H	-2.8781018762	0.8604375560	1.8243080444
C	-2.5421867792	-0.4984802959	0.1653859750
H	-3.2620901628	-1.1913208315	0.6403373203
H	-3.1373379560	0.0501709242	-0.5772684256
C	-1.4747401767	-1.2999754134	-0.5274573401
C	-1.6056905057	-1.2603492889	3.0295206459
H	-2.3648100930	-0.8402000348	3.6991064262
H	-0.8478887899	-1.7524041434	3.6497249903
H	-2.0951284484	-2.0256010882	2.4237820450
C	0.8433627773	-2.3907601096	-0.5719060509
H	1.5632182574	-2.8847276512	0.0940943113
H	1.3870874586	-1.6017189885	-1.1052216411
C	0.2945876508	-3.3829671027	-1.6058683989
H	-0.1910052288	-4.2245229725	-1.0908991843
H	1.1216799963	-3.8064012999	-2.1877616179
C	-1.8892480096	-2.1026255425	-1.7291871536
H	-2.5345489427	-1.4954834940	-2.3791761735
H	-2.5304368881	-2.9406204488	-1.3904954682
C	-0.7141624859	-2.6898058179	-2.5300788882
H	-0.2057105933	-1.8841461772	-3.0787923723
H	-1.0945930198	-3.3906350994	-3.2815966232
H	-0.6485829191	-2.6154077353	0.9169259970
C	0.4701040920	2.0030129579	2.5451153715
H	0.9395245601	2.6216400526	3.3167252049
H	-0.1173954712	2.6758179686	1.9107584001
H	0.1751089867	0.3945126520	3.9430490754
H	2.2544448734	0.7709077341	2.3526662902
O	0.8485003097	0.7159581968	-0.5114007909
Si	1.4644939693	1.9719864418	-1.6633926474
C	3.3287811563	1.8417684596	-1.6083323412
H	3.6656136848	0.8169953173	-1.8011271819
H	3.7630319396	2.1747382571	-0.6599264361
H	3.7528390435	2.4751768205	-2.3983047904
C	0.7087326718	1.3748863279	-3.2567874450
H	0.9559763924	2.0637442241	-4.0738395708
H	-0.3829980016	1.3208104256	-3.1854719759
H	1.0807361407	0.3829539107	-3.5342571269
C	0.7658409923	3.6053492428	-1.0765467919
H	-0.3253631463	3.5669684745	-0.9823426756
H	0.9964338268	4.3761766491	-1.8231030401
H	1.1853624510	3.9447388490	-0.1237313670

## 7.2.50 Radikalkation 188

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -1069.707068 au

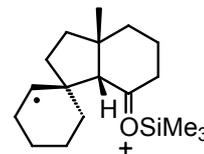


	X	Y	Z
C	0.7184931491	0.5822176385	-0.4311947538
C	2.1259090193	0.1042435354	-0.6205506855
H	2.6871167037	0.9954274575	-0.9446928361
C	-0.4277839864	0.0400815670	-1.1967264491
H	-1.1014370909	0.8837029814	-1.3840704581
C	-0.1049220584	-0.7130106344	-2.5441500685
C	1.4042123841	-0.7385982700	-2.8793099506
H	1.5806814266	-1.4976418381	-3.6500728038
C	-1.2491662758	-0.9691969683	-0.2412543216
C	-0.6780973104	-2.1416097755	-2.3227151895
H	-1.0249869941	-2.5797508787	-3.2643272319
H	0.0926304583	-2.8134700078	-1.9263248526
C	-1.8023617127	-1.9782182324	-1.2979944643
H	-2.0995591442	-2.9243657967	-0.8351155594
H	-2.6964619769	-1.5487464609	-1.7683620124
C	-0.8610611828	-0.0139548617	-3.6906315513
H	-1.9454477818	-0.0360655997	-3.5337164076
H	-0.6520269627	-0.5123219451	-4.6436175090
H	-0.5569452028	1.0352572959	-3.7879224231
C	-0.3403964217	-1.6746919634	0.7411619573
H	0.5967696116	-2.0822633003	0.3670882686
C	-2.3643716997	-0.2023623971	0.5037129381
H	-3.0952321184	0.1620001778	-0.2295494271
H	-1.9317460497	0.6847649565	0.9852327746
C	-3.0516316314	-1.0510557498	1.5845523241
H	-3.8408473159	-0.4578760226	2.0609080820
H	-3.5464259742	-1.9184985047	1.1264440052
C	-0.9051862296	-2.3326968855	1.9641734728
H	-1.3075294132	-3.3241524588	1.6799200897
H	-0.0987641443	-2.5479343703	2.6774250866
C	-2.0322553542	-1.5226692766	2.6283784948
H	-1.6033856220	-0.6459385926	3.1352052173
H	-2.5177662257	-2.1277543079	3.4018022030
H	2.5409675670	-0.1642710297	0.3595145674
H	1.7008056840	0.2234865856	-3.3222165536
C	2.2874292933	-1.0149359256	-1.6588021789
H	2.0378540165	-1.9840376324	-1.2133788856
H	3.3415608576	-1.0736344573	-1.9479844152
O	0.4647005594	1.5393549835	0.3707495182
Si	1.3513387944	2.5030927159	1.6184969309
C	2.6840032805	3.4543799511	0.7125999312
H	3.5188568410	2.8289544662	0.3801291757
H	3.0997893469	4.2076918248	1.3942771188
H	2.2831602077	3.9927571172	-0.1536608179
C	1.9809883669	1.2696227514	2.8775293610
H	2.2834909390	1.8121672132	3.7824818564
H	2.8539624212	0.7035473412	2.5364025304
H	1.1997161691	0.5594234533	3.1704976537
C	-0.0316517688	3.5778927977	2.2501418243
H	0.3401229358	4.2558051683	3.0280481085
H	-0.8381179524	2.9806878585	2.6892556034
H	-0.4595462633	4.1935348282	1.4514185758

## 7.2.51 Radikalkation 189

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -1069.706584 au

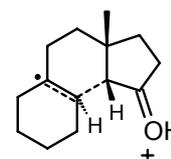


	X	Y	Z
C	0.2305603149	0.4044183005	-0.8738040761
C	1.3712943203	1.3703478591	-0.8910468857
H	1.1299761847	2.2328430704	-1.5184835407
C	0.4114122533	-0.9983464243	-0.4633199871
H	-0.3713923036	-1.5733410334	-0.9667810365
C	1.8008279731	-1.6279427453	-0.7903613654
C	2.9379262364	-0.6053428746	-0.5535530959
H	3.0468096566	-0.3987485577	0.5187433736
C	0.1282543409	-1.2127477140	1.1387869196
C	1.8611146520	-2.7843266814	0.2316169396
H	1.2460589933	-3.6176764110	-0.1313399559
H	2.8798906633	-3.1678385438	0.3574800621
C	1.2781604015	-2.2257932262	1.5317696817
H	2.0439649148	-1.6885532861	2.1027919431
H	0.8964053528	-3.0160340449	2.1844778524
C	1.8422705905	-2.1591934314	-2.2341170310
H	1.0279122639	-2.8706325422	-2.4124285369
H	2.7867713048	-2.6829297887	-2.4191343968
H	1.7547889602	-1.3639892390	-2.9834628792
C	-1.2298582095	-1.8205297187	1.2954824785
H	-1.5510194412	-2.5384011422	0.5422488054
C	-1.9395674407	-1.8434177614	2.6136217518
H	-3.0080683965	-2.0383170465	2.4579617481
H	-1.5699126457	-2.7098824948	3.1960392383
C	-0.2522648907	-0.1538737401	3.4423448680
H	0.3612070559	-0.9263361144	3.9261140475
H	-0.1087178627	0.7660579562	4.0210797579
C	-1.7272348515	-0.5697790361	3.4502540101
H	-2.3329333225	0.2468319089	3.0328603608
H	-2.0791047617	-0.7335286835	4.4745287660
H	1.4537821559	1.7465869340	0.1418805522
H	3.8861068732	-1.0493562834	-0.8785849005
C	2.7124524889	0.7172904203	-1.2953049309
H	3.5189629750	1.4241784211	-1.0761100045
H	2.7223138954	0.5594368026	-2.3792376464
O	-0.9591326529	0.7616690801	-1.1658799240
Si	-1.8205231446	2.2721108797	-1.6474577275
C	-1.4926324110	3.5275196008	-0.2986827537
H	-1.7839562563	3.1473915839	0.6871256806
H	-2.0991805041	4.4220641274	-0.4909617882
H	-0.4475304890	3.8507589797	-0.2501551712
C	-3.5784978880	1.6598206897	-1.6870744457
H	-4.2600932345	2.4776128694	-1.9508298925
H	-3.8894028427	1.2699437646	-0.7118123522
H	-3.7104616732	0.8650197247	-2.4292078065
C	-1.1458929232	2.7349987381	-3.3301394869
H	-0.1157787733	3.1056079073	-3.3032986757
H	-1.7654473169	3.5367177278	-3.7520822097
H	-1.1912061168	1.8912058819	-4.0278006925
C	0.2298515329	0.0753754652	2.0008953616
H	1.2634463106	0.4431685814	2.0059761178
H	-0.3988879101	0.8665684145	1.5675860926

## 7.2.52 Übergangszustand 192

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -621.670458 au

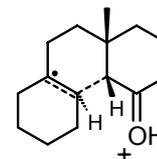
ZPE: 215.863 kcal/mol, imaginäre Frequenz: 439.75 cm<sup>-1</sup>

	X	Y	Z
C	-0.2273432984	-1.5578149717	-0.7626499729
C	0.4586015948	0.6246691055	0.7802621831
C	-1.4051439028	-0.8899560052	1.4640043510
C	-0.9151702158	0.4950348634	1.2134036331
C	-1.5069904769	-1.6192012667	0.0934707428
C	0.4313618312	-0.1493410496	-0.8204436158
H	1.0976121835	-0.0567059876	1.3481255872
H	-0.7115797440	-1.4318681459	2.1206860471
H	-2.3337968819	-1.1736783307	-0.4737582209
H	-0.0540093729	0.6010322763	-1.4451590548
H	-2.3881399119	-0.8905648068	1.9456887837
H	-1.7779792531	-2.6679256525	0.2628787194
C	1.8042706353	-0.4157614567	-1.1403076283
C	0.9380082302	-2.4412660004	-0.2161385286
H	0.8332808858	-3.4830714725	-0.5298171149
H	0.9537688197	-2.4347794187	0.8784539130
C	2.2380091776	-1.7967825496	-0.7613922125
H	3.0637368498	-1.7860246672	-0.0341568553
H	2.6230696682	-2.3128982044	-1.6536054870
C	-0.5844010610	-1.9929471908	-2.2015265606
H	0.2976580789	-2.0316044646	-2.8515703169
H	-1.3010313342	-1.3005038240	-2.6569627245
H	-1.0375908506	-2.9900499690	-2.1947544369
C	1.0576431893	2.0434453681	0.6676675207
H	1.2352828840	2.2956288522	-0.3842606155
H	2.0398397514	2.0556298376	1.1524223538
C	0.1430901481	3.1176232848	1.2801311108
H	0.1335414106	3.0262062635	2.3748549146
H	0.5475549351	4.1085380935	1.0486133531
C	-1.2831183813	2.9742606578	0.7375279881
H	-1.9220344449	3.7903043100	1.0894061131
H	-1.2650028359	3.0434295689	-0.3587662078
C	-1.8864534515	1.6281411030	1.1706684907
H	-2.7548412943	1.3517017309	0.5489623346
H	-2.3063047017	1.7106066122	2.1888709076
O	2.5881108456	0.5040546500	-1.6619703708
H	3.5080021718	0.1912279748	-1.7518383047

## 7.2.53 Übergangszustand 197

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -660.993256 au

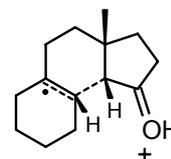
ZPE: 230.627 kcal/mol, imaginäre Frequenz: 283.61 cm<sup>-1</sup>

	X	Y	Z
C	-0.0192266458	-1.5287094534	-0.6819514711
C	0.0614508590	0.7779716119	1.0081393643
C	-1.4764286675	-1.1306154357	1.4528146448
C	-1.2609986520	0.3351212986	1.2832313871
C	-1.3469008048	-1.8091605909	0.0584855940
C	0.2632729333	-0.0118444525	-0.7800010409
H	0.8374403889	0.1847545023	1.4940460293
H	-0.7337452231	-1.5543712274	2.1399006901
H	-2.1820854168	-1.4714635544	-0.5683254561
H	-0.4907007869	0.5540866012	-1.3275329652
H	-2.4691036842	-1.3447769398	1.8608492148
H	-1.4673407452	-2.8917298045	0.1788229416
C	1.1692764223	-2.2529406885	0.0012154303
H	1.0001695764	-3.3342591379	-0.0567317243
H	1.1972502307	-2.0063761834	1.0705085386
C	2.7871906704	-0.3980673675	-0.6680894263
H	3.6512616397	-0.1620011602	-1.3030302789
H	3.0424722694	-0.0346376357	0.3431334398
C	2.5325557689	-1.9197705503	-0.6241134636
H	3.3347594345	-2.3970643737	-0.0528519304
H	2.5930075584	-2.3203825734	-1.6411050605
C	0.3440546385	2.2739475073	0.9803847377
H	1.2550641934	2.4921719875	0.4151108682
H	0.5592950032	2.5689840634	2.0180843055
C	-2.4418713928	1.2406675939	1.1022462667
H	-3.2263142464	0.9462075139	1.8116533979
H	-2.8749860583	1.0276558624	0.1061047263
C	-0.8388687369	3.0967038331	0.4523175350
H	-0.9752695912	2.9124032008	-0.6225052920
H	-0.6162145298	4.1637447888	0.5581389854
C	-2.1201244226	2.7411749725	1.2158854782
H	-2.9695913716	3.3238529331	0.8451555141
H	-1.9959032202	3.0031156307	2.2746282582
C	1.5854579179	0.3638752230	-1.1281895439
C	-0.1953515803	-2.0484124257	-2.1331402870
H	0.7031762123	-1.8968541609	-2.7391657817
H	-1.0223668260	-1.5354012345	-2.6363103905
H	-0.4206521843	-3.1204924008	-2.1245150469
O	1.7338661328	1.5198100246	-1.7687152499
H	2.6752260080	1.7288224791	-1.9135038325

## 7.2.54 Übergangszustand 194

Methode: B3LYP/6-31G\*

Gesamtenergie: -621.668807 au

ZPE: 216.599 kcal/mol, imaginäre Frequenz: 439.75 cm<sup>-1</sup>

	X	Y	Z
C	0.5515394218	-0.6494825761	1.6902663816
C	-0.6378484981	-0.1016664869	1.1194161169
H	-1.5423142551	-0.4587309241	1.6140603883
C	1.6952533735	0.3126280355	1.7440293286
H	1.9346005694	0.5095895162	2.8011103268
H	2.6131294997	-0.0891655887	1.2928282233
C	1.1368887624	1.5644727295	1.0266882062
H	1.4810048097	2.4924387641	1.4906137903
H	1.4917134424	1.5742680332	-0.0074112133
C	-0.4220048174	1.4368190368	1.0842639445
C	-1.0425410004	-0.7124818966	-0.5444212419
H	-2.0918069427	-0.4159458553	-0.4583833613
C	-1.1303007960	2.1006813436	-0.1172602662
H	-0.9783930007	3.1848235698	-0.0738930877
H	-2.2110888312	1.9458784418	-0.0068973281
C	-0.6563400127	1.5839341158	-1.4957870602
H	-1.4332851544	1.8025459231	-2.2478254668
H	0.2293120341	2.1319179961	-1.8417704122
C	-0.3617838566	0.1161684379	-1.5020598427
C	-0.8833970928	-2.2302850030	-0.6503274323
H	-1.6820989917	-2.5931300900	-1.3115511772
H	-1.0590232392	-2.7017458967	0.3223815368
C	0.7553086715	-0.4039785180	-2.3499102596
H	1.7072402382	-0.1089374761	-1.8663762062
H	0.7596389635	0.1346246146	-3.3080120379
C	0.7401605893	-1.9273321761	-2.5557079631
H	-0.0424582323	-2.1898020325	-3.2790387875
H	1.6924859888	-2.2462492719	-2.9916311796
C	0.4732425895	-2.6513768201	-1.2310341301
H	0.4872705749	-3.7369829482	-1.3748092952
H	1.2800654410	-2.4224634961	-0.5187756293
C	-0.9624460570	2.0473297675	2.3924295580
H	-2.0430843010	1.8894821187	2.4842375386
H	-0.7771450212	3.1263974219	2.4180122727
H	-0.4877206993	1.6050201695	3.2764224328
O	0.5784182933	-1.8741547289	2.1778906259
H	1.4560005573	-2.1033800377	2.5366449338



## 8 Literaturverzeichnis

- 1 L. F. Tietze, U. Beifuss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 137-170; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 131-163.
- 2 F. Wöhler, *Ann. Phys. Chem.* **1828**, *12*, 253-256.
- 3 H. Kolbe, *Ann. Chem. Pharm.* **1845**, *54*, 145.
- 4 K. C. Nicolaou, D. Vourloumis, N. Winssinger, P. S. Baran, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 46-112; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 44-122.
- 5 (a) W. S. Knowles, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2096-2107; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1998-2007;  
(b) R. Noyori, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2108-2123; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008-2022;  
(c) K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2126-2135; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2024-2032.
- 6 J. A. Pople, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2014-2034; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1894-1902.
- 7 R. Scheffold, *Chimia* **1989**, *43*, 37-38.
- 8 F. Vögtle, J. F. Stoddart, M. Shibasaki (Eds.), *Stimulating Concepts in Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- 9 D. Seebach, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1363-1409; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 1320-1367.
- 10 L.-G. Buchheim, *Das Boot*, Piper, München, **1993**, S. 265.
- 11 T. Hudlicky, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3-30.
- 12 L. F. Tietze, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 115-136.
- 13 W. S. Johnson, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 33-41; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1976**, *15*, 9-17.
- 14 W. S. Johnson, M. B. Gravestock, B. E. McCarry, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4332-4334.
- 15 B. Giese, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 555-567; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 553-565.
- 16 (a) D. P. Curran, *Synthesis* **1988**, 417-439;  
(b) D. P. Curran, *Synthesis* **1988**, 489-513.

- 17 D. P. Curran, N. A. Porter, B. Giese, *Stereochemistry of Radical Reactions*, VCH, Weinheim, **1996**.
- 18 A. J. McCarroll, J. C. Walton, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2282-2307; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2224-2248.
- 19 D. P. Curran, D. M. Rakiewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1448-1449.
- 20 S. Handa, G. Pattenden, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1999**, 843-845.
- 21 (a) H. M. Boehm, S. Handa, G. Pattenden, L. Roberts, A. J. Blake, W.-S. Li, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2000**, 3522-3538;  
(b) S. Handa, P. S. Nair, G. Pattenden, *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83*, 2629-2643.
- 22 D. P. Curran, N. A. Porter, B. Giese, *Stereochemistry of Radical Reaction*, VCH, Weinheim, **1996**, S. 76.
- 23 B. B. Snider, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 339-363.
- 24 G. A. Molander, C. R. Harris, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 307-338.
- 25 S. Hintz, A. Heidbreder, J. Mattay in J. Mattay (Ed.) *Top. Curr. Chem. Vol. 177*, Spinger, Berlin, Heidelberg, **1996**, 77-124.
- 26 (a) C. Heinemann, M. Demuth, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4894-4895;  
(b) C. Heinemann, M. Demuth, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1129-1130.
- 27 (a) P. Brownbridge, *Synthesis* **1983**, 1-28;  
(b) P. Brownbridge, *Synthesis* **1983**, 85-104;  
(c) I. Fleming, A. Barbero, D. Walter, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2063-2192.
- 28 T. Mukaiyama, K. Banno, K. Narasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *94*, 7503-7509.
- 29 (a) G. M. Rubottom, M. I. Lopez Nieves, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *24*, 2423-2425;  
(b) E. Friedrich, W. Lutz, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 1245-1263.
- 30 (a) S. Sakaguchi, Y. Yamamoto, T. Sugimoto, H. Yamamoto, Y. Ishii, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5954-5957;  
(b) S. Stankovic, J. H. Espenson, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4129-4130;  
(c) K. Kaneda, K. Nobuyoshi, K. Jitsukawa, S. Teranishi, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 2595-2598.
- 31 (a) G. M. Rubottom, J. M. Gruber, R. K. Boeckman Jr., M. Ramaiah, J. B. Medwid, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 4603-4606;

- (b) P. A. Zoretic, M. Wang, Y. Zhang, Z. Shen, A. A. Ribiero, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1806-1813;
- (c) Y. Horiguchi, E. Nakamura, E. Kuwajima, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 3323-3326.
- 32 W. Adam, R. T. Fell, C. R. Saha-Möller, C.-G. Zhao, *Tetrahedron: Assym.* **1998**, *9*, 397-401.
- 33 J. P. McCormick, W. Tomasik, M. W. Johnson, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 607-610.
- 34 C. Iwata, Y. Takemoto, A. Nakamura, T. Imanishi, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 3227-3230.
- 35 M. Schmittel in J. Mattay (Ed.) *Top. Curr. Chem. Vol.169*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1994**, 183-230.
- 36 R. Rathore, J. K. Kochi, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 8577-8580.
- 37 P. Renaud, S. Schubert, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 416-417; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 433-434.
- 38 V. N. Baidin, M. M. Timoshenko, Yu. V. Chizov, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *292*, 55-74.
- 39 M. Patz, H. Mayr, J. Maruta, S. Fukuzumi, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1351-1353; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1225-1227.
- 40 M. Arisawa, N. G. Ramesh, M. Nakajima, H. Tohma, Y. Kita, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 59-65.
- 41 L. Ebersson, *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1987**, Kap. VII.
- 42 T. M. Bockman, D. Shukla, J. K. Kochi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1996**, 1623-1632.
- 43 T. M. Bockman, J. K. Kochi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1996**, 1633-1643.
- 44 M. Schmittel, M. Keller, A. Burghart, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 2327-2333.
- 45 J. O. Bunte, J. Mattay in W. M. Horspool (Ed.), *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, CRC Press, Boca Raton, im Druck.
- 46 (a) K. D. Moeller, M. R. Marzabadi, D. G. New, M. Y. Chiang, S. Keith, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6123-6124;

- (b) C. M. Hudson, M. R. Marzabadi, K. D. Moeller, D. G. New, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7372-7385.
- 47 D. L. Wright, C. R. Whitehead, E. H. Sessions, I. Ghiviriga, D. A. Frey, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1535-1538.
- 48 (a) B. B. Snider, T. Kwon, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4786-4788;  
(b) B. B. Snider, T. Kwon, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2399-2410.
- 49 D. P. Curran, C.-T. Chang, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3140-3157.
- 50 (a) A. Heidbreder, J. Mattay, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1973-1976;  
(b) L. Ackermann, A. Heidbreder, F. Wurche, F.-G. Klärner, J. Mattay, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1999**, 863-869.
- 51 (a) S. Hintz, R. Fröhlich, J. Mattay, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7349-7352;  
(b) S. Hintz, J. Mattay, R. van Eldik, W.-F. Fu, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1583-1596.
- 52 S. Hintz, Dissertation, Universität Münster, **1997**.
- 53 B. Chiavarino, M. E. Crestoni, S. Fornarini, *Organometallics* **2000**, *19*, 844-848.
- 54 (a) M. Mella, M. Fagnoni, M. Freccero, E. Fasani, A. Albini, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 81-89;  
(b) N. d'Allesandro, A. Albini, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 937-942;  
(c) M. Freccero, A. Pratt, A. Albini, C. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 284-287.
- 55 J. P. Dinnocenzo, S. Farid, J. L. Goodman, I. R. Gould, W. P. Todd, S. L. Mattes, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8973-8975.
- 56 X. Zhang, S.-R.-Yeh, S. Hong, M. Freccero, A. Albini, D. E. Falvey, P. S. Mariano, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4211-4220.
- 57 (a) V. Balzani (Ed.), *Electron Transfer in Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, Vol. 1-5;  
(b) J. Mattay (Ed.), *Top. Curr. Chem.*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1994-1996**, *169*, 177;  
(c) L. Ebersson, *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1987**;  
(d) R. Rathore, J. K. Kochi, *Adv. Phys. Org. Chem.* **2000**, *35*, 193-318;  
(e) M. Schmittel, A. Burghart, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2658-2699; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2550-2589.

- 58 (a) R. A. Marcus, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1161-1172; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1111-1121;  
(b) R. A. Marcus, *N. J. Chem.* **1987**, *11*, 80-82;  
(c) R. A. Marcus, *Pure & Appl. Chem.* **1997**, *69*, 13-29.
- 59 D. Rehm, A. Weller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 834-839.
- 60 (a) J. Mattay (Ed.), *Top. Curr. Chem.*, Springer, Berlin, **1990-1993**, *156*, *158*, *159*, *163*, *168*;  
(b) M. A. Fox, M. Chanon, *Photoinduced Electron Transfer*, Elsevier, Amsterdam, **1988**, Part A-D;  
(c) J. Mattay, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 849-870; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 825-845.
- 61 G. J. Kavarnos, *Fundamentals of Photoinduced Electron Transfer*, VCH, Weinheim, **1993**, Chap. 2.
- 62 (a) A. Weller, *Z. Phys. Chem. (München)* **1982**, *133*, 93-98;  
(b) J. Mattay, M. Vondenhof, *Top. Curr. Chem.* **1991**, *159*, 219-255.
- 63 (a) J. Mattay, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 2393-2404;  
(b) J. Mattay, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 2405-2417.
- 64 George S. Patton (1885-1945), General der US-Armee im 2. Weltkrieg.
- 65 „Radioactive Man“, *The Simpsons*, Folge 2F17, John Swartzwelder, Susie Dietter, Matt Groening, **1995**, act 2.
- 66 M. Miesch, L. Miesch-Gross, M. Franck-Neimann, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 2111-2118.
- 67 E. Nakamura, S. Mori, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3902-3924; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3750-3771.
- 68 J. A. Kozlowski in B. M. Trost, I. Fleming (Eds.), *Comprehensive Organic Synthesis*, Pergamon Press, New York, **1991**, Vol. 4, Chap. 1.4.
- 69 R. J. K. Taylor, *Organocopper Reagents – A Practical Approach*, Oxford University Press, Oxford, **1994**.
- 70 J. O. Bunte, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, **2000**.
- 71 Y. Horiguchi, S. Matsuzawa, E. Nakamura, I. Kuwajima, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4025-4028.
- 72 (a) E. J. Corey, N. W. Boaz, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 6015-6018;  
(b) E. J. Corey, N. W. Boaz, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 6019-6022.
- 73 M. T. Reetz, A. Kindler, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *502*, C5-C7.

- 74 C. R. Johnson, T. J. Marren, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 27-30.
- 75 M. Bergdahl, M. Eriksson, M. Nilsson, T. Olsson, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 7238-7244.
- 76 (a) T. Mukhopadhyay, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1982**, 65, 385-391;  
(b) M. Bengtsson, T. Liljefors, *Synthesis* **1988**, 250-252.
- 77 H. Gilman, R. G. Jones, L. A. Woods, *J. Org. Chem.* **1952**, 17, 1640-1634.
- 78 L. Meites, P. Zuman, *Electrochemical Data*, Wiley, New York, **1974**, Part I, Vol. A, p. 428.
- 79 S. Fukuzumi, M. Fujita, J. Otera, Y. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10271-10278.
- 80 S. Hintz, Dissertation, Universität Münster, **1997**, S. 20.
- 81 G. J. Kavarnos, N. J. Turro, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 401-449.
- 82 H. G. O. Becker (Hrsg.), *Einführung in die Photochemie*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1991**, S. 103ff.
- 83 B3LYP/6-31G\*, zu detaillierteren Hinweisen zu Berechnungsmethoden siehe 7.2.
- 84 K.-D. Warzecha, H. Görner, M. Demuth, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, 1701-1706.
- 85 B. Hein, *Protokoll zum Blockpraktikum in der Arbeitsgruppe OCI*, Universität Bielefeld, **2002**.
- 86 S. L. Murov, I. Carmichael, G. L. Hug, *Handbook of Photochemistry*, 2nd Ed. Marcel Dekker, New York, **1993**, S. 208.
- 87 (a) C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 325-332;  
(b) P. P. Gaspar, *Science* **2002**, 297, 785-786.
- 88 G. K. S. Prakash, C. Bae, G. Rasul, G. A. Olah, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 1297-1301.
- 89 (a) J. P. Foster, F. Weingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7211-7218;  
(b) A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1983**, 78, 4066-4073;  
(c) A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 735;  
(d) J. E. Carpenter, F. Weonhold, *J. Mol. Struct. (Tehochem)* **1988**, 169, 41-62.
- 90 T. A. Kirschberg, *Dissertation*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **1995**.

- 91 B. B. Kikani, J. R. McKee, M. Zanger, *Synthesis* **1990**, 176.
- 92 (a) E. Campaigne, T. P. Selby, *J. Heterocyc. Chem.* **1980**, *17*, 1255-1257;  
(b) R. Fuchs, J. F. McGarrity, *Synthesis* **1992**, 373-374;  
(c) L. Duc, J. F. McGarrity, T. Meul, A. Warm, *Synthesis* **1992**, 391-394.
- 93 W. S. Johnson, W. R. Bartlett, B. A. Czeskis, A. Gautier, C. H. Lee, R. Lemoine, E. J. Leopold, G. R. Luedtke, K. J. Bancroft, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 9587-9595.
- 94 J. O. Bunte, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 95 (a) E. J. Corey, R. D. Balanson, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *34*, 3153-3156;  
(b) D. P. Curran, S.-C. Kuo, *Tetrahedron* **1987**, *23*, 5653-5661;  
(c) A. Matzeit, H. J. Schäfer, C. Amatore, *Synthesis* **1995**, 1432-1444;  
(d) R. M. Coates, A. Q. Jin, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7475-7478.  
(e) R. L. Snowden, *Tetrahedron*, **1986**, *42*, 3227-3290.
- 96 S. Rinne, *Protokoll zum Blockpraktikum in der Arbeitsgruppe OCl*, Universität Bielefeld, **2002**.
- 97 H. Rinderhagen, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **2002**.
- 98 (a) T. Imamoto in B. M. Trost, I. Fleming, S. L. Schreiber (Eds.) *Comprehensive Organic Synthesis – Organocerium Reagents*, Pergamon Press, Oxford, **1991**, Vol. 1, 231-250;  
(b) N. Takeda, T. Imamoto, *Org. Synth.* **1999**, *76*, 228-238;  
(c) S. Panev, V. Dimitrov, *Tetrahedron: Assym.* **2000**, *11*, 1517-1526.
- 99 C. Schäfer, *Protokoll zum Blockpraktikum in der Arbeitsgruppe OCl*, Universität Bielefeld, **2001**.
- 100 S. Braun, H.-O. Kalinowski, S. Berger, *150 and More Basic NMR Experiments – A Practical Course*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- 101 R. W. Kunz, *Molecular Modelling für Anwender*, Teubner, Stuttgart, **1991**, Kap. 2.1.1.
- 102 Berechnungen erfolgen mit dem Programmpaket TITAN V1.05, Schrödinger Inc., Wavefunction Inc.
- 103 In Anbetracht der Tatsache, daß es im Zusammenhang mit berechneten Energien üblich ist, Werte in kcal anzugeben, sind diese hier im Gegensatz zu anderen Energieangaben ebenfalls in kcal aufgeführt.
- 104 M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart, 4. Auflage, **1991**, S.104.

- 105 H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart, 3. Aufl, **1992**, Kap. 9.
- 106 (a) D. P. Curran, N. A. Porter, B. Giese, *Stereochemistry of Radical Reactions*, VCH, Weinheim, **1996**;  
(b) J. Fossey, D. Lefort, J. Sorba, *Free Radicals in Organic Chemistry*, Wiley, Chichester, New York, **1995**.
- 107 D. P. Curran, C.-T. Chang, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3140-3157.
- 108 C.-K. Sha, J.-J. Young, T.-S. Jean, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3919-3920.
- 109 B. B. Snider, B. O. Buckman, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4883-4888.
- 110 Y. D. Vankar, G. Kumaravel, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 233-236.
- 111 E. K. Heilmann, *Protokoll zum Blockpraktikum in der Arbeitsgruppe OCl*, Universität Bielefeld, **2003**.
- 112 H. Fischer, L. Radom, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1380; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1340-1371.
- 113 H. Zuilhof, J. P. Dinnocenzo, A. C. Reddy, S. Shaik, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 15774-15784.
- 114 (a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100;  
(b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.
- 115 P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *82*, 270.
- 116 X. Fang, H. Xia, H. Yu, X. Dong, M. Chen, Q. Wang, F. Tao, C. Li, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 8481-8488.
- 117 (a) A. L. J. Beckwith, C. J. Easton, A. K. Serelis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 482-483;  
(b) A. L. J. Beckwith, T. Lawrence, A. K. Serelis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 484-485.
- 118 D. C. Spellmeyer, K. N. Houk, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 959-974.
- 119 D. P. Curran, N. A. Porter, B. Giese, *Stereochemistry of Radical Reaction*, VCH, Weinheim, **1996**, S. 32
- 120 D. P. Curran, N. A. Porter, B. Giese, *Stereochemistry of Radical Reaction*, VCH, Weinheim, **1996**, S. 72
- 121 D. P. Curran, N. A. Porter, B. Giese, *Stereochemistry of Radical Reaction*, VCH, Weinheim, **1996**, S. 96
- 122 J. Fossey, D. Lefort, J. Sorba, *Free Radicals in Organic Chemistry*, Wiley, Chichester, New York, **1995**, S. 289.

- 123 C. Chatgililoglu, K. U. Ingold, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7739-7742.
- 124 Landolt-Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group II: Molecules and Radicals, Volume 13, Subvolume A: Carbon-Centered Radicals I*, Springer, <http://www.landolt-boernstein.com>, S. 289.
- 125 J. I. Seeman, *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 83-134.
- 126 J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie, Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 2. Aufl, de Gruyter, Berlin, **1995**, S. 879.
- 127 B. Giese, *Radicals in Organic Synthesis: Formation of Carbon-Carbon Bonds*, Pergamon Press, Oxford, **1986**, S. 25.
- 128 N. L. Bauld, *Radicals, Ion Radicals and Triplets, The Spin-Bearing Intermediates of Organic Chemistry*, Wiley-VCH, New York, **1997**, S. 159.
- 129 C.-K. Sha, T.-S. Jean, D.-C. Wang, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3745-3748.
- 130 Die Berechnungen für **193** wurden mit B3LYP/6-31G\*, diejenigen für **198** mit B3LYP/3-21G\* durchgeführt. Die zu bildende Bindung wurde in Intervallen von 0.10 Å geöffnet.
- 131 J. H. Horner, E. Taxil, M. Newcomb, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5402-5410.
- 132 B. Maillard, K. U. Ingold, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5095-5099.
- 133 J. Geimer, D. Beckert, A. Jenichen, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *280*, 353-358.
- 134 O. Poizat, G. Buntinx, P. Valat, V. Wintgens, M. Bridoux, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5905-5910.
- 135 A. B. Smith III., J. N. Haseltine, M. Visnick, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 2431-2449.
- 136 (a) A. Barco, S. Benetti, G. P. Pollini, *Synthesis* **1973**, 316;  
(b) A. N. De Silva, C. L. Francis, A. D. Ward, *Aust. J. Chem.* **1993**, *46*, 1657-1671;  
(c) S. F. Brady, M. A. Ilton, W. S. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2882-2889.
- 137 R. Buchecker, U. Marti, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 896-912.
- 138 F. X. Webster, R. M. Silverstein, *Synthesis* **1987**, 922-924.
- 139 R. A. W. Johnstone, M. E. Rose, *Tetrahedron* **1979**, *35*, 2169-2173.

- 140 R. M. Giuliano, A. D. Jordan Jr., A. D. Gauthier, K. Hoogsteen, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4979-4988.
- 141 B. Ruan, W. K. Wilson, G. J. Schroepfer Jr., *Bioorg. & Medicinal Chem. Lett.* **1998**, *8*, 233-236.
- 142 P. Nuhn, *Naturstoffchemie, Mikrobielle, pflanzliche und tierische Naturstoffe*, S. Hirzel, Stuttgart, 2. Aufl. **1990**.
- 143 (a) C. Djerassi, G. von Mutzenbecher, J. Fajkos, D. H. Williams, H. Budzikiewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 817-826;  
(b) J. R. Bull, J. Floor, G. J. Kruger, *J. Chem. Res. (S)* **1979**, 224-225;  
(c) K. Bischoffberger, J. R. Bull, J. Floor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1987**, 1377-1382;  
(d) W. Schade, W. Ihn, J. Vokoun, B. Schönecker, G. Schubert, *Steroids* **1980**, *36*, 547-561.
- 144 (a) K. Orito, M. Ohto, H. Suginome, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1990**, 1074-1076;  
(b) K. Orito, M. Ohto, H. Suginome, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1990**, 1076-1078;  
(c) K. Orito, M. Ohto, N. Sugawara, H. Suginome, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 5921-5924.
- 145 Frank Herbert, *Dune*, Ace Books, New York, **1990**, S. 69.