

Untersuchungen zur flexiblen Synthese von potentiell
flüssigkristallinen Verbindungen auf der Basis von
2,5-di-C-substituierten Pyransystemen

Synthese und Anwendung von neuen 2-substituierten *Danishefsky*-Dienen

Vom Fachbereich 9 - Chemie -
der Bergischen Universität-Gesamthochschule Wuppertal
zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

von

Dirk Merkel

aus Hilden

2001

Für Nicole

Meinen Eltern in Dankbarkeit

Eingereicht am:

12.02.2001

Tag der mündlichen Prüfung:

11.05.2001

Referent:

Prof. Dr. H.-J. Altenbach

Korreferent:

Prof. Dr. M. Schneider

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1997 bis Februar 2001 im Fach Organische Chemie des Fachbereichs 9 - Chemie - der Bergischen Universität-Gesamthochschule Wuppertal angefertigt.

Herrn Prof. Dr. H.-J. Altenbach gilt mein Dank für die interessante Themenstellung, die freundliche Betreuung während der Durchführung und die gewährte wissenschaftliche Freiheit. Sein stetes Interesse an dieser Arbeit sowie zahlreiche Diskussionen und Ratschläge habe ich in dieser Zeit zu schätzen gelernt.

Für die Aufnahme von Spektren danke ich Frau I. Polanz und Herrn Dr. C.M. Weissshuhn, des weiteren Frau E. Smets für die Messung von Massenspektren, Herrn J. Dönecke für die Durchführung von HPLC-Analysen und Herrn R. Radon für die Anfertigung von Elementaranalysen.

Für das angenehme Arbeitsklima gilt mein Dank allen Mitarbeitern des Arbeitskreises, insbesondere meinen Kollegen Dr. Mike Matthäus, Dieter Stralla, Dr. Andreas Hermann, Andreas Benfer und Andreas Kotthaus, die mit vielen Diskussionen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Bei den Herrn Dr. M. Roggel und Dr. O. Block möchte ich mich für ihre Hilfe beim Korrekturlesen herzlich bedanken. Ferner danke ich Frau A. Morcher und Frau I. Thomiczny für die geleistete Arbeit während der Forschungspraktika.

Herrn Prof. Dr. M. Schneider danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Des weiteren danke ich Herrn Dr. E. Poetsch von der Fa. Merck KGaA, Darmstadt für die Hilfestellung bei Fragen bezüglich flüssigkristalliner Verbindungen.

Abkürzungen

Abb	Abbildung
abs	absolut(-iert)
Ac	Acetyl
aliphat	aliphatisch
AM	Active Matrix
aromat	aromatisch
ax	axial
BINOL	2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
Ch	cholesterisch
CH	Cyclohexan
COSY	Correlation-Spectroscopy
d	Dublett
DA	<i>Diels-Alder</i>
dest	destilliert
δ	chemische Verschiebung (ppm) bzw Deformations-Schwingung
DC	Dünnschichtchromatographie
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer
DIBAH	Diisobutylaluminiumhydrid
DMAP	<i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Differential Scanning Calorimetrie
EA	Elementaranalyse
ee	Enantiomerenüberschuß (enantiomeric excess)
EE	Essigsäureethylester
eq	equatorial
Et	Ethyl
GC	Gaschromatogramm
ges	gesättigt
h	Stunde
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
Hz	Hertz
HV	Hochvakuum(-pumpe)
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante

konz	konzentriert
LS	<i>Lewis</i> -Säure
LCD	Liquid Crystal Display
m	Multipllett
Me	Methyl
min	Minute
MS	Massenspektrometrie
Ms	Mesyl
N	nematisch
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
v	Valenzschwingung
NMR	Kernmagnetische Resonanz
olefin	olefinisch
<i>p</i> -TsOH	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure
Ψ	Pseudo
q	Quartett
R_f	Ratio of Front
RT	Raumtemperatur
S	smektisch
s	Singulett
Schmp	Schmelzpunkt
Sdp	Siedepunkt
subst	substituiert
t	Triplet
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMOF	Trimethylorthoformiat
TMS	Trimethylsilyl

Notation von Phasenübergängen

Die Phasenumwandlungen mesogener Verbindungen werden wie folgt wiedergegeben:

K 30 S _x 50 N 70 I

Dies bedeutet, daß eine Verbindung bei **30** °C vom **k**ristallinen Zustand in die **s**mektische **X**-Phase übergeht. Bei **50** °C wandelt sich diese in eine **n**ematische um und geht schließlich bei **70** °C in den **i**sotropen Zustand über.

Abstract

Due to rising advances in microelectronics Liquid-Crystal-Displays (LCDs) became affordable for average computer-users. However, liquid-crystal-compounds are still prone to constant improvements. The use of ferroelectric liquid-crystals which offer very short switching times is one way to improve their characteristics. These liquid crystals consist of calamitic (rod-like), chiral substances, which can form smectic C* -phases.

The concept of this thesis to synthesize potential liquid-crystal-compounds is based upon the idea to embed the chirality into a ring-fragment to avoid distortion from the terminal chains. As a carrier for the chiral information, a 2,5-*trans*-substituted pyranoid system is utilized in which the oxygen provides the chirality without any interfering lateral substituents.

Two pathways are pursued to realize this idea:

The first one describes the directed *trans*-opening of a bicyclic alkoxy lactone **9**. This opening-reaction has been carried out by *Lewis*-acid-catalysis with allyltrimethylsilane to form a 2,5-*trans*-substituted tetrahydropyran ring. After an esterification compounds were obtained which exhibit mesogenic phases .

The second pathway uses a hetero-*Diels-Alder*-reaction of unpublished 2-substituted *Danishefsky*-dienes **10** with aromatic aldehydes. The so formed 2,3-dihydro- γ -pyranones **11** with different substituents at position 2 and 5 also show mesophases. By using various reaction-partners a large number of substances with various liquid-crystal-properties can be synthesized. Through a catalytic hydrogenation and a subsequent desoxygenation with triethylsilane two other types of pyranoid substance-classes can be generated, which also show mesophases. A way to obtain enantiopure compounds is shown by an enantioselective hetero-*Diels-Alder*-reaction with an chiral *Lewis*-acid (BINOL-Al-Me).

I.	EINLEITUNG	1
I.1	Allgemeines	1
I.2	Anwendung	1
I.3	Historisches	2
I.4	Klassifizierung	3
I.5	Identifizierung von Mesophasen	6
I.6	Aufbau calamitischer Flüssigkristalle	8
II.	AUFGABENSTELLUNG	11
II.1	Konzept	11
II.2	Bicyclus-Weg	14
II.3	Hetero-Diels-Alder-Weg	15
III.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	16
III.1	Bicyclus-Weg	17
III.1.1	Route nach <i>Okada</i>	18
III.1.2	2-Methoxy-2,4-dihydro-2 <i>H</i> -pyran als Edukt	20
III.1.3	Cumalinsäure-Weg	25
III.1.4	Meldrumsäure-Weg	28
III.1.5	Chirale, gemischte Malonester	31
III.1.6	Öffnung des Bicyclus unter S _N 2-Bedingungen	34
III.2	Hetero-Diels-Alder-Weg	46
III.2.1	Synthese von 2-substituierten <i>Danishefsky</i> -Dienen	46
III.2.2	Synthese von Aryl-Aldehyden	55
III.2.3	Hetero-Diels-Alder-Reaktion	58
III.2.4	Hydrierung von Dihydro- γ -pyranonen	66
III.2.5	Desoxygenierung der γ -Tetrahydropyranone	70
III.2.6	Enantioselektive Hetero-DA-Reaktion	73
IV.	ZUSAMMENFASSUNG	78

Inhaltsverzeichnis

IV.1 Bicyclus-Route	78
IV.2 Hetero-Diels-Alder-Route	79
V. EXPERIMENTELLER TEIL	85
V.1 Allgemeine Angaben	85
V.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften	87
V.3 Synthese der Verbindungen	88
V.3.1 Synthese von Verbindung zur Darstellung des Bicyclus 9	88
V.3.2 Synthese von Ringöffnungs-Verbindungen des Bicyclus 9	98
V.3.3 Synthese von <i>Danishesky</i> -Dienen und deren Vorstufen	120
V.3.4 Synthese von Aldehyden	161
V.3.5 Synthese von Hetero-DA-Addukten	171
V.3.6 Hydrierung von Hetero-DA-Addukten	196
V.3.7 Desoxygenierung	213
V.3.8 Enantioselektive Hetero-DA-Reaktion	217
VI. LITERATURVERZEICHNIS	220

I. Einleitung

I.1 Allgemeines

Flüssigkristalline Verbindungen sind durch die rasante Entwicklung auf dem Gebiet der Computer-Technologie unverzichtbar geworden. So sind heutzutage durch die Entwicklung der Mikro-Elektronik schon Flachbildschirme auf der Basis von Flüssigkristallen von hoher Brillanz und Farbtiefe für den durchschnittlichen Computer-Besitzer erschwinglich geworden. Es werden sogar schon Fernseher hergestellt, die nur wenige Zentimeter dick sind. Und es ist noch kein Ende in dieser Entwicklung in Sicht.

Aber auch an die flüssigkristallinen Verbindungen werden fortwährend neue Ansprüche, wie Lichtstabilität, geringe Doppelbrechung oder dielektrische Eigenschaften gestellt. Es ist daher verständlich, daß immer neue Verbindungen oder Synthesewege gesucht werden, die den steigenden Anforderungen der Bildschirm-Hersteller gerecht werden.

I.2 Anwendung

Neben einigen analytischen Anwendungen (Drehwertbestimmungen¹, NMR-Spektroskopie², IR- und UV-Spektroskopie³) finden Flüssigkristalle den wichtigsten Einsatz als optische Anzeige-Medien. Grundlage für diese Anwendung ist die Fähigkeit die Lichtstreuung, Doppelbrechung und Absorption flüssigkristalliner Zustände zu steuern. Ein Anzeige-Element (LCD = Liquid Crystal Display), wie es z.B. in Taschenrechnern benutzt wird, besteht aus einer Glasplatte mit eingezättem Muster, der Flüssigkristallschicht und einer transparenten, elektrisch leitenden Schicht. Legt man an diese Anzeige eine elektrische Spannung an, so richten sich die Moleküle der Mesophase homogen aus. Dies geschieht dadurch, daß die Moleküle senkrecht zur Molekül-Längsachse dipolar sind.

I.3 Historisches

Die beschriebene Technologie der Flüssigkristalle geht zurück auf den von *Reinitzer* im Jahre 1888 entdeckten flüssigkristallinen Zustand. Er hatte beim Schmelzen von Benzoesäurecholesterylester zwei Schmelzpunkte beobachtet.⁴

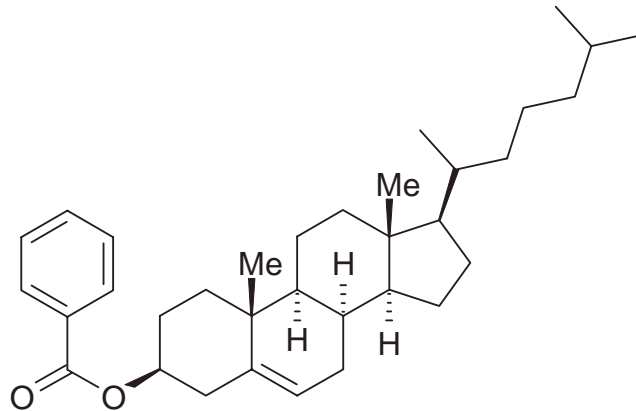


Abb. I-1: Benzoesäurecholesterylester

So konnte er bei 145.5 °C ein Schmelzen zu einer trüben Flüssigkeit feststellen und bei 178.5 °C ein Verschwinden der Trübung beobachten. Beim Betrachten des Schmelzvorgangs unter dem Polarisationsmikroskop konnte er ein Muster in der Schmelze beobachten, während die Verbindung nicht mehr kristallin, aber auch noch nicht geschmolzen war. Er teilte diese Entdeckung dem Physiker *Lehmann* mit, der den Begriff der „flüssigen Kristalle“ prägte.⁵

Heute bezeichnet man das Auftreten eines flüssigkristallinen Zustands als **Mesophase**.

I.4 Klassifizierung

Während im Kristall ein dreidimensionales Ordnungsprinzip vorliegt, ist in der Schmelze jegliche Ordnung verloren gegangen.

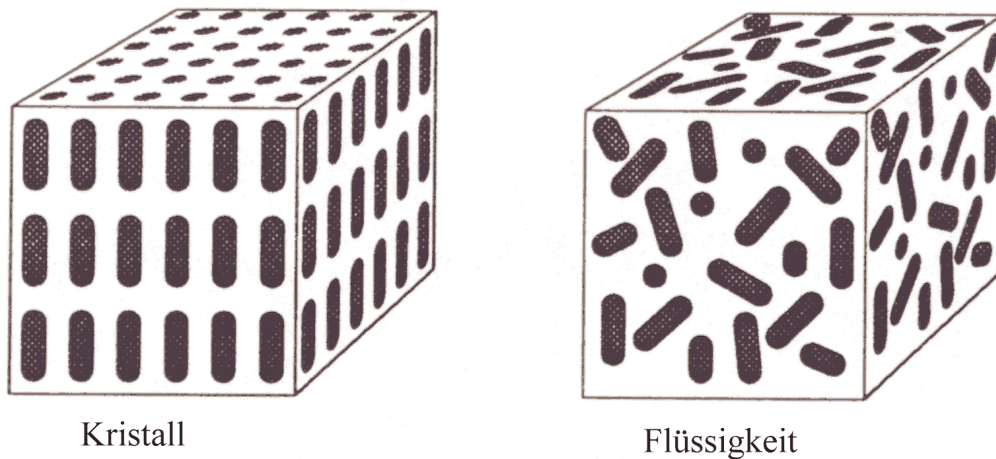


Abb. I-2: Vergleich zwischen Kristall und Flüssigkeit

Zwischen diesen beiden Aggregatzuständen können jedoch viele weitere Phasen existieren, die man unter dem Begriff der Flüssigkristalle zusammenfaßt. Man unterscheidet sie in zwei Hauptgruppen. Hier sind zum einen die **lyotropen** Flüssigkristalle zu nennen. Diese bilden Mesophasen beim Abkühlen aus gesättigten Lösungen. Auf diese Flüssigkristalle soll hier jedoch nicht weiter eingegangen werden.

Zum anderen gibt es die große Gruppe der **thermotropen** Flüssigkristalle, die ähnlich dem Benzoessäurecholesterylester Mesophasen beim Übergang vom festen in den flüssigen Zustand zeigen. Man unterscheidet diese im Weiteren nach der Gestalt der Moleküle und der Anordnung dieser. So gibt es **discotische** Flüssigkristalle, welche aus scheibchenförmigen Molekülen bestehen und **calamitische** Flüssigkristalle, die aus stäbchenförmigen Molekülen aufgebaut sind. Ein Beispiel für einen discotischen Flüssigkristall ist das Hexa-*O*-alkanoyl-*scyllo*-inositol,⁶ für einen Calamiten steht die Verbindung 4,4'-Dialkoxyazoxybenzol.⁷

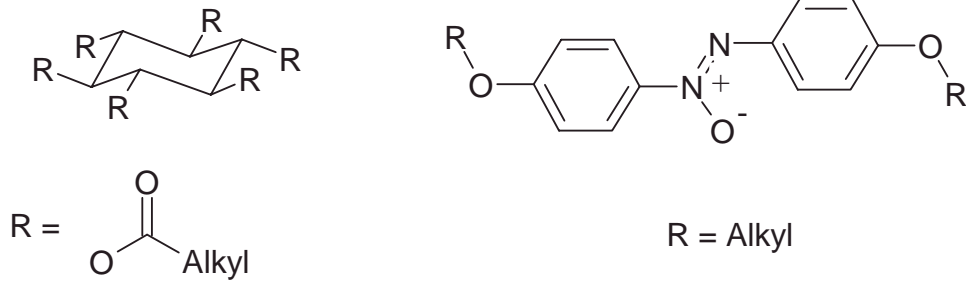


Abb. I-3: Beispiele für discotische und calamitische Flüssigkristalle

Die calamitischen Flüssigkristalle unterscheidet man im Weiteren nach der Anordnung der Stäbchen in der Mesophase. Während im festen Zustand eine dreidimensionale Gitterstruktur vorliegt, welche in der **isotropen Schmelze** (flüssiger Zustand) vollständig verloren geht, liegen in der flüssigkristallinen Phase schwache Anziehungskräfte vor, welche die Moleküle zu einer Ausrichtung längs einer oder zwei Achsen zwingt (**anisotrope Schmelze**).

Erwärmt man einen Flüssigkristall über den Schmelzpunkt, können eine oder mehrere Mesophasen durchlaufen werden, bevor die Substanz am Klärpunkt in die flüssige Phase übergeht. Man unterscheidet die thermotropen Phasen nach ihrem Ordnungsgrad.

Die Phase mit höchster Ordnung bezeichnet man als **smektisch** (σμεγμα, smegma = Seife, Leim). Es liegt eine Schichtstruktur vor, wobei nur geringe Kräfte zwischen den Schichten wirken. Es existieren mehrere smektische Phasen, die nach dem historischen Zeitpunkt der Entdeckung mit großen Buchstaben gekennzeichnet werden (z.B. S_A, S_B....).



Abb. I-4: Beispiele smektischer Phasen

Die verschiedenen smektischen Phasen unterscheiden sich in der Anordnung der Moleküle in den einzelnen Schichten. In der S_A -Phase liegen die Moleküle ohne weitere Ordnung in den Schichten. Bei S_B -Phasen ordnen sich die Moleküle innerhalb einer Schicht hexagonal an. In der S_C -Phase liegen die Molekülachsen geneigt zur Schichtnormalen, während die Moleküle statistisch verteilt sind. Bei chiralen Verbindungen, welche S_C -Phasen ausbilden, treten sogenannte S_C^* -Phasen auf. Innerhalb dieser Phasen dreht sich der Winkel zwischen Molekülachse und Schichtnormalen von Schicht zu Schicht und bildet eine helixartige Struktur aus. Die Neigung der Moleküle, verbunden mit ihrer Chiralität, hat das Auftreten von ferroelektrischen Eigenschaften zur Folge.

Die nächste Phase mit geringerem Ordnungsgrad ist die **cholesterische** Phase. Ihr Name wird abgeleitet vom Auftreten bei Cholesterylester-Derivaten. Ihre Moleküle sind chiral und die Vorzugsrichtung verschiebt sich aufgrund der Chiralität von Schicht zu Schicht um einen bestimmten Betrag. Es entsteht eine Helix-Struktur, welche durch die Ganghöhe charakterisiert wird. Geht die Ganghöhe gegen unendlich, resultiert als Phase mit geringerem Ordnungsgrad die **nematische** Phase ($\nu\epsilon\mu\alpha$, nema = Faden).

Hierbei liegen die Moleküle in einer Richtung und sind gegeneinander verschiebbar. Sie besitzen zwar eine Orientierungsfernordnung, jedoch keine Positionsfernordnung. Man bezeichnet sie daher auch als zweidimensionale Flüssigkeiten.

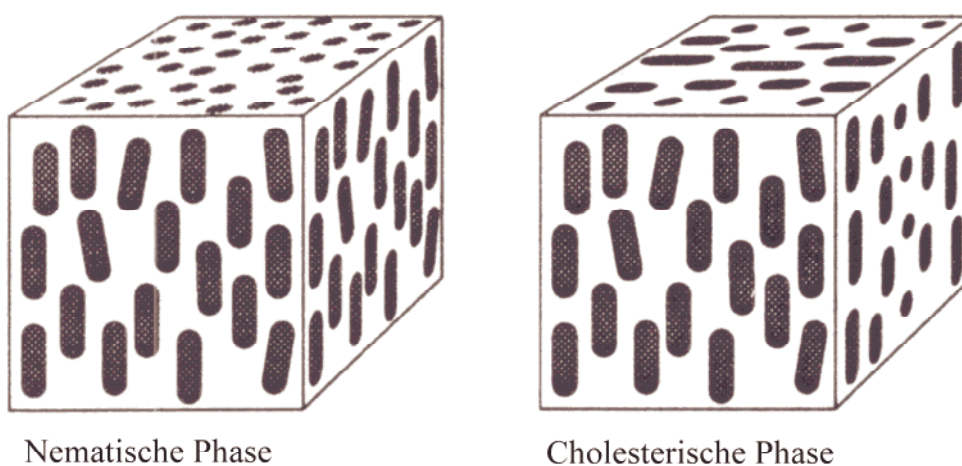


Abb. I-5: Vergleich zwischen nematischer und cholesterischer Phase

Es existieren noch weitere Phasen, wie z. B. „Twisted Grain Boundary“ (TGB-) oder blaue Phasen, auf die jedoch nicht weiter eingegangen werden soll.

Das Auftreten mehrerer Phasen bezeichnet man als **Polymorphie**, wobei die Phasen durch thermisch definierte Umwandlungspunkte getrennt sind und die Reihenfolge durch den Ordnungsgrad der Phasen gegeben ist. Beim Abkühlen treten die Phasen in umgekehrter Reihenfolge auf. Manchmal lassen sich Mesophasen nur durch das Unterkühlen einer Schmelze erreichen. Solche Zustände werden als **monotrop** bezeichnet.

I.5 Identifizierung von Mesophasen

Das Vorliegen einer flüssigkristallinen Phase kann man, wie bereits erwähnt, mittels eines Polarisationsmikroskops feststellen. Um die vorliegende Phase jedoch zu charakterisieren, bedarf es etwas Übung. Die unter dem Mikroskop auftretenden Bilder bezeichnet man nach *Friedel*⁸ als **Textur**.

Solche Texturen entstehen durch Inhomogenitäten und Defekte der Mesophasenstruktur. Sie sind charakteristisch für bestimmte flüssigkristalline Zustände und können durch Felder (elektrisch oder magnetisch), sowie durch Temperaturgradienten und mechanische Einflüsse manipuliert werden. Um die Problematik des Erkennens einer Phase zu verdeutlichen, sind hier einmal mehrere Bilder von Phasen der in **Abb. I-6** gezeigten Verbindung 2-[4-*n*-Pentyl-phenyl]-5-[4-*n*-pentyloxy-phenyl]-pyrimidin gezeigt:⁹

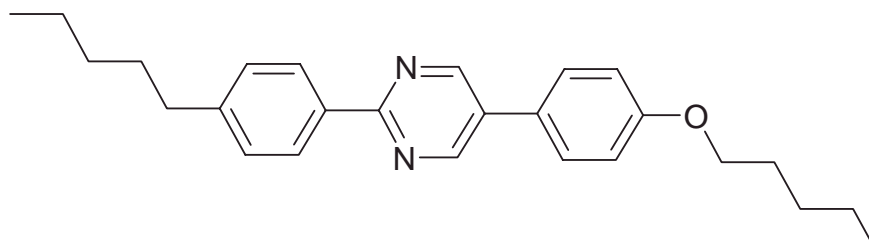
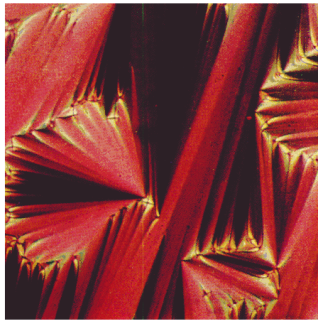
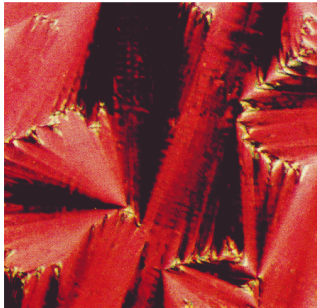
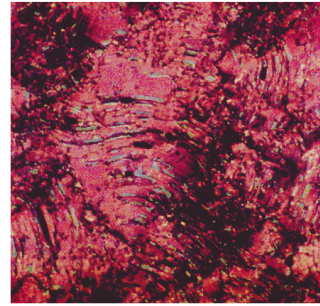


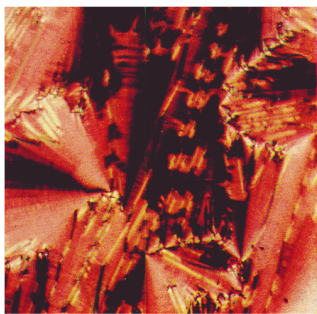
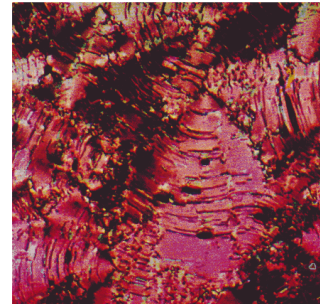
Abb. I-6: 2-[4-*n*-Pentyl-phenyl]-5-[4-*n*-pentyloxy-phenyl]-pyrimidin



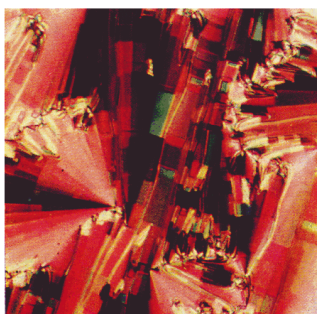
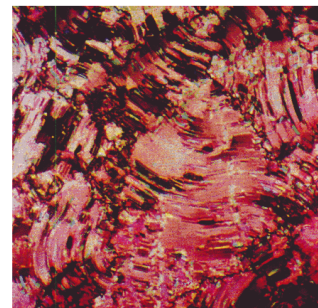
smekt. A-Phase,
links 160 °C, rechts 150 °C



smekt. C-Phase,
beide 125 °C



smekt. F-Phase,
links 108 °C, rechts 106 °C



smekt. G-Phase,
links 95 °C, rechts 90 °C

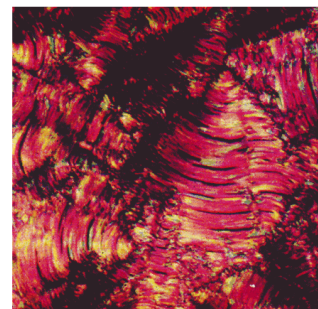


Abb. I-7: Unterschiedliche Texturen von smektischen Phasen

Beide Bildreihen in **Abb. I-7** (links und rechts) zeigen die gleiche Verbindung bei gleicher Vergrößerung (150-fach) und annähernd gleichen Temperaturen. Obwohl beide die gleichen Phasen zeigen, können sie in ihrem Erscheinungsbild doch stark verschieden sein, indem man sie anders präpariert oder einen anderen Bildausschnitt wählt. Die Zuordnung ist daher nicht immer leicht und sollte auch nur durch einen geübten Fachmann erfolgen. Auch die Unterschiede zwischen den Phasen sind für einen Laien nicht immer zu erkennen.

Neben der visuellen Untersuchung kann man mittels physikalischer Meßmethoden wie Differentialthermoanalyse (DTA) und Differential-Scanning-Calorimetrie (DSC) das Auftreten von Phasenübergängen nachweisen. So wird z.B. bei der DSC eine Probe der zu untersuchenden Substanz mit einer konstanten Temperaturdifferenz aufgeheizt. Kommt es zu einer Phasenumwandlung, welche mit einer Energieaufnahme verbunden ist, so muß der Probe eine erhöhte Wärmemenge zugeführt werden, um die gewählte Temperaturdifferenz zu erzielen. Trägt man die Energiezufuhr gegen die Temperatur auf, so erhält man für jede Phasenumwandlung einen Ausschlag. Diese Messungen sagen jedoch nichts über den Ordnungsgrad der Phasen.

I.6 Aufbau calamitischer Flüssigkristalle

Um die Ausbildung von flüssigkristallinen Phasen zu gewährleisten, müssen verschiedene Voraussetzungen an das Molekül erfüllt sein. Schon 1907 wurde von *Vorländer*¹⁰ erkannt, daß calamitische Verbindungen normalerweise langgestreckt und unverzweigt sein sollten. Sie bestehen meist aus Ringmolekülen (Phenyl-, Cyclohexyl, Pyrimidyl, usw.), welche direkt oder über „Brücken“ miteinander verknüpft sein können. Diese Brücken bestehen gewöhnlich aus einer geraden Anzahl von Atomen, um eine Linearität des Moleküls zu gewährleisten. Auch die Ringe sollten so substituiert sein, daß keine Abweichung von der Geraden auftritt (1,4-Substitution bei 6-Ringen und auch *trans*-Verknüpfung bei gesättigten Ringsystemen). Aliphatische Ringe erweisen sich als vorteilhaft, da sie häufig smektische Phasen aufweisen und die Viskositäten niedrig sind, wobei die starre lineare Geometrie des Moleküls aufrechterhalten bleibt.¹¹

Des Weiteren tragen die Moleküle Flügelgruppen, die meistens aus Alkylketten bestehen. Ein exemplarisch gewählter Flüssigkristall ist in **Abb. I-8** also wie folgt charakterisiert:

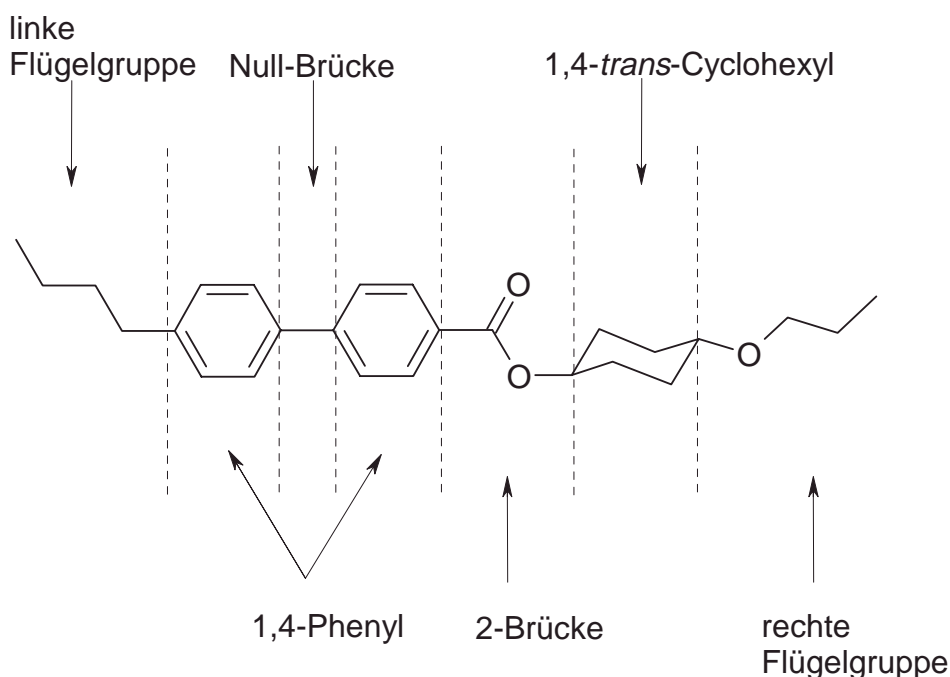


Abb. I-8: Charakterisierung eines calamitischen Flüssigkristalls

Über die Anzahl der Ringe und die Länge der Flügelgruppen kann man den Schmelzpunkt der Verbindung beeinflussen. Die Flügelgruppen verursachen im allgemeinen eine Depression der Schmelzpunkte; sie erhöhen mit steigender Kettenlänge die Tendenz zur Ausbildung smektischer auf Kosten von nematischen Phasen, indem sie die Gleitbewegung der Moleküle gegeneinander stören.¹¹

Das Molekül sollte im Weiteren so einfach wie möglich gestaltet sein, um die Anlagerung in der Mesophase nicht zu stören. So würde ein lateraler Substituent an einem der Phenylringe das Auftreten von flüssigkristallinen Phasen deutlich stören und den Klärpunkt herabsetzen.¹² Ebenso sollten die Flügelgruppen nicht verzweigt sein, da sich auch dieses negativ auswirken würde.

Schwieriger vorhersehbar ist der Einfluß von Fluor-Substituenten. Smektische Phasenbereiche werden in der Regel erweitert,¹³ während nematische Phasen stabilisiert oder destabilisiert werden können.¹⁴ Allgemein hat eine Fluor-Substitution Vorteile, da die Viskositäten der Mesophase gesenkt werden, was die Geschwindigkeit bei Schaltvorgängen in einem LCD-Element erhöht.

Der Schmelzbereich der Verbindung sollte so gewählt sein, daß sich die gewünschte Phase bei Raumtemperatur ausbildet, da die meisten LCD- (Liquid Crystal Display) Bildschirme bei Temperaturen von ca. 10 – 60 °C betrieben werden.

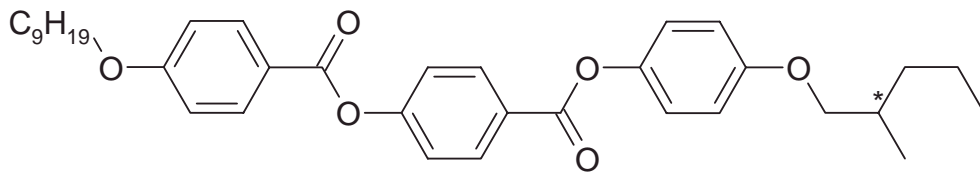
Sollte der interessante Schmelzbereich außerhalb der Raumtemperatur liegen, kann man Mischungen von Verbindungen herstellen (dotieren), um so brauchbare Ergebnisse zu erzielen.

II. Aufgabenstellung

II.1 Konzept

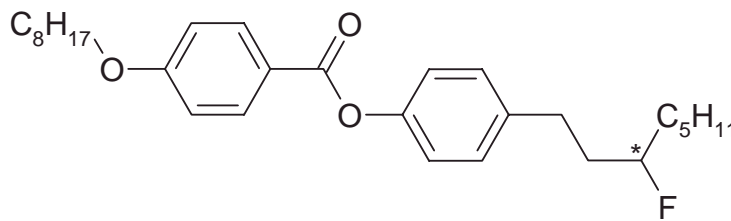
Im Jahr 1974 entdeckte Meyer,¹⁵ daß Verbindungen mit smektischen C*-Phasen ferroelektrisch sind und sich ohne Einwirkung eines äußeren Feldes spontan ausrichten. Überdies spricht man diesen Verbindungen sehr geringe Schaltzeiten zu und sie besitzen einen „Memory-Effekt“.¹⁶ Dies kommt besonders den Multimedia-Anwendungen zugute, da diese häufig schnelle Bildwechsel benötigen.

Die meisten bekannten Verbindungen, welche S_C*-Phasen ausbilden, enthalten die chirale Information in der „Flügel-Gruppe“, z.B. **1**¹⁷ oder **2**¹⁸.



1

K 93.5 S_C* 120.5 S_A 160 Ch 185 I



2

K 65 S_C* 66 S_A 80 Ch 87 I

Abb. II-1: Beispiele für Verbindungen mit S_C*-Phasen

Die Idee hinter dieser Arbeit beruht darauf, die Chiralität in einen der Ringe einzubauen; ein Konzept, welches bisher noch wenig Beachtung gefunden hat. Hierfür bietet sich besonders ein pyranoider Ring an, da er bei bestimmten Substitutionsmustern und Hydrierungsgraden chiral ist, ohne jedoch störende, laterale Substituenten zu tragen, wie es z.B. beim substituierten Cyclohexan-Gerüst der Fall ist.

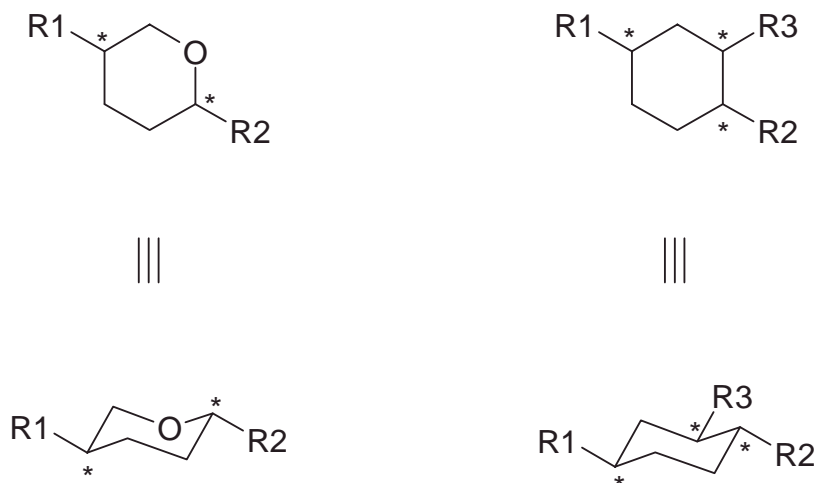


Abb. II-2: Vergleich zwischen Tetrahydropyran und Alkyl-cyclohexan

Es sind bisher nicht viele Verbindungen bekannt, welche einen chiralen pyranoiden Ring besitzen, und auch noch S_C^* -Phasen bilden. Folgende Beispiele enthalten zwar eine solche Pyran-Einheit, es bilden jedoch nicht alle S_C^* -Phasen: **3**¹⁹, **4**¹⁹, **5**²⁰, **6**²¹, **7**²².

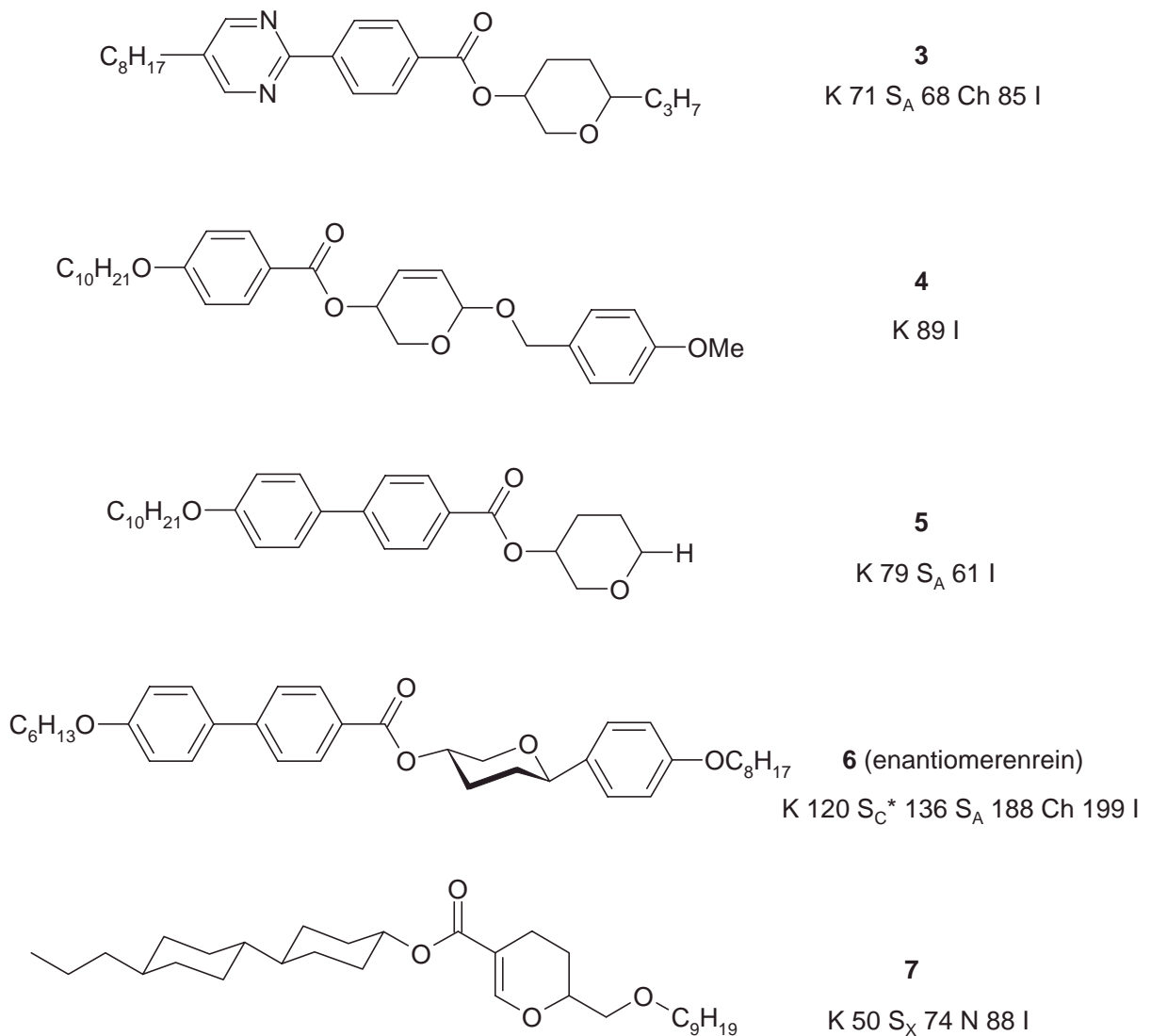


Abb. II-3: Beispiele für pyranoide Verbindungen

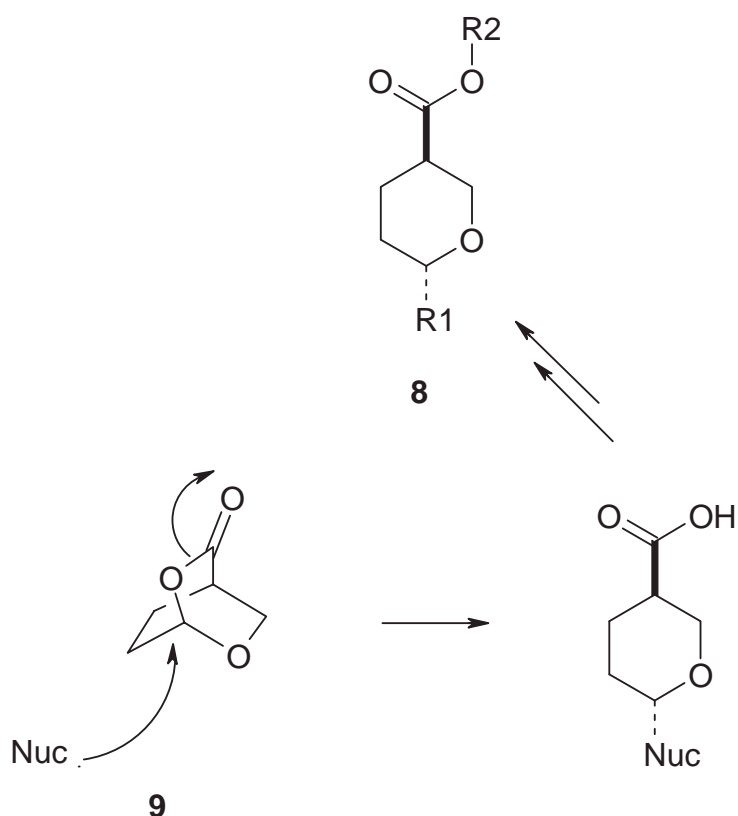
In diesen Beispielen wurden fast ausschließlich Pyran-Systeme verwendet, die über Sauerstoff verbrückt sind. Findet diese Substitution an der 2-Position statt, kann es zum Auftreten des *anomeren Effekts* kommen, und somit zu einer Störung der Molekülgeometrie (s. Verbindung **4**). Ferner nehmen elektronenziehende Substituenten (Alkoxygruppen, Halogene) bevorzugt die axiale Position ein,²³ welche für das Ausbilden von Mesophasen nicht geeignet ist. Ist der Pyran-Ring jedoch 2,5-di-C-substituiert, tritt der *anomere Effekt* nicht auf, und man könnte aufgrund des starren Gerüsts ein häufigeres Ausbilden von S_C*-Phasen erwarten.

Es bieten sich für den Zugang zu solchen Systemen folgende Wege an:

II.2 Bicyclus-Weg

Zur Darstellung des Pyrantyps **8** ist das 1986 von *Okada*²⁴ beschriebene 2,6-Dioxabicyclo[2.2.2]octan-3-on **9** ein geeignetes Edukt. Das eigentlich zur Ring-öffnenden Polymerisation synthetisierte Molekül sollte im Sinne einer nucleophilen Substitution zu einer 2,5-*trans*-disubstituierten Pyran-Carbonsäure öffnen und somit den Zugang zu weiteren potentiell flüssigkristallinen Verbindungen schaffen.

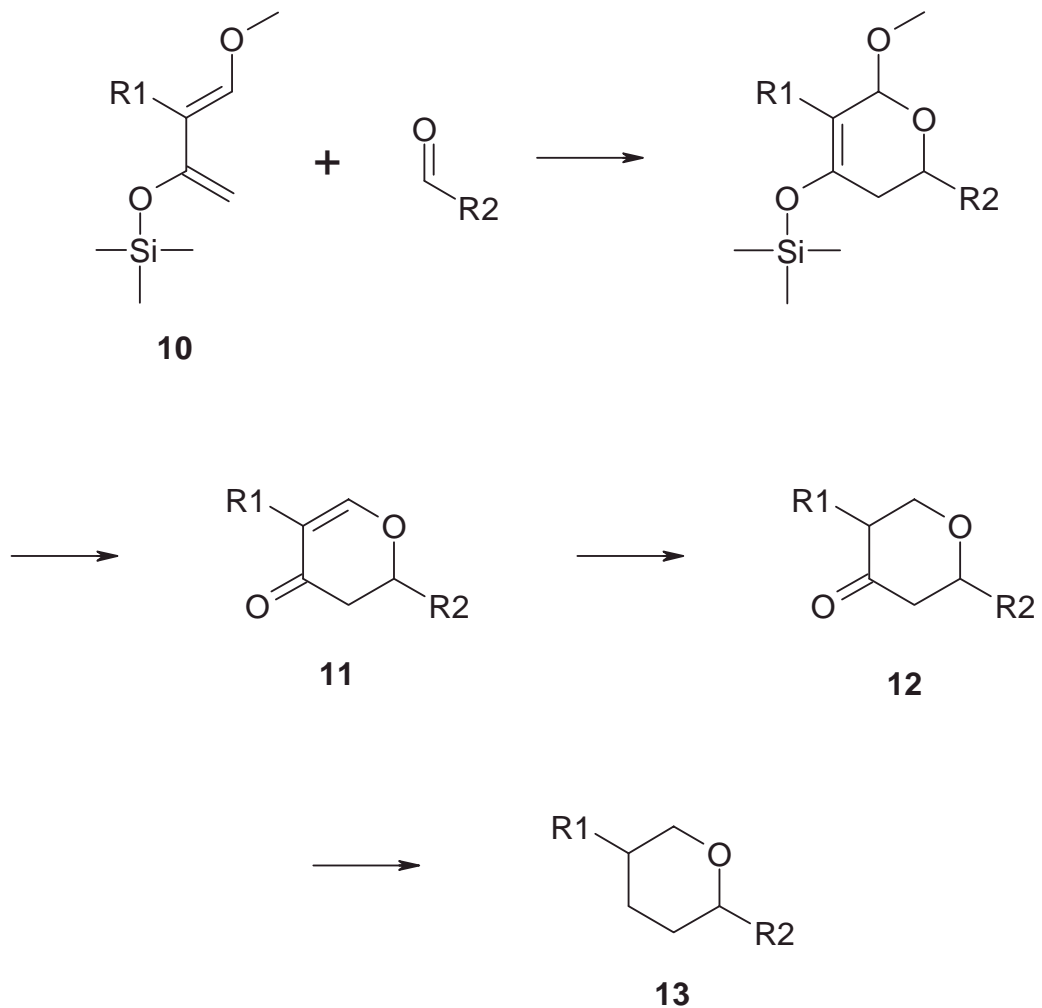
Der besondere Augenmerk auf die Verbindung **9** liegt in einer möglichen regioselektiven Öffnung des Bicyclus von der Unterseite des Moleküls, um so gezielt 2,5-*trans*-verknüpfte Pyran-Derivate zu synthetisieren.



Schema II-1: S_N2-Öffnung von 2,6-Dioxabicyclo[2.2.2]octan-3-on **9**

II.3 Hetero-Diels-Alder-Weg

Eine weitere Möglichkeit, zu verschiedenen Pyransystemen zu kommen, bietet die Hetero-Diels-Alder-Synthese von substituierten *Danishesky*-Dienen **10** mit Aldehyden. Die dabei entstehenden Dihydro- γ -pyranone **11** können zu den Tetrahydro- γ -pyranonen **12** hydriert werden und anschließend durch eine Desoxygenierung zu den Tetrahydropyranen **13** reduziert werden. Man erhält auf diesem Weg gleich drei potentiell flüssigkristalline Verbindungen aus nur einer Hetero-DA-Reaktion. Ferner kann man diese Synthese-Route durch den Einsatz von chiralen *Lewis*-Säuren (z.B. BINOL-Al-Me) asymmetrisch kontrollieren.



Schema II-2: Hetero-DA-Reaktion mit anschließender Hydrierung und Reduktion

III. Ergebnisse und Diskussion

Auf den 2,5-di-*C*-substituierten Tetrahydropyranring stößt man in der Literatur nicht häufig. Einige wenige Beispiele findet man bei *Scheer*²⁵ in Form von Cholesterinderivaten **14** oder die aus einem marinen Schwamm (*Rhopaloeides sp.*) isolierte Verbindung **15**²⁶. Diese weist einen inhibierenden Effekt auf ein embryonales Entwicklungsstadium (Gastrulation) von Seesternen (*Asterina pectinifera*) auf.

Möglicherweise wurde das Potential des Pyransystems noch nicht erkannt, oder es spiegelt die Probleme mit der Synthese des Pyran-Rings wieder, die auch in der vorliegenden Arbeit zu Tage kommen.

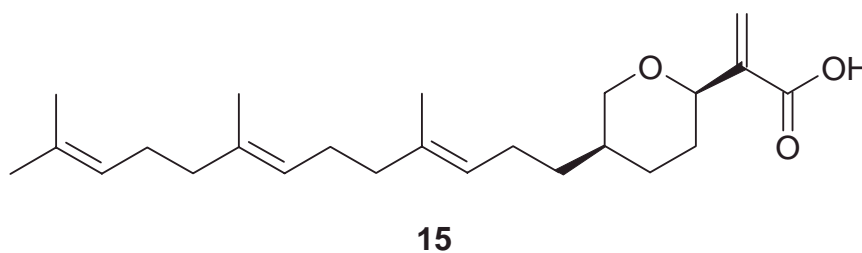
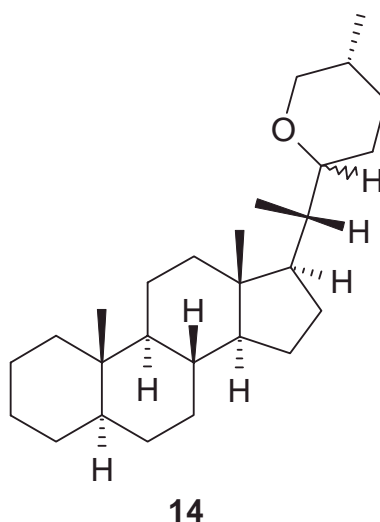


Abb. III-1: Verbindungen mit 2,5-di-*C*-substituierter Tetrahydropyran-Einheit

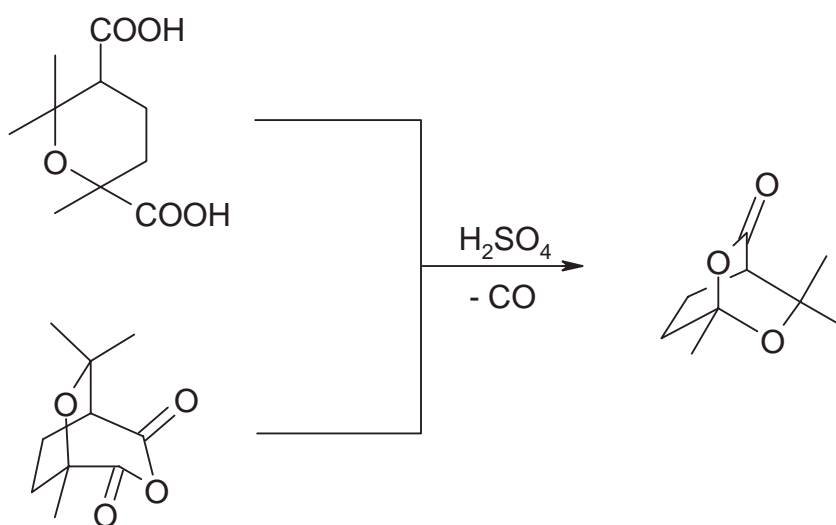
Ein weiteres Problem bei der Synthese neuer, potentiell flüssigkristalliner Verbindungen ist die geringe Funktionalität der Moleküle, welche Mesophasen ausbilden. Zwar kann man als Verbindungsbrücken z.B. Esterfunktionen oder ähnliches einführen, jedoch sollte die

Ringfunktionalität möglichst einfach und ohne laterale Gruppen aufgebaut sein. Dies schränkt den präparativen Chemiker in der Wahl der Edukte und Reaktionssequenzen natürlich ein, wenn nicht der Umweg über Funktionalitäten gemacht werden soll, die am Ende der Sequenz wieder entfernt werden müssen.

Im Folgenden werden die Synthesewege beschrieben, die einen Zugang zu potentiell flüssigkristallinen Verbindungen mit einer 2,5-di-C-substituierten Pyran-Einheit ermöglichen.

III.1 Bicyclus-Weg

Ein ähnliches Molekül, wie das von *Okada* beschriebene, wurde bereits 1906 veröffentlicht.²⁷ Es wird aus Cineolsäure bzw. dem Anhydrid der Cineolsäure durch Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure gewonnen.

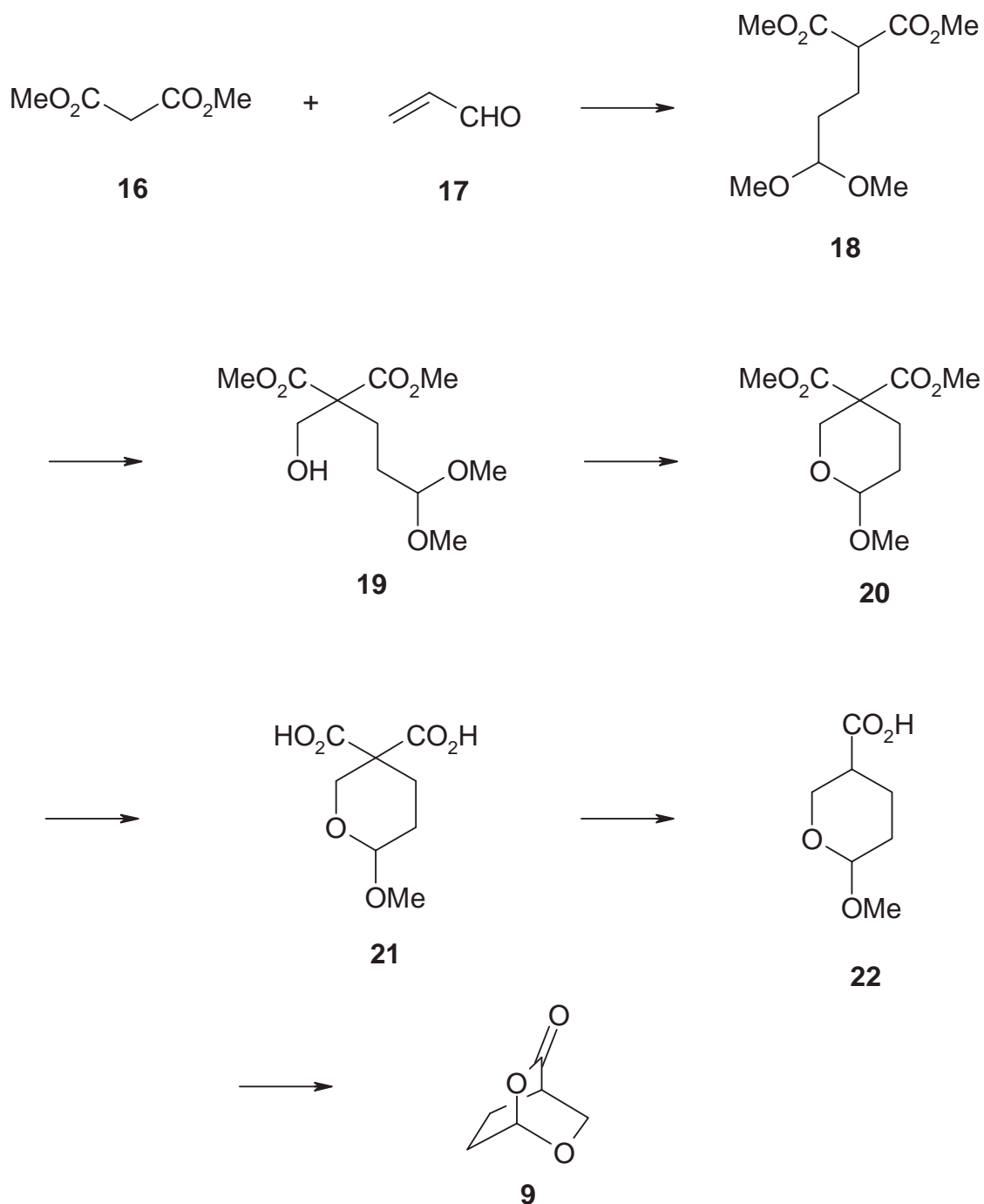


Schema III-1: Synthese von 1,5,5-Trimethyl-2,6-dioxa-bicyclo[2.2.2]octan-3-on

Dieses Molekül ist jedoch aufgrund der Methylgruppen nicht für die Synthese von calamitischen, flüssigkristallinen Verbindungen geeignet.

III.1.1 Route nach Okada

Okada baut den Bicyclus **9** in der von ihm veröffentlichten Synthese über sechs Stufen ausgehend von Dimethylmalonat **16** auf.



Schema III-2: Bicyclus-Route nach *Okada*

Diese Route hat den Vorteil, daß sie von preiswerten Edukten ausgeht. Dem gegenüber stehen jedoch einige Nachteile, welche zum Teil durch Synthese-Optimierung beseitigt werden konnten. Da es sich bei der Bildung der Verbindungen **20** und **9** um intramolekulare Ringschlüsse handelt, die in der Regel unter Bedingungen des Verdünnungsprinzips Substratkonzentrationen von 1% benötigen, braucht man große Mengen Lösungsmittel. Diese kann man zwar recycelieren, man benötigt jedoch unverhältnismäßig große Ansatzgrößen. Man kann dies umgehen, indem man hier das Edukt in die siedende Lösung von *p*-Toluolsulfonsäure in Toluol tropft. So liegen immer nur geringe Mengen des Edukts vor, welche direkt intramolekular abreagieren und für weitere Schritte nicht mehr zur Verfügung stehen.

Andere Nachteile konnten durch Optimierungen nicht behoben werden. Hier wäre zum einen eine Gesamtausbeute von < 10 % über sechs Stufen zu nennen, was die Bereitstellung eines zentralen Bausteins in größeren Mengen erschwert. Des weiteren fallen durch den Einsatz von Acrolein viele Polymerisationsprodukte an, die schon im ersten Schritt die Ausbeute auf unter 30 % senken.

Eine weitere Optimierungsmöglichkeit wäre eine Phasen-Transfer-katalysierte Addition von Acrolein an den Malonester, welche vermutlich weniger Nebenprodukten liefern sollte.²⁸ Diese Reaktion verläuft jedoch unter ähnlich schlechten Ausbeuten, wie die bisher verwendete.²⁹

Als gravierendsten Nachteil kann man jedoch die Reaktion zur Verbindung **19** bezeichnen. Hierbei handelt es sich um eine Hydroxymethylierung mit Formaldehyd in Gegenwart von Kaliumhydrogencarbonat.³⁰ Diese Reaktion erbrachte jedoch nicht immer das gewünschte Ergebnis. Aus bisher noch nicht geklärten Gründen, kam es manchmal zu keiner Reaktion, oder es entstanden viele Nebenprodukte, jedoch nicht das gewünschte Produkt. Schon 1958 berichteten *Samhaber* und *Waldmann* über Probleme bei der Synthese dieser Verbindung.³¹

Um den zentralen Baustein **9** in höheren Ausbeuten und weniger Stufen zu erhalten, wurde nach alternativen Synthesewegen gesucht.

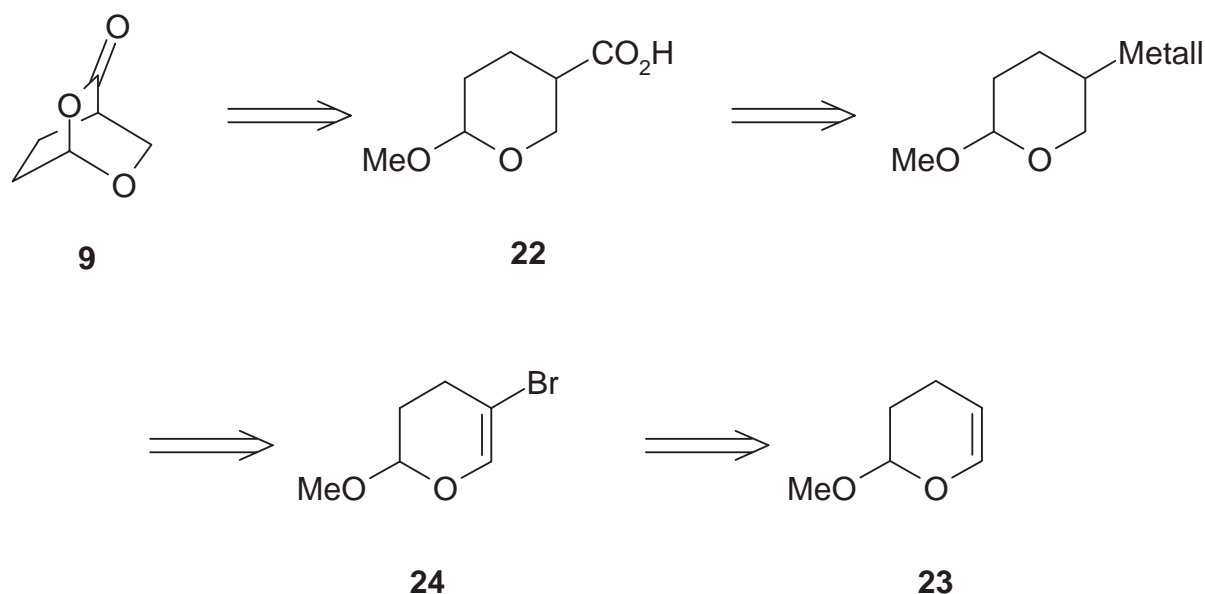
III.1.2 2-Methoxy-2,4-dihydro-2H-pyran als Edukt

Ausgehend von preiswertem, kommerziell erhältlichem 2-Methoxy-2,4-dihydro-2H-pyran **23** sollte durch verschiedene Derivatierungsversuche ein Zugang zu 6-Methoxy-tetrahydropyran-3-carbonsäure **22** gefunden werden. Die Verbindung **23** entsteht durch Hetero-*Diels-Alder*-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf von Acrolein und Methylvinylether.³² Andere Hetero-DA-Addukte des Acroleins zum Beispiel mit Acrylnitril oder Acrylaten lassen sich nach *Schulz* und *Wagner* nicht unter guten Ausbeuten synthetisieren.³³

Für die Derivatisierung von 2-Methoxy-2,4-dihydro-2H-pyran **23** boten sich verschiedene Reaktionswege an.

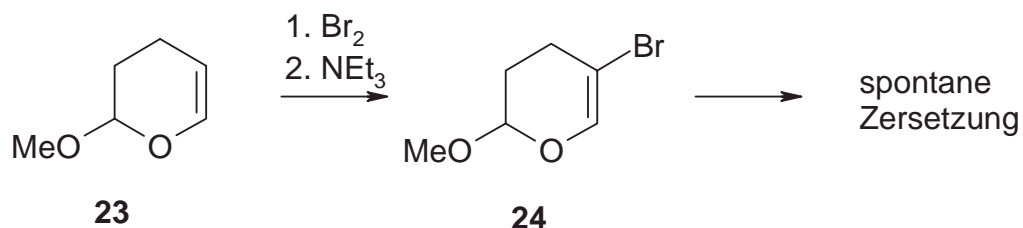
Bromierungs-Eliminierungs-Route

Durch Bromierung von 2-Methoxy-2,4-dihydro-2H-pyran **23** und anschließende Eliminierung von HBr, gefolgt von weiteren Schritten könnte der Bicyclus **9** erhalten werden.



Schema III-3: Retrosynthese über die Bromierungs-Eliminierungs-Route

Obwohl diese Route in wenigen Schritten, ausgehend von einem preiswerten Edukt **23**, den Bicyclus **9** liefern sollte, kam es schon bei der Aufreinigung der flüssigen Verbindung **24** zu einer spontanen exothermen Zersetzung unter Ausbildung eines schwarzen Feststoffs.

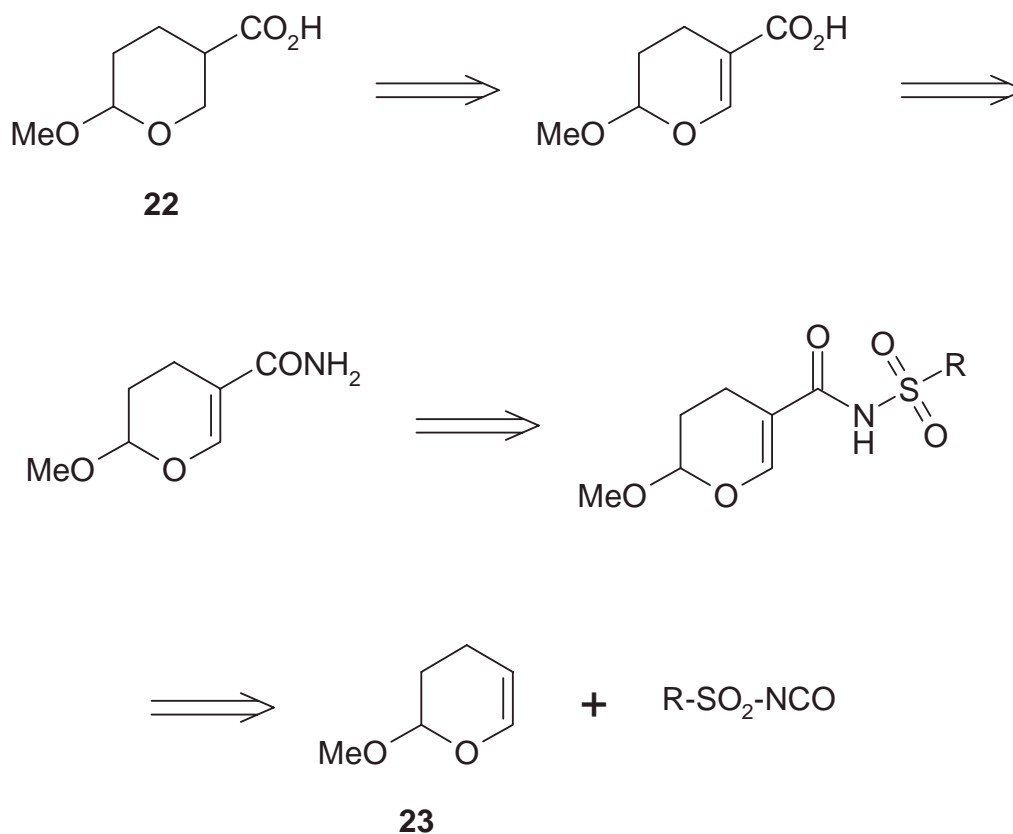


Schema III-4: Bromierung-Eliminierung von **23**

Diese Route wurde deshalb nicht weiter verfolgt.

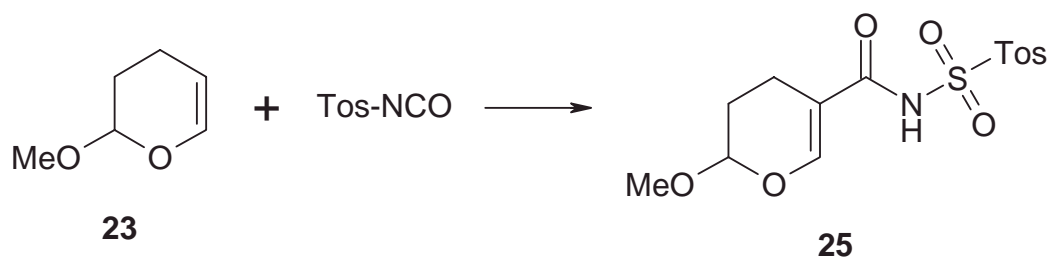
Addition von Sulfonylisocyanaten

Eine weitere Derivatisierungsmöglichkeit der Verbindung **23** ist die Addition von Sulfonylisocyanaten an die Enolether-Funktionalität.³⁴



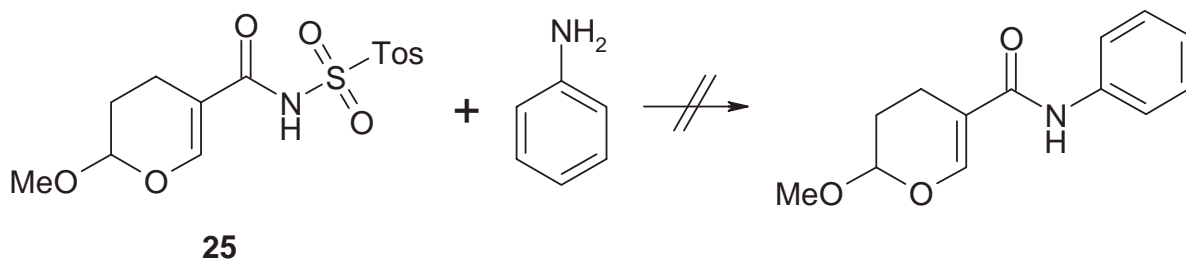
Schema III-5: Retrosynthese über Sulfonylisocyanat-Addition

Die Addition von Toluolsulfonylisocyanat läßt sich wie von *Hall*^{34a)} beschrieben leicht durchführen.



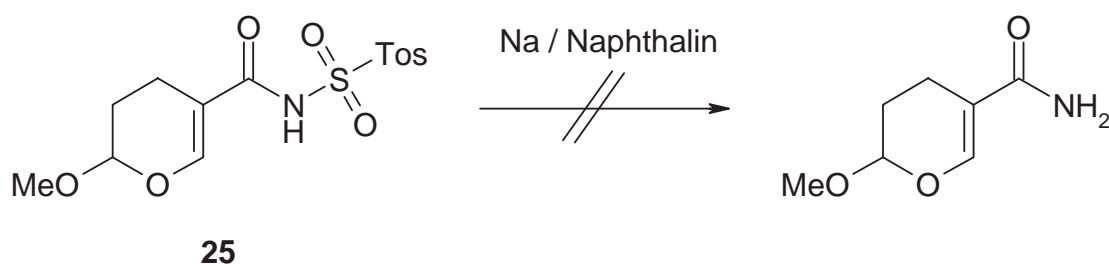
Schema III-6: Addition von Tosylisocyanat an 2-Methoxy-2,4-dihydro-2*H*-pyran **23**

Eine Addition von Phenylisocyanat konnte nicht realisiert werden. Dies hätte den Vorteil einer leichten Spaltbarkeit des Produkts gehabt, denn die komplette Verseifung der Verbindung **25** führt zu einem Gemisch zweier Säuren, aus dem das gewünschte Produkt nicht zu isolieren war. Eine Alternative wäre eine Umamidierung mit Anilin zum entsprechenden Anilid.³⁵



Schema III-7: Umamidierung von **25** mit Anilin

Es zeigte sich jedoch, daß auf diesem Weg das gewünschte Produkt nicht zu isolieren war. Eine andere Alternative ist die Reaktion mit Natrium / Naphthalin in Dimethoxyethan.³⁶



Schema III-8: Reduktion von **25** mit Natrium / Naphthalin

Bei dieser Reaktion wurde das Edukt zwar vollständig umgesetzt, das gewünschte Produkt konnte jedoch nicht isoliert werden. Wie zu erwarten, halten die weiteren Funktionalitäten innerhalb des Moleküls den Reaktionsbedingungen nicht stand.

Eine Hydrierung der Verbindung **25** mit Palladium auf Aktivkohle konnte unter den üblichen Reaktionsbedingungen ebenfalls nicht das gewünschte Hydrierungsprodukt liefern.

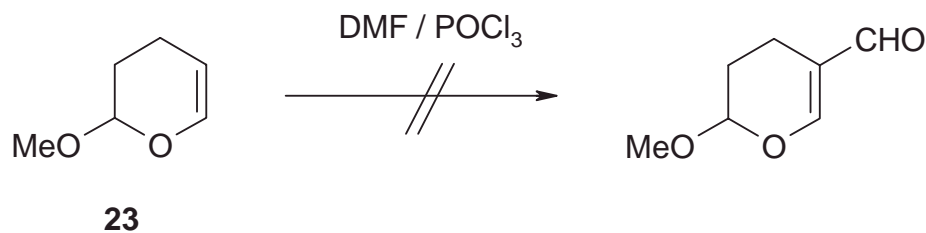
Die Verbindung **25** stellt ein interessantes Intermediat dar, da es bereits die Säurefunktion als Toluolsulfonyl-geschütztes Amid trägt. Es war bislang jedoch nicht möglich, die Sulfonamid-Gruppe in ein geeignetes Derivat zu überführen. Ein Hauptproblem stellt die Säurelabilität der Enolether-Acetal-Gruppe dar, die es zum Beispiel nicht ermöglicht, das gebildete Amid aus der Reaktionsmischung zu isolieren.

Formylierung

Eine Hydroformylierung von **23** würde ein Regio-Isomerengemisch liefern, wobei der größte Anteil des Produktgemischs aus dem unerwünschten Isomeren bestehen würde.

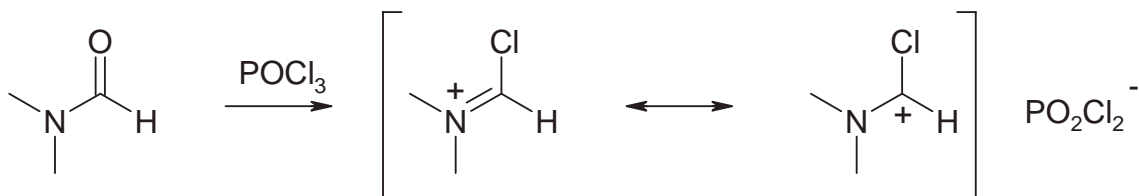
Eine von *Balasubramanian*³⁷ beschriebene Reaktion ermöglicht die Addition von *N,N*-Dimethylformamid an Enolether im Sinne einer Vilsmeier-Haack-Formylierung. Allerdings enthalten die Substrate keine Acetal-Funktionalität. Es war daher zu untersuchen, ob die Reaktionsbedingungen auf die Verbindung **23** übertragbar sind.

Bei einer Reihe von Versuchen zeigte sich, daß die zur Bildung von Glykalen beschriebene Reaktion jedoch nicht auf die Verbindung **23** anwendbar ist.



Schema III-9: Vilsmeier-Haack-Formylierung von **23** mit DMF / POCl₃

Eine Erklärung für diesen Befund könnte die elektronenziehende Eigenschaft der Methoxygruppe sein, die einen elektrophilen Angriff des intermediär gebildeten „Vilsmeier-Komplexes“ blockiert.

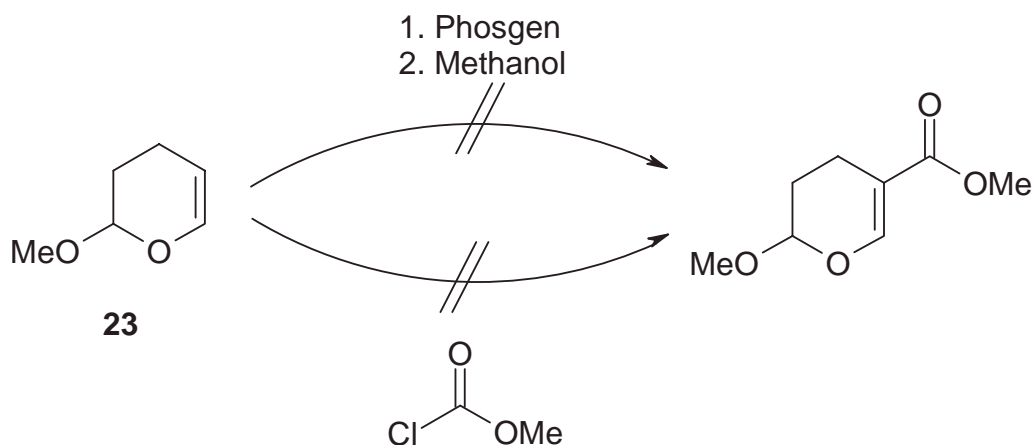


Schema III-10: Bildung des „Vilsmeier-Komplex“ aus DMF und POCl₃

Daneben könnte auch eine säurekatalysierte Spaltung des Acetals stattfinden, die eine Reaktion unmöglich macht.

Methoxycarboxylierung

Auch eine Addition von Chlorameisensäuremethylester³⁸ oder von Phosgen unter anschließender Methanolyse³⁹ konnte kein Derivat der Verbindung **23** liefern.



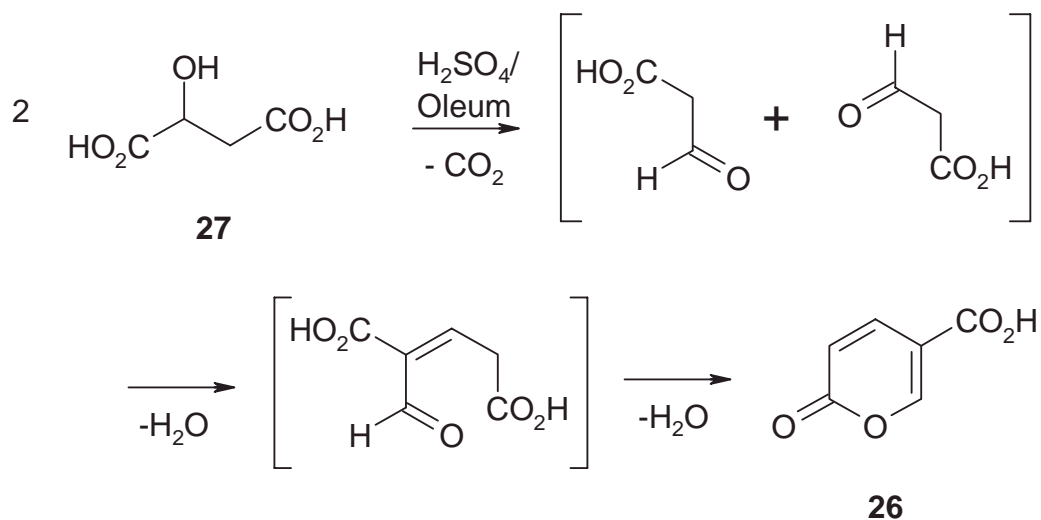
Schema III-11: Versuche zur Synthese von 6-Methoxy-5,6-dihydro-4*H*-pyran-3-carbonsäuremethylester

Somit konnte leider das Potential der Verbindung 2-Methoxy-2,4-dihydro-2*H*-pyran **23** zur Generierung der 6-Methoxy-tetrahydropyran-3-carbonsäure **22** bisher nicht genutzt werden. Offensichtlich lassen sich Reaktionen, die an Enolethern ohne Acetal-Funktionalität durchführbar sind, nicht ohne weiteres übertragen.

Ein weiteres Problem stellt die Acetal-Funktionalität der Verbindung **23** und deren Derivaten dar, die es nicht erlaubt, Reaktionen unter sauren Bedingungen durchzuführen.

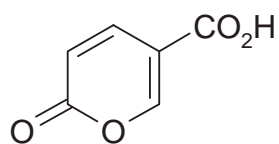
III.1.3 Cumalinsäure-Weg

Eine weitere Alternative, um den Bicyclus **9** in wenigen Schritten zu generieren, könnte der Weg über Cumalinsäure **26** sein. Diese erhält man aus Äpfelsäure **27** durch Behandlung mit Oleum über Selbstkondensation der intermediär gebildeten Formylessigsäure.⁴⁰

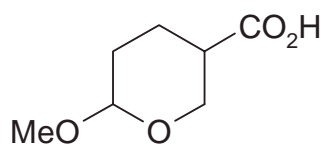


Schema III-12: Darstellung von Cumalinsäure **26**

Die Cumalinsäure **26** stellt ein ebenfalls interessantes Zwischenprodukt dar, da sie bereits ähnliche Strukturelemente aufweist wie 3-Methoxytetrahydropyran-6-carbonsäure **22**. Es wurden verschiedene Versuche unternommen, die Säure durch Derivatisierung in ein geeignetes Intermediat zu überführen.^{41,42}

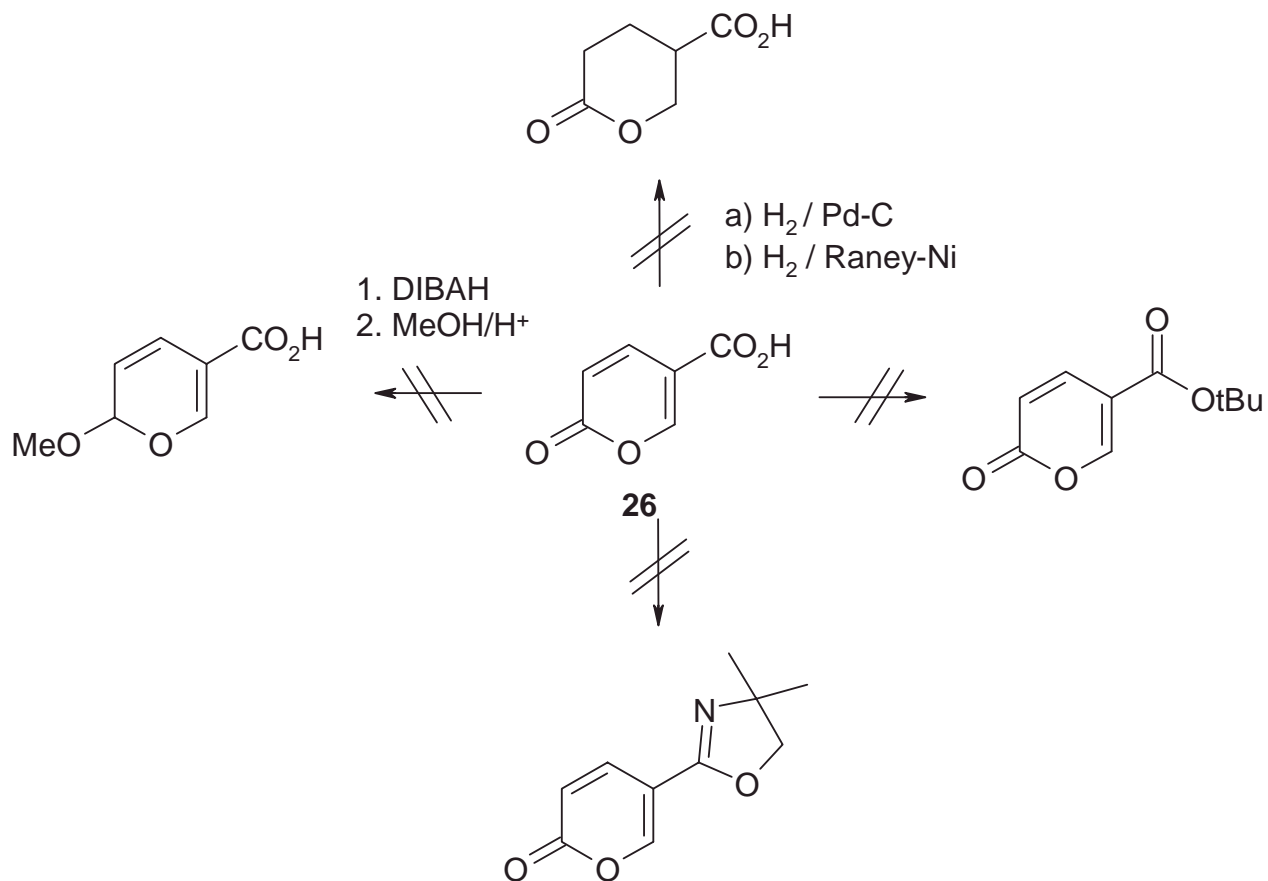


26



22

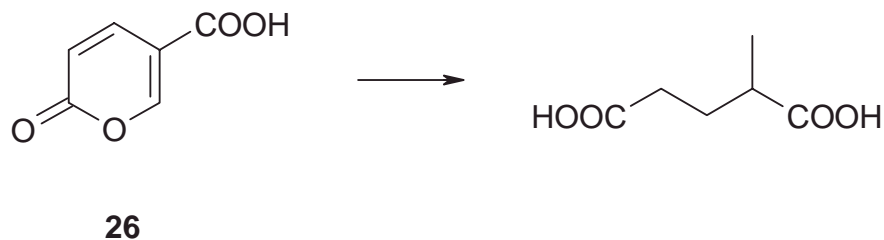
Abb. III-2: Strukturvergleich zwischen Cumalinsäure und 6-Methoxy-tetrahydropyran-3-carbonsäure



Schema III-13: Derivatisierungsversuche von Cumalinsäure **26**

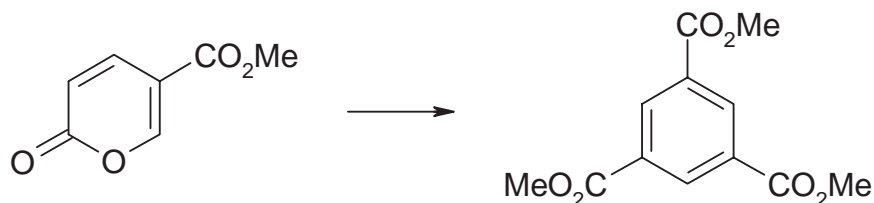
Es zeigte sich jedoch, daß es trotz vieler Versuche bislang nicht möglich war, die Cumalinsäure auf einem der gezeigten Wege zu derivatisieren. Der Hauptgrund liegt dabei in der sehr schlechten Löslichkeit der Säure in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Die Hydrierung mit Wasserstoff unter heterogener Katalyse lieferte sowohl von der Säure, als auch vom Natrium-Salz nur 2-Methyl-glutarsäure, was auch im Einklang mit der Literatur von Wiley⁴³ steht.



Schema III-14: Hydrierung von Cumalinsäure **26**

Aber auch viele andere Derivatisierungsversuche wurden in der Literatur schon mit Problemen beschrieben. So kann man zwar den Methyl ester der Cumalinsäure herstellen; dieser zersetzt sich jedoch nach kurzer Zeit zu Trimethyltrimesat.⁴⁴



Schema III-15: Zersetzung von Cumalinsäuremethylester

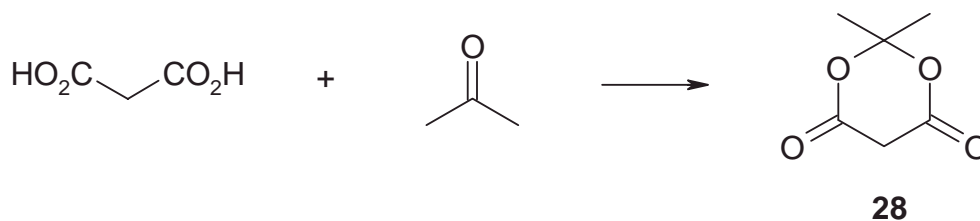
Aufgrund der negativen Derivatisierungsergebnisse wurde von einer weiteren Verfolgung dieser Syntheseroute abgesehen. Obwohl die Cumalinsäure schon seit 1891 bekannt ist,⁴⁵ gibt es nicht viel Literatur über geeignete Möglichkeiten zur Umwandlung, was auch mit den Ergebnissen dieser Arbeit im Einklang steht.

III.1.4 Meldrumsäure-Weg

Die bereits beschriebene Bicyclus-Route von *Okada* stellt nur einen Zugang zum Racemat der Verbindung **9** dar. Es wurde daher nach Wegen gesucht, eine asymmetrische Synthese zu ermöglichen.

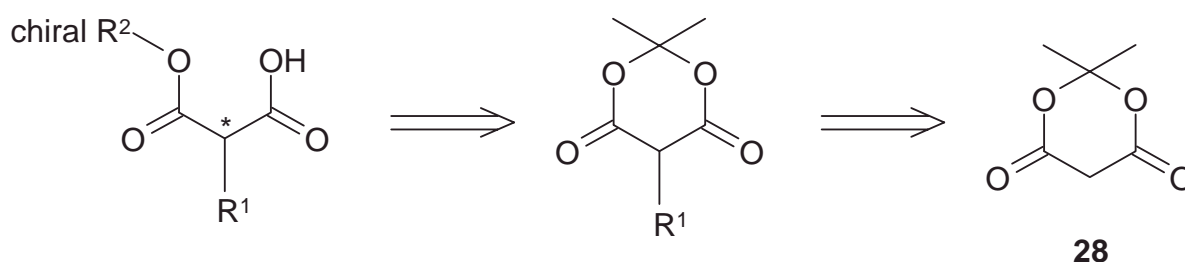
Eine enzymatische Differenzierung kommt während der *Okada*-Route nicht in Frage, da erst in der letzten Stufe das konfiguratив instabile Halbacetal in den konfiguratив stabilen Bicyclus **9** umgewandelt wird (siehe **Schema III-2**, Seite 18).

Ein aussichtsreicher Ansatz, um zu einem enantiomerenreinen Bicyclus **9** zu gelangen, schien der Einsatz von Meldrumsäure **28** zu sein. Diese ließ sich leicht aus Malonsäure und Aceton unter Zugabe von Essigsäureanhydrid generieren.⁴⁶



Schema III-16: Darstellung von Meldrumsäure **28**

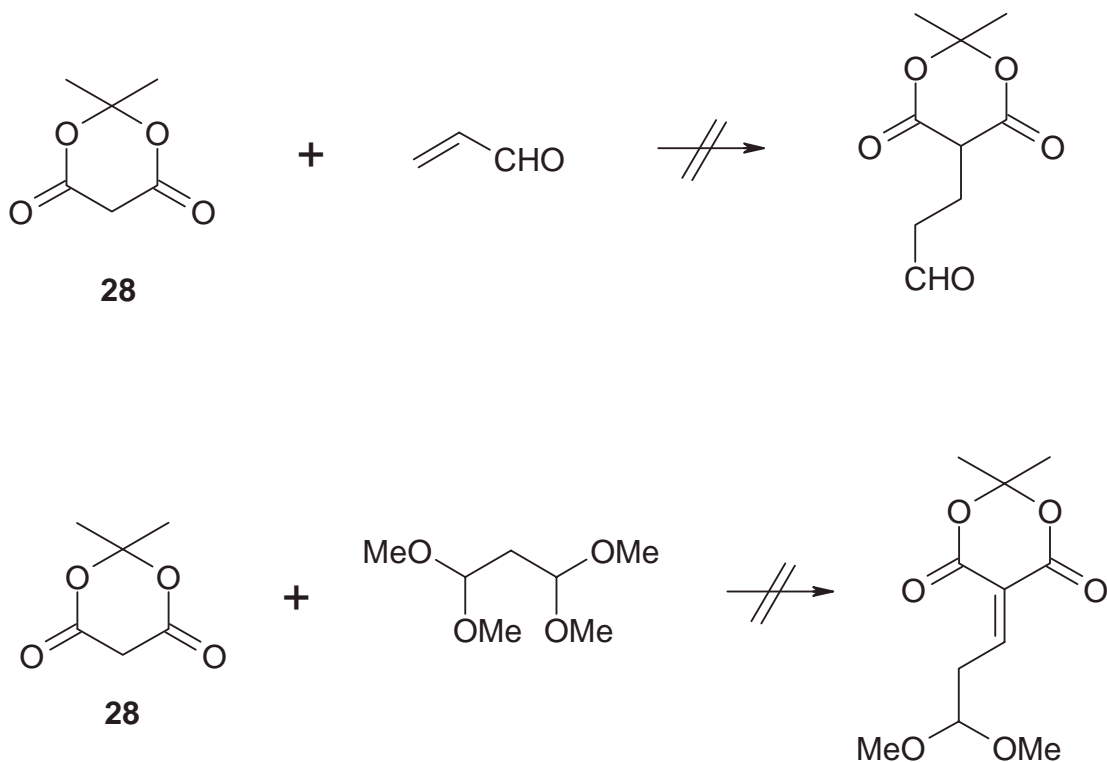
Die Meldrumsäure läßt sich nach *Junek et al.*⁴⁷ mit Alkoholen zu Malonhalbestern öffnen. Substituiert man die Meldrumsäure vorher nach der Methode von *Chan*⁴⁸ und öffnet diese dann mit einem chiralen Alkohol, sollte bevorzugt ein Diastereomer entstehen.



Schema III-17: Retrosynthese von chiralen Malonhalbestern ausgehend von Meldrumsäure **28**

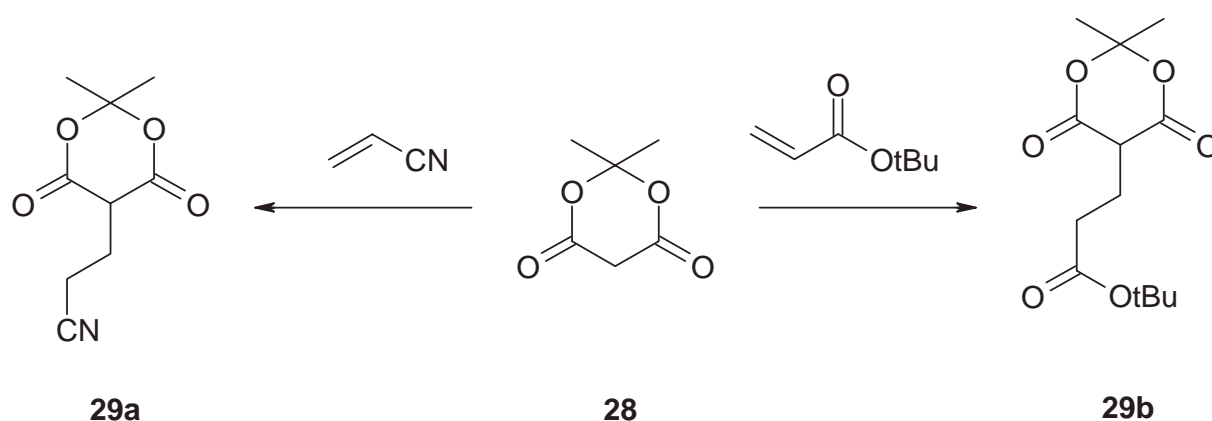
Diese Halbester kann man bei geeignetem Substitutionsmuster an R^1 wieder in den Syntheseweg von *Okada* einschleusen und so zu einem enantiomerenreinen Bicyclus **9** gelangen.

Bei der Umsetzung dieser Überlegungen zeigten sich jedoch Probleme. Eine Michael-Addition der Meldrumsäure **28** an Acrolein konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden. Ebenso wenig führte die Knoevenagel-Reaktion⁴⁹ mit *in situ* erzeugtem 3,3-Dimethoxypropanal aus 1,1,3,3-Tetramethoxypropan⁵⁰ zum gewünschten Produkt. Eine Addition von Alkylhalogeniden⁵¹ läßt sich dagegen schlecht auf der Stufe der Mono-Substitution stoppen.⁵²



Schema III-18: Versuche zur Derivatisierung von Meldrumsäure

Da es nicht möglich war, die Aldehyd- bzw. die Acetal-Funktion direkt in das Molekül einzuführen, mußte man nach einem Äquivalent suchen, welches man in einen Aldehyd bzw. in ein Acetal umwandeln kann, ohne daß die Säure oder der Ester mit dem chiralen Auxiliar reagieren würde. Hierzu bot sich die Michael-Addition von Acrylnitril oder *tert*-Butylacrylat nach *Chan*⁴⁸ an. Die Nitrilgruppe sollte sich nach *Stephen*⁵³ in Gegenwart von Säure oder Ester mittels Sn(Cl)₂ zum Aldehyd reduzieren lassen. Eine chemische Differenzierung des *tert*-Butylester von der Esterfunktion der Meldrumsäure sollte ebenfalls möglich sein, um durch Reduktion den gewünschten Aldehyd generieren zu können. Die Michael-Addition erfolgt unter Zusatz von äquimolaren Mengen des Phasentransferkatalysators Butyltriethylammoniumchlorid und Kaliumcarbonat in Acetonitril.

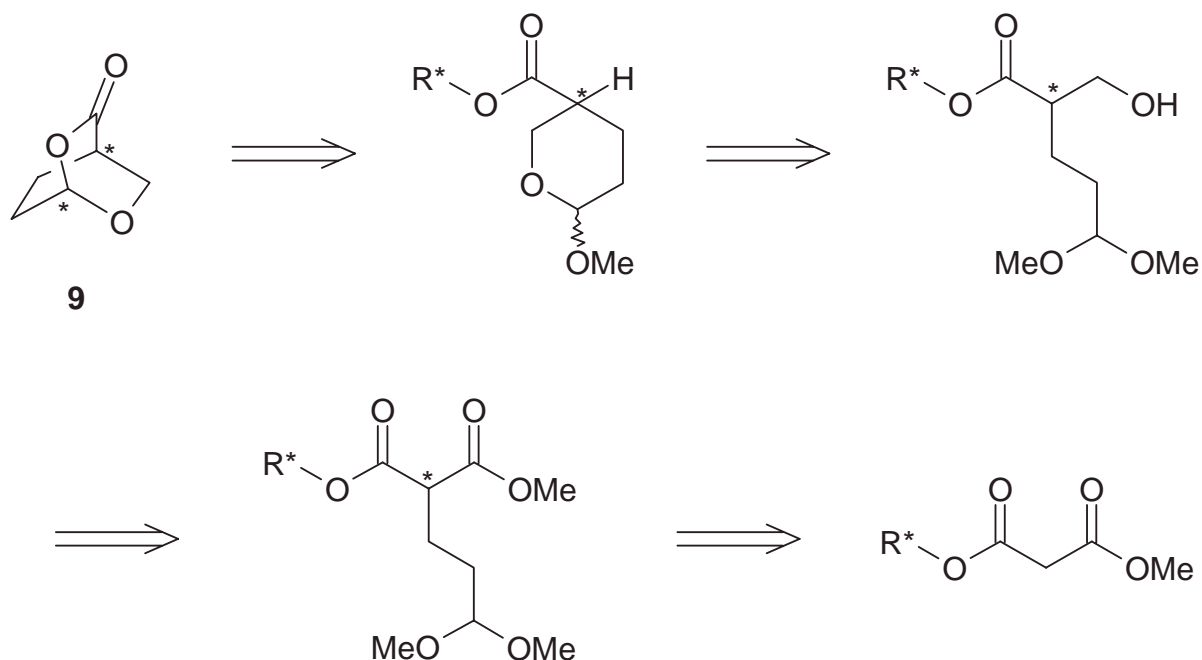


Schema III-19: Michael-Addition von Acrylat-Äquivalenten an Meldrumsäure

Die Addition ließ sich nach der Methode von *Chan* leicht durchführen. Trotz vieler Versuche konnte bisher jedoch keine diastereomerenreine Verbindung oder ein leicht trennbares Gemisch durch die Öffnung der Meldrumsäure mit einem chiralen Alkohol erhalten werden.

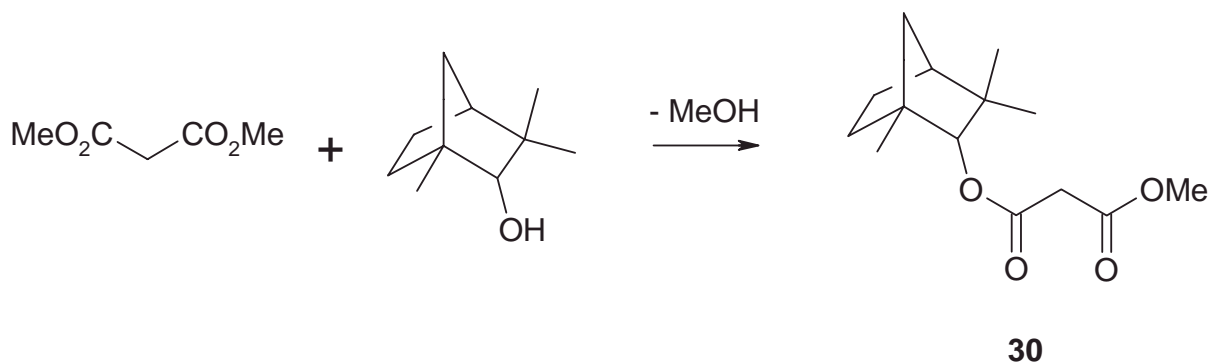
III.1.5 Chirale, gemischte Malonester

Ein weiterer Zugang zum enantiomerenreinen Bicyclus **9** wäre die Einführung eines chiralen, gemischten Esters der Malonsäure in die Synthese-Route nach *Okada*. Im weiteren wäre der Methyl ester zu verseifen und zur Hydroxymethylgruppe zu reduzieren.⁵⁴ Die differenzierende Verseifung der Ester könnte hier nach der Methode von *Jung*⁵⁵ unter Einsatz von Trimethylsilyljodid erfolgen.



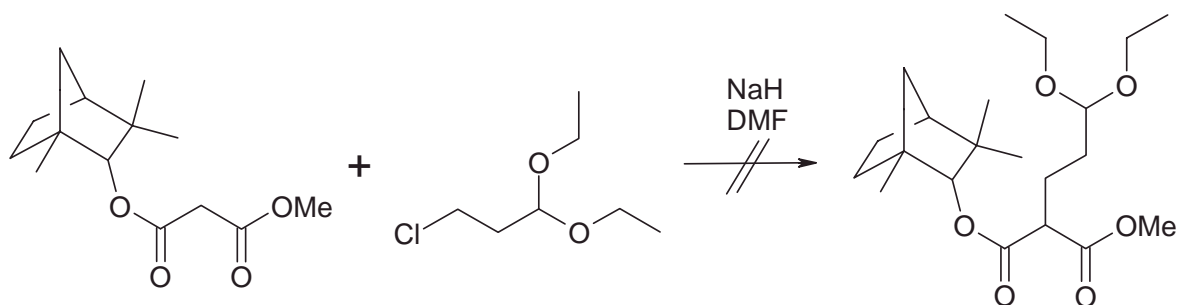
Schema III-20: Retrosynthetische Überlegungen über chirale, gemischte Malonester

Als chirales Auxiliar bot sich (+)-Fenchol an, da es preiswert ist und es sich auf der Stufe des Esters als sekundärer Alkohol von der Methylesterfunktionalität ausreichend unterscheiden sollte. Der Ester wurde durch die Umesterung von Dimethylmalonat mit Fenchol unter saurer Katalyse hergestellt. Man erhitzte dazu äquimolare Mengen von Dimethylmalonat und (+)-Fenchol und destillierte das entstehende Methanol ab.



Schema III-21: Darstellung gemischter, chiraler Malonester

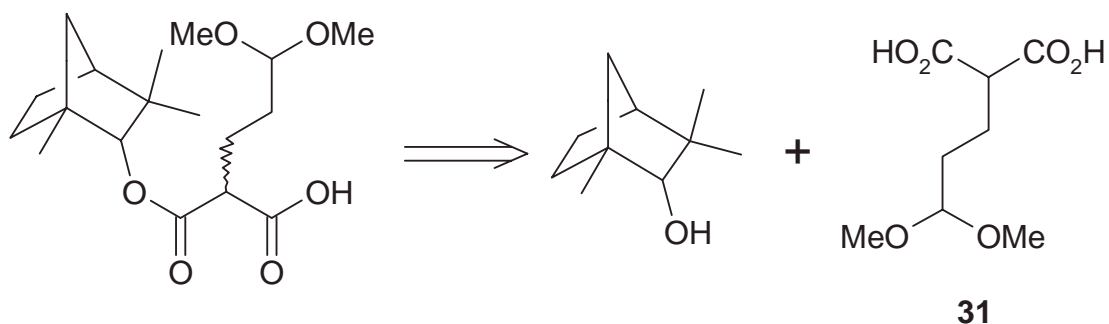
Der so in guten Ausbeuten enantiomerenrein hergestellte Ester **30** konnte natürlich nicht unter den Bedingungen einer „normalen“ Malonester-Synthese derivatisiert werden. Hierbei würde der Fenchyl-Ester verseift. Daher wurde das acide Proton des Malonesters in DMF mit Natriumhydrid deprotoniert,⁵⁶ und das so gebildete Malonester-Anion mit 3-Chlorpropion-aldehyd-diethylacetal umgesetzt. Nach dem Aufarbeiten zeigte sich jedoch keine chirale Induktion. Offensichtlich ist das diastereotopie Zentrum zu weit von dem Fenchyl-Rest entfernt, um eine Beeinflussung zu erfahren. Eine Reaktionsführung unter kinetischer Kontrolle (bei tiefen Temperaturen) kommt wegen der langsamen Reaktionsgeschwindigkeit nicht in Frage. Eine Michael-Addition von Acrolein ist aufgrund der geringen Ausbeute der Reaktion und der zu erwartenden Umesterung (Reaktion mit Natriummethylat in Methanol) nicht durchgeführt worden.



Schema III-22: Malonester-Synthese mit chiralem, gemischtem Malonester

Weitere Umsetzungen mit anderen chiralen Alkoholen wurden nicht durchgeführt. Da es keine Literatur gibt, die eine solche Synthese beschreibt, ist es wahrscheinlich, daß auch andere chirale Alkohole nicht den gewünschten Effekt erzielen

Eine interessante Fragestellung wäre eine Umsetzung der substituierten Malonsäure mit dem chiralen Auxiliar unter Ausbildung des Diastereomerenmischs in der Hoffnung, hieraus ein Enantiomer isolieren zu können.⁵⁷ Es stellt sich jedoch die Frage, ob die Verbindung **31** unter den Reaktionsbedingungen überhaupt stabil ist, ohne direkt zu cyclisieren.



Schema III-23: Retrosynthetische Überlegungen

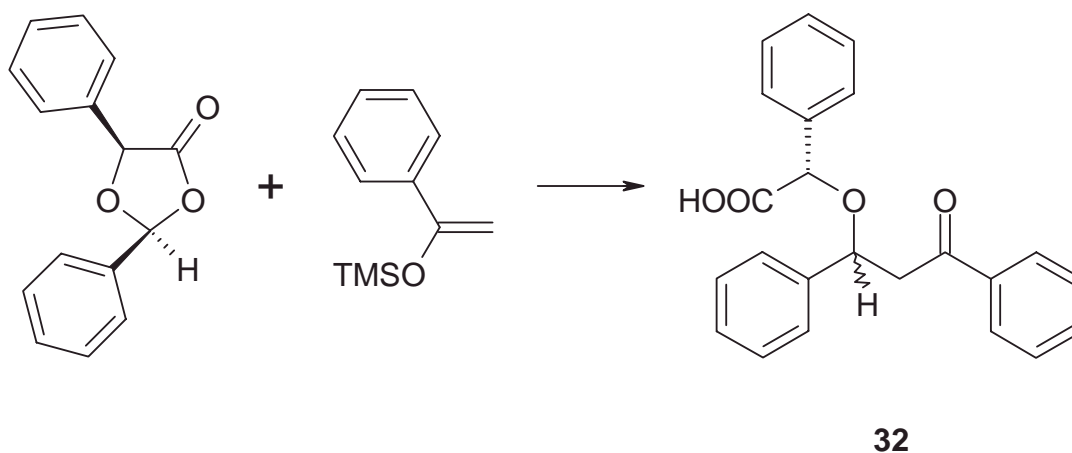
Diese Syntheseroute wurde bislang noch nicht beschritten.

Trotz aller Bemühungen war es bisher noch nicht möglich, den Bicyclus **9** enantiomerenrein, oder auf einem anderen Weg, als auf dem von *Okada* beschriebenen, zu synthetisieren.

III.1.6 Öffnung des Bicyclus unter S_N2 -Bedingungen

Der unter schlechten Ausbeuten durch die Methode von *Okada* synthetisierte Bicyclus **9** sollte im nächsten Schritt durch eine nucleophile Ringöffnung zu einem 2,5-substituierten Tetrahydropyransystem reagieren.

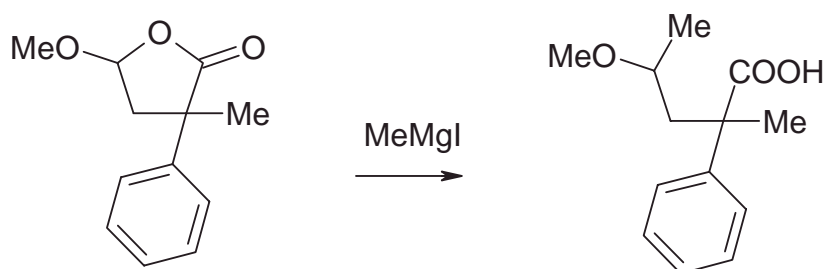
Neben der Öffnung von (cyclischen) Acetalen^{58a-i} finden sich nur wenige Literaturstellen zur Öffnung von Alkoxy-Lactonen. Hier wäre die Methode von *Kellog et al.*⁵⁹ zu nennen, welche 1,3-Dioxolan-4-one aus Mandelsäure mit Silylenolethern⁶⁰ oder Allylsilanen öffnen.



Schema III-24: Öffnung von 1,3-Dioxolan-4-on mit Silylenolethern nach *Kellog*

Kellog et al. erhalten z.B. bei dieser Reaktion, als bestes Beispiel, unter 98%-iger Ausbeute und 87 % de die Verbindung **32**. Bei der Verwendung von Allyltrimethylsilan sinkt der Diastereomerenüberschuß auf 28 % de.

Als weiteres Beispiel ist eine Öffnung von 5-Ring-Alkoxy-Lactonen mit Grignard-Reagenzien nach *Des Abbayes et al.*⁶¹ zu nennen.



Schema III-25: Öffnung von Alkoxy-Lactonen mit Grignard-Reagenzien

Die Autoren geben gute bis mäßige Ausbeuten an, gehen jedoch nicht auf das Diastereomeren-Verhältnis dieser Reaktion ein.

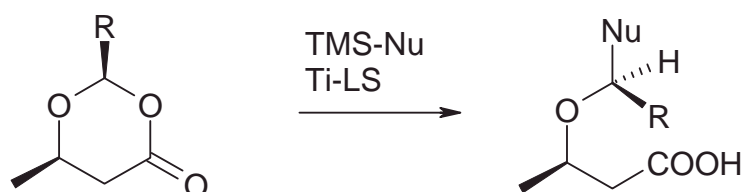
Eine weitere Reaktion an einem 5-Ring ist die Substitution mit Silylderivaten an Benzylgeschütztem β -D-Ribofuranose-acetat unter Scandiumperchlorat-Katalyse.⁶²



Schema III-26: Scandium-katalysierte α -C-Glycosylierung

Die von *Kobayashi*⁶² beschriebene Methode (**Schema III-26**) setzt Enolether, Allyl-, Cyanid- und Azid-trimethylsilane als Nucleophile unter guten Ausbeuten mit dem Zuckerderivat um. Hierbei kommt es überwiegend zur Ausbildung des α -Anomeren. Dies bedeutet, daß der Angriff von der Unterseite des Moleküls erfolgt.

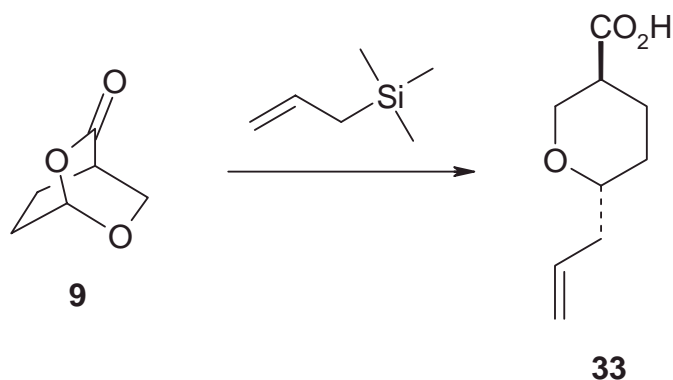
An einem 6-Ring-System berichten *Seebach et al.*⁶³ die nucleophile Öffnung von 1,3-Dioxan-4-on mit Silyl-Nucleophilen unter Titan-*Lewis*-Säure-Katalyse. Sie erhalten fast ausschließlich Rückseitenangriff, was mit den Ergebnissen von *Schreiber*⁶⁴ im Einklang steht. Dieser hatte am gleichen Ring-System die Öffnung mit Cupraten R_3Cu_2Li mit den gleichen Beobachtungen durchgeführt.



Nu=Allyl, Ethinyl, Cyanid

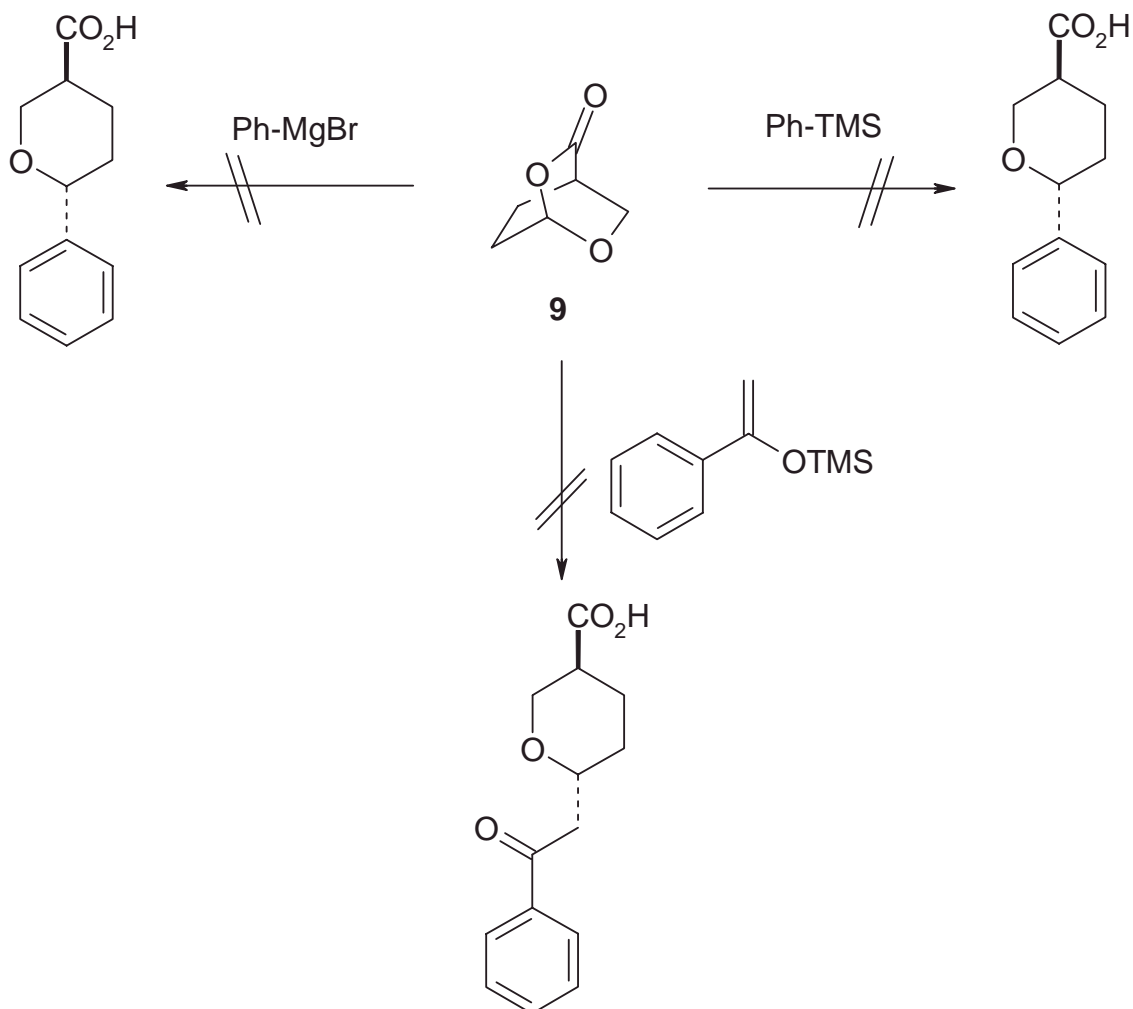
Schema III-27: Nucleophile Öffnung von 1,3-Dioxan-4-on nach *Seebach*

Analog dieser Literatur-Ergebnisse wurde versucht, den Bicyclus **9** nucleophil zu öffnen. Die Öffnung mit Allyltrimethylsilan führt zu einem Produkt, welches eine C_3 -Kette als Flügelgruppe einer potentiell flüssigkristallinen Verbindung aufweist. Diese Kettenlänge erweist sich als vorteilhaft, da sie die Bildung von Mesophasen im Bereich der Raumtemperatur begünstigt.



Schema III-28: Öffnung des Bicyclus **9** mit Allyltrimethylsilan

Bei der weiteren Untersuchung der Öffnungsreaktionen zeigte sich, daß nur die Substitution mit Allyltrimethylsilan nach *Seebach* zu einem ring-geöffnetem Produkt führt. Weder die Reaktion mit Grignard-Reagenzien, mit TMS-Enolether des Acetophenons oder mit Phenyl-TMS⁶⁵ brachte ein gewünschtes Produkt.

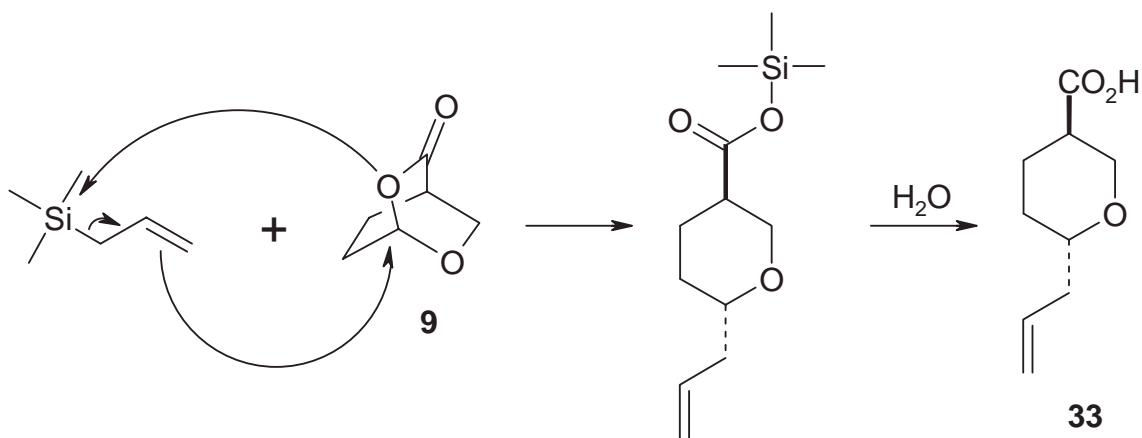


Schema III-29: Versuche der nucleophilen Öffnung des Bicyclus **9**

Durch die Bildung der Säure **33** ist jedoch eine Verbindung synthetisiert worden, die es ermöglicht, flüssigkristalline Verbindungen mit einer 2,5-di-C-substituierten Tetrahydropyran-Einheit zu erhalten.

Die Säure **33** entsteht als ein Gemisch aus *cis*- und *trans*-Isomeren, wobei ein Stereoisomer im Überschuß vorliegt. Aus spektroskopischen Daten läßt sich auf ein Verhältnis von 3:1 schließen. Da das Nucleophil den Bicyclus **9** aus sterischen Gründen wahrscheinlich bevorzugt von der Unterseite angreift, wird vermutet, daß überwiegend das *trans*-Isomere gebildet wird.

Das Elektrophil, in diesem Fall das Alkoxy-lacton, wird von dem terminalen C-Atom des Allyltrimethylsilans angegriffen, und die freiwerdende Säurefunktion reagiert mit der Trimethylsilylgruppe unter Ausbildung der Doppelbindung. Durch Zugabe von Wasser wird der Trimethylsilylester wieder gespalten.⁶⁶



Schema III-30: Mechanismus der Addition von Allyltrimethylsilan

Das $^1\text{H-NMR}$ der Verbindung **33** zeigt ein komplexes Spektrum, was auf die große Anzahl von 2J -Kopplungen zurückzuführen ist.

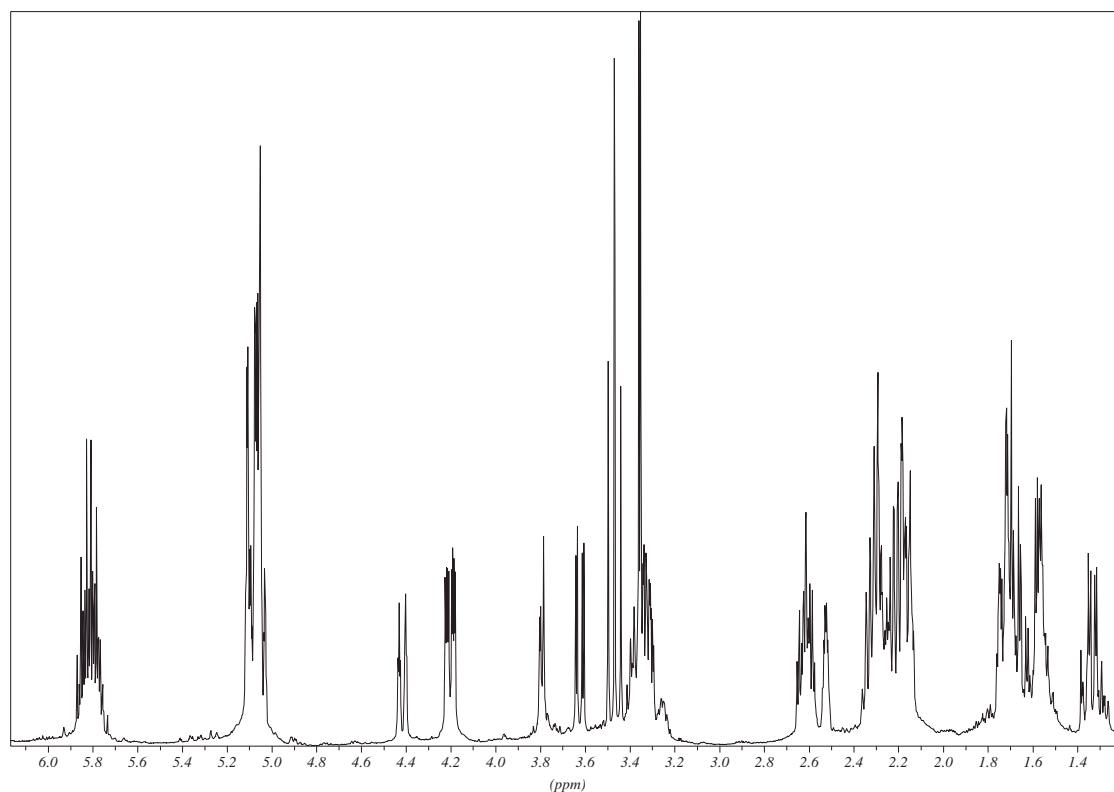
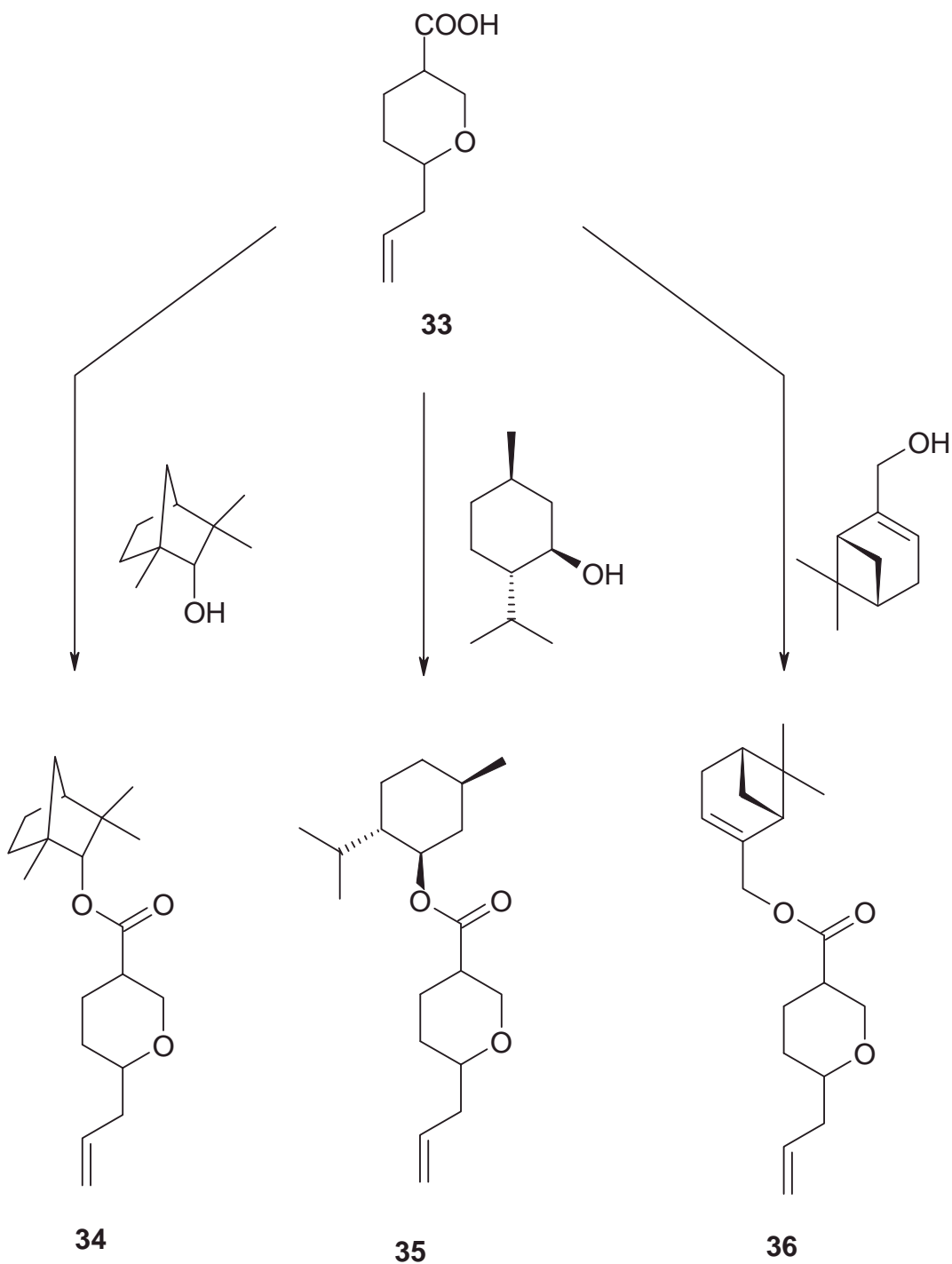


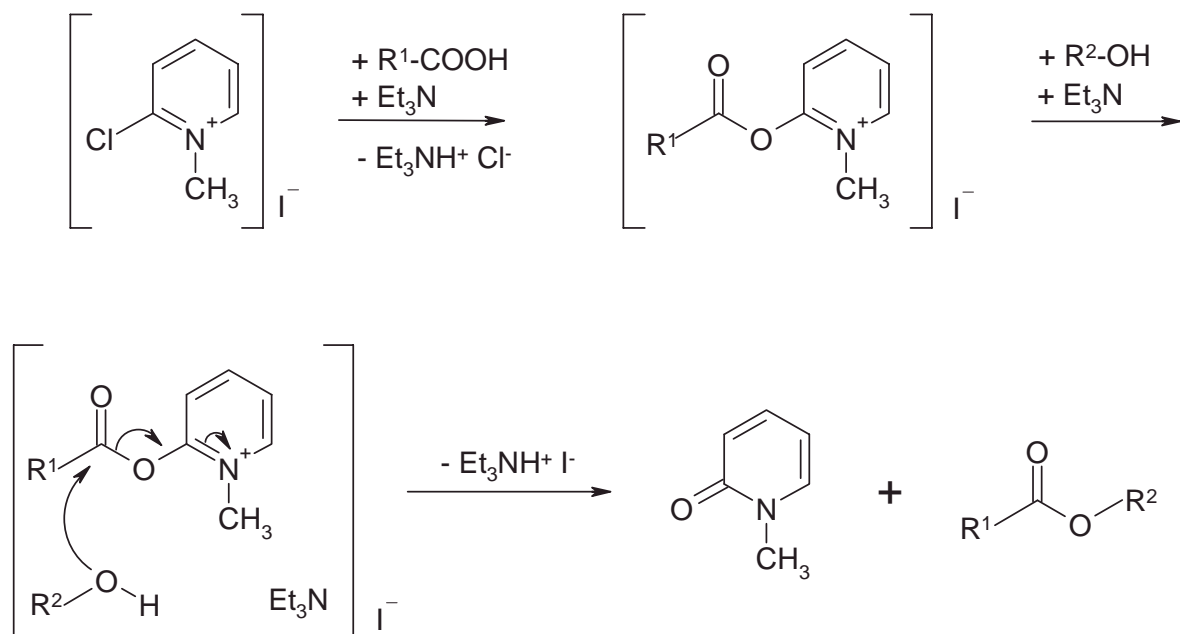
Abb. III-3: ^1H -NMR-Spektrum von 6-Allyl-tetrahydro-pyran-3-carbonsäure **33**

Zur Diastereomerentrennung bezüglich der Stereozentren im Pyranring und zur Darstellung von Kristallen zur Röntgenstrukturanalyse wurden Derivate der Säure **33** hergestellt. Hierzu wurden sowohl Ester von chiralen Alkoholen, als auch Amide synthetisiert. Die Carbonsäure **33** wurde dazu mit (+)-Fenchol, (-)-L-Menthol und (1*R*)-(-)-Myrtenol verestert.



Schema III-31: Veresterung der Säure **33** mit chiralen Alkoholen

Zur Veresterung wurde die Verbindung **33** nach *Mukaiyama* bei RT mit äquimolaren Mengen des jeweiligen Alkohols, Triethylamin und 2-Chlor-1-methylpyridiniumiodid unter milden Bedingungen umgesetzt.⁶⁷ Daneben wurde die Variante der Veresterung mit DCC als Kupplungsreagenz durchgeführt.



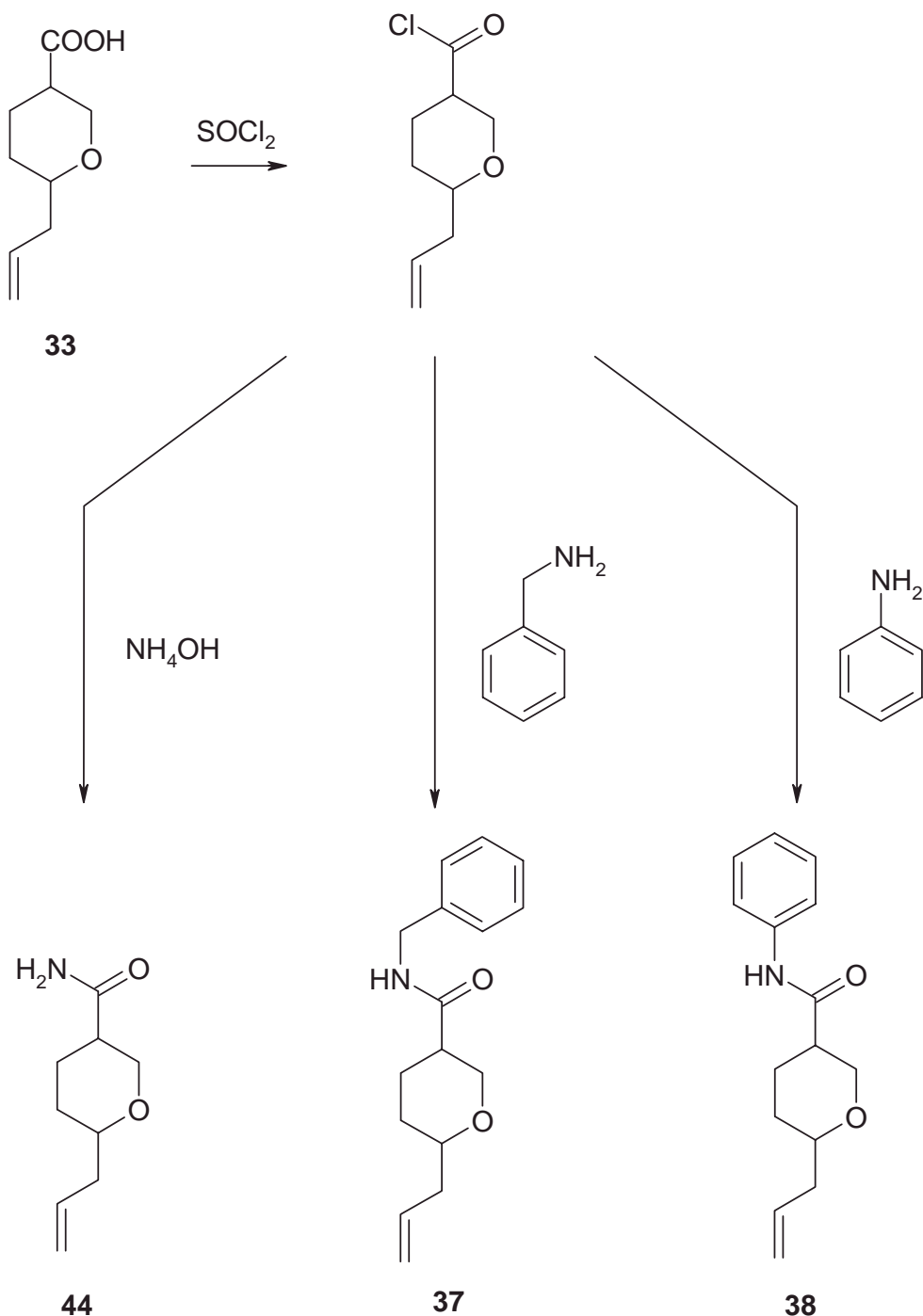
Schema III-32: Mechanismus der Veresterung nach *Mukaiyama*

Bei der *Mukaiyama*-Methode entsteht durch den nucleophilen Angriff des Carboxylat-Ions an die 2-Position des 2-Chlor-1-methylpyridiniumiodid 2-Acyloxy-1-methylpyridiniumiodid, eine aktive Acylierungszwischenstufe.

Diese wird von dem Alkohol nucleophil in Gegenwart von Triethylamin (als Iodwasserstoff-Fänger) an der Carbonylfunktion angegriffen, wobei der jeweilige Carbonsäureester, 1-Methyl-2-pyridon und das Ammoniumsalz entstehen.

Nur die Ester von Myrtenol **36** und Menthol **35** konnten anaylsenrein als Diastereomeren-Gemisch erhalten werden. Der Fenchyl-Ester konnte als Hauptkomponente des Produkt-Gemischs mittels NMR identifiziert werden. Da die Verbindungen **35** und **36** als öliges Diastereomeren-Gemisch isoliert wurden, und man sie weder chromatographisch, noch durch Umkristallisation trennen konnte, war es bisher nicht möglich, die Diastereomere rein zu isolieren.

Darüberhinaus wurde die Säure **33** in das Säurechlorid überführt, welches ohne Isolierung mit Ammoniak, Benzylamin und Anilin in die entsprechenden Amide überführt wurde.



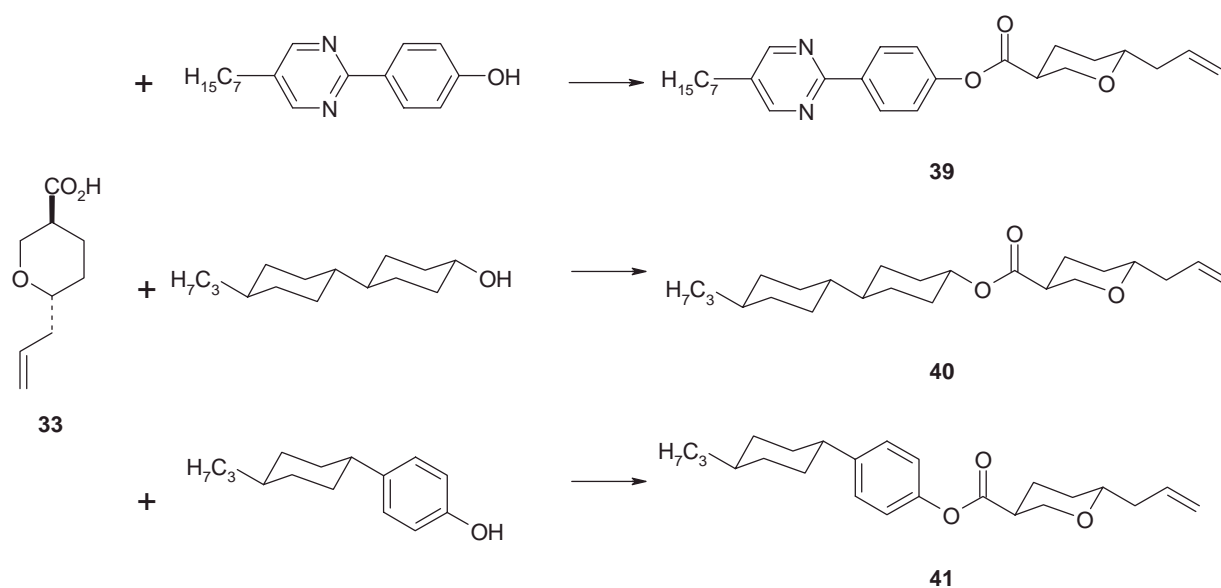
Schema III-33: Amidierung der Säure **33**

Zur Amidierung der Carbonsäure wird diese mit Thionylchlorid und katalytischen Mengen Dimethylformamid erwärmt, bis die HCl-Entwicklung beendet ist. Das dabei entstehende Säurechlorid wird dann mit der doppelten Menge des jeweiligen Amins umgesetzt und milde erwärmt.

Bei der Umsetzung zu den Estern und Amiden zeigte sich, daß der Tetrahydropyran-Ring konfigurationstabil gegenüber den gewählten Reaktionsbedingungen ist.

Aus den gebildeten Amiden wurde versucht, Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten. Bislang konnten jedoch keine ausreichend guten Kristalle gewonnen werden.

Die durch nucleophile Ringöffnung erhaltene Säure **33** wurde zur Bildung flüssigkristalliner Verbindungen exemplarisch mit verschiedenen Alkoholen umgesetzt, die bereits eine calamitische (stäbchenförmige) Struktur aufweisen. Zum Kuppeln der Säure wurde DCC als Reagenz eingesetzt.



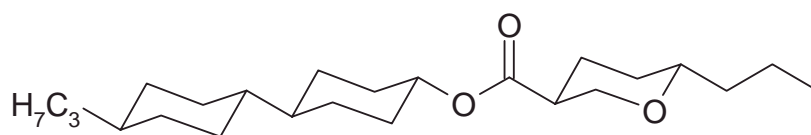
Schema III-34: Kupplung der Säure **33** mit calamitischen Alkoholen

Alle diese Verbindungen zeigen Texturen, die auf smektische Phasen schließen lassen.

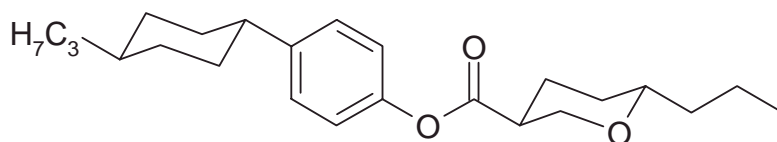
Die Einführung von Cyclohexylgruppen in flüssigkristalline Verbindungen reduziert die Doppelbrechung der Verbindung. Dies wirkt sich positiv auf den Einsatz in Displays ohne Hintergrundbeleuchtung aus. Um Energie zu sparen und die Temperatur des Bildschirms zu senken, setzt man in kleinen mobilen Computern (Sub-Notebooks) Bildschirme ein, die mit Reflektiv-Displays ausgestattet sind.⁶⁸ Um den Betrag der Doppelbrechung zu minimieren, empfiehlt es sich, die Zahl der polarisierbaren Doppel- und Dreifachbindungen zu reduzieren. Dies bewirkt jedoch eine Absenkung der dielektrischen Anisotropie, welche für die Ausbildung von Mesophasen erforderlich ist. Der Einsatz der Tetrahydropyran-carbonsäureester bewirkt jedoch sowohl durch die Ester-Funktion, als auch durch den

Sauerstoff des Tetrahydropyran-Rings eine Erhöhung der dielektrischen Anisotropie. Das Tetrahydropyran-Gerüst weist dabei eine wesentlich höhere Stabilität auf als ein säurelabiler 1,3-Dioxan-Ring.

Die so generierten Allyl-Verbindungen konnten durch einfache Hydrierung mit Palladium auf Aktivkohle in die entsprechenden Propyl-Derivate umgesetzt werden. Diese Verbindungen zeigen ebenfalls Texturen, welche auf Mesophasen hinweisen.



42



43

Abb. III-4: Hydrierungsprodukte der Verbindungen 40 und 41

Die NMR-Spektren der Verbindungen zeigen hochkomplexe Aufspaltungen, was durch die unterschiedlichen Kopplungen der 6-Ring-Protonen zu erklären ist. Dank des Einsatzes von $^1\text{H} / ^1\text{H}$ -, $^1\text{H} / ^{13}\text{C}$ -COSY und $^1\text{H} / ^1\text{H}$ -NOESY Experimenten lassen sich jedoch alle Signale zuordnen. Durch die Ausbildung von Mesophasen konnte gezeigt werden, daß es sich bei dem Hauptprodukt des gebildeten Substanzgemischs um die *trans*-Verbindung handelt. Der geringe Anteil an *cis*-Produkt kann durch chromatographische Methoden entfernt werden. Die *cis*-Verbindungen können aufgrund der abgewinkelten Struktur keine Mesophasen ausbilden.

Die abgebildeten Verbindungen zeigen Mesophasen, die in der Tabelle III-1 aufgeführt sind. Eine genaue Bestimmung der Mesophasen konnte nicht vorgenommen werden. Stattdessen wurden die Buchstaben X, Y, Z als Platzhalter verwendet, ohne damit auf mögliche Phasen hinweisen zu wollen. Die Verbindungen **39** bis **42** zeigen sehr lichtschwache Texturen und eignen sich daher nicht für eine fotografische Dokumentation.

Verbindung	Phasenübergänge
39	K (<RT) X 48 Y 56 Z 66 I
40	K (<RT) X 103 Y 155 Z 175 I
41	K (<RT) X 50 Y 78 Z 105 I
42	K (<RT) X 40 Y 72 Z 135 I
43	s. Anhang

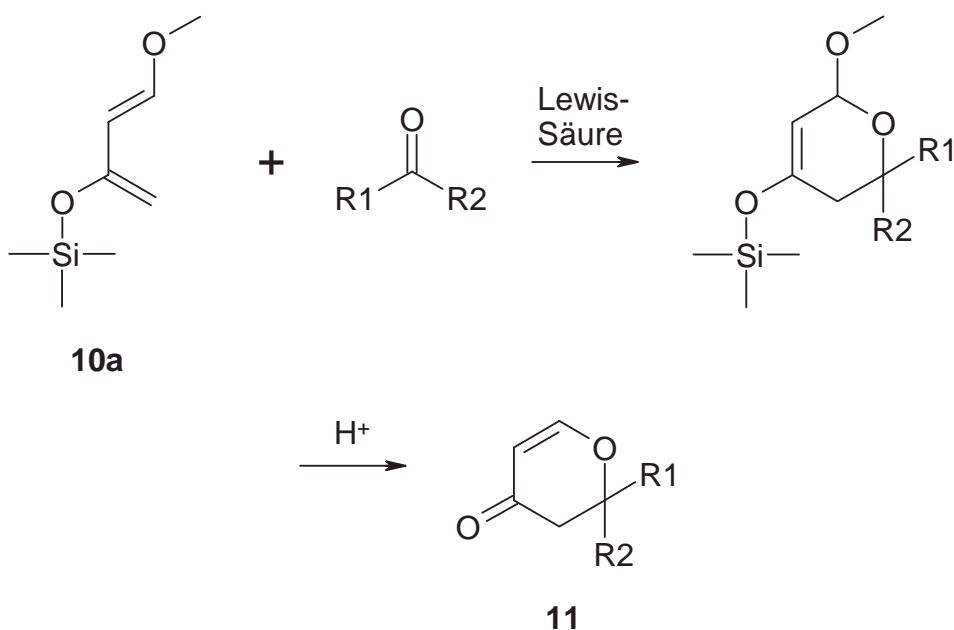
Tabelle III-1: Phasenübergänge der Verbindungen **39** bis **43**

Die Pyrimidyl-Verbindung **39** konnte nicht hydriert werden, da der Pyrimidyl-Ring unter den Reaktionsbedingungen ebenfalls hydriert wird.

Da die Säure **33** durch den Bicyclus **9** nur durch die Syntheseroute von *Okada* zugänglich war, und man somit die Verbindung **33** als zentralen Baustein nur in geringen Mengen zur Verfügung stellen konnte, wurde von weiteren Untersuchungen zu dieser Aufgabenstellung abgesehen. Es konnte jedoch gezeigt werden, daß auf diesem Weg ein Zugang zu flüssigkristallinen Verbindungen möglich ist. Durch die Entwicklung einer alternativen Syntheseroute, die auch die Herstellung enantiomerenreiner Vorstufen ermöglicht, könnte das Potential dieses Zugangs noch weiter ausgeschöpft werden.

III.2 Hetero-*Diels-Alder*-Weg

Im Rahmen einer Hetero-*Diels-Alder* Reaktion können Aldehyde und Ketone mit dem elektronenreichen *Danishefsky*-Dien **10a** zu 2-substituierten 2,3-Dihydro- γ -pyranonen **11** umgesetzt werden.⁶⁹



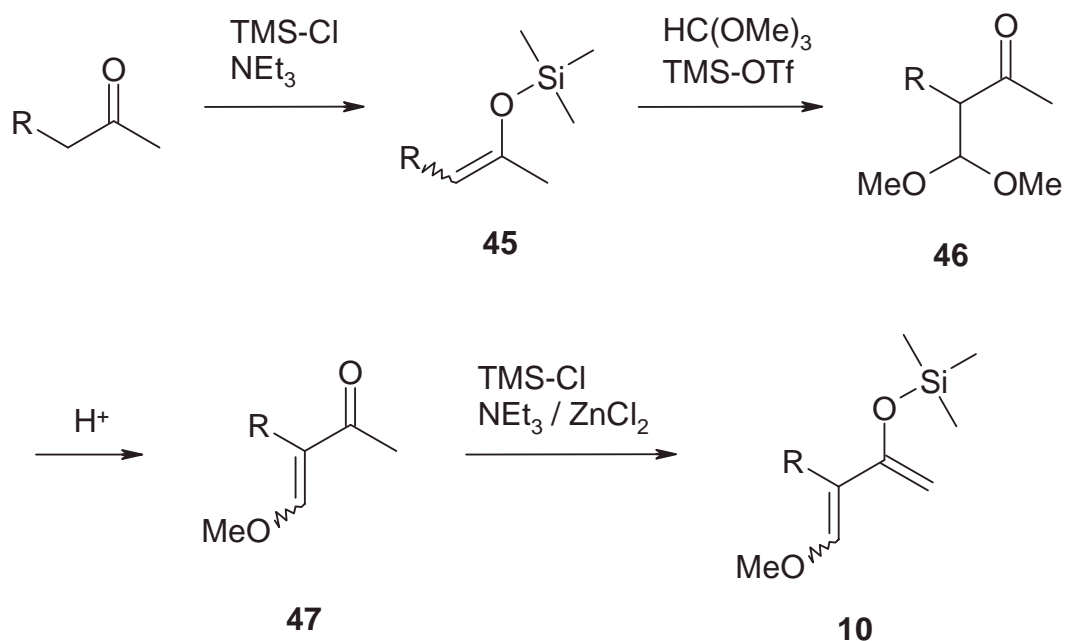
Schema III-35: Hetero-DA-Reaktion von Carbonylen mit dem *Danishefsky*-Dien

Diese Reaktion läßt sich auch zur Generierung von calamitischen Systemen mit einem Pyran-Baustein anwenden. Hierzu müssen entweder substituierte Diene verwendet werden, oder man substituiert den 2,3-Dihydro- γ -pyranon-Baustein in der 5-Position.

III.2.1 Synthese von 2-substituierten *Danishefsky*-Dienen

In der Literatur sind nur wenige 2-substituierte *Danishefsky*-Diene bekannt.^{69a)+c), 70}

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden erstmals die folgenden Diene hergestellt. Die Synthese dieser Verbindungen erfolgt im Prinzip analog der Darstellung des unsubstituierten Diens.⁷¹



Schema III-36: Synthese des *Danishefsky*-Diens

Man wandelt die 2-Ketone zunächst mit Trimethylchlorsilan und Triethylamin als Base in die entsprechenden Silylenolether **45** um.^{60b)+d), 72} Anschließend addiert man im Rahmen einer Aldol-Addition Trimethylorthoformiat (TMOF) zur Verbindung **46** und eliminiert unter saurer Katalyse Methanol und erhält Verbindungstyp **47**.^{70, 73} Zum Schluß wandelt man die Ketofunktion unter *Lewis*-Säure-Katalyse wieder in den Silylenolether um.⁷⁴ Auf diese Weise erhält man die verschiedenen 2-substituierte *Danishefsky*-Diene **10**.

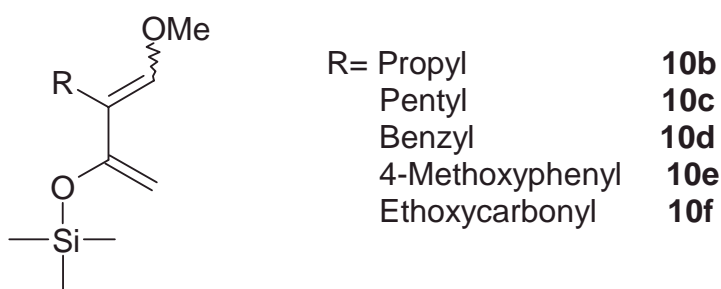


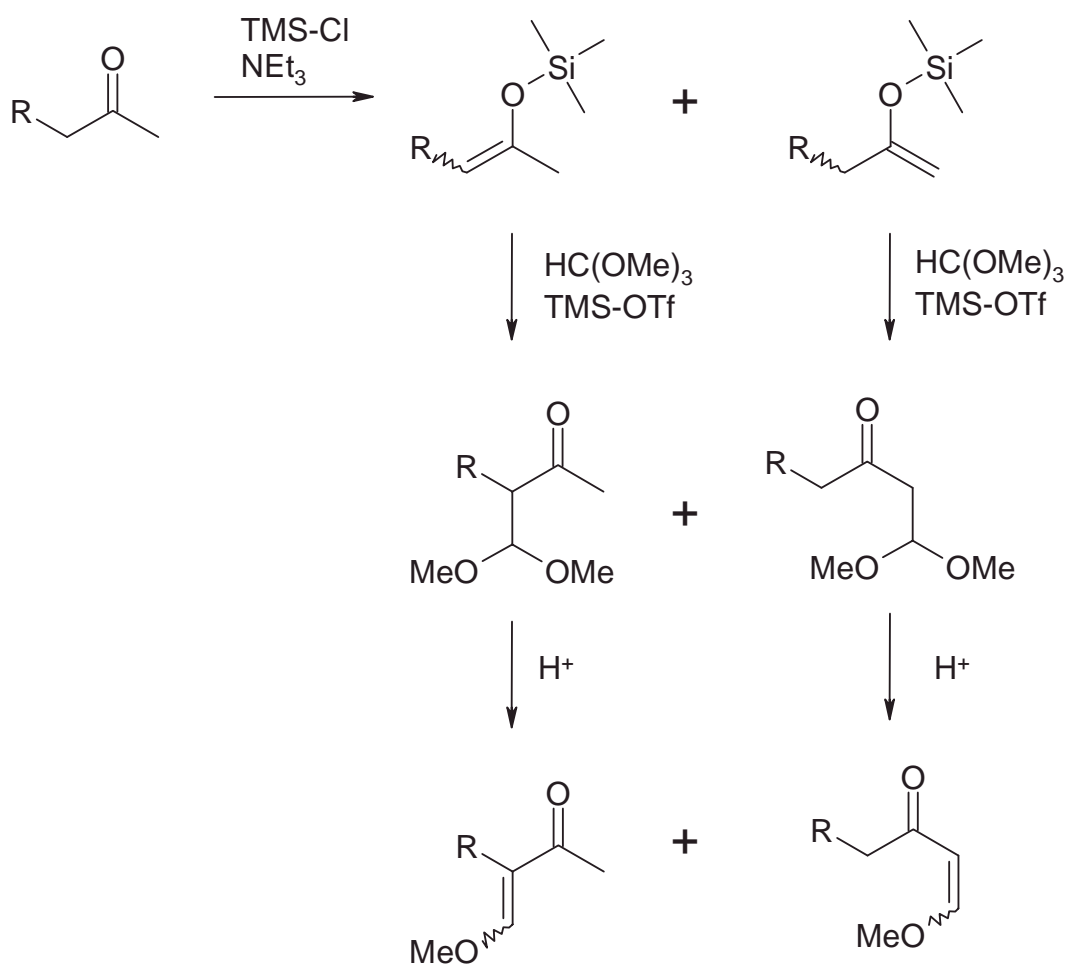
Abb. III-5: 2-substituierte *Danishefsky*-Diene

Die Synthese der Silylenolether **45** gestaltete sich durch die Bildung von großen Mengen Triethylammoniumchlorid recht schwierig. Das Salz löst sich teilweise im Reaktionsgemisch

und muß durch fraktioniertes Verdünnen mit wasserfreien Diethylether ausgefällt werden. Hierbei muß man darauf achten, extrem wasserfrei zu arbeiten, da die Silylenolether leicht hydrolysieren. Die Silylenolether aus 2-Octanon und 2-Hexanon lassen sich noch relativ leicht synthetisieren. Die höheren homologen Ketone ($>C_{10}$) lassen sich auf diese Weise jedoch nicht herstellen. Hier wäre eine alternative Methode zu entwickeln, was bisher noch nicht gelungen ist. Ein möglicher Ansatz wäre die Umsetzung des Ketons mit Trimethylsilyltriflat, welches jedoch in äquimolaren Mengen eingesetzt werden müßte und zudem recht teuer ist.

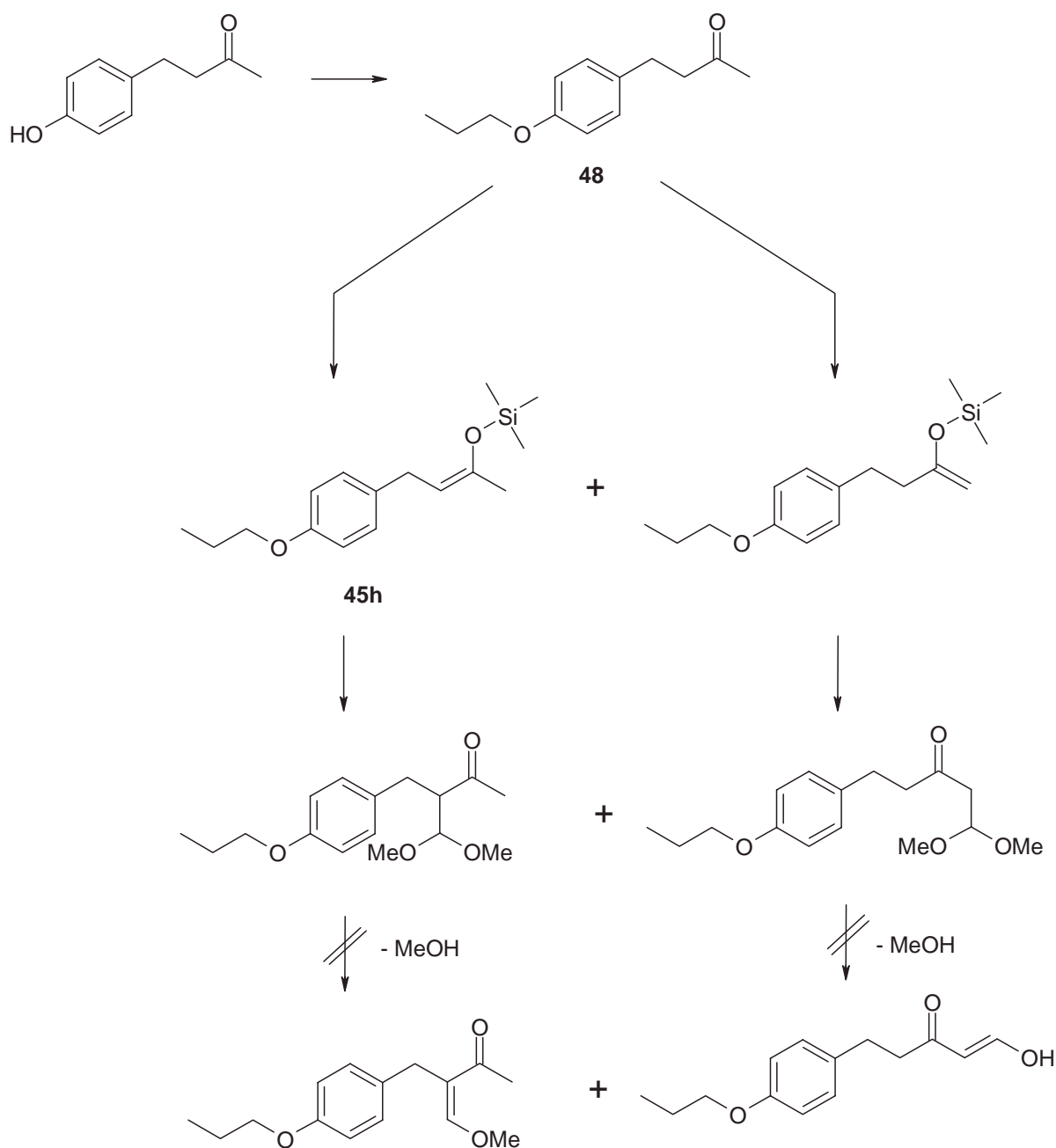
Dagegen lassen sich die beiden nächsten Schritte (Addition von Orthoformiat und Eliminierung von Methanol) leicht durchführen und erzielen die gewünschten Produkte (Verbindungen **46** und **47**) in guten Ausbeuten.

Schon bei der Bildung der Silylenolether **45** erhält man nicht trennbare Regio-Isomere. Dies wirkt sich natürlich auf die Aldoladdition im nächsten Reaktionsschritt aus. Auf dieser Stufe, spätestens nach der Eliminierung von Methanol, lassen sich die verschiedenen Produkte jedoch destillativ trennen.



Schema III-37: Regio-Isomere bei der Synthese der *Danishefsky*-Diene

Eine Ausnahme bei dieser Synthese-Route stellt die Synthese des 4-Propoxybenzyl-substituierten *Danishefsky*-Dien **10h** dar. Ausgehend von 4-(4-Hydroxyphenyl)-2-butanon wird durch Williamson'sche Ethersynthese⁷⁵ die Propoxy-Verbindung **48** generiert und wie bereits beschrieben in den Silylenolether **45h** umgewandelt. Die hierbei entstehenden Regio-Isomere lassen sich jedoch destillativ nicht trennen. Auch die anschließend synthetisierten Dimethoxyderivate liegen als Regioisomere vor und sind destillativ nicht trennbar. Die im Weiteren durchgeführte Eliminierung von Methanol erbrachte nicht die gewünschten Produkte. Vielmehr wurde die Verbindung **48** im Zuge der Reaktion zurückgebildet.

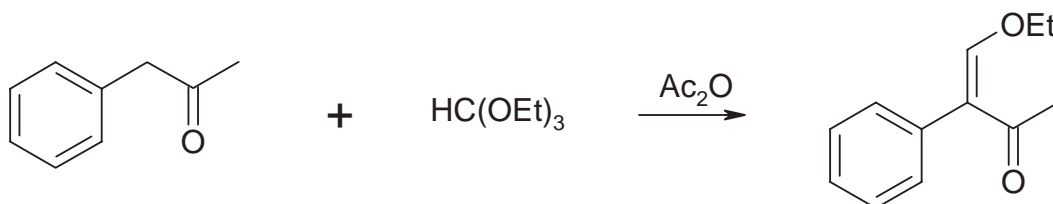


Schema III-38: Versuch der Synthese von 2-(4-Propoxy-benzyl)-*Danishefsky*-Dien **10h**

Bei der Synthese der substituierten *Danishefsky*-Diene **10** entsteht immer ein Gemisch der *cis*- und der *trans*-Verbindung bezüglich der endständigen Methoxygruppen. Dies stellt jedoch kein Problem dar, da die Methoxygruppe bei einer Umsetzung im Rahmen einer Hetero-*Diels-Alder*-Reaktion eliminiert wird.

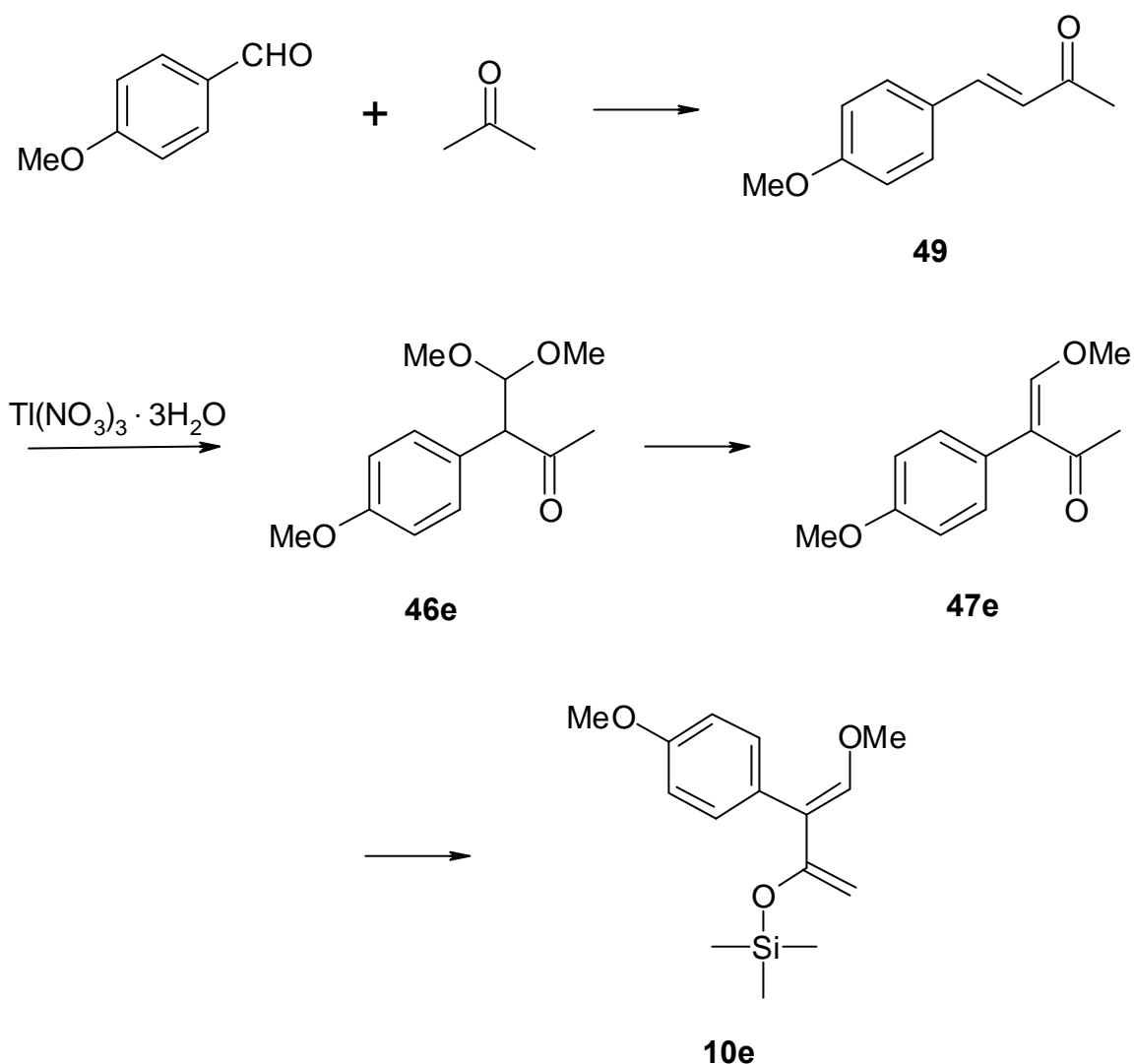
Im Zuge der Synthese von Phenyl-substituierten *Danishefsky*-Dienen zeigte es sich, daß alternative Zugänge erfolgreicher sind.

Eine Möglichkeit ist die direkte Addition von Ortho-Estern an Phenylaceton-Derivate.⁷⁶ Hierbei muß nicht der Umweg über den Silylenolether gemacht werden, und es kommt auch nicht zur Ausbildung von Regioisomeren.



Schema III-39: Addition von Orthoformiat an Phenylacton

Die andere Möglichkeit ist die oxidative Umlagerung von α -Benzylidenketonen mittels Thallium(III)-nitrat in Methanol.⁷⁷

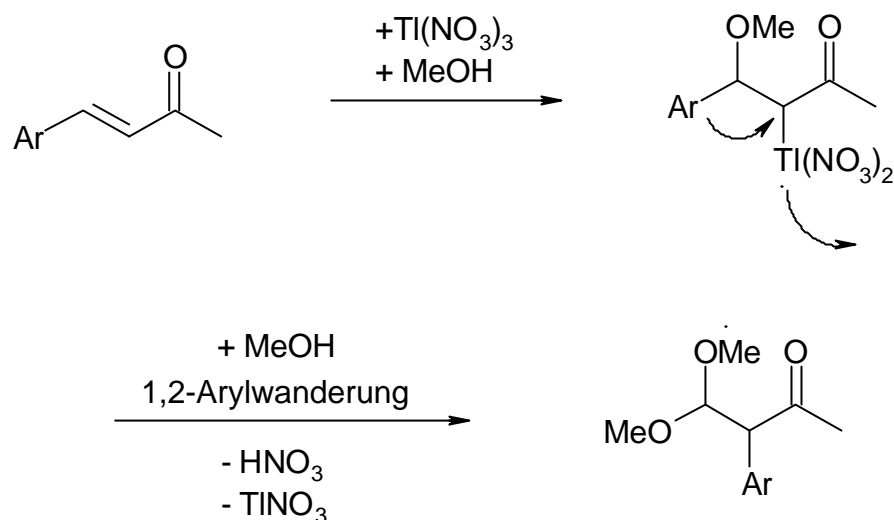


Schema III-40: Oxidative Umlagerung mit Thallium(III)-nitrat

Man setzt dazu ein Benzaldehyd-Derivat mit Aceton zum entsprechenden Aldolkondensationsprodukt um,⁷⁸ und läßt es im nächsten Schritt mit Thallium(III)-nitrat-trihydrat zum β -Ketodimethylacetal reagieren.

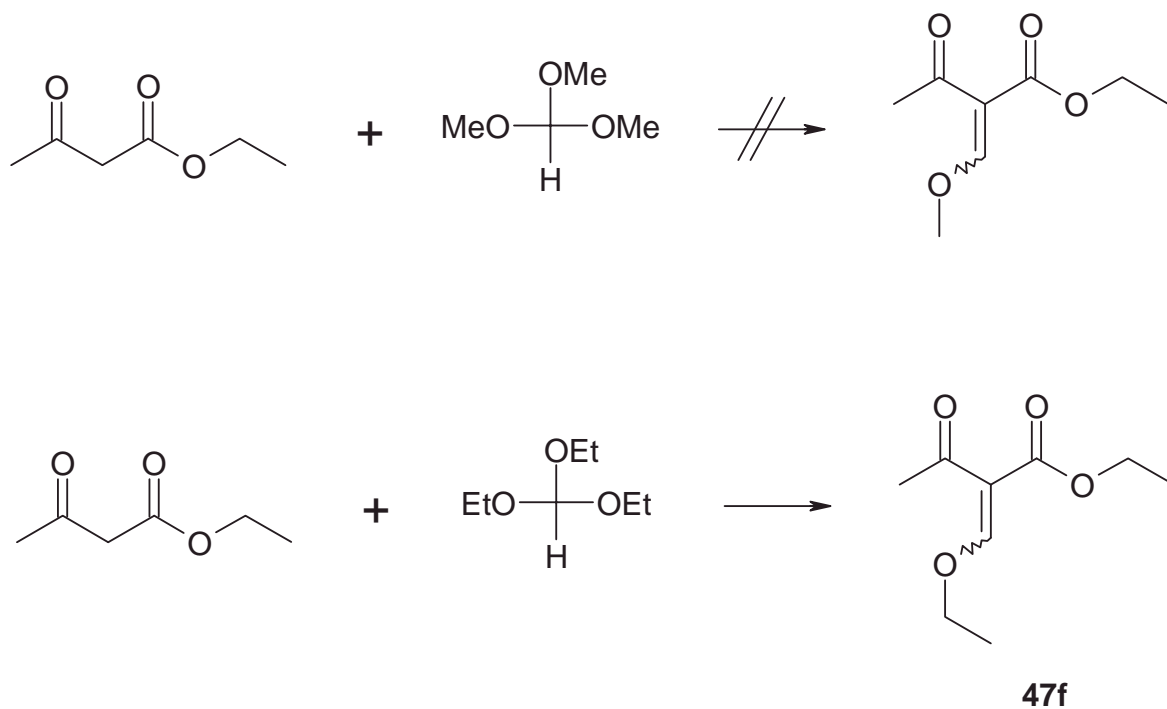
Mechanistisch verläuft die Reaktion zunächst über eine Addition des Thallium(III)-nitrats und von Methanol an die Doppelbindung unter Abspaltung von Salpetersäure. Im nächsten Schritt addiert ein weiteres Methanolmolekül unter Abspaltung von Thallium(I)-nitrat und einer 1,2-Arylwanderung.

Während sich die Methoxy-substituierte Verbindung **10e** durch die Reaktion mit Thallium(III)-nitrat unter diesen Bedingungen leicht bilden läßt, konnte die analoge Propoxy-substituierte Verbindung noch nicht synthetisiert werden.



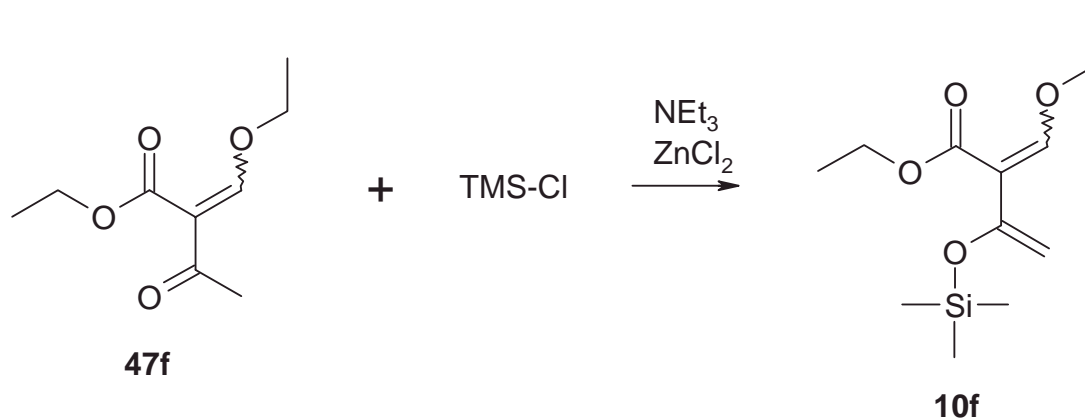
Schema III-41: Mechanismus der oxidativen Umlagerung von α -Benzylidenketonen

Eine weitere Variante unter den dargestellten Dien-Derivaten stellt das Ethoxycarbonyl-substituierte *Danishesky*-Dien **10f** dar, welches die Möglichkeit einer weiteren Variation der Seitenkette ermöglicht. Hergestellt wird es aus Acetessigsäureethylester, welcher mit Triethylorthoformiat zum α -Ethoxymethylen-Derivat **47f** reagiert.⁷⁹ Auffällig ist, daß nur das Triethylorthoformiat mit dem Ethylester unter guten Ausbeuten reagiert. Das Trimethylorthoformiat liefert das gewünschte Produkt nur in minimalen Ausbeuten.



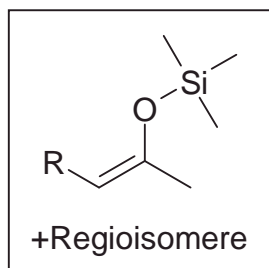
Schema III-42: Aldolartige Addition von Orthoformaten an Acetessigester

Die Umsetzung zum Silylenolether unter den üblichen Bedingungen stellt kein Problem dar und liefert die gewünschte Verbindung in guten Ausbeuten.



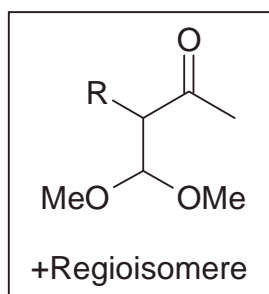
Schema III-43: Darstellung eines Ethoxycarbonyl-substituierte *Danishefsky*-Dien **10f**

Im Zuge der Synthese der substituierten *Danishefsky*-Diene wurden folgende Synthesestufen hergestellt:



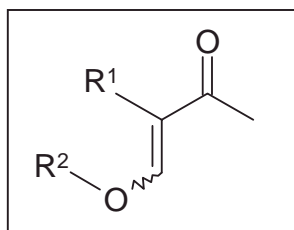
R	Verbindung	Methode
Propyl	45b	TMSCl / NEt ₃
Pentyl	45c	TMSCl / NEt ₃
Benzyl	45d	TMSCl / NEt ₃
4-Methoxyphenyl	45e	TMSCl / NEt ₃
Phenyl	45g	TMSCl / NEt ₃

Tabelle III-2: Synthetisierte Silylenolether **45**



R	Verbindung	Methode
Propyl	46b	TMS-Enolether+TMOF
Pentyl	46c	TMS-Enolether+TMOF
Benzyl	46d	TMS-Enolether+TMOF
4-Methoxyphenyl	46e	Thallium(III)-nitrat
Phenyl	46g	TMS-Enolether+TMOF

Tabelle III-3: Synthetisierte 4,4-Dimethoxy-2-butanone **46**



R ¹	R ²	Verbindung
Propyl	Methyl	47b
Pentyl	Methyl	47c
Benzyl	Methyl	47d
4-Methoxyphenyl	Methyl	47e
Ethoxycarbonyl	Ethyl	47f

Tabelle III-4: Synthetisierte 4-Alkoxybut-3-en-2-one **47**

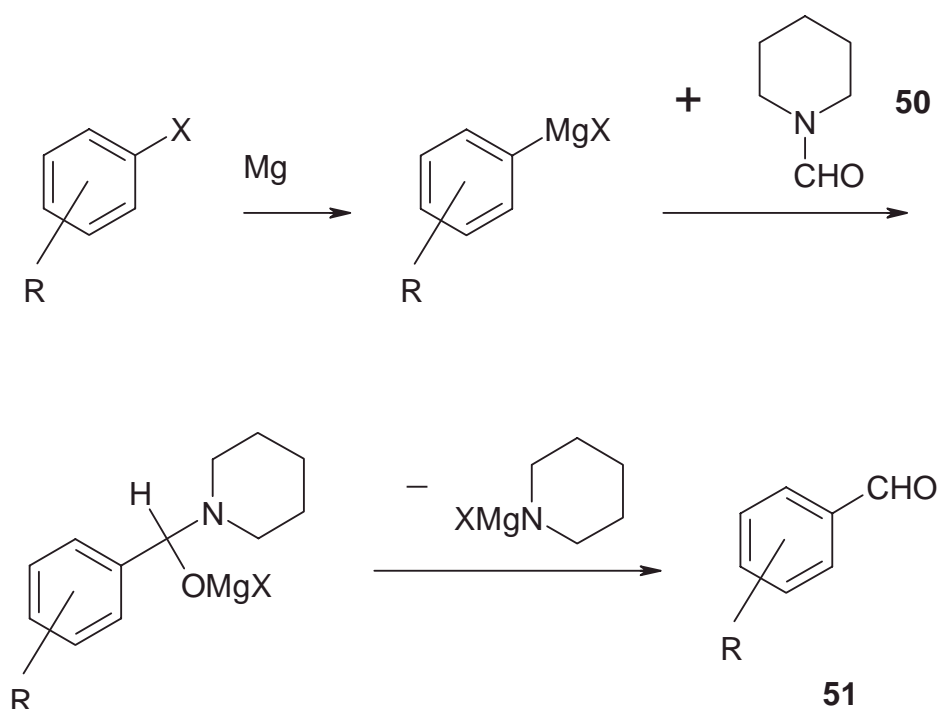
III.2.2 Synthese von Aryl-Aldehyden

Die für eine Hetero-DA-Reaktion geeigneten Aldehyde **51** lassen sich leicht herstellen.

In der Literatur sind verschiedene Methoden zur Generierung von Aldehyden aus den verschiedensten Substraten bekannt, z.B. :

- aus Säuren mit Boran-Dimethylsulfid⁸⁰
- aus Säuren mittels *t*-BuLi und 9-BBN⁸¹
- aus Carbonsäurechloriden mittels Ameisensäure als Hydrid-Donor⁸²
- aus Carbonsäurechloriden über heterogene Hydrierung mittels Palladium auf Bariumsulfat⁸³

Als einfachste Variante erwies sich jedoch die Umsetzung von Halogenderivaten mit *N*-Formylpiperidin **50** über eine Grignard-Reaktion.⁸⁴ Der Vorteil dieser Variante liegt darin, daß man viele Halogenaromaten schon käuflich erwerben kann.



Schema III-44: Synthese von Aldehyden mittels Grignard-Reaktion

Diese Reaktion läßt sich alternativ auch mit der lithiierten Verbindung durchführen, die man durch die Reaktion der Halogenaromaten mit *n*-Butyllithium gewinnen kann.⁸⁵ Für die

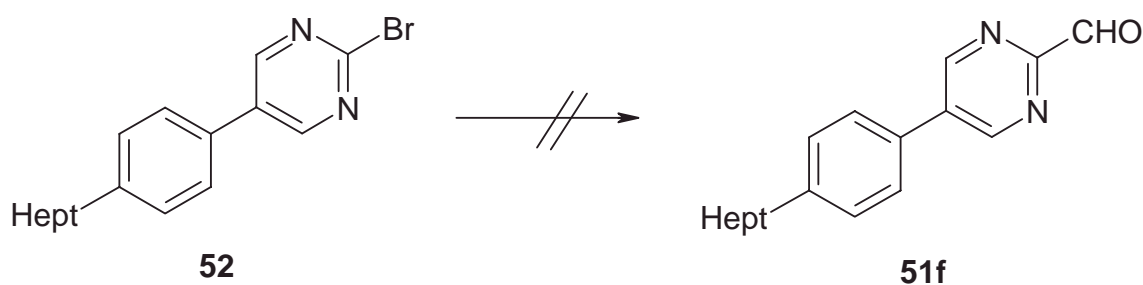
Synthese der Verbindung **51e** ist diese Methode besser geeignet, da sich das Grignard-Reagenz nur schwer bilden und auch schlecht abreagiert.

Über diese Methoden wurden die folgenden Aldehyde synthetisiert.

Verbindung	Aryl-Rest	Methode
51a	3-Fluorphenyl	Grignard
51b	4-Fluorphenyl	Grignard
51c	3,4,5-Trifluorphenyl	Grignard
51d	4-Pentylphenyl	Grignard
51e	4-Propyl-4'-biphenyl	<i>n</i> -BuLi

Tabelle III-5: Synthetisierte Aryl-Aldehyde

Die Verbindung **52** ließ sich weder durch Grignard-Reaktion, noch durch Reaktion mit *n*-BuLi in den gewünschten Aldehyd überführen.



Schema III-45: Versuch der Synthese von 4-(5-Heptyl-pyrimidin-2-yl)-benzaldehyd **51f**

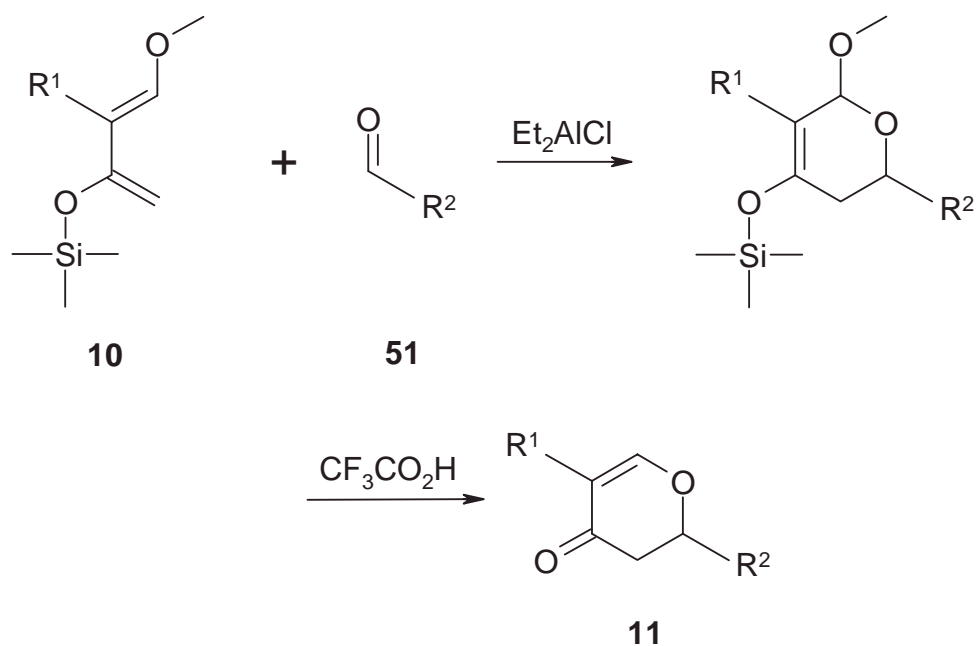
Der Aldehyd **51f** eignet sich durch die Pyrimidylgruppe ohnehin nicht für eine Umsetzung in der geplanten Syntheseroute, da die Pyrimidyl-Einheit nicht den Bedingungen einer katalytischen Hydrierung standhält, die als zweiter Schritt nach der Hetero-DA-Reaktion durchgeführt wird.

Bei dem Versuch, den 3,5-Difluorbenzaldehyd **51g** über die Methode mit *n*-BuLi aus 3,5-Difluorbrombenzol zu synthetisieren, konnte nur ein Gemisch der zwei Regio-Isomeren (2,6- und 2,4-Difluorbenzaldehyd) isoliert werden. Offensichtlich wird die *ortho*-Position des Difluorphenylrings durch überschüssiges *n*-BuLi oder das Lithium der Li-organischen Verbindung deprotoniert, so daß ausschließlich die Verbindungen entstehen, die aus dem *ortho*-Anion resultieren. Die eigentlich gewünschte Verbindung wird dabei überhaupt nicht gebildet. Dies läßt sich durch die Interpretation der ¹⁹F-Spektren leicht nachvollziehen. Es zeigt sich darüber hinaus, daß die entstandenen Verbindungen extrem oxidationsempfindlich sind, und schon nach kurzer Zeit zu den entsprechenden Säuren aufoxidiert werden.

Eine Synthese über eine Grignard-Reaktion wurde aufgrund der hohen Oxidationsempfindlichkeit nicht durchgeführt.

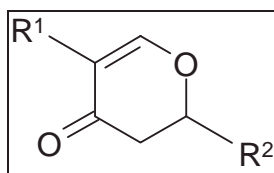
III.2.3 Hetero-Diels-Alder-Reaktion

Mit den so generierten Aldehyden **51** und den synthetisierten *Danishefsky*-Dienen **10** wurden Hetero-DA-Reaktionen durchgeführt. Diese Reaktionen laufen unter *Lewis*-Säure-Katalyse und Inertgasbedingungen und liefern zunächst das DA-Produkt, welches nicht isoliert wird und durch Säurekatalyse direkt in das disubstituierte Dihydro- γ -pyranon **11** überführt wird.



Schema III-46: Hetero-DA-Reaktion von Aldehyden mit substituierten *Danishefsky*-Dienen

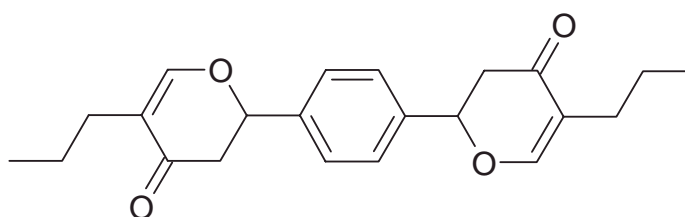
Durch die oben beschriebene Reaktion konnten die folgenden Verbindungen synthetisiert werden:



Verbindung	R ¹	R ²	Schmelzverhalten
11a	Propyl	Phenyl	K (<RT) I
11b	Propyl	4-Ethoxyphenyl	s. Anhang
11c	Benzyl	4-Propoxyphenyl	s. Anhang
11d	H	4-Propoxyphenyl	s. Anhang
11e	H	4-Ethoxyphenyl	s. Anhang
11f	Pentyl	3,4,5-Trifluorphenyl	K (<RT) I
11g	Propyl	3,4,5-Trifluorphenyl	K (<RT) I
11h	Benzyl	3,4,5-Trifluorphenyl	K (<RT) I
11i	Propyl	3-Fluorphenyl	K (<RT) I
11j	Ethoxycarbonyl	4-Ethoxyphenyl	nicht bestimmt
11k	4-Methoxyphenyl	3-Fluorphenyl	K 146 I

Tabelle III-6: Synthetisierte Dihydro- γ -pyranone

Setzt man einen aromatische Dialdehyd ein, läßt sich neben dem Di-Addukt **11m** auch das Mono-Addukt isolieren, wie man am Beispiel des Terephthalaldehyds erkennen kann.



11m

Charakteristisches Merkmal der 2,5-disubstituierten Dihydro- γ -pyranone **11** sind die Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für die Protonen an Position 7 und 8. Exemplarisch sei dies am Beispiel der Verbindung **11b** demonstriert.

Das Methin-Proton an 7 zeigt ein Dublett vom Dublett bei 5.3 ppm, während das equatoriale und das axiale Methylen-Proton an 8 zwischen 2.6 und 3.0 ppm je zwei Dubletts vom Dublett aufweist. Dieses Muster findet man bei allen synthetisierten Verbindungen und es zeigt die korrekte Regioselektivität der Hetero-DA-Reaktion an. Das Signal des olefinischen Protons fällt in diesem Fall mit einem Signal des Phenylrings zusammen.

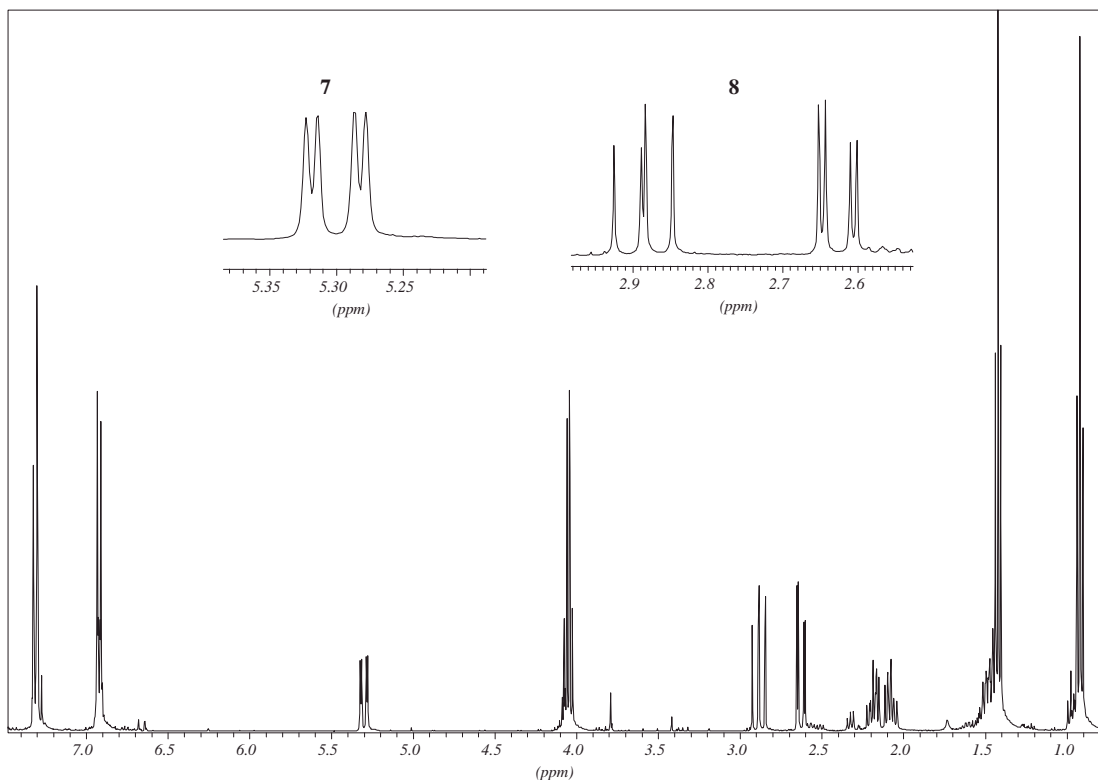
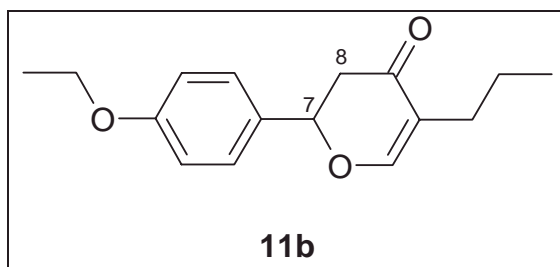
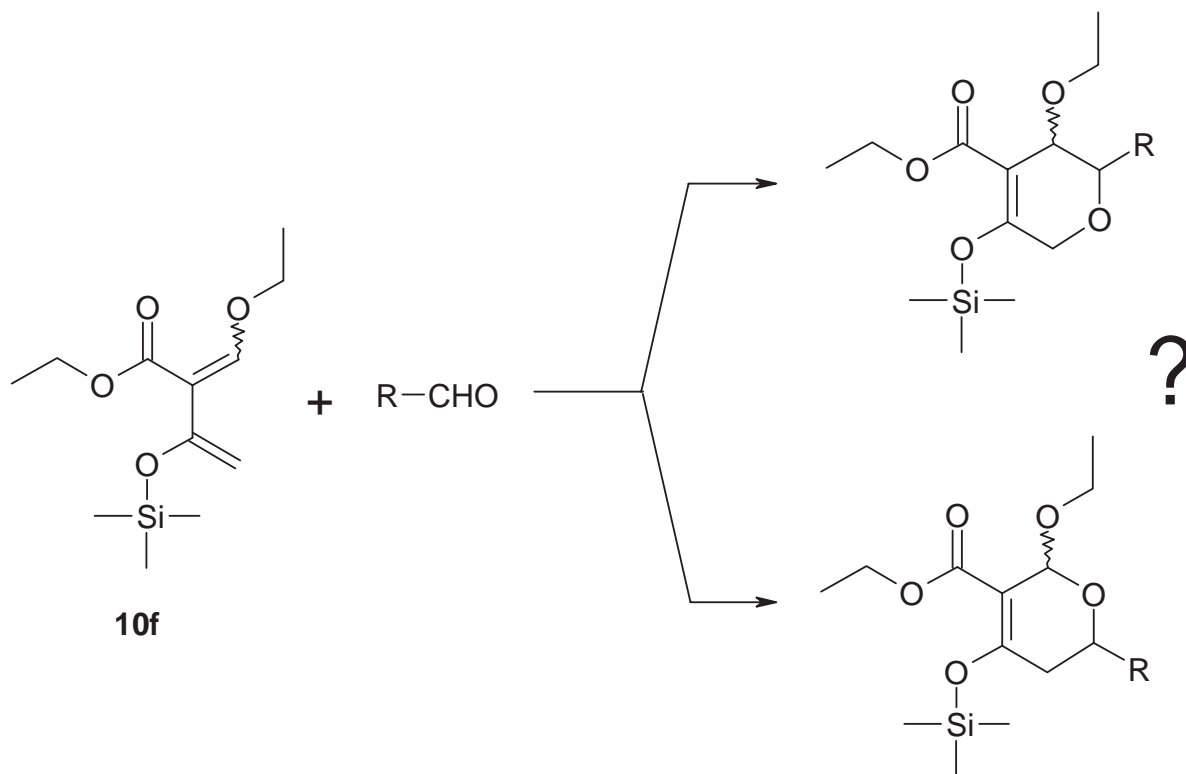


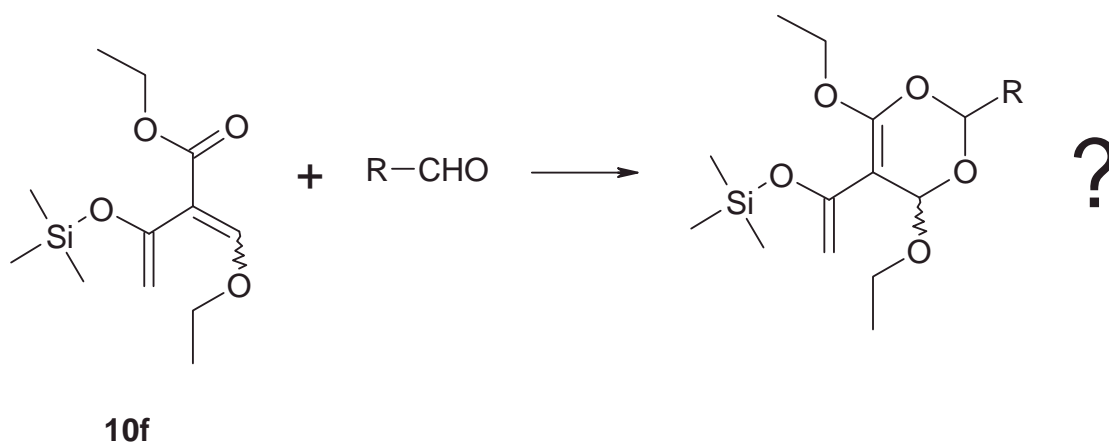
Abb. III-6: $^1\text{H-NMR}$ von 2-(4-Ethoxy-phenyl)-5-propyl-2,3-dihydropyran-4-on **11b**

Das Ethoxycarbonyl-substituierte *Danishesky*-Dien **10f** stellt durch den Ester-Substituenten einen Sonderfall dar, welcher andere elektronische Eigenschaften als die Alkyl- oder Aryl-substituierten Diene aufweisen könnte. Es stellt sich daher hier die Frage nach der Regioselektivität der Hetero-DA-Reaktion.



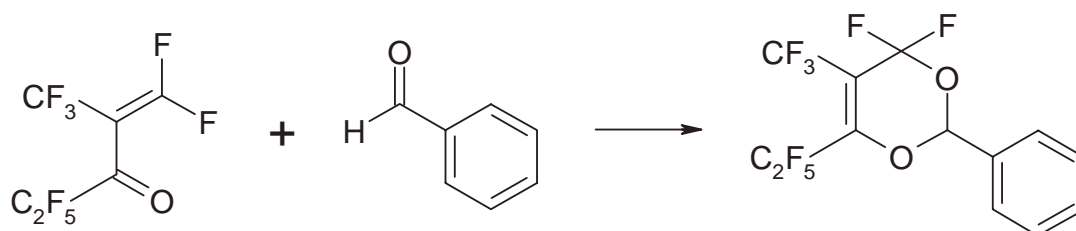
Schema III-47: Überlegungen bezüglich der Regioselektivität einer Hetero-DA-Reaktion

Man könnte sich auch vorstellen, daß die Carbonyl-Funktion des Esters als Doppelbindungs-äquivalent an der Reaktion beteiligt ist.



Schema III-48: Überlegungen zur elektronischen Selektivität einer Hetero-DA-Reaktion

England berichtet, daß bei der Reaktion eines hochfluorierten α,β -ungesättigten Ketons eine DA-Reaktion stattfindet, bei der sowohl die Keto-Funktion des Diens, als auch die Aldehydfunktion beteiligt sind.⁸⁶



Schema III-49: Beispiel für eine DA-Reaktion nach *England*

Natürlich könnte die Verbindung **10f** unter den üblichen Reaktionsbedingungen auch mit sich selbst zu den verschiedensten Produkten abreagieren.

Um diesen Überlegungen nachzugehen, kann man durch quantenmechanische Berechnungen der HOMO- / LUMO-Zustände von Dien und Dienophil Abschätzungen der Regioselektivität machen. Im Folgenden wurden Berechnungen am Propyl- und am Ethoxycarbonyl-substituierten *Danishefsky*-Dien vorgenommen.⁸⁷

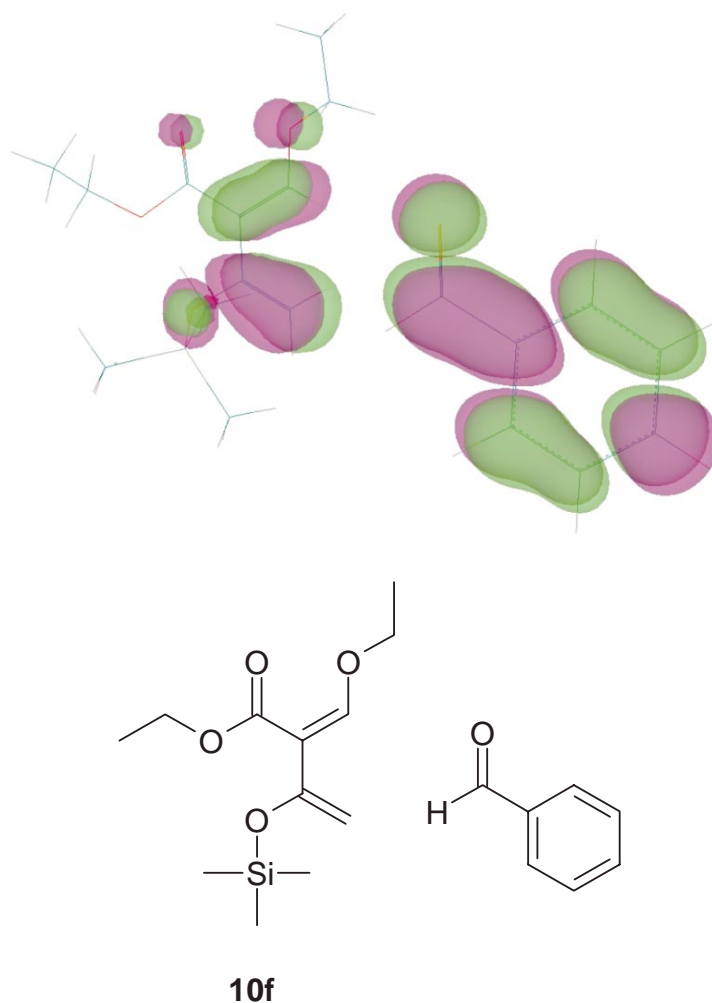


Abb. III-7: HOMO des Ethoxycarbonyl-Diens **10f** und LUMO des Benzaldehyds

Die Berechnungen zeigen, daß die Carbonylfunktion des Esters im HOMO der Verbindung **10f** eine sehr geringe Elektronendichte aufweist, und somit voraussichtlich keinen Beitrag im Rahmen einer Hetero-DA-Reaktion beisteuert.

Ein analoges Bild zeigt die Berechnung des Propyl-substituierten *Danishefsky*-Diens bei der Reaktion mit Benzaldehyd.

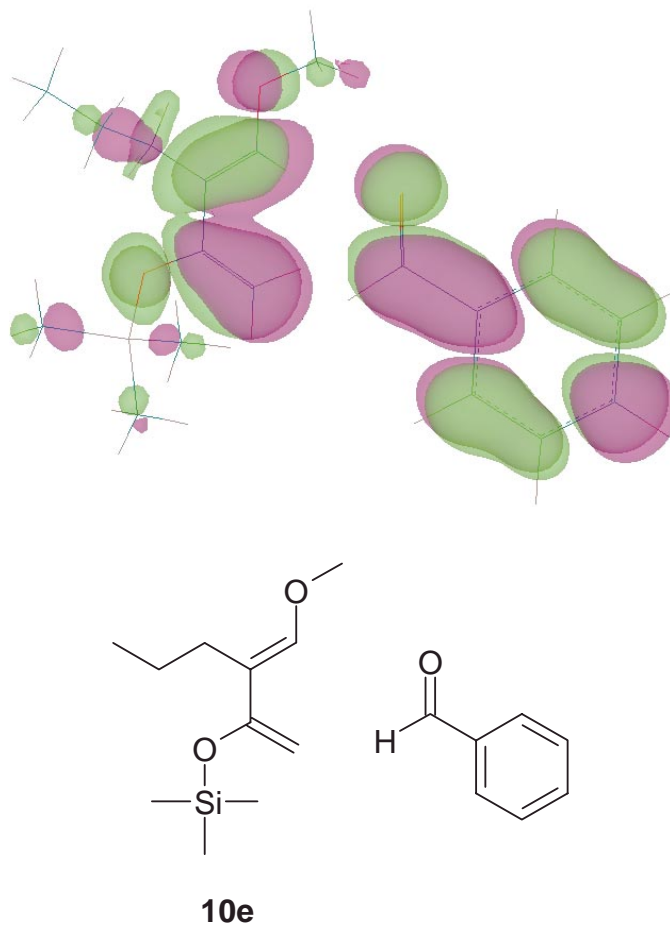


Abb. III-8: HOMO des Propyl-Diens **10b** und LUMO des Benzaldehyds

Aus den berechneten HOMO / LUMO-Zuständen kann man ersehen, daß sowohl das Propyl-, als auch das Ethoxycarbonyl-substituierte Dien mit einem aromatischen Aldehyd in der gewünschten Weise reagieren sollte, was auch durch experimentelle Daten belegt wird. Es zeigte sich jedoch, daß die *Lewis*-Säure Diethylaluminiumchlorid nicht für eine Hetero-DA-Reaktion mit dem Ester-substituierten *Danishesky*-Dien geeignet ist. Eine Reaktion konnte erst durch den Einsatz von Trimethylaluminium als *Lewis*-Säure erreicht werden. Darüberhinaus zeigt sich die das Addukt **11j** aus 4-Ethoxybenzaldehyd und dem Ester-substituierten *Danishesky*-Dien als nicht stabil. So zersetzt sie sich nach geraumer Zeit zu bisher nicht charakterisierten Produkten.

Für die 2,5-disubstituierten Dihydro- γ -pyranone wurde am Beispiel der Verbindung **11b** eine Berechnung der Geometrie durchgeführt.⁸⁷ Diese zeigt für den Dihydro- γ -Pyranon-Ring eine nahezu lineare Anordnung der Substituenten.

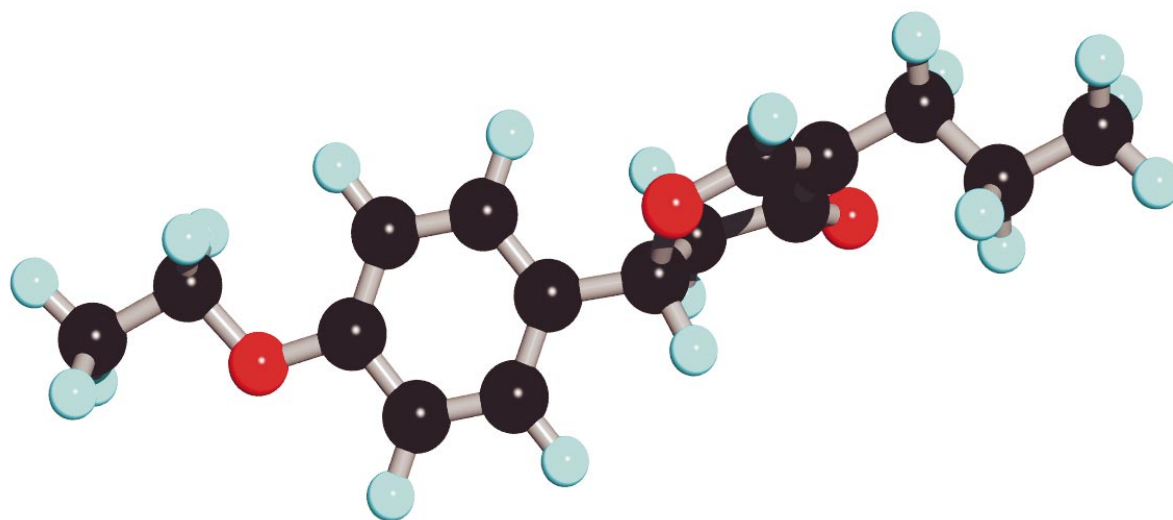


Abb. III-9: Geometrie-Optimierung der Verbindung **11b**

Ein weiterer Augenmerk wurde auf die Verwendung von fluorierten Aldehyden gelegt. Durch die fortschreitende Entwicklung auf dem Gebiet der LCD-Technik werden immer neue Ansprüche an die flüssigkristallinen Materialien gestellt. Die zur Zeit aktuellen Aktiv-Matrix-(AM)-LCDs benötigen einen stark erweiterten nematischen Phasenbereich, der durch den Einsatz lateral fluorierter Moleküle erreicht werden kann.⁸⁸ Man bezeichnet diese als *Super Fluorinated Materials*.⁸⁹

Obwohl der Kern dieser Arbeit auf die Bildung von smektisch C^{*}-Phasen ausgerichtet ist, kann man durch die Hetero-DA-Reaktion von *Danishefsky*-Dienen mit fluorierten Aldehyden neue Verbindungen schaffen, die sowohl smektische als auch nematische Phasen ausbilden können.

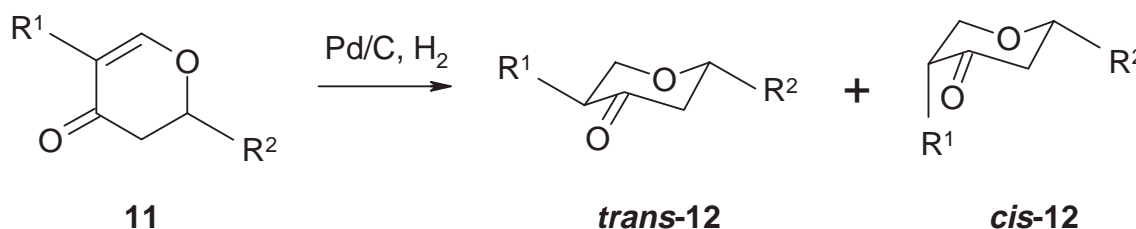
Die Einführung eines lateralen Fluor-Restes führt zur Erhöhung des molekularen Dipolmomentes und zur Erhöhung der dielektrischen Anisotropie, welches entscheidend für die Nutzbarkeit in LCD-Anzeigen ist.⁹⁰ Eine hohe dielektrische Anisotropie erniedrigt die Schwellenspannung, die benötigt wird, um ein „Umklappen“ der Moleküle innerhalb der Anzeige-Zelle zu erreichen. Dies bedeutet, daß der Energieverbrauch eines Displays sinkt, wodurch der Einsatz in mobilen Notebooks zu einer längeren Lebensdauer der Batterie führt.

In der Anfangsphase der AM-LCDs wurde eine Erhöhung des Dipolmoments durch die Einführung von Cyangruppen erreicht. Es zeigte sich jedoch, daß diese Substanzen nicht den hohen Anforderungen (Temperatur-, UV- und Stabilität der angelegten Spannung innerhalb des Anzeigemoduls) gerecht werden.

Der Nachteil der lateralen Fluorsubstituenten ist jedoch eine Absenkung des Klärpunktes um 30 bis 40 K je Fluor-Atom.⁸⁸ Dies wird bei den synthetisierten Verbindungen mit Fluor-Substituenten offensichtlich. Die fluorierten Substanzen zeigen auf der Stufe der Dihydro- γ -pyranone Klärpunkte, die deutlich niedriger als die der nicht-fluorierten Verbindungen liegen; zum Teil sogar unterhalb der Raumtemperatur.

III.2.4 Hydrierung von Dihydro- γ -pyranonen

Die durch Hetero-DA-Synthese generierten Dihydro- γ -pyranone **11** lassen sich in einer heterogenen Katalyse mittels Palladium auf Aktivkohle zu den Tetrahydro- γ -pyranonen **12** hydrieren.



Schema III-50: Katalytische Hydrierung zu Tetrahydro- γ -pyranonen **12**

Auch für diese Verbindungsklasse wurde eine Geometrie-Optimierung am Beispiel der Verbindung **12b** durchgeführt. Man erkennt, daß der Tetrahydro- γ -pyranon-Ring im Falle einer *trans*-Anordnung der Substituenten eine ähnliche Konformation wie ein Cyclohexan-Ring einnimmt.

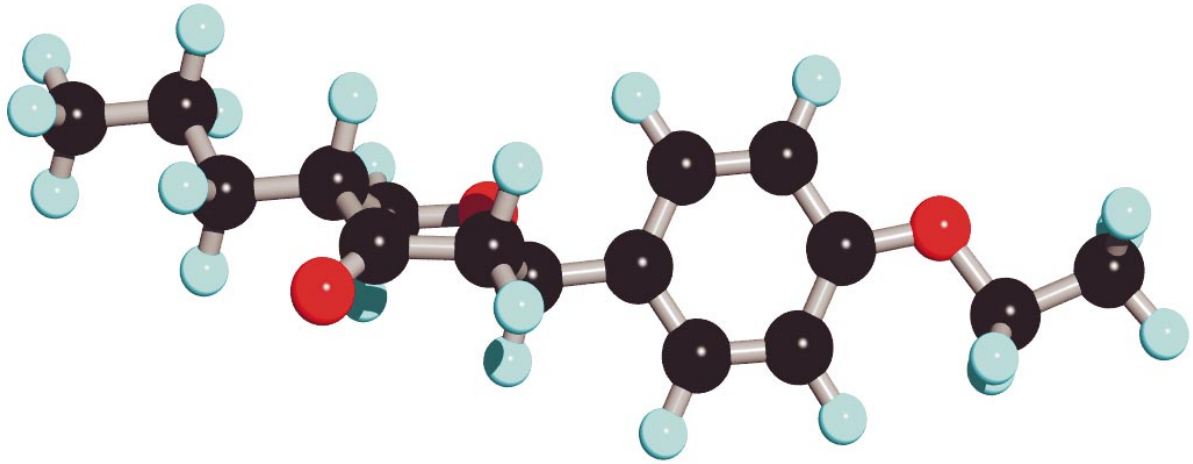


Abb. III-10: Geometrie-optimierte Struktur von *trans*-12b

Im Zuge der Hydrierung entsteht jedoch ein Gemisch, das aus annähernd gleichen Teilen der *cis*- und *trans*-substituierten Verbindung besteht. Wobei die *cis*-Konfiguration eine stark abgewinkelte Molekülgestalt annimmt, was auch die Geometrie-Optimierung dieser Verbindung zeigt. Dieses Konformere kann aufgrund der nicht linearen Struktur keine Mesophasen ausbilden.

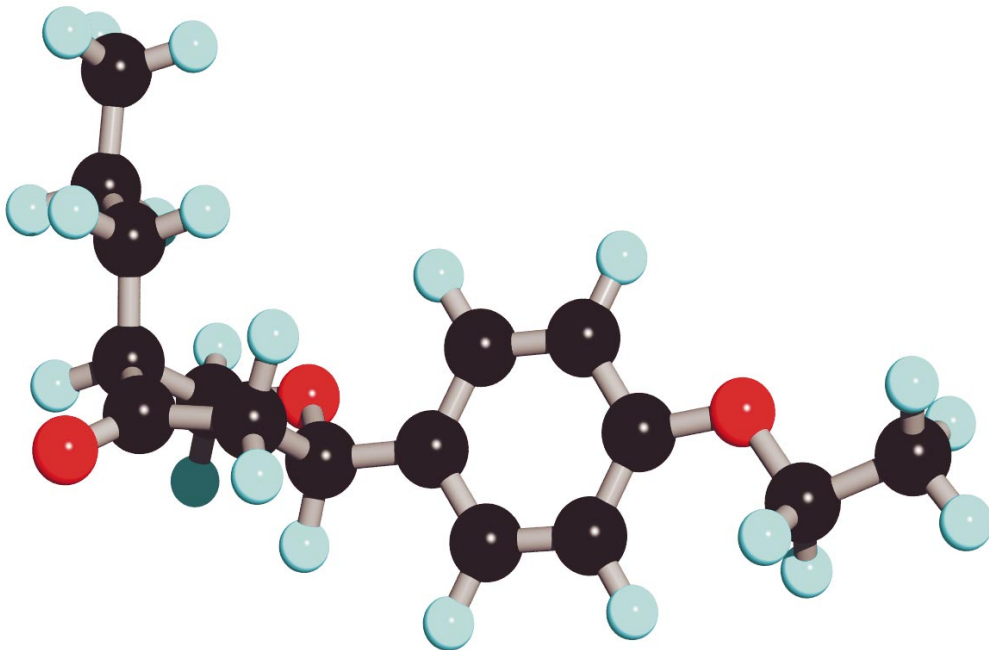
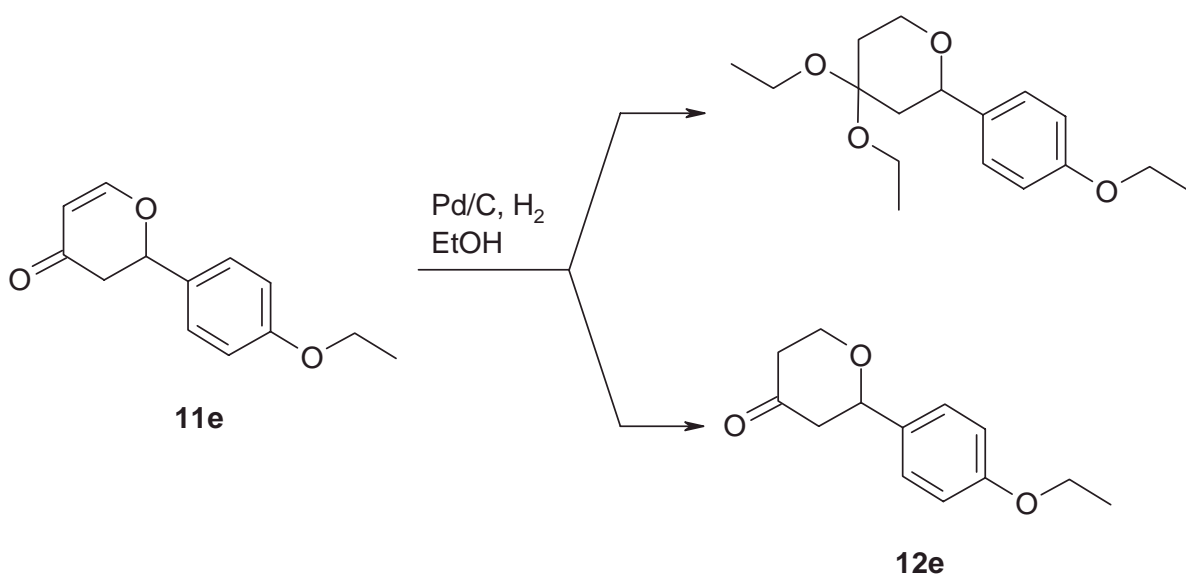


Abb. III-11: Geometrie-optimierte Struktur von *cis*-12b

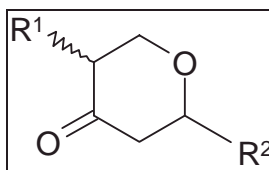
Man könnte die Isomere durch Säulenchromatographie trennen, bzw. durch Äquilibration in das thermodynamisch stabilere *trans*-Produkt umwandeln, was jedoch nicht nötig ist, da die Isomere im nächsten Schritt, der Desoxygenierung, wieder in ein einheitliches Produkt umgewandelt werden.

Bei der Hydrierung in Ethanol zeigte es sich, daß unter den Reaktionsbedingungen das Diethyl-Ketal der Verbindung **12e** gebildet wurde. Um diese Nebenprodukte zu unterdrücken, hat sich die Zugabe von etwas *N,N*-Dimethylformamid als günstig erwiesen. Offensichtlich bewirkt das DMF als *Lewis*-Base eine Desaktivierung der sauren Zentren auf der Palladium-Oberfläche, welche eine Reaktion mit dem Ethanol als Lösungsmittel katalysieren können.

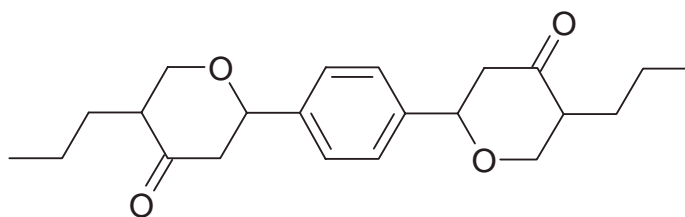


Schema III-51: Bildung des Diethylketals der Verbindung **12e**

Durch die katalytische Hydrierung konnten folgende Verbindungen synthetisiert werden:



Verbindung	R ¹	R ²
12a	Propyl	Phenyl
12b	Propyl	4-Ethoxyphenyl
12c	Benzyl	4-Propoxyphenyl
12d	H	4-Propoxyphenyl
12e	H	4-Ethoxyphenyl
12f	Pentyl	3,4,5-Trifluorphenyl
12g	Propyl	3,4,5-Trifluorphenyl
12h	Benzyl	3,4,5-Trifluorphenyl
12i	Propyl	3-Fluorphenyl
12j	Ethoxycarbonyl	4-Ethoxyphenyl
12k	4-Methoxyphenyl	3-Fluorphenyl



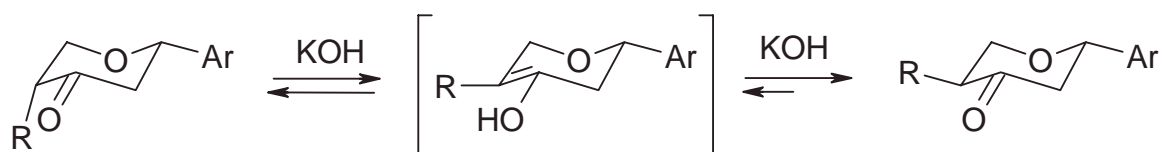
12m

Tabelle III-7: Synthetisierte Tetrahydro- γ -pyranone **12**

Bei den nicht substituierten Hetero-DA-Produkten (**12d**, **12e**), können aufgrund der fehlenden Flügelgruppe keine *cis*- / *trans*-Isomere auftreten. Diese Verbindungen zeigen Mesophasen (siehe Anhang).

III.2.5 Desoxygenierung der γ -Tetrahydropyranone

Die als *cis*- / *trans*-Gemische bezüglich des Tetrahydropyran-Rings anfallenden γ -Tetrahydropyranone **12** sollten sich durch *Wolff-Kishner*-Reduktion⁹¹ in die entsprechenden Tetrahydropyrane **13** überführen lassen. Bei der Reaktion der Ketone mit Hydrazin bilden sich zunächst die Hydrazone, die im basischen Medium unter thermischer Stickstoffabspaltung zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen reagieren. Da die Reaktion in Gegenwart einer Base stattfinden, kommt es durch die Bildung von Enolaten zu einer Äquilibrierung, wodurch der nachbarständige Rest, sich in der thermodynamisch günstigeren equatorialen Position ausrichten sollte.



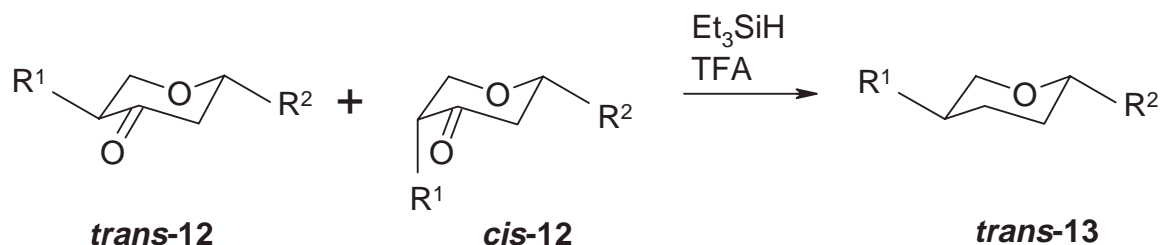
Schema III-52: Äquilibrierung von γ -Tetrahydropyranonen

Die Durchführung der Synthese erfolgte nach der Variante von *Huang-Minlon*⁹². Hierbei ist eine Isolation der Hydrazone nicht mehr erforderlich. Man erhitzt das Keton mit einem Überschuß an Hydraziniumhydroxid in Diethylenglykol unter Rückfluß, wobei der Stickstoff abgespalten wird.

Es zeigte sich jedoch, daß die *Wolff-Kishner*-Bedingungen nicht optimal für das vorliegende Tetrahydropyranon-System sind. So konnten die Verbindungen, welche kein Fluor enthalten nur in minimalen Ausbeuten isoliert werden. Fluor-tragende Substanzen dagegen wurden während der Reaktion zu Produkten umgesetzt, welche die ursprüngliche Fluorsubstitution nicht mehr aufweisen.

Als eine elegantere Methode hat sich die Verwendung von Triethylsilan in Trifluoressigsäure unter Zugabe von äquimolaren Mengen Lithiumperchlorat als *Lewis*-Säure erwiesen.⁹³ Hierbei dient das Triethylsilan als Hydrid- und die Trifluoressigsäure als Protonen-Donor. Während

die *Wolff-Kishner*-Reaktion mehrere Stunden bei Temperaturen um 200 °C benötigt, konnte durch den Einsatz des Triethylsilans oftmals schon nach einer Stunde bei Raumtemperatur ein vollständiger Umsatz beobachtet werden. Des weiteren fallen kaum Nebenprodukte an.



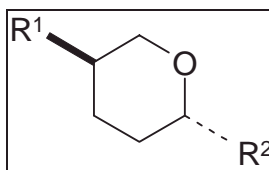
Schema III-53: Desoxygenierung von Tetrahydro- γ -pyranonen **12** mit Triethylsilan / TFA

Durch den Einsatz der starken Säure (Trifluoressigsäure) kommt es auch unter diesen Bedingungen aufgrund der Ausbildung von Enol-Zwischenstufen zu einer Äquilibrierung und zur alleinigen Bildung des 1,4-*trans*-substituierten Systems.

Es zeigt sich jedoch auch hier, daß die Fluor-tragenden Verbindungen nicht zu den gewünschten Produkte umgesetzt werden.

Eine von *Kursanov*⁹⁴ beschriebene Methode zur direkten Umsetzung des Michael-Systems **11** zum gesättigten Tetrahydropyran mit 3 Äquivalenten Triethylsilan konnte nicht auf das vorliegende System übertragen werden.

Durch die Reaktion mit Triethylsilan / TFA konnten die folgenden Verbindungen synthetisiert werden:



Verbindung	R ¹	R ²
13b	Propyl	4-Ethoxyphenyl
13d	H	4-Propoxyphenyl
13e	H	4-Ethoxyphenyl
13n	Propyl	4-Pentylphenyl

Tabelle III-8: synthetisierte Tetrahydropyranone **13**

Alle diese Verbindungen sind bei Raumtemperatur flüssig und lassen daher keine Aussage über die mesogenen Eigenschaften zu.

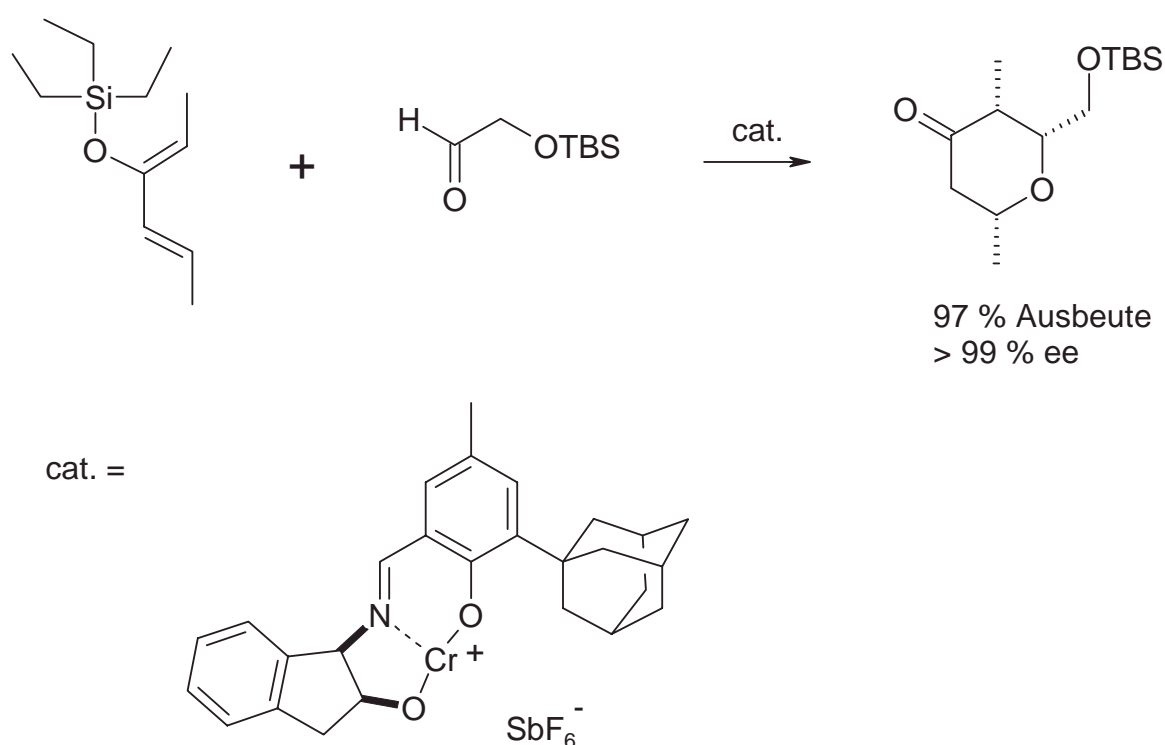
Resümee

Die Hetero-DA-Route unter Verwendung von 2-substituierten *Danishesky*-Dienen und aromatischen Aldehyden zeigt sowohl auf der Stufe der Dihydro- γ -pyranone **11**, als auch bei den Tetrahydro- γ -pyranonen **12** das Potential zur Bildung von mesogenen Verbindungen. Durch das „Baukasten-Prinzip“ besteht die Möglichkeit eine große Zahl an Verbindungen mit unterschiedlichen flüssigkristallinen Eigenschaften zu synthetisieren. Hierdurch sollte man durch die Wahl höhermolekularer Verbindungen auch zu Tetrahydropyranen **13** gelangen, welche Klärpunkte oberhalb der Raumtemperatur zeigen.

III.2.6 Enantioselektive Hetero-DA-Reaktion

Die beschriebene Hetero-*Diels-Alder* Reaktion sollte sich durch Verwendung von chiralen Katalysatoren auch enantioselektiv durchführen lassen. Hierzu gibt es in der aktuellen Literatur viele Beispiele.

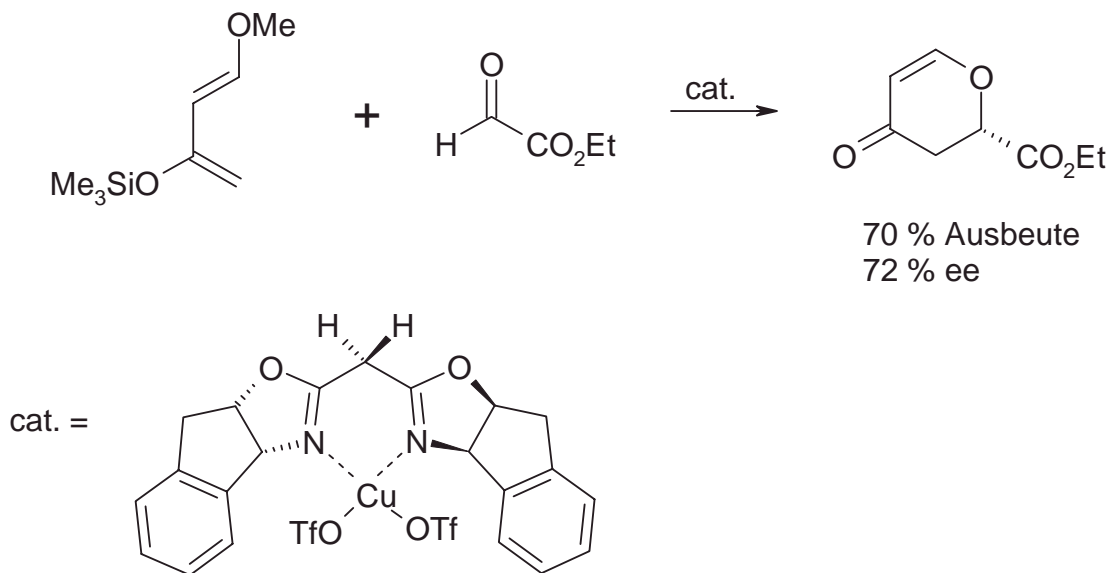
Jacobsen beschreibt eine Synthese mit einem Chrom^{III}-Komplex mit dreizähligen Schiff-Base-Liganden.⁹⁵ Er läßt hierbei Aldehyde mit Trialkylsiloxybutadien-Derivaten reagieren und erhält bei guten Ausbeuten exzellente ee-Werte.



Schema III-54: Beispiel für eine enantioselektive Hetero-DA-Reaktion nach *Jacobsen*

Diese Methode eignet sich jedoch nicht für aromatische Aldehyde. In solchen Fällen beschreibt *Jacobsen* eine Reaktion von Benzaldehyd mit dem Danishefsky-Dien unter Katalyse eines Salen-Cr(III)-Cl-Komplexes.⁹⁶

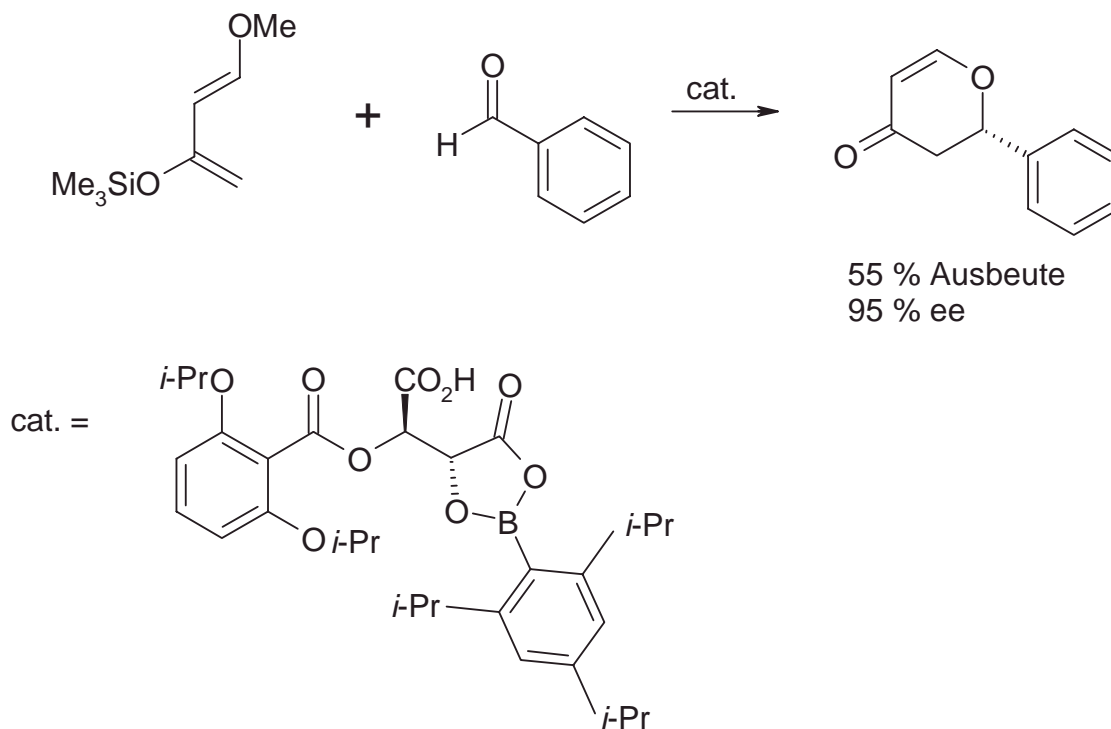
Eine allerdings nur mäßig enantioselektiv verlaufende Reaktion beschreibt *Gosh* am Beispiel des *Danishesky*-Diens mit Glyoxylestern.⁹⁷ Er verwendet chirale Bisoxazolin-Liganden, welche Cu(II)-Ionen komplexieren.



Schema III-55: Beispiel für eine enantioselektive Hetero-DA-Reaktion nach *Gosh*

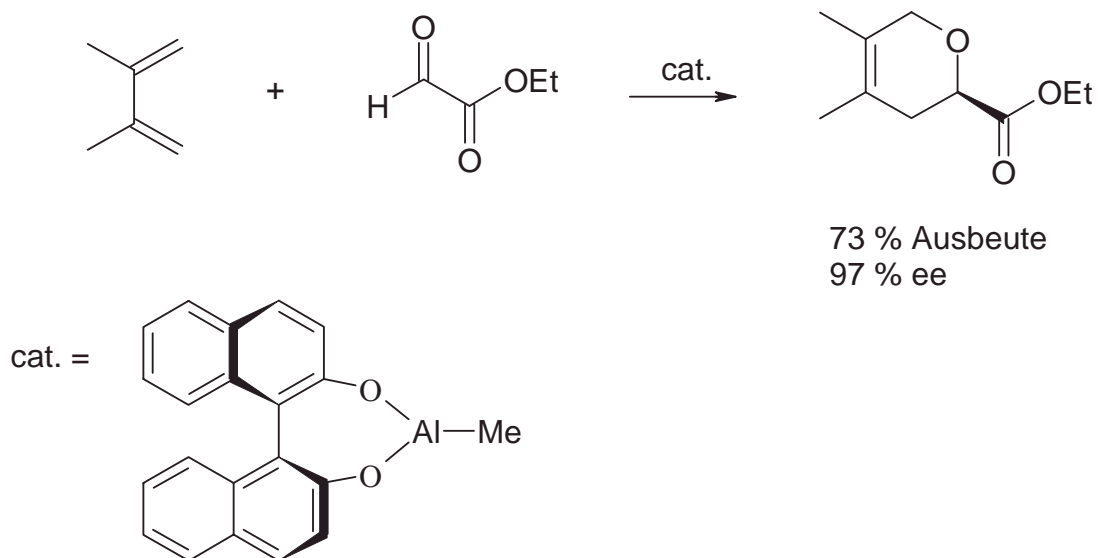
Die ausschließlich auf Glyoxalester angewandte Methode kann nur mit unbefriedigenden Werten bei Ausbeute und Enantiomerenüberschuß aufwarten.

Eine weitere Methode wird von *Gao et al.* beschrieben. Sie konnten chirale Acyloxyboran-Katalysatoren bei der Reaktion von *Danishesky*-Dienen mit aromatischen Aldehyden erfolgreich anwenden.⁹⁸



Schema III-56: Beispiel für eine enantioselektive Hetero-DA-Reaktion nach *Gao*

Als einfachste Variante bot sich jedoch die Verwendung einer chiralen *Lewis*-Säure auf der Basis von BINOL mit Aluminium- oder Titan-Verbindungen als *Lewis*-Säure an.⁹⁹

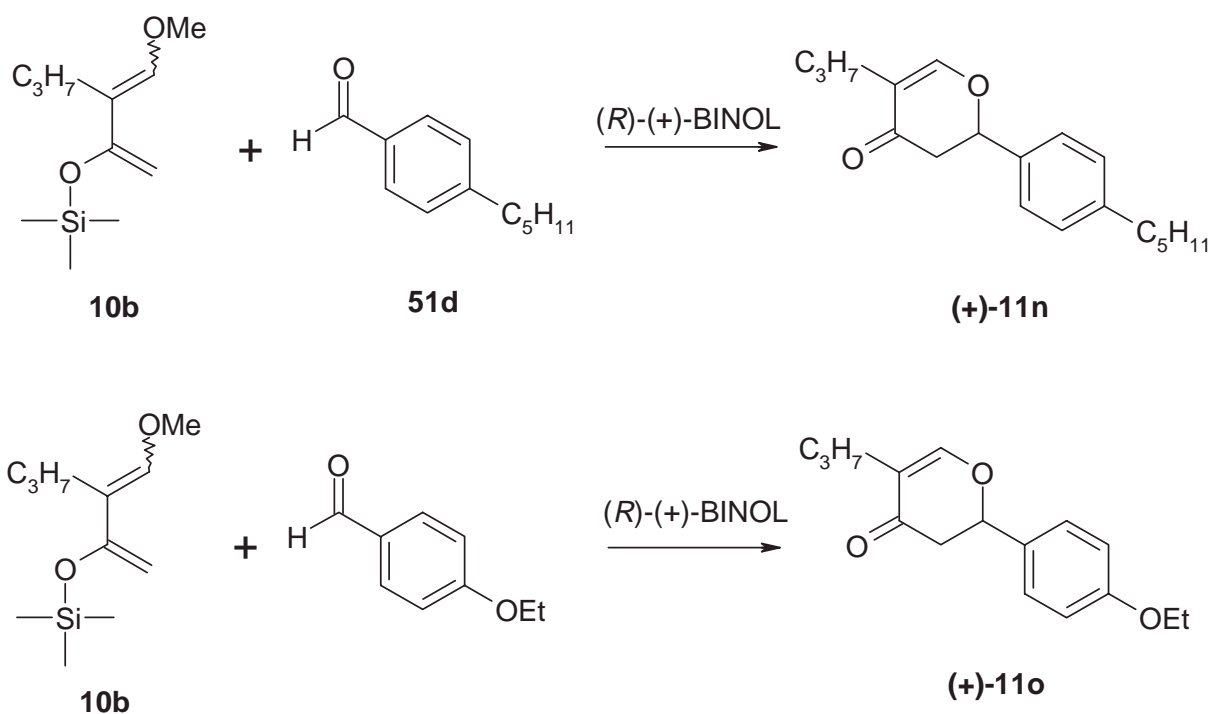


Schema III-57: Beispiel für eine enantioselektive Hetero-DA-Reaktion nach *Graven*^{99a)}

Im vorliegenden Fall wird zuerst bei Raumtemperatur die aktive Katalysatorspezies aus BINOL und Trimethylaluminium generiert, welche dann mit dem Aldehyd komplexiert und somit die chirale Information in einer Hetero-DA-Reaktion bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ überträgt.

Es ist jedoch fragwürdig, ob die Literaturergebnisse ohne weiteres auf die Systeme der vorliegenden Arbeit übertragbar sind. Bis auf eine Ausnahme wurden die Reaktionen am un- bzw. Methyl-substituierten *Danishesky*-Dien durchgeführt. Die Ausnahme bildet ein Acetyloxy-substituiertes System, welches unter Zuhilfenahme eines stark sterisch gehindertem BINOL-Derivates zu guten Enantioselektivitäten führt.^{99b} Bei dieser Reaktion wurde 3,3'-Bis[tri(3,5-xylyl)silyl]-binaphthol als Katalysator eingesetzt.

Als Modellreaktionen dienten die Umsetzungen des Propyl-substituierten *Danishesky*-Diens **10b** mit 4-Pentyl- und 4-Ethoxybenzaldehyd.



Schema III-58: Modellreaktionen für eine enantioselective Hetero-DA-Reaktion

Es zeigte sich, daß die Enantioselektivitäten nicht so groß sind, wie sie nach der Literatur zu erwarten wären. Für die Verbindung **11n** konnte man nur einen Enantiomerenüberschuß von 14 % ee nachweisen (Bestimmung über chirale HPLC) und die Verbindung racemisierte bei der Aufreinigung durch Säulenchromatographie. Bessere Selektivitäten konnte man bei der

Verbindung **11o** erhalten. Hier lag der ee-Wert bei 58 % ee vor säulenchromatographischer Reinigung.

Es zeigte sich, daß die Methode nur unzureichend auf die substituierten *Danishefsky*-Diene anwenden ist. Es findet zwar eine chirale Induktion durch den BINOL-Katalysator statt, die durch eine Optimierung seitens des Katalysators, der Reaktionsbedingungen und der eingesetzten Aldehyde zu besseren Ergebnissen führen könnte. Da es jedoch zu einer Racemisierung kommt, ist der Nutzen dieser enantioselektiven Reaktion fragwürdig.

Um zu enantiomerenreinen Verbindungen zu gelangen, müßte eine enantioselektive Differenzierung eventuell auf der Stufe der Tetrahydro- γ -pyranone **12** oder der Tetrahydro-pyrane **13** erfolgen.

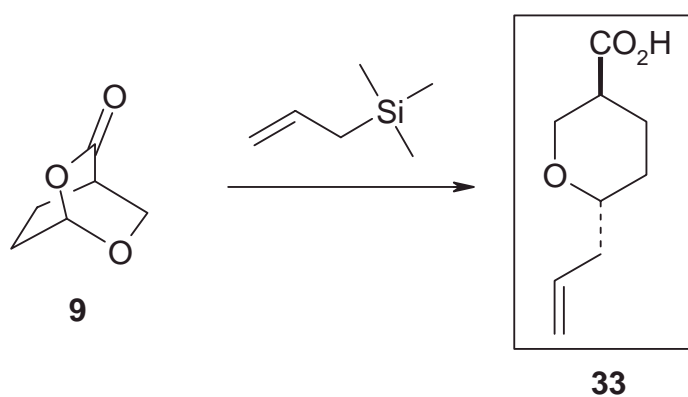
IV. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Wege beschrrieben, die einen Zugang zu potentiell flüssigkristallinen Verbindungen mit einer pyranoiden Einheit als Träger der chiralen Information zur Ausbildung von smektischen C*-Phasen bilden sollen.

IV.1 Bicyclus-Route

Analog der Route von *Okada* konnte der Bicyclus **9** in Mengen synthetisiert werden, die eine Untersuchung bezüglich einer gezielten *trans*-Öffnung durch Nucleophile erlauben. Bislang konnte keine alternative Synthese-Route entwickelt werden, die einen effizienteren oder enantioselektiven Zugang zur Verbindung **9** ermöglicht.

Durch die Umsetzung mit Allyltrimethylsilan war eine bevorzugte *trans*-Öffnung des Bicyclus möglich, die mit der Säure **33** direkt einen Baustein liefert, der zur Bildung flüssigkristalliner Verbindungen geeignet ist.



Schema IV-1: bevorzugte *trans*-Öffnung des Bicyclus **9**

Die Verbindung **33** wurde mit verschiedenen calamitischen (stäbchenförmigen) Alkoholen verestert, welche Texturen zeigen, die auf smektische Phasen hinweisen. Durch eine Hydrierung der terminalen Doppelbindung konnten weitere Verbindungen bereitgestellt werden.

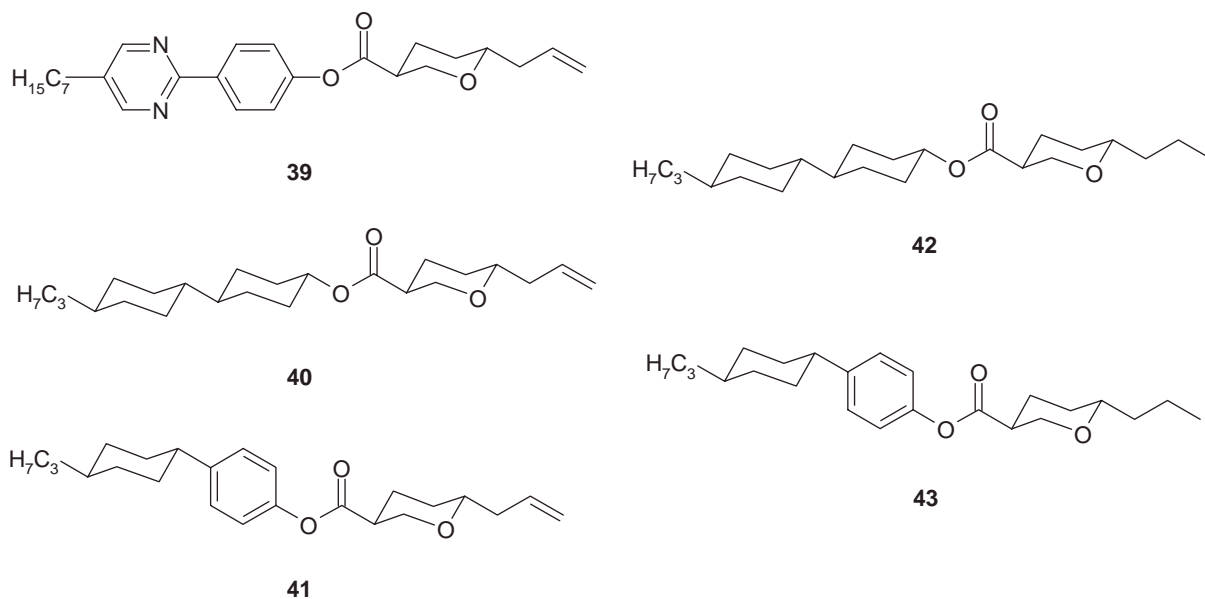


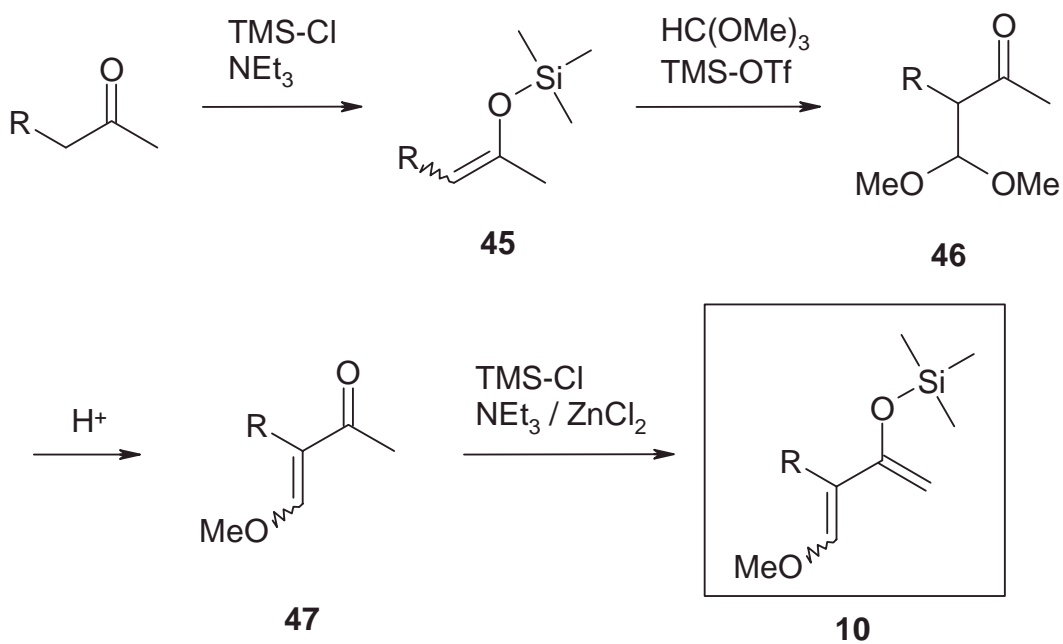
Abb. IV-1: synthetisierte flüssigkristalline Verbindungen über die Bicyclus-Route

Durch die Ausbildung von flüssigkristallinen Phasen konnte gezeigt werden, daß der Angriff des Allyltrimethylsilans von der Unterseite an den Bicyclus **9** erfolgen muß, da eine Öffnung von der Oberseite zu einem *cis*-verknüpftem Tetrahydropyrangerüst führt, welches durch die abgewinkelte Struktur sehr wahrscheinlich nicht zur Bildung von Mesophasen fähig ist. Eine Bestätigung der *trans*-Verknüpfung durch eine Röntgenstrukturanalyse konnte bisher noch nicht erbracht werden.

Die Verbindung **42** stellt ein interessantes Produkt dar, da sie keine polarisierbaren C,C-Doppelbindungen aufweist und somit eine reduzierte Doppelbrechung zeigen sollte. Dadurch wäre sie für den Einsatz in Displays ohne Hintergrundbeleuchtung geeignet.

IV.2 Hetero-Diels-Alder-Route

2,5-Di-C-substituierte Pyransysteme ließen sich durch eine Hetero-DA-Reaktion von elektronenreichen (*Danishefsky*-) Dienen mit elektronenarmen Aldehyden erhalten. Hierzu wurden neue 2-substituierte *Danishefsky*-Diene synthetisiert. Die benötigten 2-Alkyl-substituierte Diene konnten analog der Synthese des unsubstituierten Diens bis zu einer Alkylkettenlänge von C₅ leicht generiert werden.

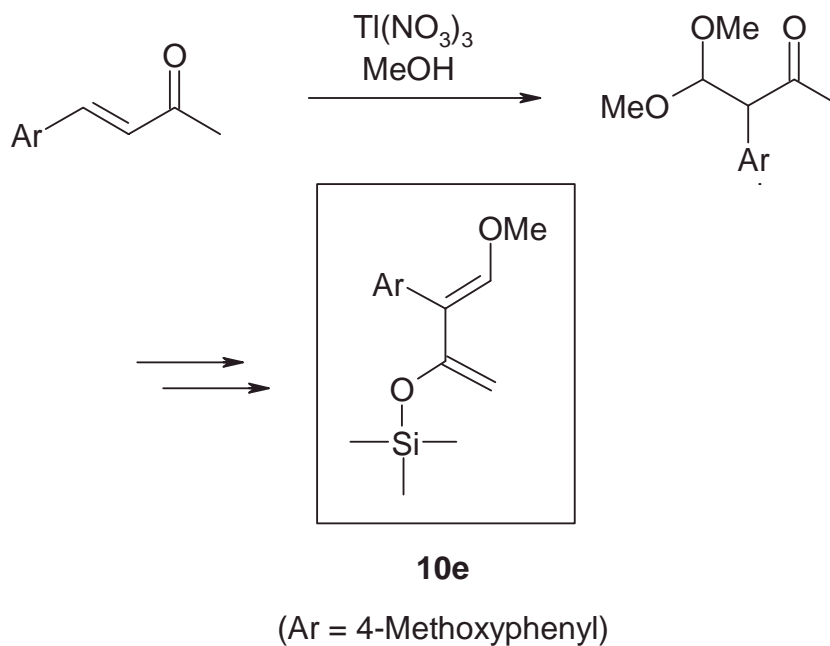


Schema IV-2: Synthese der 2-Alkyl-substituierten *Danishefsky*-Diene (R = Propyl-, Pentyl-)

Längerkettige 2-Ketone zeigten sich auf der Stufe der Silylenolether als zu hydrolyseempfindlich und konnten auf diese Weise noch nicht synthetisiert werden.

Bei der Synthese der Phenyl-substituierten Diene erwiesen sich verschiedene Reaktionswege als erfolgreicher. So konnte der Umweg über die *Mukaiyama*-artige Addition von Triethylorthoformiat durch die direkte Reaktion von Phenylaceton-Derivaten mit Triethylorthoformiat in einem Schritt ersetzt werden.

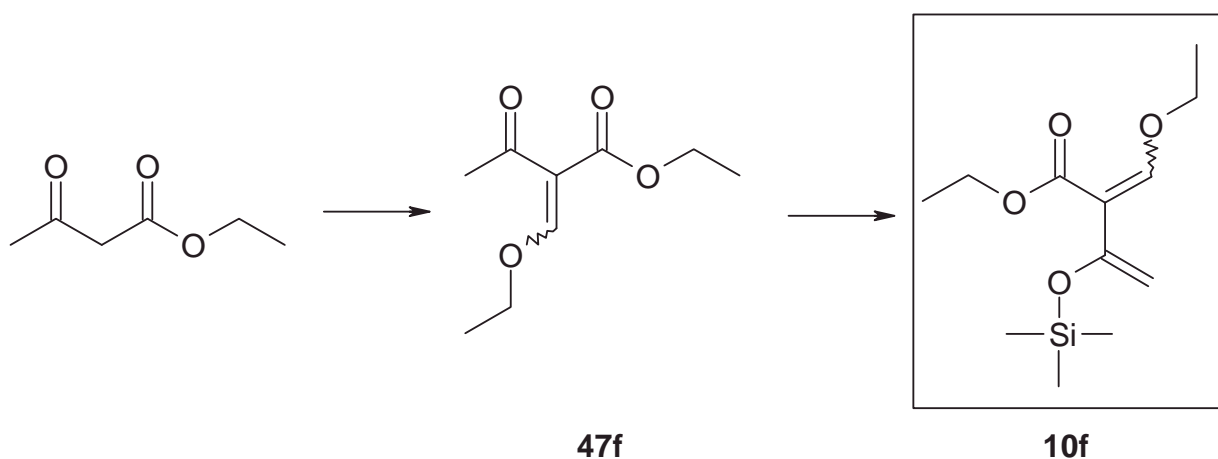
Als eine weitere Alternative bot sich die oxidative Umlagerung von α -Benzylidenketonen mit Thallium(III)-nitrat an.



Schema IV-3: Oxidative Umlagerung von α -Benzylidenketonen

Auf diesem Weg konnte erstmals ein 2-(4-Methoxy-phenyl)-substituiertes *Danishefsky*-Dien **10e** hergestellt werden, welches die gleiche Regioselektivität wie ein Alkyl-substituiertes Dien aufweist.

Eine weitere Variation konnte mit einem 2-Ethoxycarbonyl-substituierten Dien **10f** eingeführt werden, welches aus Acetessigester durch Kondensation mit Triethylorthoformiat und anschließender Umsetzung zum Silylenolether gebildet wird.

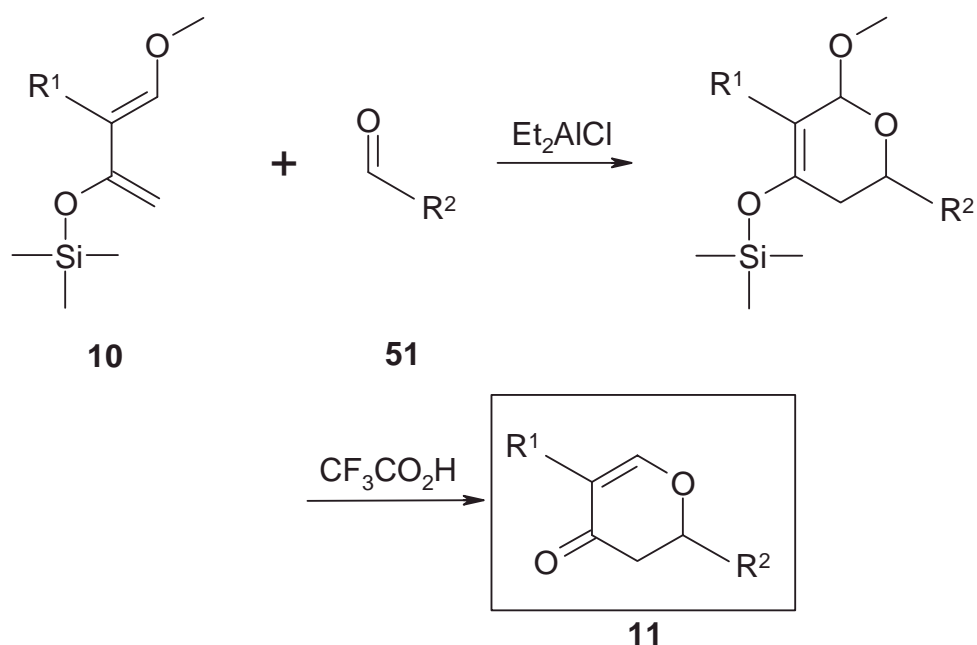


Schema IV-4: Synthese eines Ethoxycarbonyl-substituierten *Danishefsky*-Dien **10f**

Durch experimentelle Daten konnte gezeigt werden, daß die Verbindung **10f**, die andere elektronische Eigenschaften aufweisen könnte, analog eines Alkyl-substituierten Diens reagiert. Dies wurde auch durch quantenchemische Berechnungen bestätigt.

Die substituierten Diene wurden mit aromatischen Aldehyden umgesetzt. Diese waren entweder kommerziell erhältlich oder wurden durch Umsetzung der Halogenaromaten mit *N*-Formylpiperidin im Rahmen einer metallorganischen Reaktion synthetisiert.

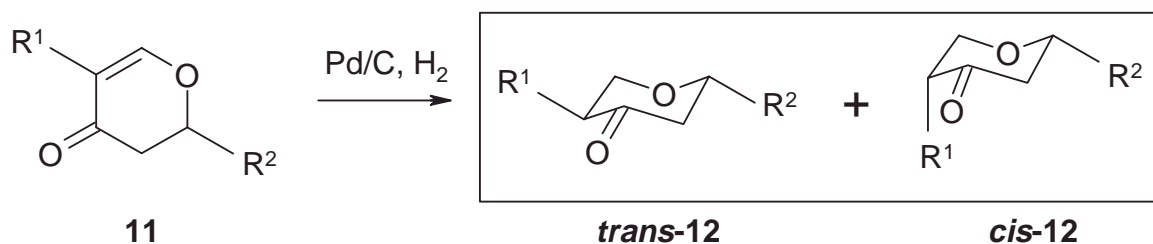
Hierdurch wurden verschiedene unterschiedlich substituierte Dihydro- γ -pyranone **11** generiert, welche zum Teil Mesophasen oberhalb Raumtemperatur aufweisen.



Schema IV-5: Hetero-DA-Reaktion zu Dihydro- γ -pyranonen **11**

Es wurden dabei gezielt auch Fluor-substituierte Aldehyde eingesetzt, da ein Fluor-Atom zu einer Steigerung der dielektrischen Anisotropie führt, welches entscheidend für die Nutzbarkeit in LCD-Anzeigen ist. Es zeigte sich jedoch, daß die fluorsubstituierten Verbindungen Klärpunkte unterhalb der Raumtemperatur aufweisen.

Durch eine katalytische Hydrierung über Palladium auf Aktivkohle ließ sich die Doppelbindung des Dihydro- γ -pyranons hydrieren und man erhielt ein *cis*-/*trans*-Gemisch bezüglich des Tetrahydropyrangerüsts.

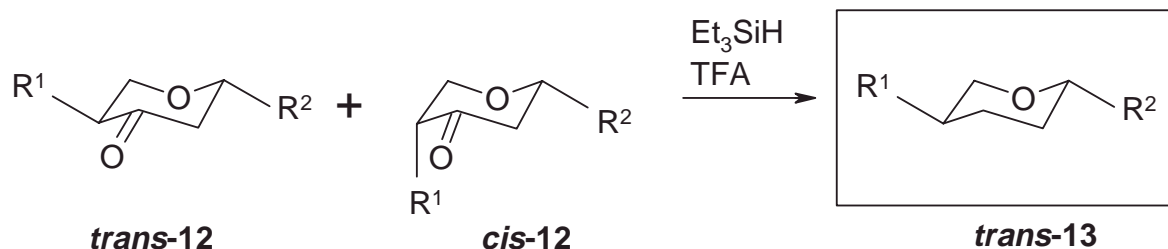


Schema IV-6: Katalytische Hydrierung zu Tetrahydro- γ -pyranonen **12**

Verbindungen, die aus dem unsubstituierten *Danishefsky*-Dien gebildet wurden, erzeugen ein einheitliches Produkt, welches Mesophasen zeigt.

Die als *cis/trans*-Gemisch anfallenden Tetrahydro- γ -pyranone lassen sich nicht wie erwartet durch eine *Wolff-Kishner*-Reaktion desoxygenieren. Diese Reaktion in der Variante von *Huang-Minlon* führt ebenfalls zu keinen verwertbaren Verbindungen.

Als wesentlich einfacher und zuverlässiger hat sich eine Reaktion mit Triethylsilan in Trifluoressigsäure erwiesen.

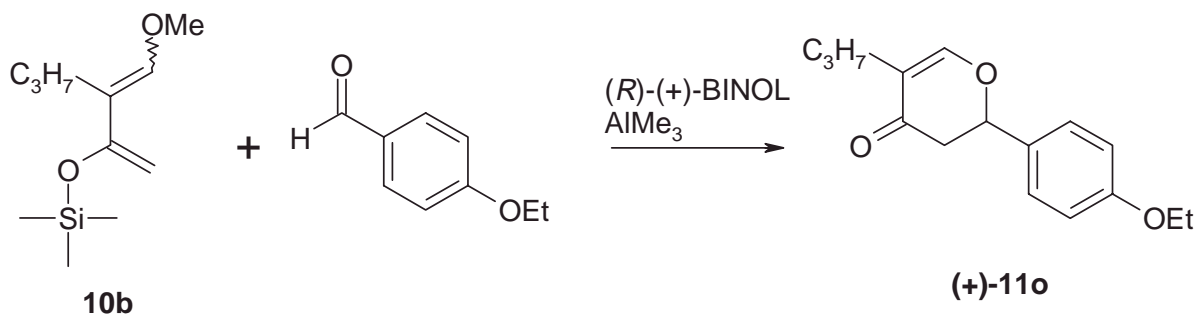


Schema IV-7: Desoxygenierung von Tetrahydro- γ -pyranonen **12** mit Triethylsilan / TFA

Durch den Einsatz der starken Säure kommt es zur Ausbildung von Enol-Zwischenstufen welche eine Äquilibrierung zum thermodynamisch stabileren *trans*-Tetrahydropyran bewirken.

Darüber hinaus wurde versucht, eine enantioselektive Hetero-DA-Synthese mit der chiralen *Lewis*-Säure BINOL-Al-Me auf die in dieser Arbeit beschriebenen Systeme anzuwenden. Es zeigte sich jedoch, daß die Reaktion nicht ohne weiteres auf substituierte *Danishefsky*-Diene übertragbar ist. So konnten nur schlechte bis mäßige Enantioselektivitäten nachgewiesen werden und es zeigte sich außerdem, daß es zu einer Racemisierung kommt. Offensichtlich ist

die Methode von *Graven*^{99a)} nicht auf die vorliegenden Systeme übertragbar. Hier könnte durch eine Modifizierung des Katalysators und der Reaktionsbedingungen höhere Enantioselectivitäten erzielt werden. Da es jedoch zu einer Racemisierung kommt, ist der Sinn dieser Optimierungen fragwürdig.



Schema IV-8: Beispiel für eine enantioselective Hetero-DA-Reaktion

V. Experimenteller Teil

V.1 Allgemeine Angaben

Reaktionen, in denen sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindliche Substanzen eingesetzt wurden, wurden in inertisierten, geschlossenen Systemen mit Druckausgleich unter Argon-Atmosphäre (Argon 4.6, Messer-Griesheim) durchgeführt. Die Inertisierung erfolgte durch Ausheizen des Reaktionsgefäß im Vakuum und anschließendes Begasen mit Argon. Flüssigkeiten und Lösungen wurden mit Einwegspritzen, Feststoffe im Gegenstrom-Verfahren oder über ein Schlenkgefäß in die Apparatur gegeben. Die Trocknung der verwendeten Lösungsmittel erfolgte anhand der üblichen Standardmethoden.¹⁰⁰

Es wurden folgende Geräte und Materialien eingesetzt:

Schmelzpunkte:

Die angegebenen Schmelzpunkte wurden in offenen Kapillaren mit den Geräten FP 61 der Firma Mettler oder dem Gerät MFB 959 der Firma Gallenkamp gemessen und sind nicht korrigiert.

Phasenübergänge:

Die Untersuchung von Phasenübergängen von potentiell flüssigkristallinen Verbindungen erfolgte an einem Polarisationsmikroskop Standart WL der Firma Zeiss und dem Mettler Thermoanalyzesystem FB 800, bestehend aus dem Steuergerät FP 80 sowie dem Mikroskop-Heiztisch FB 82. Die Untersuchung der Phasen erfolgte bei gekreuzten Polarisatoren der abgedeckten Probe.

Die Aufnahme der Mesophasen erfolgte bei einer 100-fachen Vergrößerung durch Aufsetzen einer Spiegelreflexkamera mit Makro-Objektiv (50mm Brennweite) bei einer Filmempfindlichkeit von 1600 ASA. Bei einer Blende von 3.5 betragen die Verschlusszeiten 500^{-1} s und 1000^{-1} s.

Drehwerte:

Die Drehwerte wurden mit einem Polarimeter 241 der Firma Perkin-Elmer gemessen. Die in Verbindung mit dem spezifischen Drehwert angegebene Konzentration c ist als

Substanzmenge (in g) pro 100 mL Lösung definiert. Bei der Angabe der Werte für $[\alpha]$ wird die Dimension (10^{-1} Grad $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$) nicht mit aufgeführt.

IR-Spektroskopie:

Die IR-Spektren wurden mit einem Avatar 360 der Firma Nicolet aufgenommen.

NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit dem Spektrometern ARX 400 der Firma Bruker aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in δ -Werten bezogen auf Tetramethylsilan angegeben. Das verwendete Lösungsmittel wurde als Standard verwendet.

Die Signalmultiplizitäten werden durch die Symbole s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), ψ -t (Pseudotriplett), q (Quartett) und m (Multiplet) charakterisiert.

Um eine eindeutige Zuordnung der Wasserstoff- und Kohlenstoffatome zu ermitteln, wurden 2-D-COSY-Spektren ($^1\text{H}/^1\text{H}$ - und $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -) sowie DEPT-Spektren aufgenommen.

Die Numerierung der einzelnen Atome erfolgte möglichst einheitlich, um strukturelle Ähnlichkeiten und Variationen auch im Spektrum anschaulich zu machen; sie entspricht daher nicht immer IUPAC-Regeln.

Bei Verbindungen, die als *cis/trans*-Gemische vorliegen, wurden die Signale mit c für *cis* und t für *trans* gekennzeichnet, sofern eine Zuordnung möglich war.

Massenspektroskopie:

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte mit dem Gerät Varian MAT 311 A.

Elementaranalyse:

Die Elementaranalyse erfolgte mit dem Gerät Vario EL II der Firma Elementar Analysensysteme.

Chromatographische Verfahren:

Die gaschromatischen Reaktionskontrollen wurden mit einem Shimadzu GC-14A an einer Kapillarsäule SE 52 ($l = 25 \text{ m}$) durchgeführt.

Analytische Dünnenschichtchromatogramme wurden mit Kieselgel-Ferigfolien (Aluminiumträger) der Firma Merck, Darmstadt durchgeführt (60 F₂₅₄). Die Detektion

erfolgte durch Fluoreszenzlöschung im UV-Licht bei 254 nm oder durch Anfärben mit Vanilin-Schwefelsäure bzw. Phosphormolybdat.

Präparative Säulenchromatographie erfolgte an Kieselgel 60 (40 – 63 μm) der Firma Merck, Darmstadt. Die verwendeten Laufmittelgemische sind an entsprechender Stelle aufgeführt.

Die Bestimmung von Enantiomerenüberschüssen (% ee) wurde mittels HPLC auf einer chiralen Säule (Chiralcel OC) bei einem Flow von 0.8 mL / min und einem Laufmittelgemisch Heptan / Isopropanol = 98/2 durchgeführt. Die Detektion erfolgte bei 254 nm.

V.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften

AAV 1: Hetero-*Diels-Alder* Reaktion von *Danishefsky*-Dienen mit Aldehyden

Eine Mischung aus 1 Äquivalent Aldehyd und 1 Äquivalent Dien werden in abs. Toluol unter Argon-Atmosphäre vorgelegt. Bei Raumtemperatur gibt man 0.1 Äquivalent Diethylaluminiumchlorid-Lösung (1M in Hexan) über ein Septum zu und rührt 4 h nach. Man gießt in 10 %ige Salzsäure und extrahiert mehrmals mit Methylenchlorid. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in Methylenchlorid aufgenommen und auf 0 °C gekühlt. Anschließend gibt man 1.2 Äquivalente Trifluoressigsäure hinzu und rührt 1 h bei 0 °C nach. Die Lösung wird vorsichtig in ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung gegossen und erneut mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie aufgereinigt.

AAV 2: Synthese von Aldehyden durch Grignard-Reaktion mit *N*-Formyl-piperidin

Man legt 1.1 Äquivalente Magnesium-Späne in abs. Diethylether vor und tropft 1 Äquivalent eines Halogen-Aromaten, gelöst in abs. Diethylether, so hinzu, daß die Reaktion unter gelindem Sieden des Ethers abläuft. Man kocht weitere 30 min. unter Rückfluß und kühlt die Lösung auf 0 °C ab. In diese Lösung tropft man 1.1 Äquivalente *N*-Formylpiperidin, gelöst in abs. Diethylether, bei 0 – 5 °C zu. Man läßt das Gemisch auf Raumtemperatur kommen und rührt noch 1 h nach. Man quencht mit halbkonz. Salzsäure, trennt die Phasen und schüttelt die

wäßrige mehrmals mit Diethylether aus. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird im Vakuum fraktionierend destilliert.

AAV 3: Hydrierung von Hetero-DA-Addukten

Man löst das Dihydro- γ -Pyranon in Ethanol und versetzt die Lösung mit Palladium auf Aktivkohle 10 %ig. Die Suspension wird an einer Hydrierapparatur bei Raumtemperatur und einem Wasserstoff-Druck von 1 atm gerührt. Nach Beendigung der Wasserstoff-Aufnahme filtriert man den Katalysator über Kieselgel ab, wäscht mit Ethanol nach und zieht das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab.

V.3 Synthese der Verbindungen

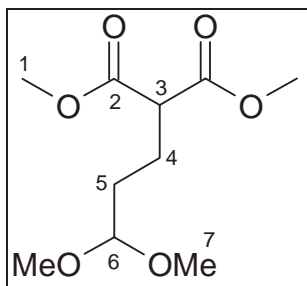
V.3.1 Synthese von Verbindung zur Darstellung des Bicyclus 9

V.3.1.1 2-(3,3-Dimethoxy-propyl)-malonsäuredimethylester 18

Man kühlt eine Lösung von 0.4 g Nariummethylat (8 mmol) in 50 mL abs. Methanol auf 0 °C und gibt 22.5 g (150 mmol) Dimethylmalonat **16** in einem Guß hinzu. Innerhalb von 2 h tropft man bei 0 °C 10.0 g (170 mmol) Acrolein **17** zu. Man rührt 3 Tage bei RT nach und kühlt erneut auf 0 °C. Bei dieser Temperatur fügt man 1.5 mL Eisessig (23 mmol) und 10 g Calciumchlorid hinzu und rührt weitere 24 h bei RT nach. Man entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und extrahiert den Rückstand mehrmals mit Methylenchlorid. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels destilliert man den Rückstand im Vakuum über eine Kurzwegdestille. Man erhält 69.6 g einer klaren farblosen Flüssigkeit

Ausbeute: 30 %

Sdp.: 100-110 °C / 1 mbar



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 4.26 (t, 1H, H-6), 3.63 (s, 6H, H-1), 3.29 (t, 1H, H-3), 3.20 (s, 6H, H-7), 1.84 (q, 2H, H-4), 1.53 (m, 2H, H-5)

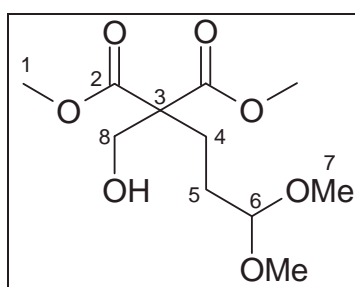
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 170.4 (C-2), 104.2 (C-6), 52.7 (C-1), 52.3 (C-3), 50.9 (C-7), 32.0 (C-5), 24.0 (C-4)

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2920 (ν C-H), 2800 (ν O- CH_3), 1770 (ν C=O Ester), 1430 (δ C-H), 1110 (ν C-O)

V.3.1.2 2-(3,3-Dimethoxy-propyl)-2-hydroxymethyl-malonsäuredimethyl-ester 19

Zu 30 g (0.3 mol) Formalin-Lösung und 3.0 g (30 mmol) Kaliumhydrogencarbonat tropft man innerhalb von 20 min. 42.8 g (0.2 mol) Dimethyl-4,4-dimethoxybutan-1,1-dicarboxylat **18** bei RT zu. Man rührt 18 h bei RT nach und neutralisiert die Lösung mit 113 mL Ammoniumsulfat-Lösung. Die wässrige Phase wird mehrmals mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhält man 51.2 g eines viskosen Öls.

Ausbeute: 97%



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 4.25 (t, 1H, H-6), 3.99 (s, 1H, OH), 3.84 (s, 1H, H-8), 3.64 (s, 6H, H-1), 3.21 (s, 6H, H-7), 1.87 (m, 2H, H-4), 1.50 (m, 2H, H-5)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 171.1 (C-2), 104.3 (C-6), 63.9 (C-8), 59.3 (C-3), 52.7 (C-1), 27.4 (C-5), 26.2 (C-4)

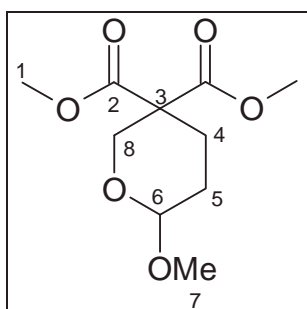
IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3450 (v OH), 3950 (v C-H), 2820 (v O- CH_3), 1770 (v C=O Ester), 1440 (δ C-H), 1100 (v C-O)

V.3.1.3 6-Methoxy-tetrahydropyran-3,3-dicarbonsäuredimethylester 20

Man löst 290 mg *p*-Toluolsulfonsäure in 800 mL Toluol und erhitzt die Lösung auf 100 °C. Das enthaltene Wasser kristallisiert man über eine 15 cm Vigreux-Kolonnen aus. Bei einer Badtemperatur von 115 °C tropft man innerhalb 3 h 40.0 g (152 mmol) Dimethyl-1-hydroxy-5,5-dimethoxypentan-2,2-dicarboxylat **19** zu und destilliert entstehendes Methanol ab. Anschließend erhöht man die Temperatur und destilliert noch 30 mL Toluol mehr ab. Man läßt abkühlen und gibt 40 g festes Kaliumcarbonat zu. Nach 20 min. Rühren filtriert man den Feststoff ab und engt am Rotationsverdampfer ein.

Man erhält 33.8 g eines gelben Öls.

Ausbeute: 97 %



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 4.54 (t, 1H, H-6), 4.16 (d, 1H, H-8), 4.05 (d, 1H, H-8), 3.76 (s, 3H, H-1), 3.71 (s, 3H, H-1), 3.37 (s, 3H, H-7), 2.2 (m, 2H, H-4), 1.6-1.8 (m, 2H, H-5)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 169.8 (C-2), 99.1 (C-6), 62.7 (C-8), 55.1 (C-7), 53.4 (C-3), 52.8 (C-1), 26.6 (C-4), 24.6 (C-5)

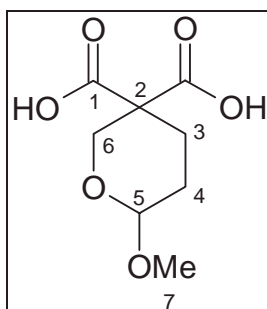
IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2950 (ν C-H), 2850 (ν O-CH₃), 1740 (ν C=O Ester), 1440 1320 (δ C-H), 1260 1040 (ν C-O)

V.3.1.4 6-Methoxy-tetrahydropyran-3,3-dicarbonsäure 21

Man rührt eine Mischung aus 32.5 g (141 mmol) Dimethyl-6-methoxytetrahydropyran-3,3-dicarboxylat **20** und 15.4 g (386 mmol) Natriumhydroxid in 55 mL Wasser für 3 h bei 90 °C. Nach dem Abkühlen neutralisiert man mit 66 mL halbkonz. Salzsäure und extrahiert mehrmals mit Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhält man 19.8 g eines gelb-weißen Feststoffs.

Ausbeute: 69 %

Zers.-P.: 134 °C



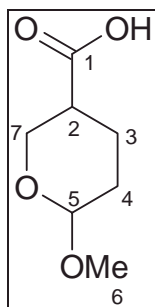
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 4.49 (t, 1H, H-5), 3.97 (d, 1H, H-6), 3.82 (d, 1H, H-6), 3.26 (s, 3H, H-7), 2.00 (m, 2H, H-3), 1.7 / 1.5 (m, 2H, H-4)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 171.7 (C-1), 98.8 (C-5), 63.6 (C-6), 55.1 (C-7), 53.2 (C-2), 27.1 (C-3), 25.1 (C-4)

V.3.1.5 6-Methoxy-tetrahydropyran-3-carbonsäure (Diastereomerengemisch) **22**

Man erhitzt eine Mischung aus 43.8 g (68 mmol) 6-Methoxytetrahydropyran-3,3-dicarbon-säure **21** und 400 mL Diethylenglykoldimethylether 2 h auf 140 °C. Anschließend rotiert man das Lösungsmittel ein und erhält 34.0 g eines zähen Öls.

Ausbeute: 81 %



¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 4.64 / 4.50 (t, 1H, H-5), 3.6-4.1 (m, 2H, H-7), 3.43 / 3.38 (s, 3H, H-6), 2.6-2.7 (m, 1H, H-2), 1.5-2.1 (m, 4H, H-3 / H-4)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ [ppm] = 178.9 / 178.6 (C-1), 100.4 / 97.8 (C-5), 63.6 / 62.6 (C-7), 40.7 / 40.0 (C-2), 28.9 / 28.2 (C-4), 21.8 / 21.1 (C-3)

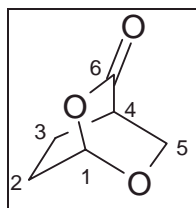
IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3200 (ν OH Säure), 2950 (ν C-H), 1700 (ν C=O Säure), 1400 (δ C-H), 1220 1080 (ν C-O)

V.3.1.6 2,6-Dioxabicyclo[2.2.2]octan-3-on **9**

Eine Lösung aus 2.7 g (0.017 mmol) 6-Methoxytetrahydropyran-3-carbonsäure **22** und 0.023 g (0.13 mmol) *p*-TsOH in 200 mL abs. Toluol wird zwei Stunden über Molsieb (4Å) unter Rückfluß gekocht, anschließend werden 5.0 g (0.036 mol) Kaliumcarbonat (wasserfrei) zugegeben. Nach 30 Minuten Rühren wird die Mischung filtriert und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt.

Man erhält 1,5 g eines gelben Wachses.

Ausbeute: 69%



¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 5.66 (t, 1H, $^3J_{1,2} = 1.9$ Hz, H-1), 4.11 (td, 1H, $^2J_{5,5} = 8.8$ Hz, $^3J_{4,5} = 2.6$ Hz, H-4), 4.02 (dd, 1H, $^2J_{5,5} = 8.8$ Hz, H-5), 2.80 (d, 1H, $^3J_{4,5} = 2.6$ Hz, H-4), 1.94-2.20 (m, 4H, H-2 / H-3)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ [ppm] = 172.5 (C-6), 97.4 (C-1), 66.7 (C-5), 36.5 (C-4), 26.8 (C-2), 20.4 (C-3)

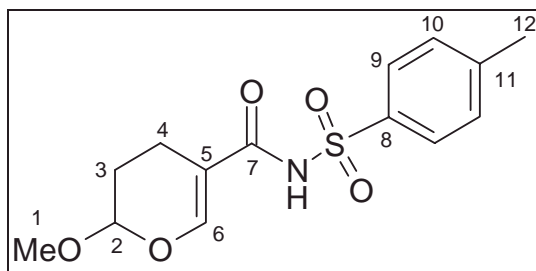
IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2960 (v C-H), 1770 (v C=O Säure), 1380 (δ C-H)

V.3.1.7 *N*-(6-Methoxy-5,6-dihydro-4*H*-pyran-3-carbonyl)-4-methyl-benzolsulfonamid

25

Man legt 11.3 g (55 mmol) *p*-Toluolsulfonylisocyanat in 50 mL ab. THF vor und kühlt die Lösung auf 3-5 °C. Anschließend tropft man eine Lösung von 6.7 g (50 mmol) 2-Methoxy-3,4-dihydro-2*H*-pyran **23** in 50 mL abs. THF zu. Man läßt auf Raumtemperatur kommen und rührt 3 Tage bei dieser Temperatur nach. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhält man 10.4 g eines schaumigen Feststoffs.

Ausbeute: 67 %



¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 7.96 (d, 2H, H-10), 7.41 (s, 1H, H-6), 7.31 (d, 2H, H-9), 4.97 (t, 1H, H-2), 3.42 (s, 3H, H-1), 2.42 (s, 3H, H-12), 2.4 / 2.2 (m, 2H, H-4), 1.9 / 1.7 (m, 2H, H-3)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ [ppm] = 164.4 (C-7), 152.0 (C-6), 144.7 (C-11), 136.0 (C-8), 129.6 (C-10), 128.4 (C-9), 108.1 (C-5), 98.8 (C-2), 56.1 (C-1), 25.1 (C-3), 21.6 (C-12), 15.1 (C-4)

MS (70 eV): m/z (%) = 311 (9) [M⁺], 171 (46), 156 (40), 155 (71), 139 (78), 108 (92), 107 (92) [C₇H₇O⁺], 92 (34), 91 (25), 90 (35), 71 (61) [C₄H₇O⁺], 65 (92), 58 (100) [C₃H₆O⁺], 45 (40), 44 (33) [CO₂⁺], 43 (87) [C₃H₇⁺], 41 (65) [C₃H₅⁺], 39 (61) [C₃H₃⁺]

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3502 3260 (ν N-H), 2936 (ν C-H), 1682 1635 (ν C=C), 1448 1343 (δ C-H), 1266 (C=C-O-C-N), 1171 (Sulfonamide), 1054 (ν C-O), 814 (*p*-subst. Aromat)

EA:	C ₁₄ H ₁₇ NO ₅ S	M = 311.36 g/mol			
	berechnet:	C = 54.01 %	H = 5.50 %	N = 4.50 %	S = 10.30 %
	gefunden:	C = 52.19 %	H = 5.69 %	N = 4.13 %	S = 8.33 %

V.3.1.8 Cumalinsäure 26

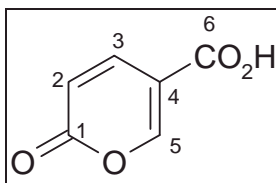
Man mischt 62.3 g (465 mmol) DL-Äpfelsäure mit 35 mL konz. Schwefelsäure. Zu dieser Mischung tropft man bei 80 – 85 °C 60 mL Oleum (ca. 20% SO₃) innerhalb von 1 Stunde. Man rührt 3 h bei 90 °C nach und kühlt anschließend auf Raumtemperatur ab. Die Lösung gießt man auf 250 mL Eis und läßt sie 24 h stehen. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit 50 mL Wasser gewaschen. Der Filterkuchen wird in 200 mL Cyclohexan aufgenommen und das enthaltene Wasser durch Kochen am Wasserabscheider abgetrennt. Nach dem Einrotieren des Lösungsmittels nimmt man den Rückstand in 200 mL siedendem Methanol auf. Nach Zugabe von 0.2 g Aktivkohle filtriert man heiß ab, und rotiert das Lösungsmittel erneut ab.

Der Rückstand wird an der HV getrocknet.

Man erhält 28 g eines hellbraunen Feststoffs.

Schmp. 208 °C

Ausbeute: 86 %



$^1\text{H-NMR}$ (d_4 -MeOH, 400 MHz): δ [ppm] = 8.42 (s, 1H, H-5), 7.86 (d, 1H, H-2), 6.36 (d, 1H, H-3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (d_4 -MeOH, 100 MHz): δ [ppm] = 165.8 (C-6), 162.1 (C-1), 159.8 (C-5), 143.7 (C-2), 115.9 (C-3), 113.8 (C-4)

V.3.1.9 Meldrumsäure 28

Man suspendiert 52 g (0.5 mol) Malonsäure in 60 mL (0.6 mol) Essigsäureanhydrid. Zu dieser Mischung gibt man 1.5 mL konz. Schwefelsäure. Nachdem sich die Malonsäure komplett gelöst hat gibt man bei 20-25 °C 40 mL (0.55 mol) Aceton zu. Man stellt die Lösung über Nacht ins Gefrierfach (ca. -20 °C) und saugt den Niederschlag ab. Der Rückstand wird dreimal mit Eiswasser gewaschen und an der HV getrocknet.

Man erhält 55.5 g weiße Kristalle.

Ausbeute: 77%

Schmp. 94 °C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 3.64 (s, 2H, $\underline{\text{CH}}_2$), 1.78 (s, 6H, $\underline{\text{CH}}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 162.9 ($\underline{\text{C}}=\text{O}$), 106.2 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 36.0 ($\underline{\text{C}}-(\text{CH}_3)_2$), 27.4 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)

V.3.1.10 Malonsäure-methyl-fenchylester 30

Man erhitzt eine Mischung von 14.7 g (0.11 mol) Dimethylmalonat **16**, 15.4 g (0.1 mol) (+)-Fenchol und 10 mg *p*-TsOH auf 180 °C und destilliert das entstehende Methanol innerhalb von 6 h ab. Durch fraktionierte Destillation erhält man 16 g hellgelbes Öl.

Ausbeute: 57 %

Sdp.: 105 °C / 0.03 mbar

Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 38.97^\circ$ (c = 4.275, CHCl₃)

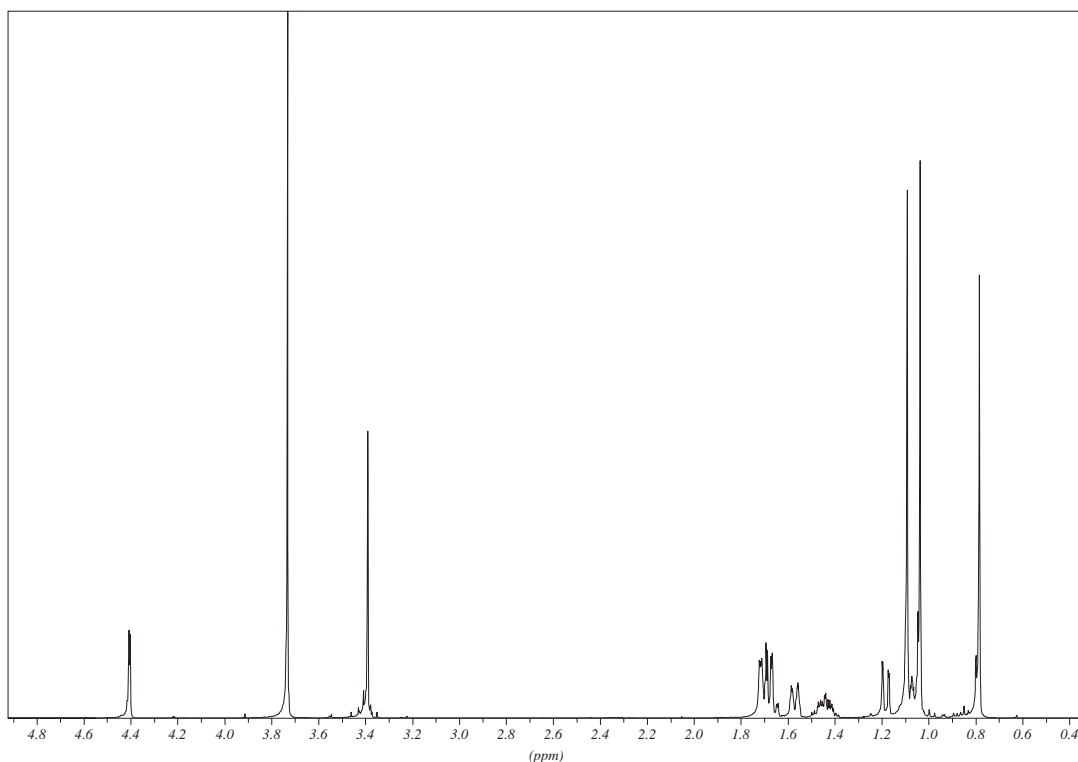
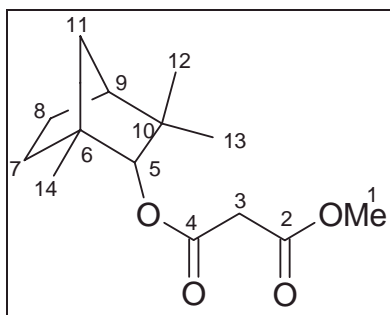


Abb. V-1 ¹H-NMR von Malonsäure-methyl-fenchylester **30**

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 4.42 (d, 1H, H-5), 3.75 (s, 3H, H-1), 3.41 (s, 2H, H-3), 1.0 – 1.8 (m, 7H, H-7 / H-8 / H-9 / H11), 1.11 (s, 3H, H-14), 1.05 (s, 3H, H-13), 0.80 (s, 3H, H-12)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 166.9 / 166.7 (C-2 / C-4), 87.4 (C-5), 52.6 (C-6), 52.2 (C-1), 48.2 (C-9), 41.4 (C-3), 41.2 (C-11), 39.4 (C-10), 29.6 (C-14), 26.4 (C-8), 25.7 (C-7), 19.9 (C-12), 19.2 (C-13)

MS (70 eV): m/z (%) = 254 (1) [M^+], 137 (20), 136 (89), 121 (25), 101 (51) [$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}^+$], 81 (100) [$\text{C}_5\text{H}_5\text{O}^+$], 80 (98), 69 (24) [$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}^+$], 59 (32), 55 (20) [C_4H_7^+], 43 (42) [C_3H_7^+], 41 (41) [C_3H_5^+]

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2956 2874 (ν C-H), 1735 (ν C=O), 1461 1437 1336 (δ C-H), 1150 1039 (ν C-O)

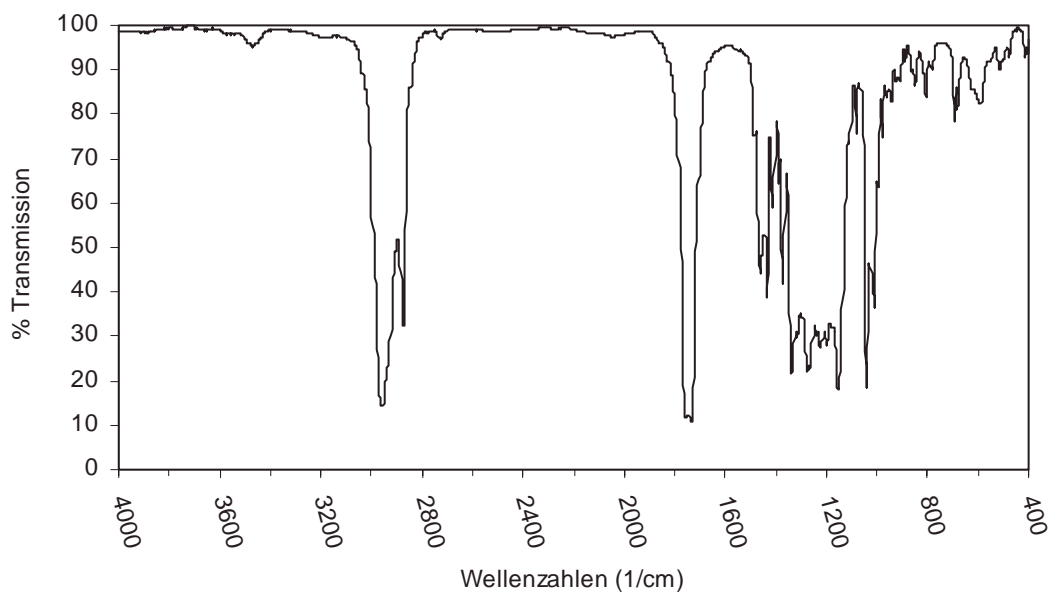


Abb. V-2: IR-Spektrum von Malonsäure-methyl-fenchylester **30**

EA: $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$ $M = 268.36 \text{ g/mol}$
 berechnet: C = 67.14 % H = 9.01 %
 gefunden: C = 66.73 % H = 10.84 %

V.3.2 Synthese von Ringöffnungs-Verbindungen des Bicyclus 9

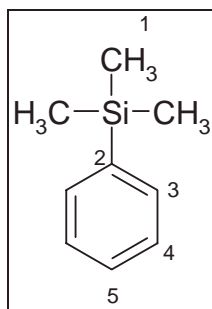
V.3.2.1 Trimethyl-phenyl-silan

Aus 4.6 g (0.2 mol) Natrium und 150 mL Toluol stellt man durch kochen Natrium-Sand her. Man gibt 1 g (9 mmol) TMS-Cl zu und mischt weitere 11.0 g (0.1 mol) TMS-Cl mit 15.7 g (0.1 mol) Brombenzol. Diese Mischung tropft man unter Rühren zum Natriumsand, so daß das Toluol leicht siedet. Man erhält eine tiefblaue Lösung. Man kocht weitere 30 Minuten nach und läßt dann auf Raumtemperatur abkühlen. Nach Zugabe von 1 mL Eisessig filtriert man den Rückstand ab und wäscht das Filtrat mit Wasser, ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung - Lösung und erneut mit Wasser. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und dem Einrotieren des Lösungsmittels wird der Rückstand fraktionierend destilliert.

Man erhält 12.9 g

Ausbeute: 86%

Sdp.: 170 °C / 1013 mbar



¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 7.4 –7.7 (m, 5H, Ar-H), 0.44 (s, 9H, Si-CH₃)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ [ppm] = 140.5 (C-4), 133.3 (C-3), 129.0 (C-4), 128.2 (C-5), -1.1 (C-1)

V.3.2.2 Trimethyl-(1-phenyl-vinyloxy)-silan

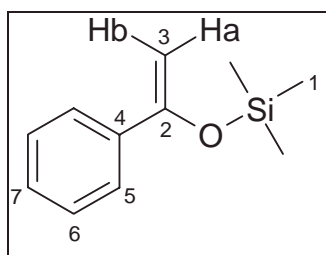
Man mischt 12 g (100 mmol) Acetophenon mit 12.6 g (125 mmol) Triethylamin und 13.6 g (125 mmol) Trimethylchlorsilan. Zu dieser Mischung tropft man innerhalb von 15 Minuten eine Lösung von 18.75 g (125 mmol) Natriumjodid in 125 mL Acetonitril. Man rührt 30

Minuten bei Raumtemperatur nach und gibt anschließend 100 mL eiskaltes Pentan und 100 mL Eiswasser hinzu. Man trennt die Phasen und extrahiert die wäßrige mit Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und ges. Ammoniumchlorid-Lösung neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Einengen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird der Rückstand fraktioniert destilliert.

Man erhält 17.8 g farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 93 %

Sdp.: 125 °C / 15 mbar



¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 7.3 – 7.7 (m, 5H, Ar-H), 5.01 (d, 1H, ²J = 1.6 Hz, H-3a), 4.53 (d, 1H, ²J = 1.6 Hz, H-3b), 0.37 (s, 9H, H-1)

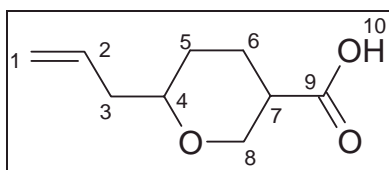
¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ [ppm] = 155.7 (C-2), 145.4 (C-4), 128.5 (C-5), 128.2 (C-6), 125.2 (C-7), 91.0 (C-3), 0.0 (C-1)

V.3.2.3 6-Allyltetrahydropyran-3-carbonsäure 33

512 mg (4 mmol) 2,6-Dioxabicyclo[2.2.2]octan-3-on **9** und 600 mg (5.2 mmol) Allyltrimethylsilan werden in 12 mL abs. Methylenchlorid gelöst und auf –75°C gekühlt. Innerhalb von zehn Minuten werden 4.4 mL Titan-tetrachlorid (1M in abs. Methylenchlorid) zugetropft. Die Lösung wird in fünf Stunden auf Raumtemperatur gebracht, mit 6 mL Wasser versetzt und mit Diethylether extrahiert. Die Säure wird in 2N Natronlauge gelöst und mit Diethylether wird gegengeschüttelt. Um die Säure freizusetzen, wird die Lösung mit halbkonz. Salzsäure versetzt. Es wird mit Diethylether extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt.

Man erhält 373 mg eines hellbraunen Öls.

Ausbeute: 55%



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 8.67 (s, 1H, H-10), 5.75 - 5.86 (m, 1H, H-2), 5.03 - 5.10 (m, 2H, H-1), 3.5 - 4.4 (m, 2H, H-8), 3.29 - 3.42 (m, 1H, H-4), 2.57 - 2.65 (m, 1H, H-7), 2.09 - 2.36 (m, 2H, H-3), 1.80 - 1.24 (m, 4H, H-5, H-6)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 178.7 / 179.0 (C-9), 134.4 / 134.5 (C-2), 116.9 / 116.9 (C-1), 77.8 (C-4), 68.2 / 68.7 (C-8), 41.4 (C-7), 40.3 / 40.4 (C-3), 29.9 / 30.0 (C-5), 26.3 (C-6)

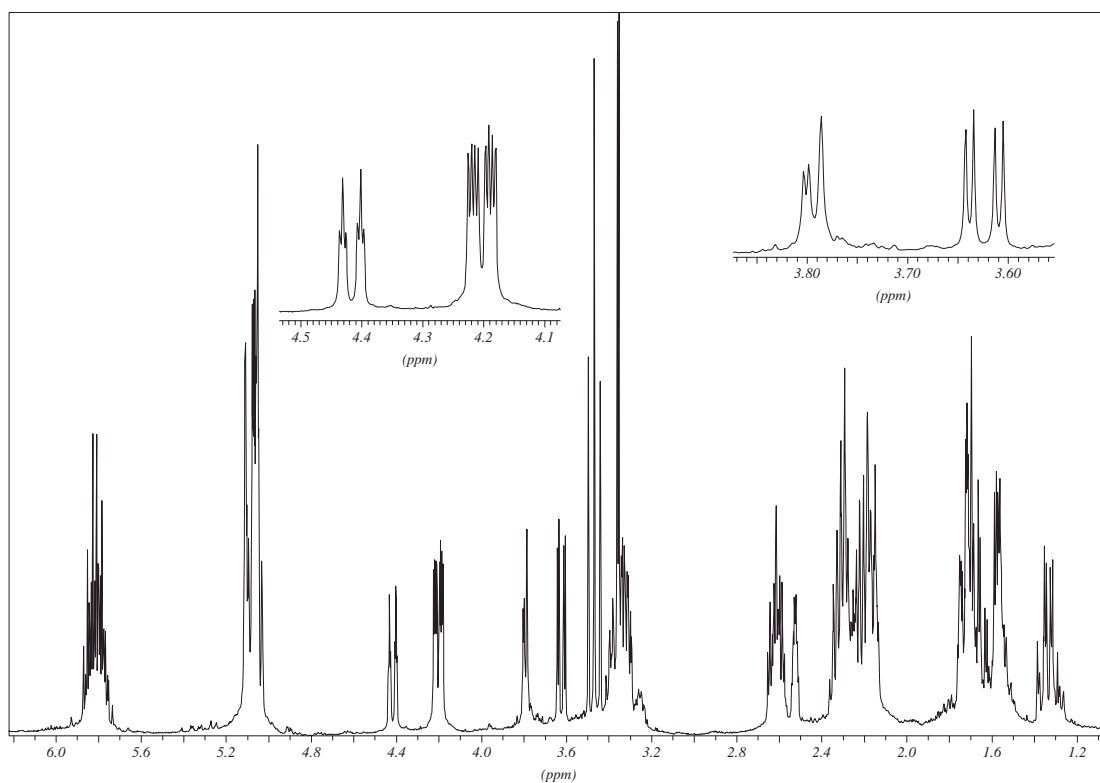


Abb. V-3: $^1\text{H-NMR}$ von 6-Allyltetrahydropyran-3-carbonsäure **33**

MS (70 eV): m/z (%) = 170 (3) [M^+], 130 (33), 129 (77) [$M^+ - C_3H_5$], 112 (35), 111 (82), 84 (33), 83 (73) [$C_6H_{11}^+$], 73 (35), 57 (26) [$C_4H_9^+$], 55 (75) [$C_4H_7^+$], 53 (22) [$C_4H_4^+$], 43 (21) [$C_3H_7^+$], 42 (36), 41 (100) [$C_3H_5^+$], 39 (51) [$C_3H_3^+$]

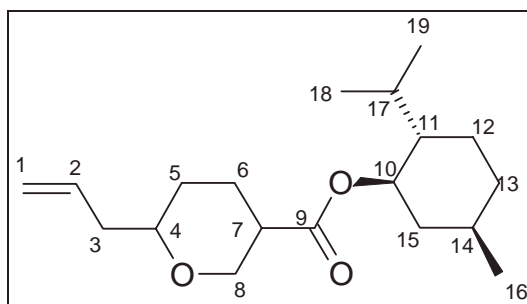
IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3400-2700 (ν O-H), 3080 (ν C-H olefinisch), 2960-2860 (ν C-H aliphatisch), 1710 (ν C=O), 1650 (ν C=C), 1090 (ν C-O)

V.3.2.4 6-Allyltetrahydropyran-3-carbonsäurementhylester 35

Eine Mischung aus 110 mg (0.65 mmol) 2-Allyltetrahydropyran-5-carbonsäure **33**, 145 mg (0.71 mmol) DCC, 101 mg (0.65 mmol) (-)-Menthol und 9 mg (0.07 mmol) DMAP werden in 5 mL abs. Methylenchlorid 24 h stehengelassen. Der ausgefallene Harnstoff wird über Kieselgel abfiltriert (eluieren mit Methylenchlorid und Diethylether) und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wird Säulenchromatographisch mit CH/EE = 1/1 aufgereinigt.

Man erhält 75 mg gelbes Öl.

Ausbeute: 37 %



1H -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ [ppm] = 5.8 (m, 1H, H-2), 5.05 (m, 2H, H-1), 4.6 – 4.8 (m, 1H, H-10), 3.3 – 4.4 (m, 2H, H-8), 3.25 (m, 2H, H-4), 0.8 – 2.6 (m, 25H, H-3 / H-5 - H-7 / H-11 – H-19)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 100 MHz): δ [ppm] = 172.6 (C-9), 134.8 (C-1), 116.6 (C-2), 77.0 (C-4), 74.2 (C-10), 69.2 (C-8), 68.3 (C-3), 47.0 (C-7), 42.1 (C-11), 40.9 (C-5), 40.5 (C-6), 34.3 (C-15), 31.4 (C-17), 30.2 (C-12), 26.3 (C-14), 23.4 (C-13), 22.0 (C-19), 20.7 (C-18), 16.3 (C-16)

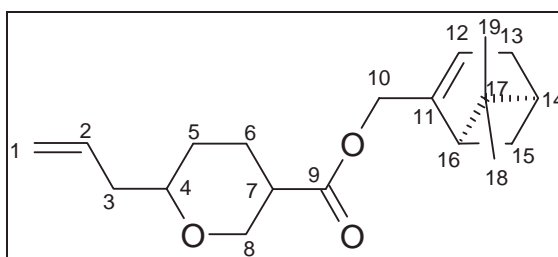
V.3.2.5 6-Allyltetrahydropyran-3-carbonsäuremyrtenylester 36

34 mg (0.2 mmol) 6-Allyltetrahydropyran-3-carbonsäure **33**, 30 mg (0.2 mmol) (1*R*)-(-)-Myrtenol, 61 mg (0.24 mmol) 2-Chlor-1-methylpyridiniumiodid und 49 mg (0.48 mmol) Triethylamin werden in 2 mL abs. Methylenchlorid gelöst. Man läßt 16 Stunden bei Raumtemperatur rühren, engt ein und eluiert über Kieselgel mit CH/EE 1:1.

Daraus werden 49 mg rotbraunes Öl isoliert.

Ausbeute: 81%

$R_f = 0,44$ (CH/EE 1:1)



cis-/ *trans*-Gemisch

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 5.77 - 5.85 (m, 1H, H-2), 5.46 - 5.59 (m, 1H, H-12), 5.02 - 5.11 (m, 2H, H-1), 3.98 (d, 2H, H-10), 3.27 - 3.51 (m, 3H, H-4 / H-8), 2.0 - 2.1 (m, 8H, H-3 / H-7 / H-13 / H-14 / H-15), 1.4 - 1.83 (m, 4H, H-5 / H-6), 1.17 (Ψ t, 1H, H-16), 0.83 / 1.29 (Ψ d, 3H, H-18 / H-19)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 172.9 (C-9), 147.9 (C-11), 134.6 (C-2), 117.8 (C-12), 116.8 (C-1), 77.4 (C-4), 69.1 (C-8), 65.9 (C-10), 40.7 / 41.9 / 43.6 (C-7 / C-14 / C-16), 40.5 (C-3), 38.0 (C-17), 31.1 / 31.4 (C-13 / C-15), 30.2 (C-5), 26.5 (C-6), 21.1 / 26.12 (C-18 / C-19)

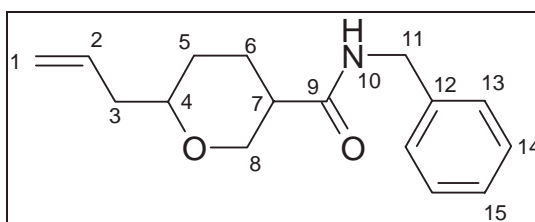
MS (70 eV): m/z (%) = 304 (3) [M^+], 134 (92), 129 (23), 119 (63) [$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}^+$], 111 (24), 93 (38) [$\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2^+$], 92 (68), 91 (100), 79 (41), 55 (48) [C_4H_7^+], 43 (30) [C_3H_7^+], 41 (71) [C_3H_5^+]

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3075 (v C-H olefin.), 2936 (v C-H aliph.), 1735 (v C=O), 1641 (v C=C), 1449 1366 (δ C-H), 1086 (v C-O), 998 915 (R-CH=CH₂ Schwingung)

V.3.2.6 2-Allyltetrahydropyran-5-carbonsäure-benzylamid 37

Zu 0.1 g (0.6 mmol) 2-Allyltetrahydropyran-5-carbonsäure **33** gibt man 0.1 mL Thionylchlorid und einen Tropfen DMF und erhitzt das Gemisch so lange bis die Chlorwasserstoffentwicklung beendet ist. Nach Zugabe von 0.2 mL (1.9 mmol) Benzylamin wird nochmals gelinde erwärmt, mit Diethylether extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und überschüssiges Lösungsmittel am Rotationsverdampfer einrotiert. Man erhält 50 mg braune Kristalle.

Ausbeute: 32 %



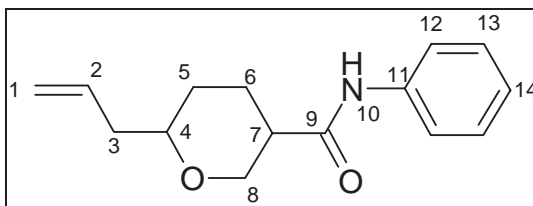
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 7.08 - 7.38 (m, 5H, H-13 / H-14 / H-15), 6.02 (s, 1H, H-10), 5.74 - 5.84 (m, 1H, H-2), 4.97 - 5.08 (m, 2H, H-1), 4.07 - 4.19 (m, 2H, H-11), 3.3 - 3.8 (m, 3H, H-4 / H-8), 1.2 - 2.65 (m, 7H, H-3 / H-5 / H-6 / H-7)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ [ppm] = 178.0 (C-9), 134.5 (C-2), 128.8 (C-13), 127.7 (C-14), 127.6 (C-15), 116.9 (C-1), 76.9 (C-4), 69.8 (C-8), 43.5 (C-11), 41.4 (C-7), 40.5 (C-3), 30.1 (C-5), 26.4 (C-6)

V.3.2.7 2-Allyltetrahydropyran-5-carbonsäure-anilid 38

Zu 1 g (5.9 mmol) 2-Allyltetrahydropyran-5-carbonsäure **33** gibt man 1 mL Thionylchlorid und 5 Tropfen DMF und erhitzt das Gemisch so lange bis die Chlorwasserstoffentwicklung beendet ist. Nach Zugabe von 2 mL (21.5 mmol) Anillin wird nochmals gelinde erwärmt, mit Diethylether extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und überschüssiges Lösungsmittel am Rotationsverdampfer einrotiert. Man erhält 1.2 g eines braunen Waxes.

Ausbeute: 83 %



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.02 - 7.55 (m, 5H, H-12 / H-13 / H-14), 5.76 - 5.90 (m, 1H, H-2), 5.04 - 5.10 (m, 2H, H-1), 3.35 - 3.84 (m, 3H, H-4 / H-8), 2.47 - 2.52 (m, 1H, H-7), 1.57 - 2.38 (m, 6H, H-3 / H-5 / H-6)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 161.0 (C-9), 145.0 (C-11), 134.5 (C-2), 129.0 (C-13), 124.2 (C-14), 119.9 (C-12), 117.0 (C-1), 76.9 (C-4), 69.7 (C-8), 44.9 (C-7), 40.5 (C-3), 30.0 (C-5), 26.9 (C-6)

MS (70 eV): m/z (%) = 245 (22) [$\text{M}^+ + \text{H}$], 244 (>1) [M^+], 204 (48) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_3$], 106 (28), 93 (100), 77 (24) [$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2^+$], 66 (25), 65 (21), 55 (35) [C_4H_7^+], 41 (43) [C_3H_5^+], 39 (31) [C_3H_3^+]

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3282 (v N-H), 3131 3071 (v C-H aromatisch / olefinisch), 2946 2854 (v C-H aliphatisch), 1648 (v C=O), 1599 (v C=C), 1443 1384 (δ C-H), 1078 (v C-O)

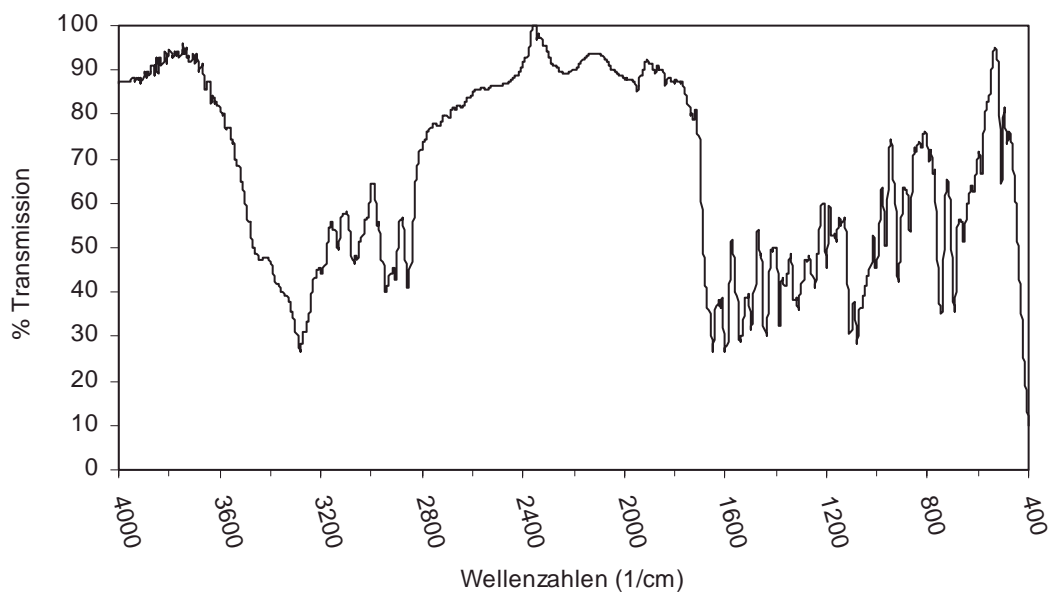


Abb. V-4: IR-Spektrum von 2-Allyltetrahydropyran-5-carbonsäure-anilid **38**

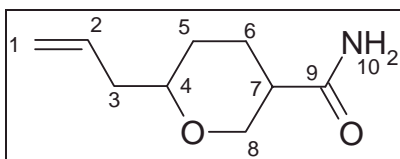
EA:	$C_{15}H_{19}NO_2$	$M = 245.32 \text{ g/mol}$
berechnet:	C = 73.44 %	H = 7.81 % N = 5.71 %
gefunden:	C = 72.18 %	H = 8.89 % N = 7.00 %

V.3.2.8 2-Allyltetrahydropyran-5-carbonsäureamid **44**

Ein Gemisch aus 100 mg (0.6 mmol) 2-Allyltetrahydropyran-5-carbonsäure **33**, 0.1 mL Thionylchlorid und einem Tropfen DMF wird erwärmt, bis die Chlorwasserstoff-Entwicklung beendet ist. Man gibt unter Kühlung 0.2 mL (11.8 mmol) Ammoniak hinzu, extrahiert mit Diethylether, trocknet über Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer.

Man erhält 20 mg eines gelben Wachs.

Ausbeute: 20 %



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 6.01 - 6.19 (s, 2H, H-10), 5.74 - 5.80 (m, 1H, H-2), 5.00 - 5.12 (m, 2H, H-1), 3.44 - 3.60 (m, 2H, H-8), 3.30 - 3.40 (m, 1H, H-4), 2.42 - 2.60 (m, 1H, H-7), 2.12 - 2.31 (m, 2H, H-3), 1.23 - 1.81 (m, 4H, H-5, H-6)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 178.0 (C-9), 134.5 (C-2), 116.9 (C-1), 76.9 (C-4), 69.0 (C-8), 41.5 (C-7), 40.5/40.5 (C-3), 30.0/30.2 (C-5), 26.5 (C-6)

MS (70 eV): m/z (%) = 169 (2) [M^+], 129 (40), 128 (45) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_5$], 111 (93), 83 (67) [$\text{C}_6\text{H}_{11}^+$], 72 (68), 67 (29), 55 (56) [C_4H_7^+], 44 (55) [CO_2^+], 41 (100) [C_3H_5^+], 39 (45) [C_3H_3^+]

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3338 317 (ν N-H), 2926 2854 (ν C-H), 1666 (ν C=O), 1415 (δ C-H), 1082 (ν C-O)

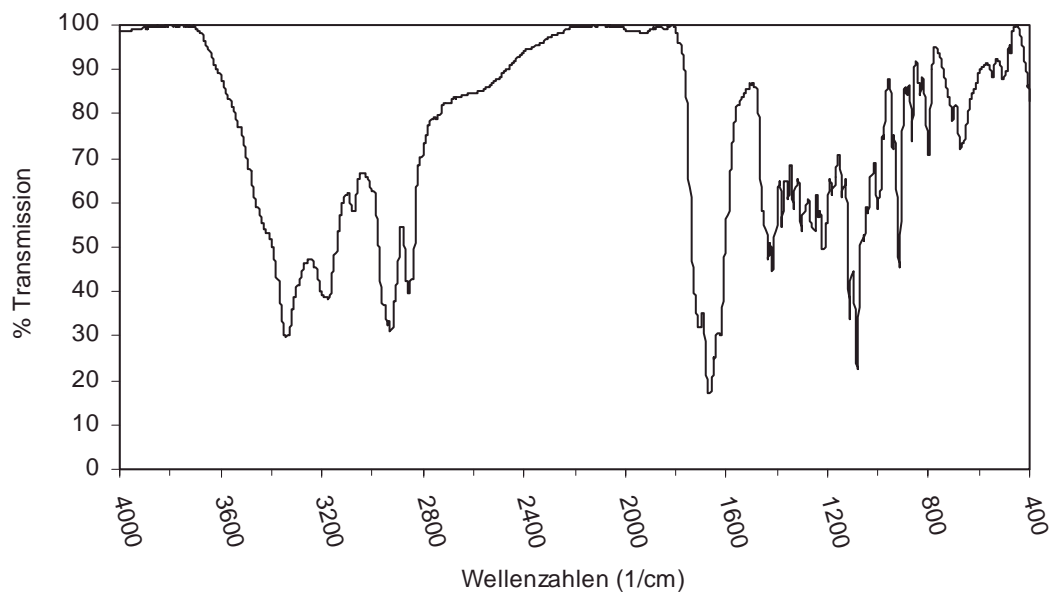


Abb. V-5: IR-Spektrum von 2-Allyltetrahydropyran-5-carbonsäureamid **44**

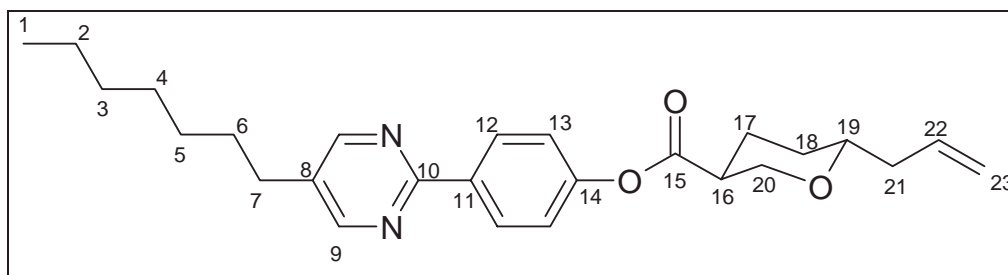
V.3.2.9 6-Allyltetrahydropyran-3-carbonsäure-4-(5-heptyl-pyrimidin-2-yl)-phenyl-ester

39

Eine Mischung aus 100 mg (0.58 mmol) 2-Allyltetrahydropyran-5-carbonsäure **33**, 132 mg (0.65 mmol) DCC, 157 mg (0.58 mmol) 4-(5-Heptyl-pyrimidin-2-yl)-phenol und 8 mg (0.06 mmol) DMAP werden in 5 mL abs. Methylenchlorid 24 h stehengelassen. Der ausgefallene Harnstoff wird über Kieselgel abfiltriert (eluieren mit Methylenchlorid und Diethylether) und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wird Säulenchromatographisch mit CH/EE = 1/1 aufgereinigt.

Man erhält 205 mg weißes Wachs.

Ausbeute: 84 %



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 6.9 – 8.7 (m, 6H, H-9 / H-12 / H-13), 5.85 (m, 1H, H-22), 5.1 (m, 2H, H-23), 3.5 – 4.6 (m, 2H, H-20), 3.4 (m, 1H, H-19), 2.5 – 2.9 (m, 3H, H-16 / H-21), 1.0 – 2.4 (m, 16H, H-2 – H7 / H-17 / H-18)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 171.3 (C-10), 161.7 (C-15), 156.9 (C-9), 152.3 (C-8), 135.3 (C-14), 134.5 (C-22), 132.9 (C-11), 129.1 (C-13), 121.5 (C-12), 116.9 (C-23), 77.1 (C-19), 68.8 (C-20), 68.5 (C-21), 41.9 (C-16), 40.5 (C-18), 31.6 (C-17), 31.7 (C-7), 30.7 (C-6), 30.1 (C-3), 26.6 (C-5), 24.2 (C-4), 22.6 (C-2), 14.0 (C-1)

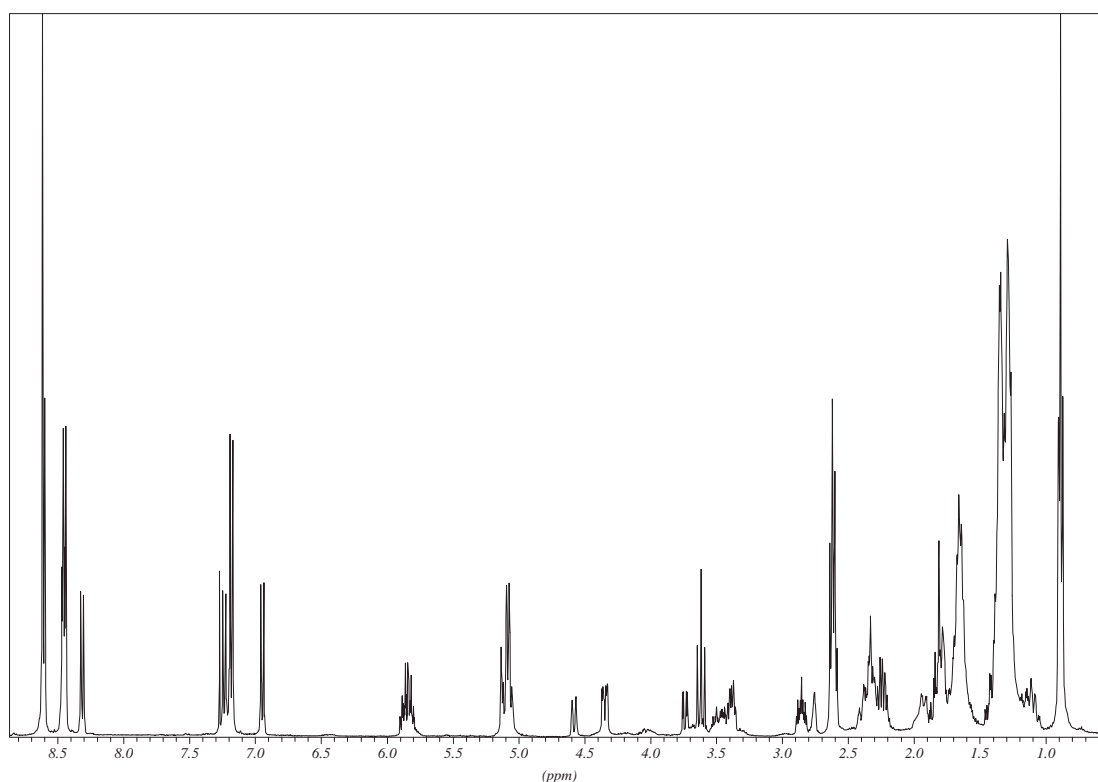


Abb. V-6: $^1\text{H-NMR}$ von 6-Allyltetrahydropyran-3-carbonsäure-4-(5-heptyl-pyrimidin-2-yl)-phenyl-ester **39**

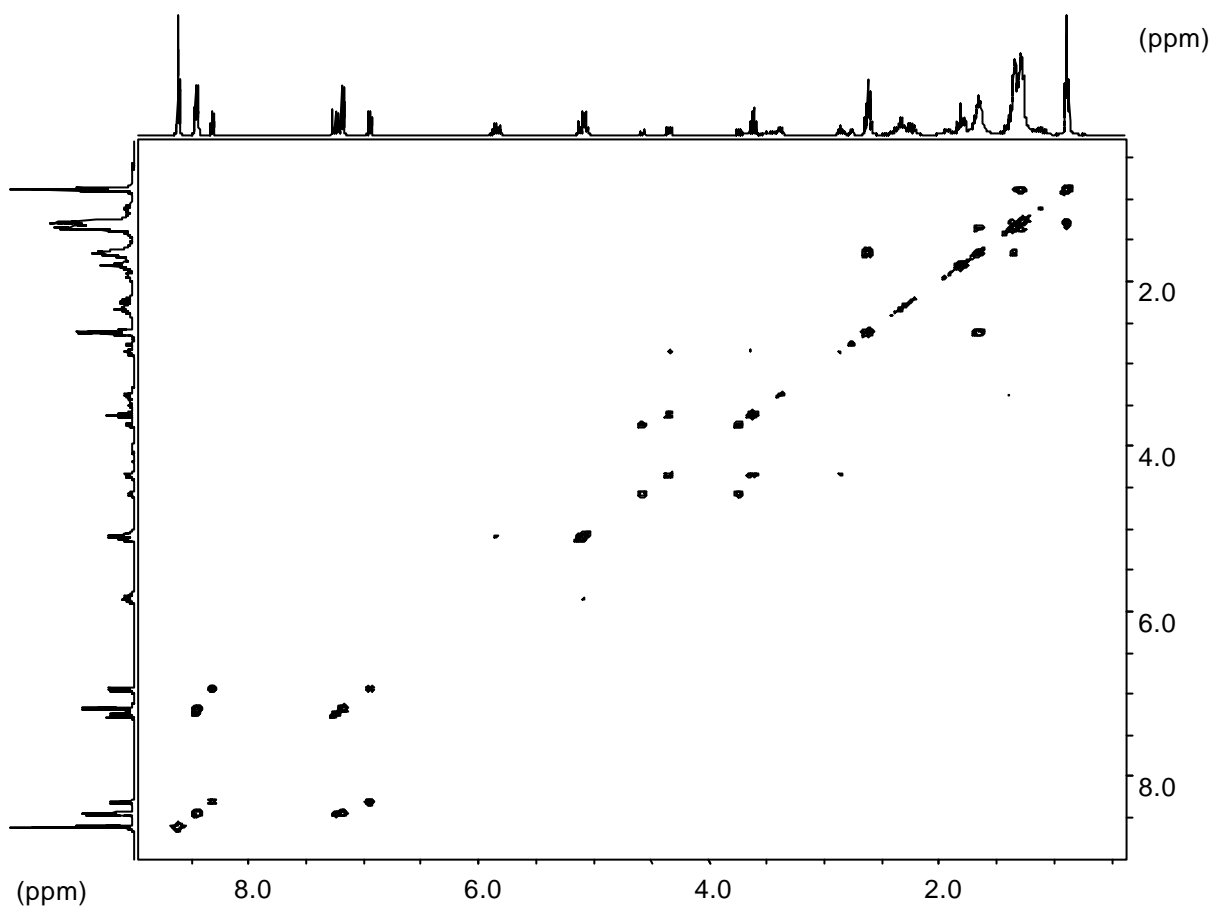


Abb. V-7: $^1\text{H} / ^1\text{H}$ -COSY-NMR von 6-Allyltetrahydropyran-3-carbonsäure-4-(5-heptylpyrimidin-2-yl)-phenyl-ester **39**

MS (70 eV): m/z (%) = 422 (14) [M^+], 271 (75), 270 (100), 186 (22), 185 (94), 158 (16), 81 (21) [$\text{C}_5\text{H}_5\text{O}^+$], 67 (19), 55 (61) [C_4H_7^+], 43 (24) [C_3H_7^+], 41 (38) [C_3H_5^+], 39 (26) [C_3H_3^+]

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2925 2853 (ν C-H), 1742 (ν C=O), 1587 1546 (ν C=C), 1428 1384 (δ C-H), 1095 (ν C-O), 800 (1,4-disubst. Aromat)

EA:	$\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_3$	$M = 422.57$ g/mol
	berechnet:	C = 73.90 % H = 8.11 % N = 6.63 %
	gefunden:	C = 72.47 % H = 6.94 % N = 6.81 %

V.3.2.10 6-Allyltetrahydropyran-3-carbonsäure-(4'-propyl-bicyclohexyl-4-yl)-ester 40

Eine Mischung aus 110 mg (0.65 mmol) 2-Allyltetrahydropyran-5-carbonsäure **33**, 145 mg (0.71 mmol) DCC, 145 mg (0.65 mmol) *trans*-4'-Propyl-bicyclohexyl-4-ol und 9 mg (0.07 mmol) DMAP werden in 5 mL abs. Methylenchlorid 24 h stengelassen. Der ausgefallene Harnstoff wird über Kieselgel abfiltriert (eluieren mit Methylenchlorid und Diethylether) und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wird Säulenchromatographisch mit CH/EE = 1/1 aufgereinigt.

Man erhält 210 mg eines farblosen Waxes.

Ausbeute: 86 %

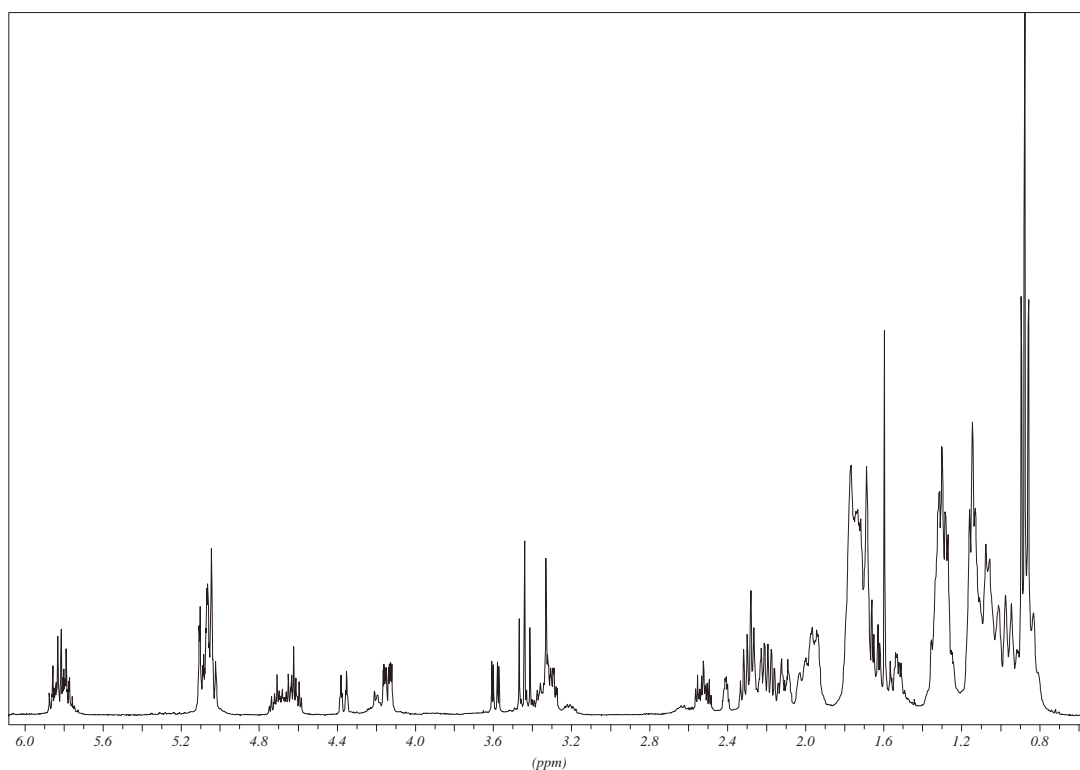
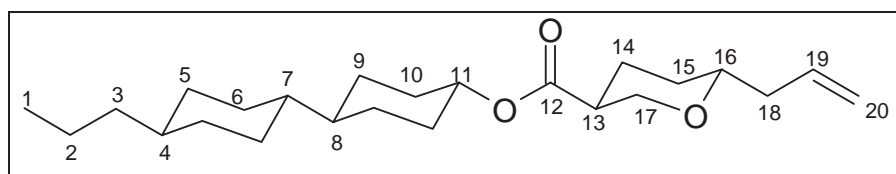


Abb. V-8: $^1\text{H-NMR}$ von 6-Allyltetrahydropyran-3-carbonsäure-(4'-propyl-bicyclohexyl-4-yl)-ester **40**

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 5.7 – 5.9 (m, 1H, H-19), 5.0 – 5.1 (m, 2H, H-20), 4.6 – 4.7 (m, 1H, H-11), 3.4 – 4.4 (m, 2H, H-17), 3.2 – 3.4 (m, 1 H, H-16), 0.8 – 2.6 (m, 30H, H-2 – H-10 / H-13 – H-15 / H-18), 0.88 (t, 3H, H-1)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ [ppm] = 172.7 (C-12), 134.7 (C-19), 116.8 (C-20), 77.0 (C-16), 73.8 (C-11), 69.1 (C-17), 68.5 (C-18), 42.3 (C-13), 40.3 (C-15), 37.5 (C-8), 33.5 (C-10), 31.9 (C-7 / C-4), 31.8 (C-9), 30.2 (C-5 / C-6), 27.9 (C-3), 20.0 (C-2), 14.4 (C-1)

MS (70 eV): m/z (%) = 376 (6) [M⁺], 207 (36) [C₁₅H₂₇⁺], 171 (30), 170 (87), 152 (49) [C₁₁H₂₀⁺], 130 (52), 129 (57), 128 (32) [C₆H₈O₃⁺], 125 (36), 123 (33), 112 (33), 111 (80), 109 (38), 97 (43), 95 (34), 83 (88) [C₆H₁₁⁺], 81 (92) [C₅H₅O⁺], 69 (99) [C₄H₅O⁺], 67 (69), 55 (100) [C₄H₇⁺], 43 (26) [C₃H₇⁺], 41 (69) [C₃H₅⁺]

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3076 (ν C-H olefinisch / aromatisch), 2922 (ν C-H), 1728 (ν C=O), 1642 (ν C=C), 1446 1378 (ν C-H), 1092 (ν C-O)

EA: C₂₄H₄₀O₃ M = 376.58 g/mol
 berechnet: C = 76.55 % H = 10.71 %
 gefunden: C = 75.18 % H = 11.48 %

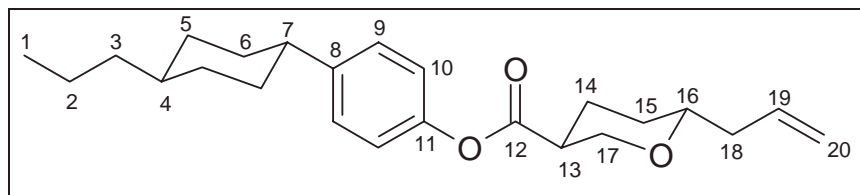
V.3.2.11 6-Allyltetrahydropyran-3-carbonsäure-(4-(4-propyl-cyclohexyl)-phenyl)-ester

41

Eine Mischung aus 100 mg (0.58 mmol) 2-Allyltetrahydropyran-5-carbonsäure **33**, 132 mg (0.65 mmol) DCC, 126 mg (0.58 mmol) *trans*-4-(4-Propylcyclohexyl)-phenol und 8 mg (0.06 mmol) DMAP werden in 5 mL abs. Methylenchlorid 24 h stehengelassen. Der ausgefallene Harnstoff wird über Kieselgel abfiltriert (eluiert mit Methylenchlorid und Diethylether) und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wird Säulenchromatographisch mit CH/EE = 1/1 aufgereinigt.

Man erhält 205 mg braunes Wachs

Ausbeute: 95 %



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 6.7 – 7.3 (m, 4H, H-9 / H-10), 5.8 – 5.9 (m, 1H, H-19), 5.0 – 5.1 (m, 2H, H-20), 3.5 – 4.4 (m, 2H, H-17), 3.3 – 3.45 (m, 1H, H-16), 2.2 – 2.5 (m, 3H, H-13 / H-18), 1.0 – 2.0 (m, 18H, H-2 – H-7 / H-14 / H-15), 0.91 (t, 3H, H-1),

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 171.7 (C-12), 148.2 (C-11), 145.5 (C-8), 134.6 (C-19), 127.6 (C-10), 121.0 (C-9), 117.0 (C-20), 77.1 (C-16), 68.9 (C-17), 68.5 (C-18), 44.1 (C-13), 41.9 (C-7), 40.5 (C-15), 39.7 (C-14), 37.0 (C-4), 33.5 (C-5), 31.8 (C-3), 26.6 (C-6), 20.0 (C-2), 14.4 (C-1)

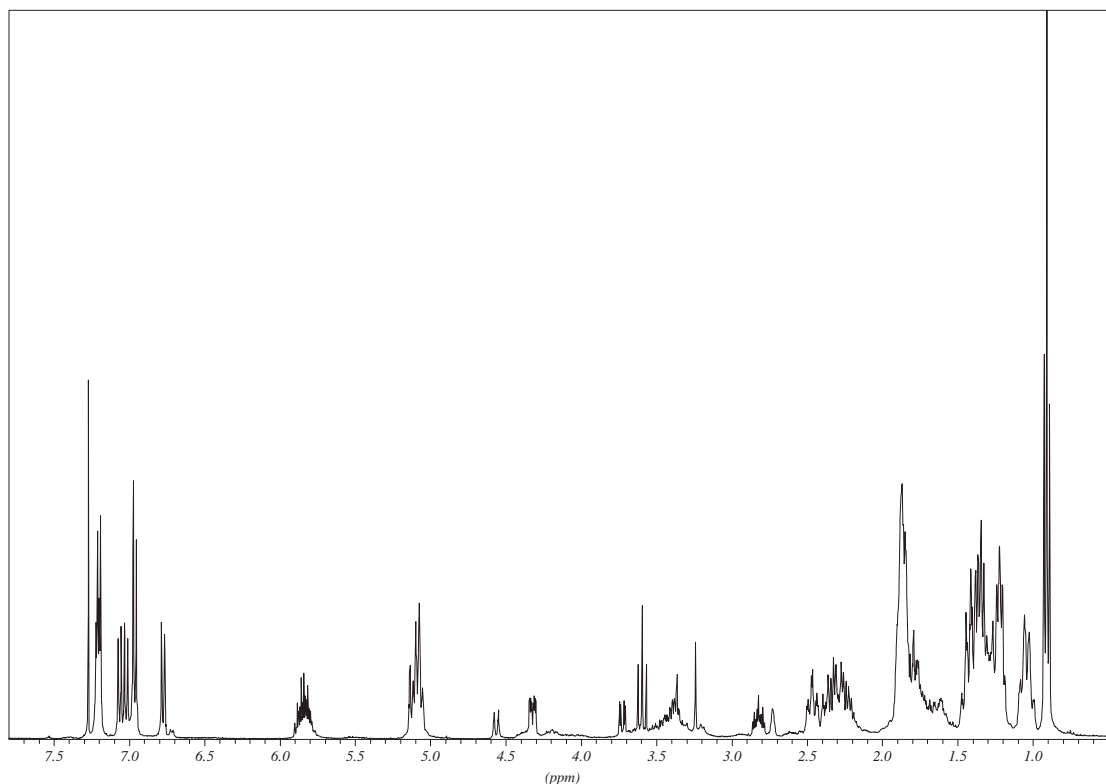


Abb. V-9: $^1\text{H-NMR}$ von 6-Allyltetrahydropyran-3-carbonsäure-(4-(4-propyl-cyclohexyl)-phenyl)-ester **41**

MS (70 eV): m/z (%) = 370 (3) [M^+], 219 (37), 128 (81), 134 (34), 133 (100), 129 (27), 122 (20), 121 (34), 120 (83), 119 (24) [$C_8H_7O^+$], 111 (35), 107 (92) [$C_7H_7O^+$], 83 (21) [$C_6H_{11}^+$], 55 (50) [$C_4H_7^+$], 43 (21) [$C_3H_7^+$], 41 (52) [$C_3H_5^+$]

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3073 (ν C-H aromatisch / olefinisch), 2900 2850 (ν C-H), 1739 (ν C=O), 1644 1513 (ν C=C), 1447 1390 (δ C-H), 1090 (ν C-O)

EA: $C_{24}H_{34}O_3$ $M = 370.54$ g/mol
 berechnet: C = 77.80 % H = 9.25 %
 gefunden: C = 74.46% H = 9.48 %

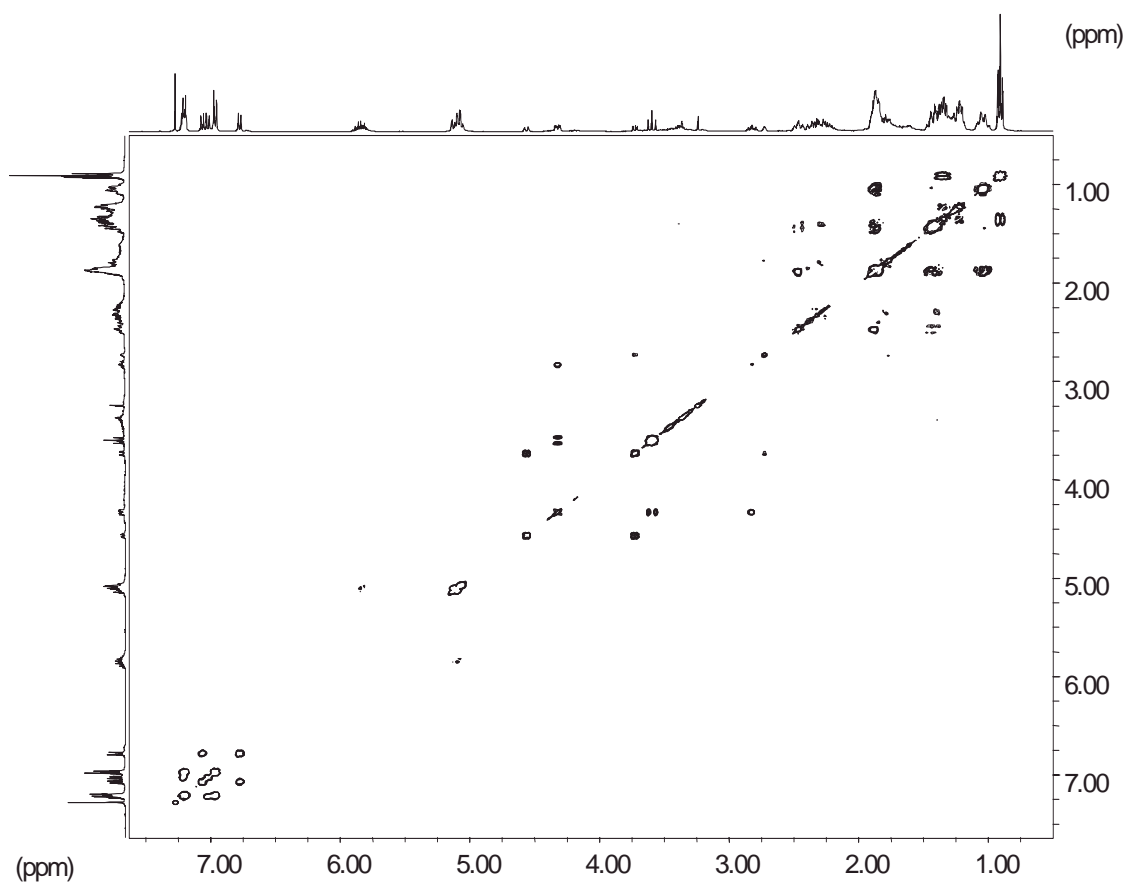


Abb. V-10: 1H / 1H -COSY-NMR von 6-Allyltetrahydropyran-3-carbonsäure-(4-(4-propyl-cyclohexyl)-phenyl)-ester **41**

V.3.2.12 6-Propyltetrahydropyran-3-carbonsäure-(4'-propyl-bicyclohexyl-4-yl)-ester 42

Man löst 88 mg (0.2 mmol) 6-Allyltetrahydropyran-3-carbonsäure-(4'-propyl-bicyclohexyl-4-yl)-ester **40** in 5 mL Ethanol und versetzt die Lösung mit 50 mg Palladium auf Aktivkohle 10 %ig. Die Suspension wird an einer Hydrierapparatur bei Raumtemperatur und einem Wasserstoff-Druck von 1 atm gerührt. Nach Beendigung der Wasserstoff-Aufnahme filtriert man den Katalysator über Kieselgel ab, wäscht mit Ethanol nach und zieht das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab.

Man erhält 77 mg graue Kristalle.

Ausbeute: 87 %

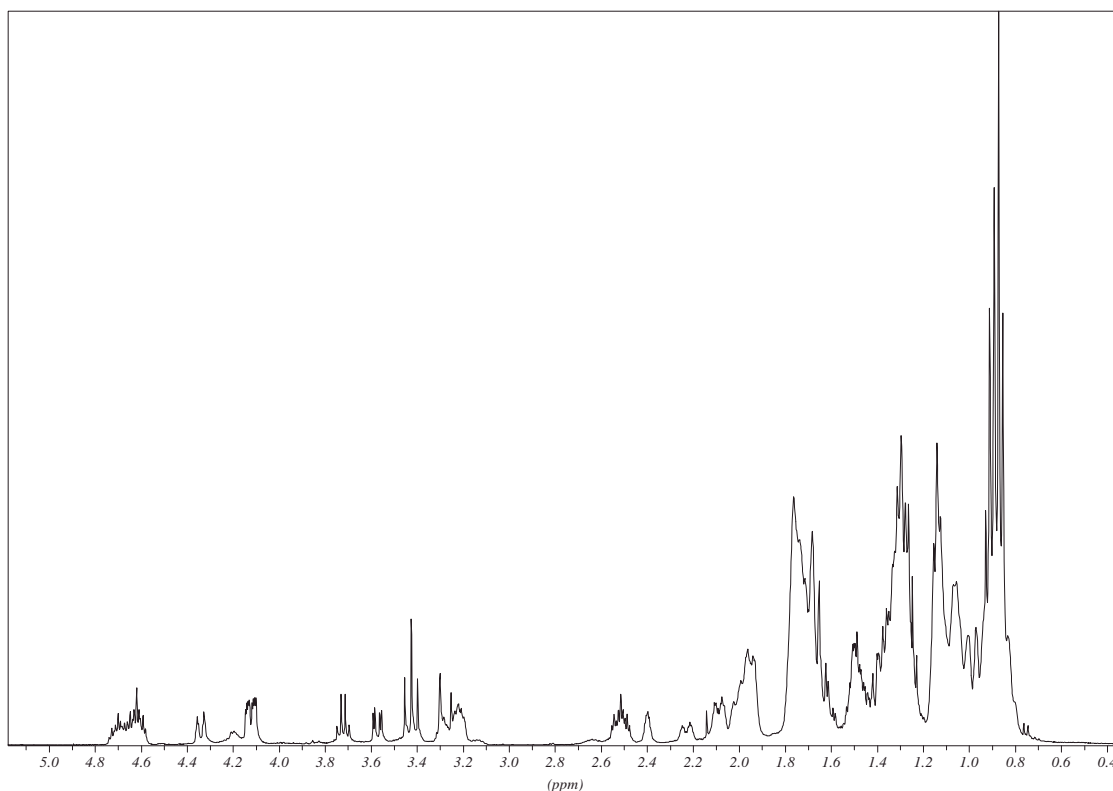
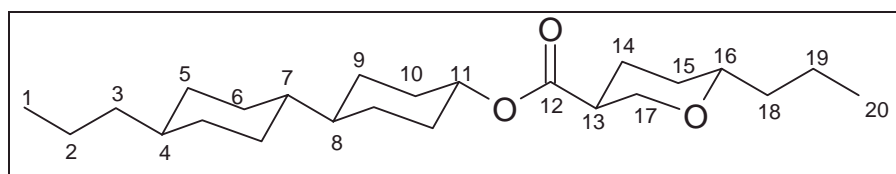


Abb. V-11: $^1\text{H-NMR}$ von 6-Propyltetrahydropyran-3-carbonsäure-(4'-propyl-bicyclohexyl-4-yl)-ester **42**

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 4.6 – 4.7 (m, 1H, H-11), 3.4 – 4.4 (m, 2H, H-17), 3.2 – 3.4 (m, 1H, H-16), 0.8 – 2.6 (m, 32H, H-2 – H-10 / H-13 – H-15 / H-18 / H-19), 0.9 (m, 6H, H-1 / H-20)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 172.7 (C-12), 77.0 (C-16), 73.8 (C-11), 69.1 (C-17), 68.5 (C-18), 42.3 (C-13), 40.3 (C-15), 37.5 (C-8), 33.5 (C-10), 31.9 (C-7 / C-4), 31.8 (C-9), 30.2 (C-5 / C-6), 27.9 (C-3), 20.0 (C-2), 18.7 (C-19), 14.4 (C-1), 14.0 (C-20)

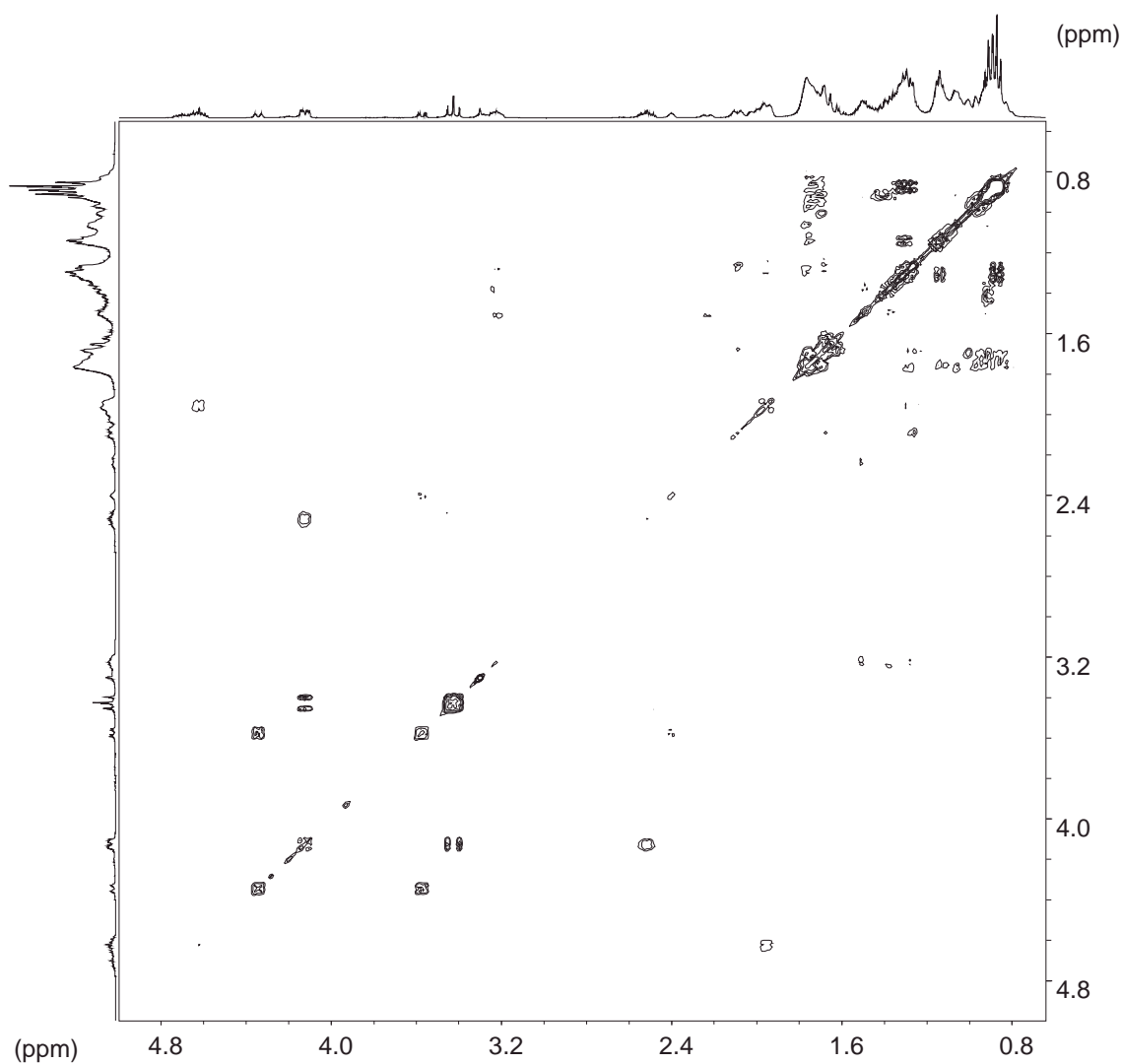


Abb. V-12: $^1\text{H} / ^1\text{H-COSY-NMR}$ von 6-Propyltetrahydropyran-3-carbonsäure-(4'-propylbicyclohexyl-4-yl)-ester **42**

MS (70 eV): m/z (%) = 378 (8) [M^+], 335 (9), 207 (23), 206 (19), 173 (38), 172 (52), 171 (55), 155 (29), 154 (48), 153 (39), 130 (12), 129 (100), 126 (13), 125 (22), 123 (16), 111 (31), 109 (24), 97 (26), 95 (16), 83 (39) [$C_6H_{11}^+$], 82 (17), 81 (31) [$C_5H_5O^+$], 69 (40) [$C_4H_5O^+$], 67 (15), 57 (20) [$C_4H_9^+$], 55 (18) [$C_4H_7^+$]

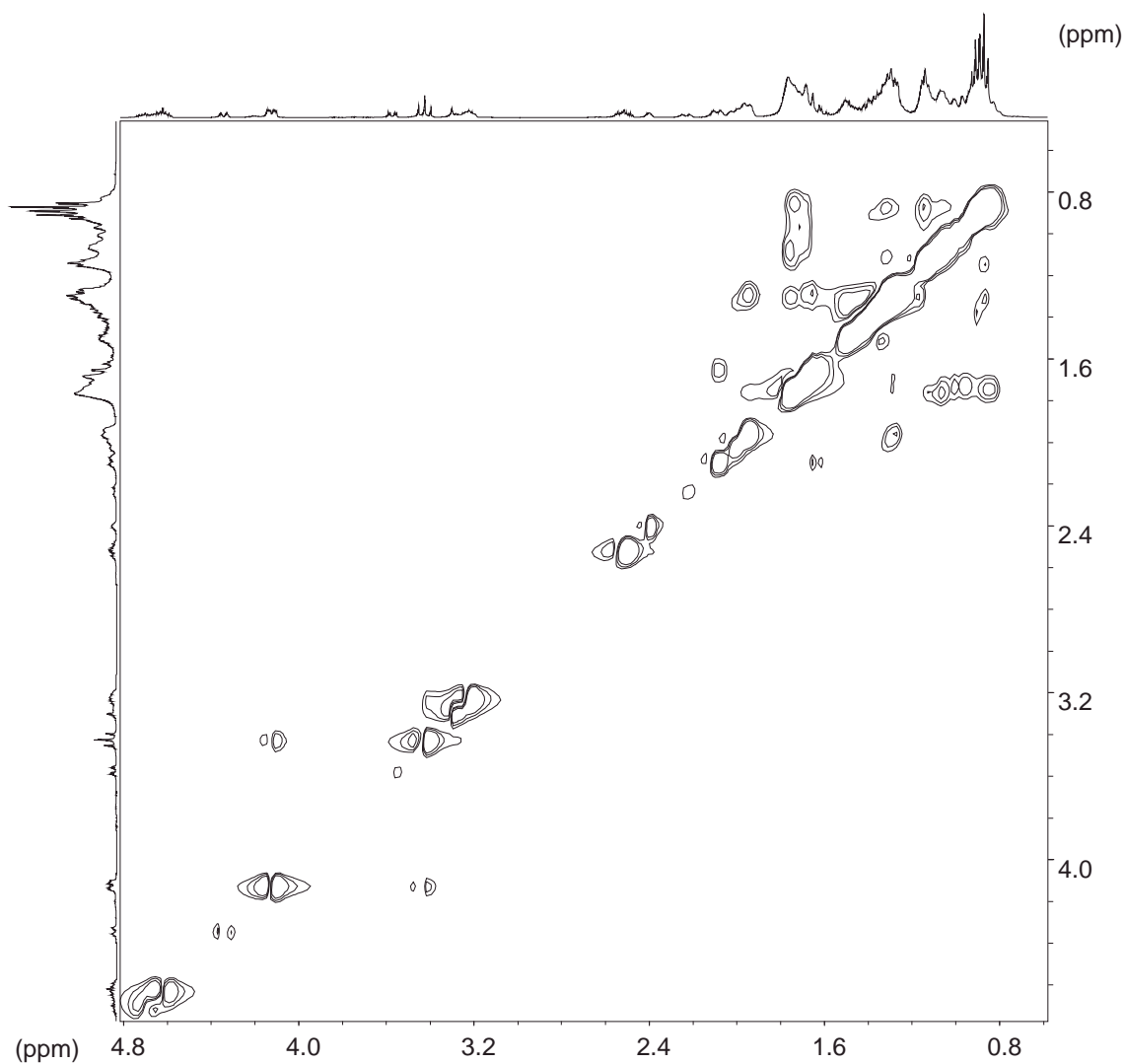


Abb. V-13: $^1H / ^1H$ -NOESY-NMR von 6-Propyltetrahydropyran-3-carbonsäure-(4'-propylbicyclohexyl-4-yl)-ester **42**

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2921 (ν C-H), 1724 (ν C=O), 1449 1381 1333 (δ C-H), 1259 1219 1189 1179 1113 1092 1026 (ν C-O)

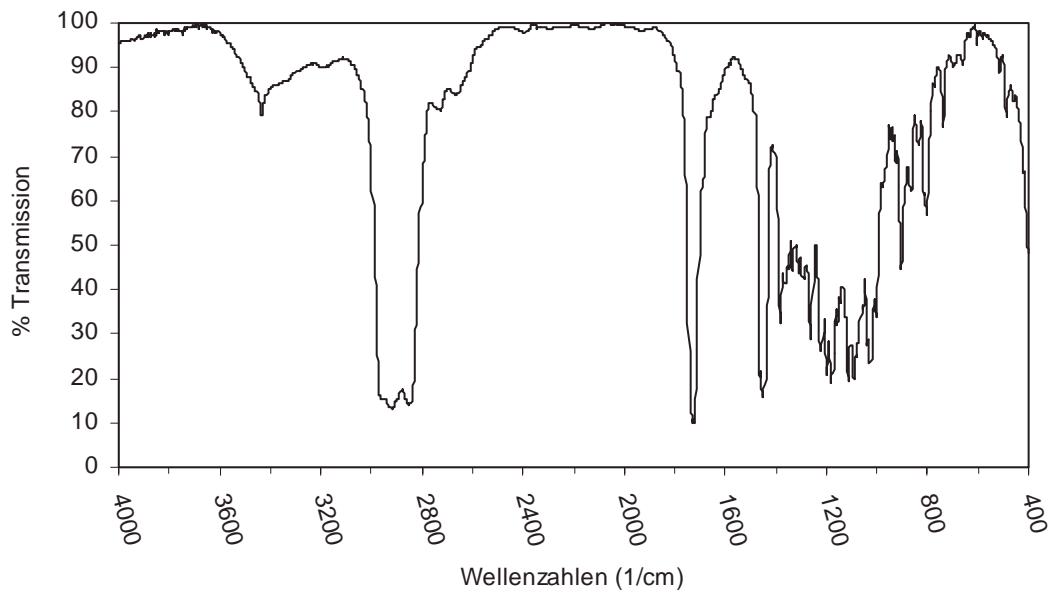


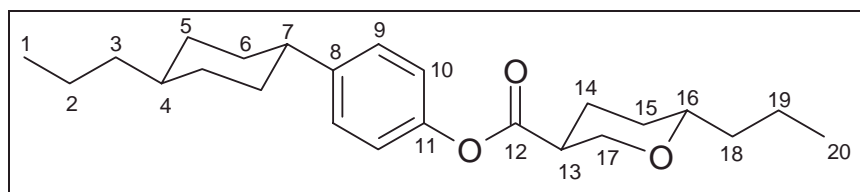
Abb. V-14: IR-Spektrum von 6-Propyltetrahydropyran-3-carbonsäure-(4'-propyl-bicyclohexyl-4-yl)-ester **42**

V.3.2.13 6-Propyltetrahydropyran-3-carbonsäure-(4-(4-propyl-cyclohexyl)-phenyl)-ester **43**

Man löst 90 mg (0.24 mmol) 6-Allyltetrahydropyran-3-carbonsäure-(4-(4-propyl-cyclohexyl)-phenyl)-ester **41** in 5 mL Ethanol und versetzt die Lösung mit 50 mg Palladium auf Aktivkohle 10 %ig. Die Suspension wird an einer Hydrierapparatur bei Raumtemperatur und einem Wasserstoff-Druck von 1 atm gerührt. Nach Beendigung der Wasserstoff-Aufnahme filtriert man den Katalysator über Kieselgel ab, wäscht mit Ethanol nach und zieht das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab.

Man erhält 79 mg graue Kristalle

Ausbeute: 88 %



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 6.7 – 7.3 (m, 4H, H-9 / H-10), 3.5 – 4.4 (m, 2H, H-17), 3.3 – 3.45 (m, 1H, H-16), 2.2 – 2.5 (m, 3H, H-13 / H-18), 1.0 – 2.0 (m, 20H, H-2 – H-7 / H-14 / H-15 / H-19), 0.9 (m, 6H, H-1 / H-20),

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 171.7 (C-12), 148.2 (C-11), 145.5 (C-8), 127.6 (C-10), 121.0 (C-9), 77.1 (C-16), 68.9 (C-17), 68.5 (C-18), 44.1 (C-13), 41.9 (C-7), 40.5 (C-15), 39.7 (C-14), 37.0 (C-4), 33.5 (C-5), 31.8 (C-3), 26.6 (C-6), 20.0 (C-2), 18.6 (C-19), 14.4 (C-1), 14.0 (C-20)

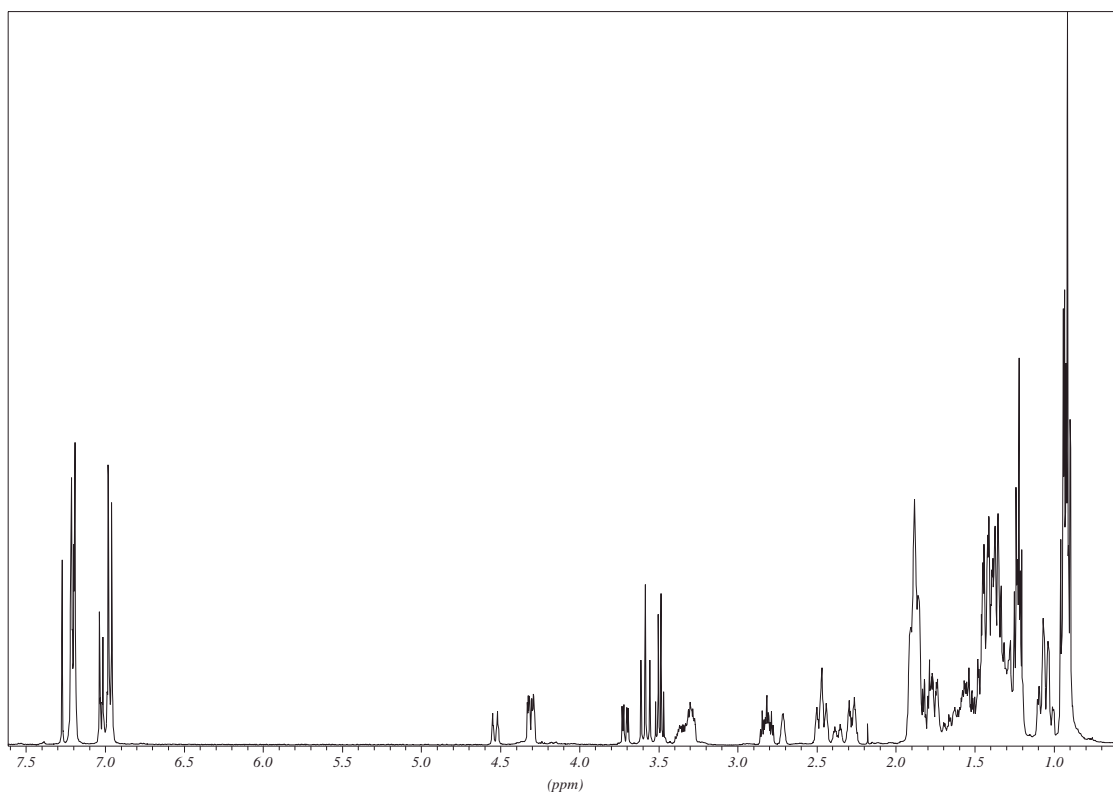


Abb. V-15: $^1\text{H-NMR}$ von 6-Propyltetrahydropyran-3-carbonsäure-(4-(4-propyl-cyclohexyl)-phenyl)-ester **43**

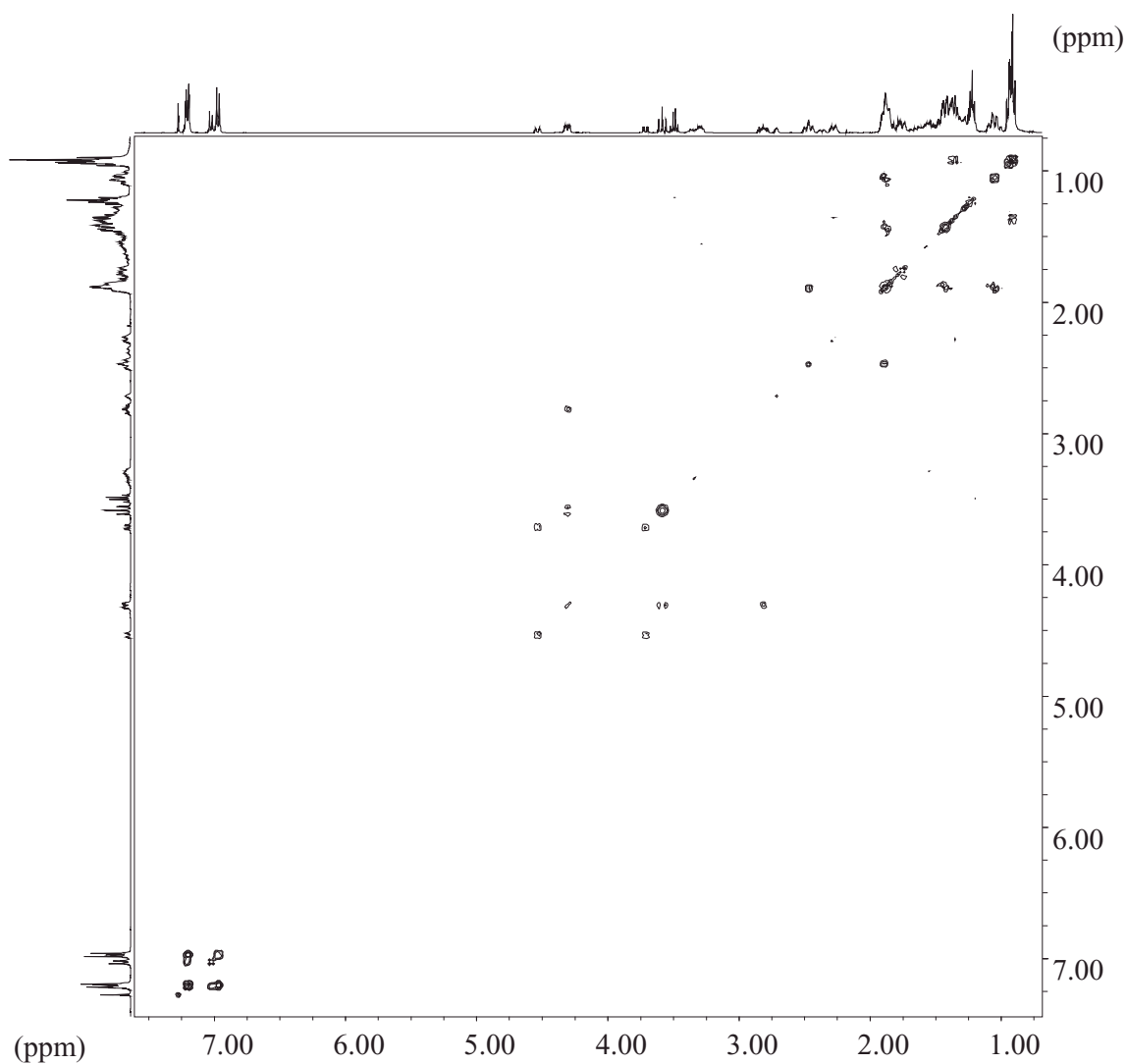


Abb. V-16: $^1\text{H} / ^1\text{H}$ -COSY-NMR von 6-Propyltetrahydropyran-3-carbonsäure-(4-(4-propyl-cyclohexyl)-phenyl)-ester **43**

MS (70 eV): m/z (%) = 372 (29) [M^+], 219 (75), 218 (100), 155 (46), 134 (15), 133 (92), 120 (54), 109 (50), 107 (20) [$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}^+$], 99 (10) [$\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2^+$], 83 (16) [$\text{C}_6\text{H}_{11}^+$], 71 (16) [$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}^+$], 69 (14) [$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}^+$], 67 (35), 57 (12) [C_4H_9^+], 56 (15), 55 (25) [C_4H_7^+], 43 (16) [C_3H_7^+]

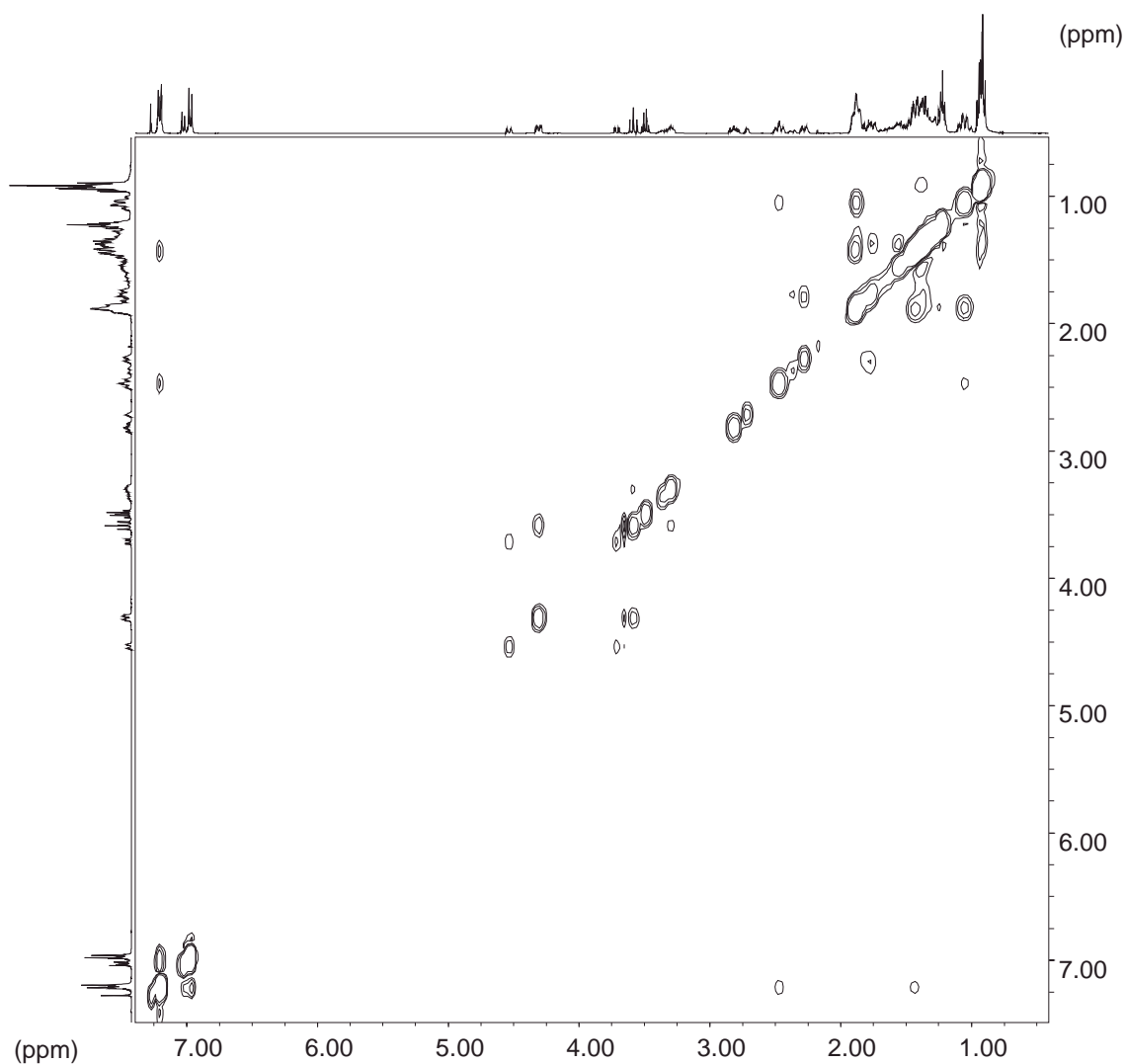


Abb. V-17: $^1\text{H} / ^1\text{H}$ -NOESY-NMR von 6-Propyltetrahydropyran-3-carbonsäure-(4-(4-propyl-cyclohexyl)-phenyl)-ester **43**

IR (Film): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3037\ 2921$ (ν C-H), 1751 (ν C=O), 1508 (ν C=C), $1448\ 1383$ (δ C-H), $1262\ 1098\ 1035$ (ν C-O), 803 (p -subst. Aromat)

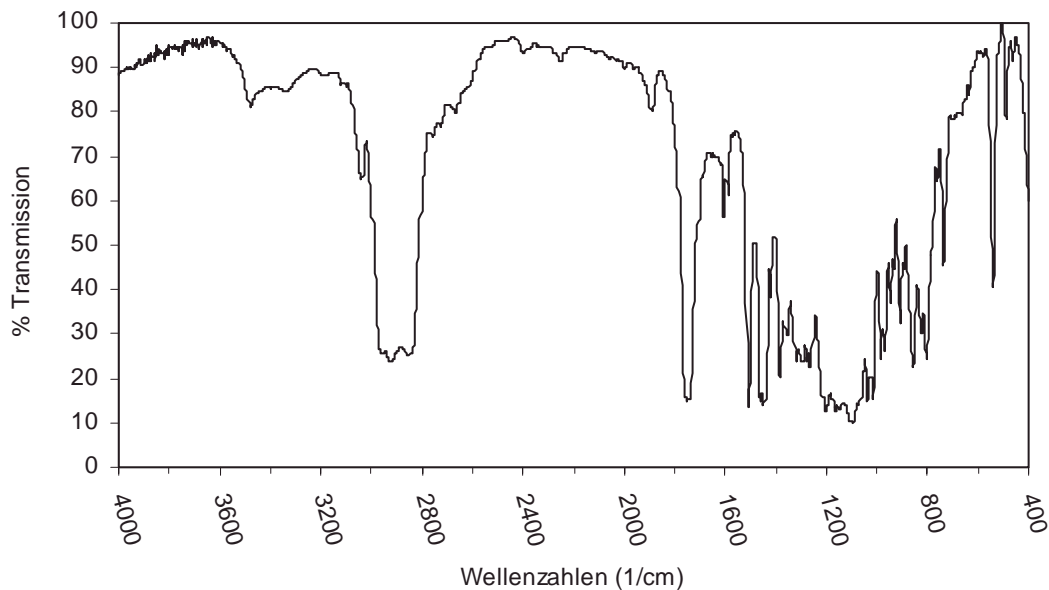


Abb. V-18: IR-Spektrum von 6-Propyltetrahydropyran-3-carbonsäure-(4-(4-propyl-cyclohexyl)-phenyl)-ester **43**

V.3.3 Synthese von *Danishefsky*-Dienen und deren Vorstufen

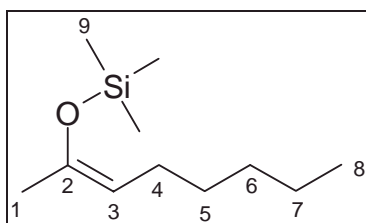
V.3.3.1 Trimethyl-(1-methyl-hept-1-enyloxy)-silan **45c**

Man legt ein Gemisch aus 150 mL DMF, 75 g (0.75 mol) Triethylamin und 39.1 g (0.36 mol) Trimethylchlorsilan vor und gibt 38.4 g (0.3 mol) 2-Octanon zu. Man kocht 3 Tage unter Rückfluß, wobei sich die Lösung gelb färbt und sich ein Niederschlag bildet. Man gibt 300 mL Pentan zu und wäscht dreimal mit 450 mL ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Man schüttelt gegen und wäscht die vereinigten organischen Phasen schnell mit 1.5 N Salzsäure, bis das Washwasser sauer bleibt. Man neutralisiert durch schütteln mit ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und zieht das Lösungsmittel nach dem Trocknen über Natriumsulfat am Rotationsverdampfer ab. Der Rückstand wird im Wasserstrahl-Vakuum fraktionierend destilliert.

Man erhält 42.0 g farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 70 %

Sdp.: 40 °C / 0.05 mbar

***cis-* / *trans-* und Regio-Isomere**

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 4.65 / 4.44 (t, 1H, H-3), 1.96 (m, 2H, H-4), 1.76 / 1.72 (s, 3H, H-1), 1.58 / 1.45 (m, 2H, H-5), 1.29 (m, 4H, H-6 / H-7), 0.85 (t, 3H, H-8), 0.21 / 0.19 (s, 9H, H-9)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ [ppm] = 159.7 / 146.3 (C-2), 109.1 / 108.6 (C-3), 36.5, 30.1, 31.7, 29.6, 28.8, 27.1, 26.9, 25.4, 22.6, 14.0 (C-8), 0.6 / 0.3 (C-9)

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2958 2932 2873 (ν C-H), 1712 (ν C=C-O), 1466 1415 1378 (δ C-H), 1243 1174 (ν C-O)

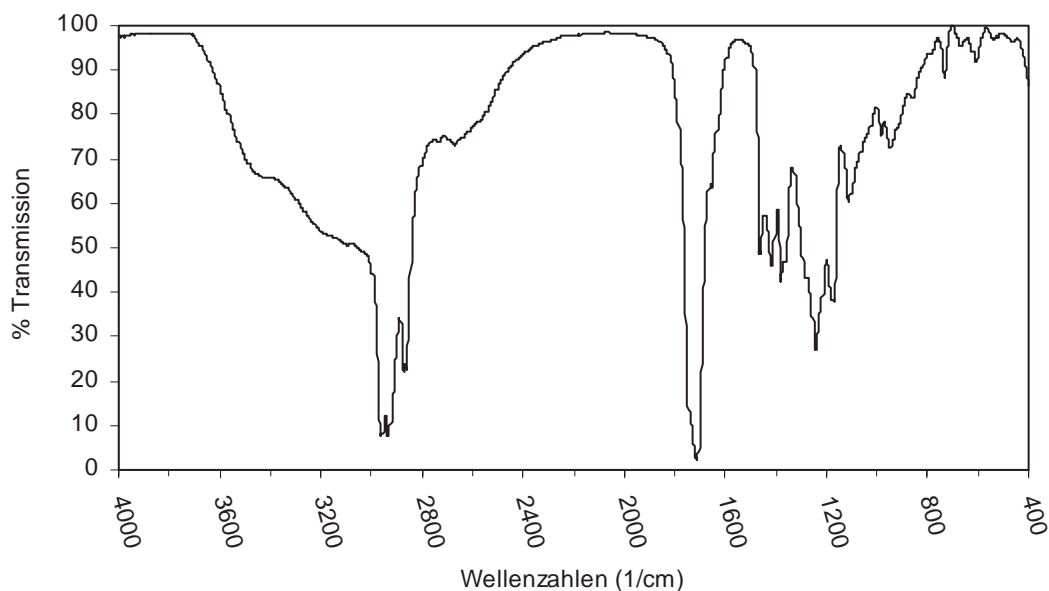


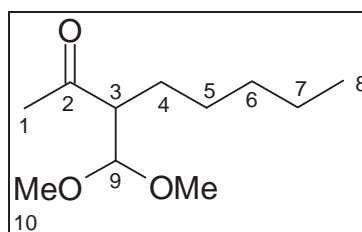
Abb. V-19: IR-Spektrum von Trimethyl-(1-methyl-hept-1-enyloxy)-silan **45c**

V.3.3.2 3-Dimethoxymethyl-octan-2-on 46c

Man kühlt ein Gemisch aus 67.0 g (335 mmol) Trimethyl-(1-methyl-hept-1-enyloxy)-silan **45c**, 300 mL abs. Methylenchlorid, 38.2 g (360 mmol) Trimethylorthoformiat und 10 g Molsieb 4 Å auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und gibt 0.4 mL Trimethylsilyltriflat zu. Man Rührt 5 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und gibt dann 60 mL ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung zu. Man läßt das Gemisch auf Raumtemperatur kommen und trennt die Phasen. Nach Gegenschütteln mit Methylenchlorid trocknet man die organische Phase über Magnesiumsulfat und zieht das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab.

Man erhält 66.5 g einer klaren farblosen Flüssigkeit.

Ausbeute: 98 %



Regio-Isomerengemisch

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 4.34 (d, 1H, H-9), 3.32 / 3.30 / 3.29 (s, 6H, H-10), 2.82 (m, 1H, H-3), 2.14 (s, 3H, H-1), 1.52 (m, 2H, H-4), 1.24 (m, 6H, H-5 – H-7), 0.83 (t, 3H, H-8)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 210.1 / 207.7 (C-2), 105.4 / 101.6 (C-9), 55.4 / 55.1 (C-10), 53.7 / 52.4 (C-3), 46.3 / 43.8 (C-4), 31.8 / 31.5 (C-5), 31.4 (C-1), 28.0 / 26.8 (C-6), 23.2 / 22.3 (C-7), 13.9 (C-8)

MS (70 eV): m/z (%) = 202 (31) [M^+], 187 (12) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 147 (13), 75 (100) [$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2^+$], 71 (11) [$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}^+$], 58 (20) [$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}^+$], 43 (47) [C_3H_7^+], 41 (14) [C_3H_5^+]

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2923 2860 (ν C-H), 1715 (ν C=O), 1466 1357 (δ C-H), 1111 1061 (ν C-O)

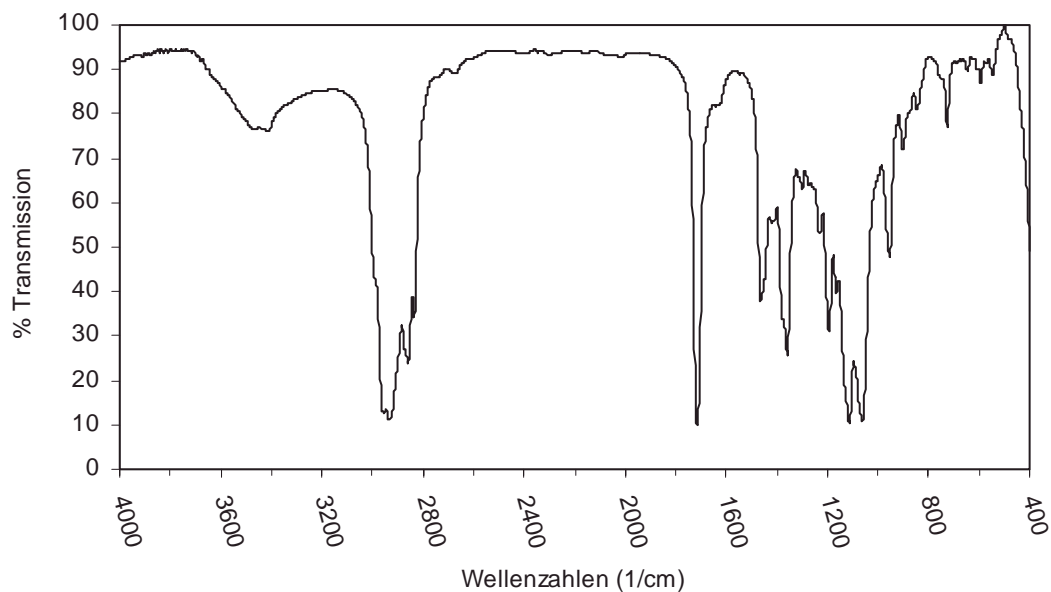


Abb. V-20: IR-Spektrum von 3-Dimethoxymethyl-octan-2-on **46c**

EA:	$C_{11}H_{22}O_3$	$M = 202.30 \text{ g/mol}$
berechnet:	C = 65.31 %	H = 10.96 %
gefunden:	C = 64.89 %	H = 11.70 %

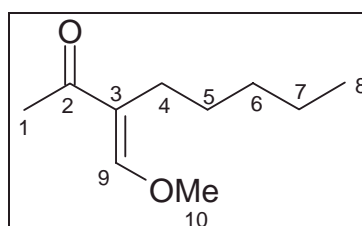
V.3.3.3 4-Methoxy-3-pentyl-but-3-en-2-on **47c**

Man erhitzt 71.8 g (355 mmol) 3-Dimethoxymethyl-octan-2-on **46c** und 0.6 g *p*-Toluolsulfonsäure für 1.5 h auf 180 °C und destilliert das entstehende Methanol ab. Der Rückstand wird abgekühlt und im Vakuum fraktionierend destilliert.

Man erhält 28.2 g einer klaren gelben Flüssigkeit.

Ausbeute: 47 %

Sdp.: 82 °C / 0.05 mbar



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.18 (s, 1H, H-9), 3.82 / 3.66 (s, 3H, H-10), 2.18 (t, 2H, H-4), 2.16 (s, 3H, H-1), 1.25 (m, 6H, H-5 – H-7), 0.83 (t, 3H, H-8)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 199.3 / 196.9 (C-2), 162.3 / 160.4 (C-9), 120.7 (C-3), 61.3 / 57.2 (C-10), 31.7 (C-4), 28.2 (C-5), 25.3 (C-1), 22.8 (C-6), 22.4 (C-7), 13.9 (C-8)

MS (70 eV): m/z (%) = 170 (12) [M^+], 156 (15), 155 (43), 138 (49), 127 (20), 123 (17), 113 (49), 109 (22), 100 (16), 99 (63) [$\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2^+$], 95 (54), 86 (45), 85 (34) [$\text{C}_5\text{H}_9\text{O}^+$], 75 (54) [$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2^+$], 71 (55) [$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}^+$], 58 (25) [$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}^+$], 55 (18), 45 (40), 43 (100) [C_3H_7^+], 41 (56) [C_3H_5^+], 39 (20) [C_3H_3^+]

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2956 2930 2858 (v C-H), 1635 (v C=C-O), 1548 1352 (δ C-H), 1244 1147 (v C-O)

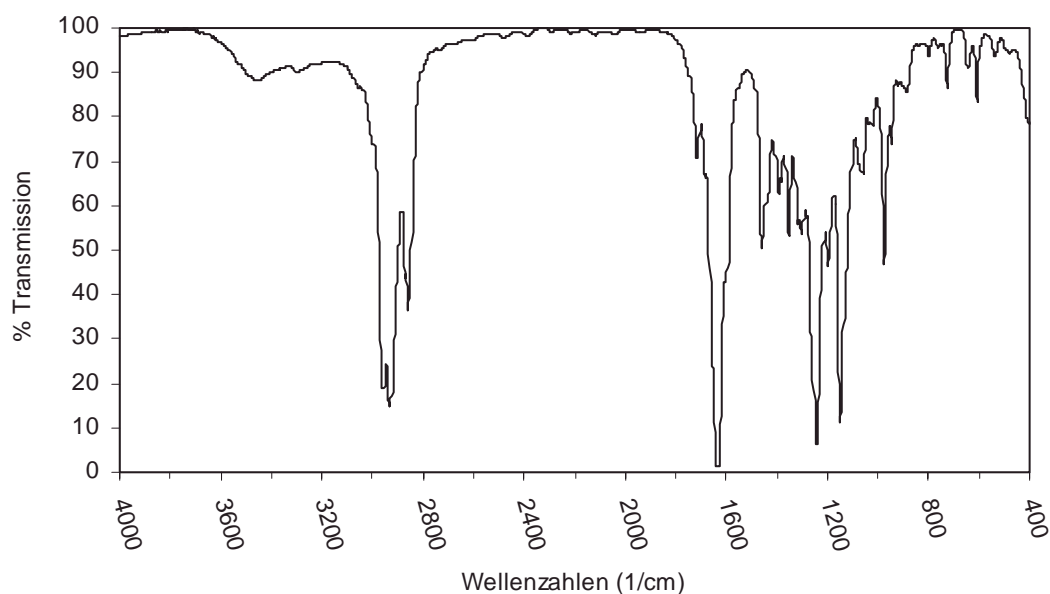


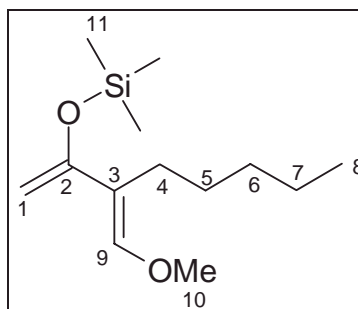
Abb. V-21: IR-Spektrum von 4-Methoxy-3-pentyl-but-3-en-2-on **47c**

EA: $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ $M = 170.25 \text{ g/mol}$
 berechnet: C = 70.55 % H = 10.66 %
 gefunden: C = 67.99 % H = 12.88 %

V.3.3.4 (3-Methoxy-1-methylen-2-pentyl-allyloxy)-trimethyl-silan 10c

Man erhitzt 0.55 g (4 mmol) Zinkchlorid im Vakuum mit der Heizpistole um enthaltenes Wasser zu entfernen. Nach dem Abkühlen unter Argon-Atmosphäre gibt man bei RT 35.4 g (350 mmol) Triethylamin zu. Man löst 28.1 g (165 mmol) 4-Methoxy-3-pentyl-but-3-en-2-on **47c** in 75 mL abs. Toluol und gibt die Lösung zu. Anschließend gibt man sofort 38 g (350 mmol) Trimethylchlorsilanzu und rührt 30 min. bei RT. Man rührt 14 h bei 40 °C und gießt nach dem Abkühlen in 300 mL abs. Diethylether. Man filtriert den Niederschlag über Celite ab und engt das Filtrat auf 75 mL ein. Man verdünnt erneut mit 150 mL Diethylether und filtriert wieder über Celite. Man wiederholt den Zyklus, bis beim Verdünnen kein Niederschlag mehr ausfällt. Man erhält 36.3 g eines gelben Öls.

Ausbeute: 91 %



¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 6.53 (s, 1H, H-9), 4.25 (d, 2H, ²J = 54.5 Hz, H-1), 3.68 (s, 3H, H-10), 2.21 (t, 2H, H-4), 1.3 – 1.5 (m, 6H, H-5 –H-7), 0.93 (t, 3H, H-8), 0.27 (s, 9H, H-11)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ [ppm] = 155.5 (C-3), 147.1 (C-9), 116.7 (C-2), 89.2 (C-1), 60.0 (C-10), 31.7 (C-4), 28.2 (C-5), 24.7 (C-6), 22.6 (C-7), 14.1 (C-8), 0.1 (C-11)

MS (70 eV): m/z (%) = 242 (26) [M⁺], 227 (59), 211 (85), 199 (21), 185 (39), 171 (36), 155 (34), 138 (26), 113 (24), 99 (26) [C₅H₃O₂⁺], 95 (29), 89 (36), 75 (68) [C₃H₇O₂⁺], 74 (22) [C₃H₆O₂⁺], 73 (81) [C₃H₉Si⁺], 72 (52), 45 (25), 44 (100) [CO₂⁺], 43 (32) [C₃H₇⁺], 41 (40) [C₃H₅⁺]

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2957 2931 (ν C-H), 1649 (ν C=C), 1459 1304 (δ C-H), 1252 1229 1140 1010 (ν C-O)

EA: $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Si}$ $M = 242.44 \text{ g/mol}$
 berechnet: C = 64.41 % H = 10.81 %
 gefunden: C = 61.93 % H = 12.90 %

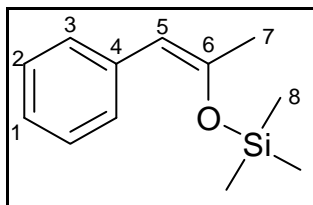
V.3.3.5 Trimethyl-(1-methyl-2-phenyl-vinyloxy)-silan 45g

Man legt ein Gemisch aus 200 mL DMF, 75 g (0.75 mol) Triethylamin und 39.1 g (0.36 mol) Trimethylchlorsilan vor und gibt 40.2 g (0.3 mol) Phenylacetone zu. Man kocht 3 Tage unter Rückfluß, wobei sich die Lösung gelb färbt und sich ein Niederschlag bildet. Man gibt 300 mL Pentan zu und wäscht dreimal mit 450 mL ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Man schüttelt gegen und wäscht die vereinigten organischen Phasen schnell mit 1.5 N Salzsäure, bis das Waschwasser sauer bleibt. Man neutralisiert durch schütteln mit ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und zieht das Lösungsmittel nach dem Trocknen über Natriumsulfat am Rotationsverdampfer ab. Der Rückstand wird im Wasserstrahl-Vakuum fraktionierend destilliert.

Man erhält 23.5 g klare, gelbe Flüssigkeit.

Ausbeute: 38 %

Sdp.: 55 °C / 0.05 mbar



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.57 (ψ -d, 1H, H-5), 7.1 – 7.4 (m, 5H, H-1 – H-3), 2.04 (s, 3H, H-7), 0.29 (s, 9H, H-8)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 149.3 (C-6), 137.0 (C-4), 127.9 (C-3), 127.7 (C-2), 125.1 (C-1), 108.3 (C-5), 24.0 (C-7), 0.9 (C-8)

7MS (70 eV): m/z (%) = 206 (84) [M^+], 191 (52), 134 (67), 106 (27), 105 (28), 92 (37), 91 (100), 77 (34) [$C_3H_7O_2^+$], 75 (49) [$C_3H_7O_2^+$], 73 (100) [$C_3H_9Si^+$], 65 (33), 51 (22), 45 (88), 43 (81) [$C_3H_7^+$], 39 (24) [$C_3H_3^+$]

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3025 (ν C-H olefinisch), 2959 (ν C-H aliph.), 1715 1652 (ν C=C-O), 1494 1379 1357 (δ C-H), 1253 1177 (ν C-O), 754 696 (monosubst. Aromat)

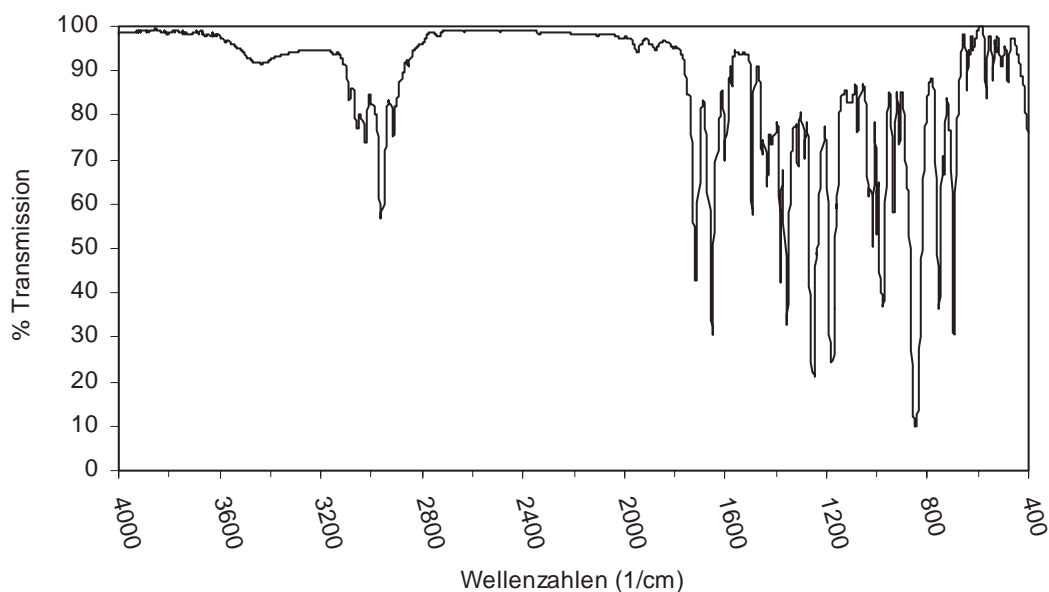


Abb. V-22: IR-Spektrum von Trimethyl-(1-methyl-2-phenyl-vinyloxy)-silan **45g**

EA: $C_{12}H_{18}OSi$ $M = 206.36$ g/mol
 berechnet: C = 69.84 % H = 8.79 %
 gefunden: C = 68.87 % H = 10.12 %

V.3.3.6 4,4-Dimethoxy-3-phenyl-butan-2-on **46g**

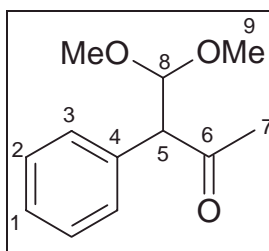
Man kühlt ein Gemisch aus 21.6 g (100 mmol) Trimethyl-(1-methyl-2-phenyl-vinyloxy)-silan **45c**, 150 mL abs. Methylenchlorid, 15.9 g (150 mmol) Trimethylorthoformiat und 7 g Molsieb 4 Å auf -78 °C und gibt 0.2 mL Trimethylsilyltriflat zu. Man rührt 5 h bei -78 °C und gibt

dann 30 mL ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung zu. Man läßt das Gemisch auf Raumtemperatur kommen und trennt die Phasen. Nach Gegenschütteln mit Methylenchlorid trocknet man die organische Phase über Magnesiumsulfat und zieht das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab. Der Rückstand wird im Vakuum fraktionierend destilliert.

Man erhält 5.8 g klare, farblose Flüssigkeit

Ausbeute: 28 %

Sdp.: 91 °C / 0.05 mbar



¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 7.15 – 7.35 (m, 5H, H-1 – H-3), 4.97 (d, 1H, H-8), 4.03 (d, 1H, H-5), 3.44 / 3.16 (s, 6H, H-9), 2.14 (s, 3H, H-7)

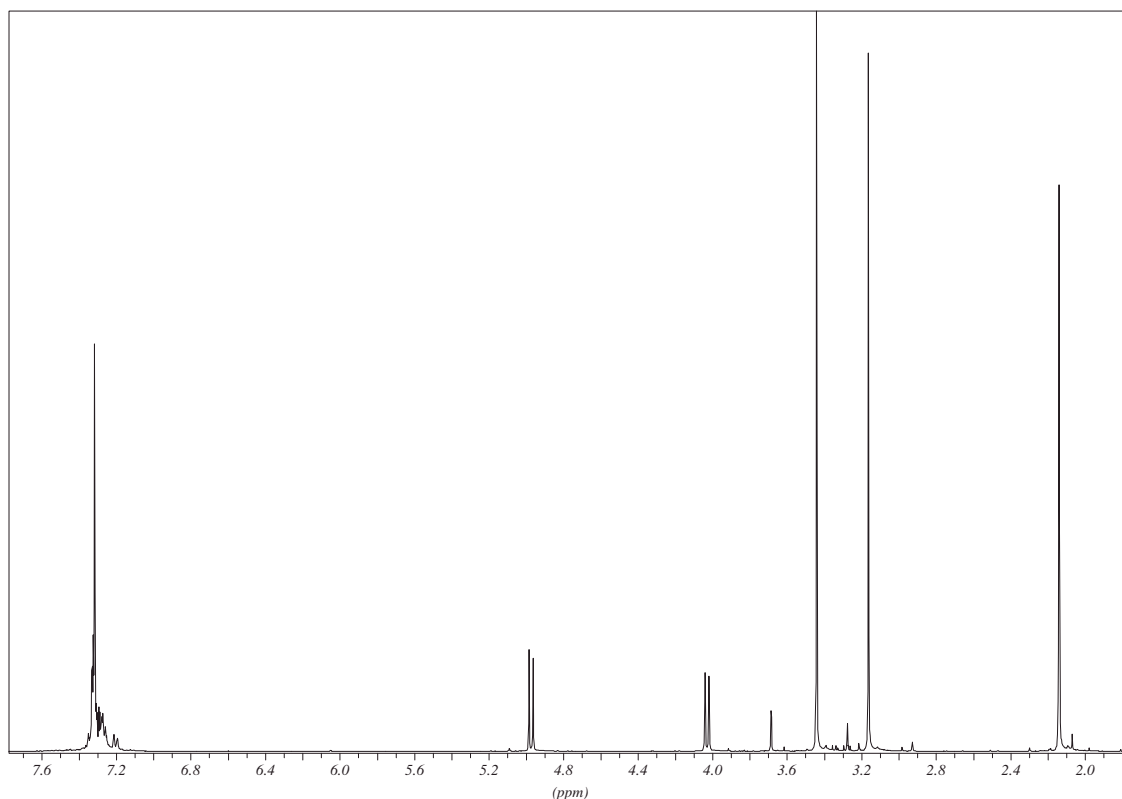


Abb. V-23: ¹H-NMR von 4,4-Dimethoxy-3-phenyl-butan-2-on 46g

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 205.7 (C-6), 134.2 (C-4), 128.8 (C-3), 128.6 (C-2), 127.5 (C-1), 105.3 (C-8), 62.2 (C-5), 55.8 / 53.4 (C-9), 31.1 (C-7)

MS (70 eV): m/z (%) = 177 (2) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{O}$], 149 (19), 134 (78), 92 (46), 91 (100), 89 (94), 77 (17) [$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2^+$], 75 (96) [$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2^+$], 65 (31), 44 (38) [CO_2^+], 43 (68) [C_3H_7^+], 39 (22) [C_3H_3^+]

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3062 3029 (v C-H arom.), 2937 2832 (v C-H aliph.), 1713 (v C=O), 1495 1453 1356 (δ C-H), 1067 (v C-O), 752 701 (monosubst. Aromat)

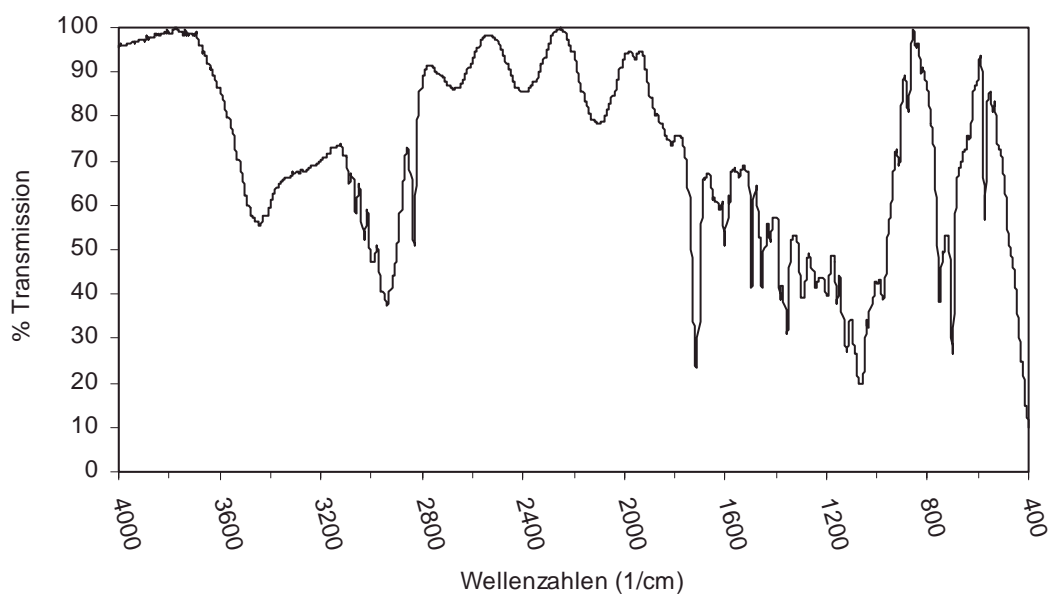


Abb. V-24: IR-Spektrum von 4,4-Dimethoxy-3-phenyl-butan-2-on **46g**

EA:	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$	$M = 208.26 \text{ g/mol}$
berechnet:	C = 69.21 %	H = 7.74 %
gefunden:	C = 70.50 %	H = 7.89 %

V.3.3.7 3-Benzyl-4,4-dimethoxy-butan-2-on 46d

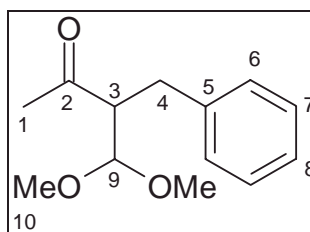
Man legt ein Gemisch aus 150 mL DMF, 75 g (0.75 mol) Triethylamin und 39.1 g (0.36 mol) Trimethylchlorsilan vor und gibt 44.4 g (0.3 mol) Benzylacetone zu. Man kocht 3 Tage unter Rückfluß, wobei sich die Lösung gelb färbt und sich ein Niederschlag bildet. Man gibt 300 mL Pentan zu und wäscht dreimal mit 450 mL ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Man schüttelt gegen und wäscht die vereinigten organischen Phasen schnell mit 1.5 N Salzsäure, bis das Waschwasser sauer bleibt. Man neutralisiert durch schütteln mit ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und zieht das Lösungsmittel nach dem Trocknen über Natriumsulfat am Rotationsverdampfer ab. Der Rückstand wird im Wasserstrahl-Vakuum fraktionierend destilliert (Ausbeute: 56.0 g farblose Flüssigkeit = 85 %).

Das Destillat (Sdp.: 70 °C / 0.05 mbar) aus 55.0 g (250 mmol) Trimethyl-(1-methyl-3-phenyl-propenyloxy)-silan **45d** wird mit 250 mL abs. Methylenchlorid, 26.5 g (250 mmol) Trimethylorthoformiat und 9 g Molsieb 4 Å auf -78 °C gekühlt und man gibt 0.25 mL Trimethylsilyltriflat zu. Man rührt 5 h bei -78 °C und gibt dann 50 mL ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung zu. Man läßt das Gemisch auf Raumtemperatur kommen und trennt die Phasen. Nach Gegenschütteln mit Methylenchlorid trocknet man die organische Phase über Magnesiumsulfat und zieht das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab. Der Rückstand wird fraktionierend destilliert.

Man erhält 42 g einer hellgelben Flüssigkeit

Ausbeute: 76 % bezogen auf eingesetztes Trimethyl-(1-methyl-3-phenyl-propenyloxy)-silan **45d**

Sdp.: 125 °C / 0.04 mbar



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.1 – 7.3 (m, 5H, H-6 – H-8), 4.45 (d, 1H, H-9), 3.39 / 3.36 (s, 6H, H-10), 3.21 (m, 1H, H-3), 2.89 (d, 2H, H-4), 1.91 (s, 3H, H-1)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 209.3 (C-2), 138.8 (C-5), 128.6 (C-6), 128.4 (C-7), 126.3 (C-8), 105.4 (C-9), 57.1 / 55.6 (C-10), 52.6 (C-3), 34.3 (C-4), 32.5 (C-1)

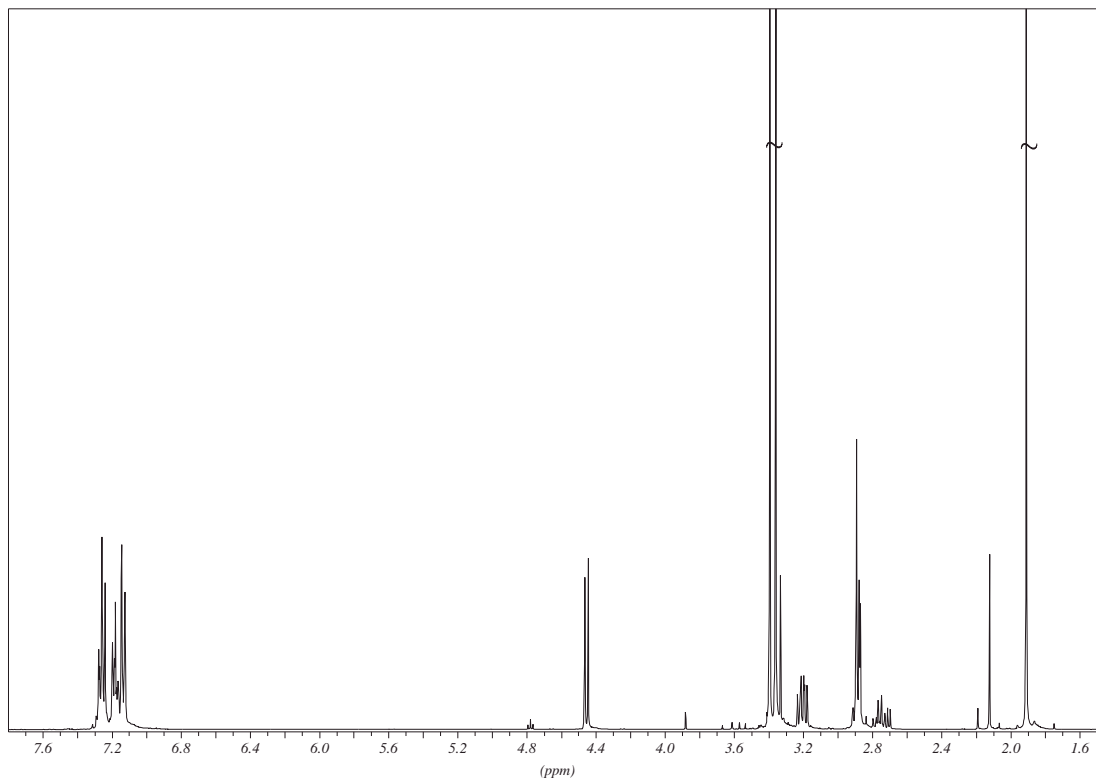


Abb. V-25: $^1\text{H-NMR}$ von 3-Benzyl-4,4-dimethoxy-butan-2-on **46d**

MS (70 eV): m/z (%) = 190 (13) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{OH}$], 149 (40), 148 (58), 147 (75), 133 (20), 106 (12), 105 (93), 104 (18), 103 (13), 91 (88), 79 (13), 78 (17), 77 (32) [$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2^+$], 75 (100) [$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2^+$], 65 (16), 51 (15), 47 (12), 45 (39), 43 (69) [C_3H_7^+], 39 (14) [C_3H_3^+]

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3062 3027 (ν C-H arom.), 2937 2833 (ν C-H aliph.), 1715 (ν C=O), 1496 1545 1355 (δ C-H), 1117 1062 (ν C-O), 752 701 (monosubst. Aromat)

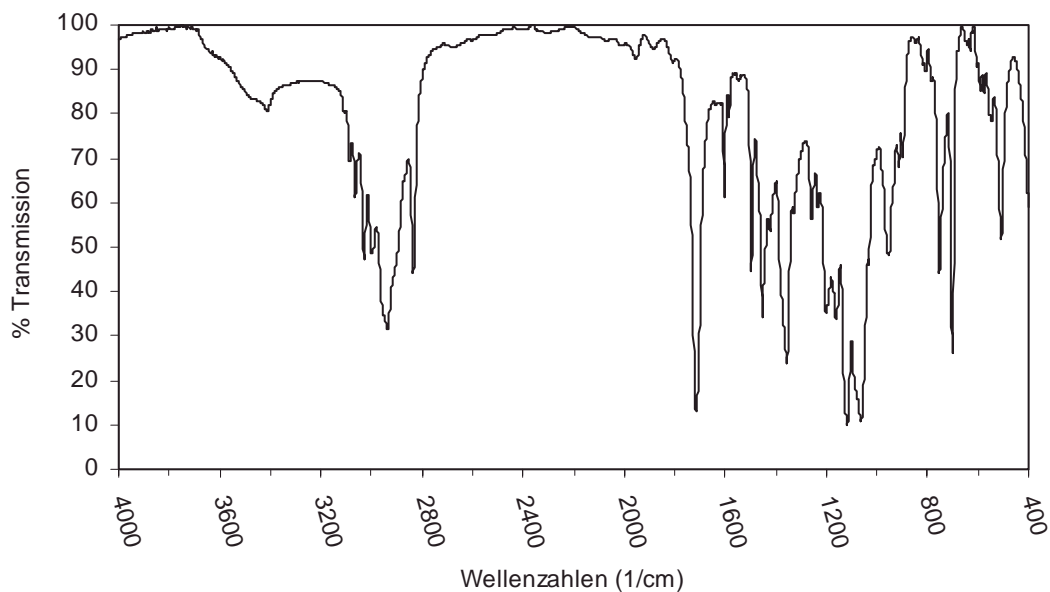


Abb. V-26: IR-Spektrum von 3-Benzyl-4,4-dimethoxy-butan-2-on **46d**

EA:	$C_{13}H_{18}O_3$	$M = 222.29 \text{ g/mol}$
	berechnet:	C = 70.24 % H = 8.16 %
	gefunden:	C = 70.67 % H = 8.82 %

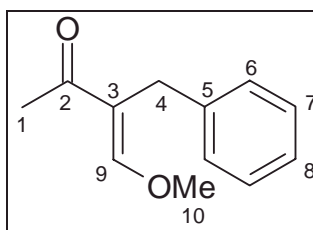
V.3.3.8 3-Benzyl-4-methoxy-but-3-en-2-on **47d**

Man erhitzt 41.5 g (190 mmol) 3-Benzyl-4,4-dimethoxy-butan-2-on **46d** und 0.4 g *p*-Toluolsulfonsäure für 1.5 h auf 180 °C und destilliert das entstehende Methanol ab. Der Rückstand wird abgekühlt und im Vakuum fraktionierend destilliert.

Man erhält 22.7 g eines roten Wachses.

Ausbeute: 63 %

Sdp.: 115 °C / 0.04 mbar



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.1 – 7.3 (m, 5H, H-6 – H-9), 3.90 (s, 3H, H-10), 3.63 (s, 2H, H-4), 2.21 (s, 3H, H-1)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 207.8 (C-2), 160.8 (C-9), 140.7 (C-5), 128.6 (C-6), 128.0 (C-7), 125.6 (C-8), 121.7 (C-3), 61.5 (C-10), 28.6 (C-4), 25.4 (C-1)

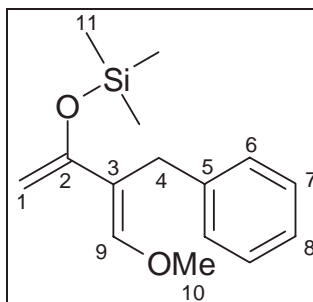
MS (70 eV): m/z (%) = 190 (7) [M^+], 148 (88), 147 (39), 133 (20), 106 (10), 105 (100), 104 (18), 103 (13), 92 (10), 91 (97), 79 (11), 78 (16), 77 (24) [$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2^+$], 75 (68) [$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2^+$], 65 (17), 51 (12), 45 (88), 43 (44) [C_3H_7^+], 39 (14) [C_3H_3^+]

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3061 3027 (ν C-H olefinisch), 2937 2835 (ν C-H aliphatic.), 1715 (ν C=O), 1634 1602 (ν C=C-O), 1495 1454 1355 (δ C-H), 1190 1077 (ν C-O), 972 (ν C=C-H), 725 701 (monosubst Aromat)

EA:	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$	$M = 190.24 \text{ g/mol}$
	berechnet:	C = 75.76 % H = 7.42 %
	gefunden:	C = 74.37 % H = 8.39 %

V.3.3.9 (2-Benzyl-3-methoxy-1-methylen-allyloxy)-trimethyl-silan 10d

Man erhitzt 0.57 g (4 mmol) Zinkchlorid im Vakuum mit der Heizpistole um enthaltenes Wasser zu entfernen. Nach dem Abkühlen unter Argon-Atmosphäre gibt man bei RT 23.2 g (230 mmol) Triethylamin zu. Man löst 22 g (116 mmol) 3-Benzyl-4-methoxy-but-3-en-2-on **47d** in 25 mL abs. Toluol und gibt die Lösung zu. Anschließend gibt man sofort 25.0 g (230 mmol) Trimethylchlorsilanzu und rührt 30 min. bei RT. Man rührt 14 h bei 40 °C und gießt nach dem Abkühlen in 300 mL abs. Diethylether. Man filtriert den Niederschlag über Celite ab und engt das Filtrat auf 75 mL ein. Man verdünnt erneut mit 150 mL Diethylether und filtriert wieder über Celite. Man wiederholt den Zyklus, bis beim Verdünnen kein Niederschlag mehr ausfällt. Man erhält 28.5 g einer klaren, roten Flüssigkeit
Ausbeute: 94 %



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.2 (m, 5H, H-6 – H-8), 6.75 (s, 1H, H-9), 4.19 (d, 2H, $^2J = 42.3$ Hz, H-1), 3.74 (s, 3H, H-10), 3.61 (s, 2H, H-4), 0.24 (s, 9H, H-11)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 154.8 (C-3), 148.4 (C-9), 140.5 (C-2), 128.1 (C-6), 128.0 (C-7), 125.5 (C-8), 114.9 (C-5), 90.5 (C-1), 60.2 (C-10), 30.5 (C-4), 0.1 (C-11)

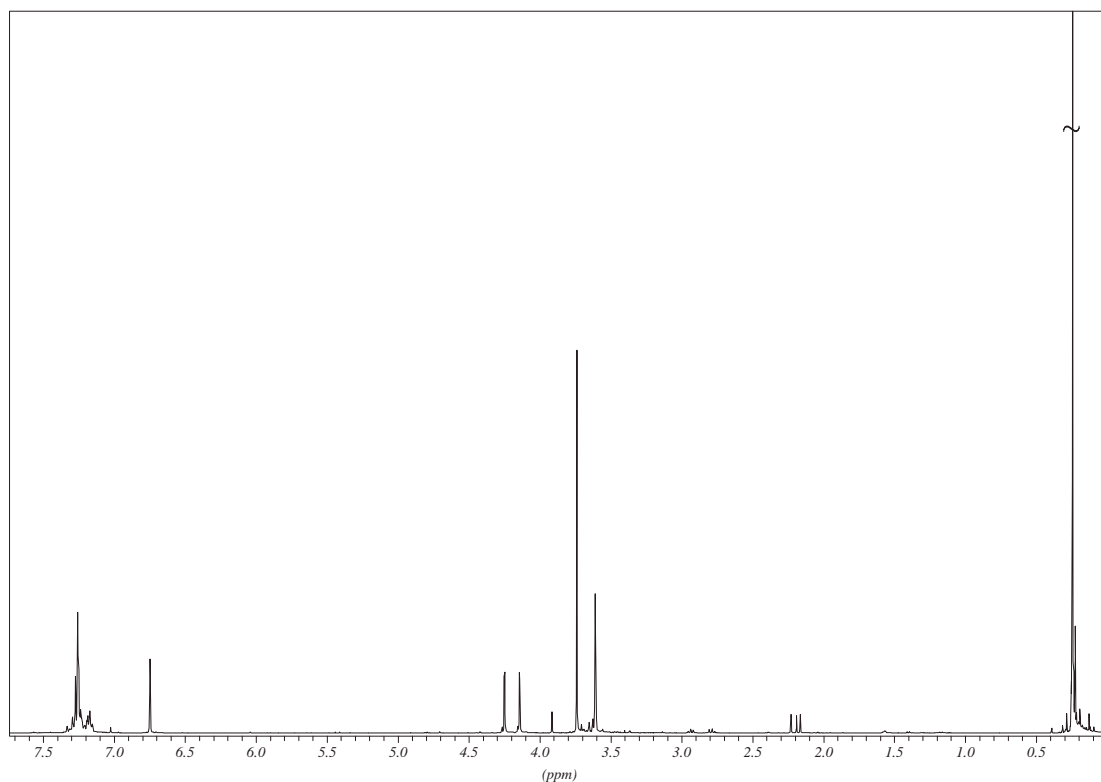


Abb. V-27: $^1\text{H-NMR}$ von (2-Benzyl-3-methoxy-1-methylen-allyloxy)-trimethyl-silan **10d**

MS (70 eV): m/z (%) = 262 (12) [M^+], 148 (60), 147 (47), 105 (62), 104 (10), 91 (61), 89 (12), 77 (16) [$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2^+$], 75 (35) [$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2^+$], 73 (71) [$\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}^+$], 43 (100) [C_3H_7^+]

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3061 3027 (ν C-H olefinisch), 2957 2933 2837 (ν C-H aliph.), 1650 (ν C=C-O), 1494 1453 1313 (δ C-H), 1252 1231 1139 1104 1011 (ν C-O), 846 (γ C=C-H), 739 699 (monosubst. Aromat)

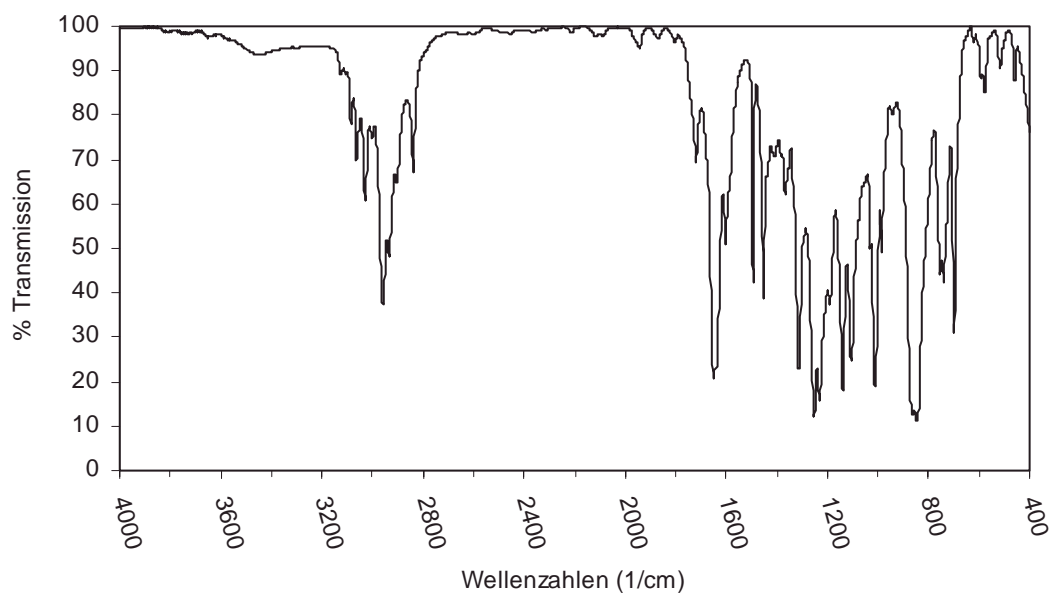


Abb. V-28: IR-Spektrum von (2-Benzyl-3-methoxy-1-methylen-allyloxy)-trimethyl-silan **10d**

EA: $C_{15}H_{22}O_2Si$ $M = 262.43$ g/mol
berechnet: C = 68.65 % H = 8.45 %
gefunden: C = 66.55 % H = 8.66 %

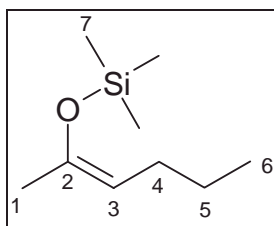
V.3.3.10 Trimethyl-(1-methyl-pent-1-enyloxy)-silan 45b

Man legt ein Gemisch aus 100 mL DMF, 50 g (0.5 mol) Triethylamin und 26.0 g (0.24 mol) Trimethylchlorsilan vor und gibt 20 g (0.2 mol) Methylbutylketon zu. Man kocht 24 h unter Rückfluß, wobei sich die Lösung gelb färbt und sich ein Niederschlag bildet. Man gibt 200 mL Pentan zu und wäscht dreimal mit 300 mL ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Man schüttelt gegen und wäscht die vereinigten organischen Phasen schnell mit 1.5 N Salzsäure, bis das Waschwasser sauer bleibt. Man neutralisiert durch schütteln mit ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und zieht das Lösungsmittel nach dem Trocknen über Natriumsulfat am Rotationsverdampfer ab. Der Rückstand wird im Wasserstrahl-Vakuum fraktionierend destilliert.

Man erhält 18.6 g farblose Flüssigkeit

Ausbeute: 54 %

Sdp.: 80 °C / 15 mbar



¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 4.66 / 4.45 (t, 1H, H-3), 2.0 (m, 2H, H-4), 1.77 / 1.73 (s, 3H, H-1), 1.34 (m, 2H, H-5), 0.9 (t, 3H, H-6), 0.20 / 0.19 (s, 9H, H-7)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ [ppm] = 147.7 / 146.4 (C-2), 108.9 / 108.3 (C-3), 31.3 / 29.2 (C-4), 23.5 / 23.0 (C-5), 22.6 (C-1), 13.9 / 13.6 (C-6), 0.3 / 0.1 (C-7)

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2956 (ν C-H), 1713 (ν C=C-O), 1460 1382 (δ C-H), 1247 1074 (ν C-O)

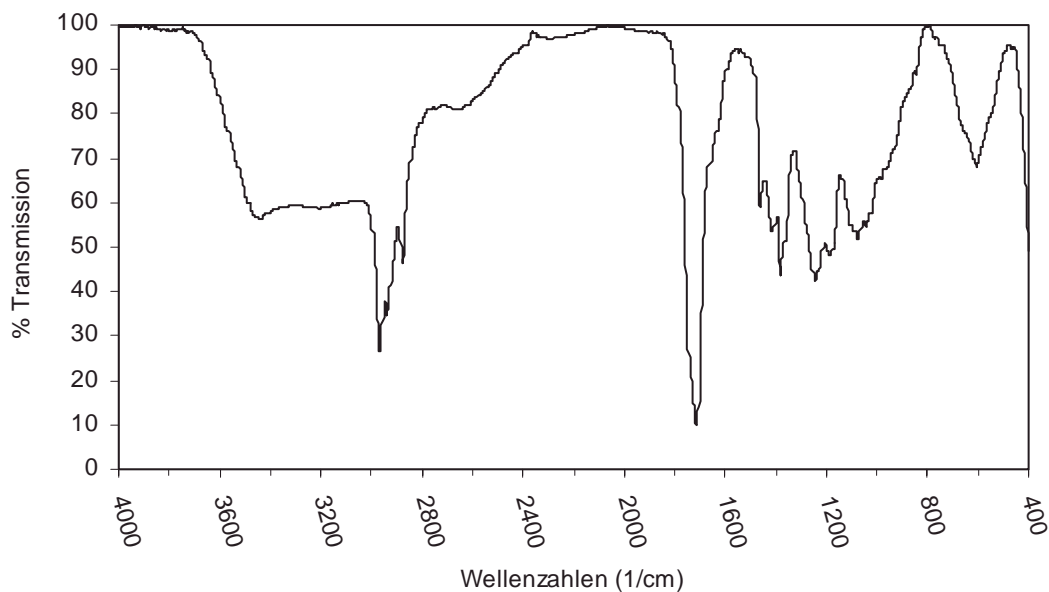


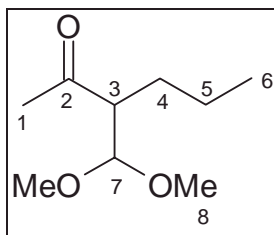
Abb. V-29: IR-Spektrum von Trimethyl-(1-methyl-pent-1-enyloxy)-silan **45b**

MS (70 eV): m/z (%) = 172 (2) [M^+], 143 (3), 99 (3), 85 (5) [$C_5H_9O^+$], 83 (5) [$C_6H_{11}^+$], 73 (5) [$C_3H_9Si^+$], 72 (3), 71 (17) [$C_4H_7O^+$], 69 (2) [$C_4H_5O^+$], 60 (4), 57 (8) [$C_4H_9^+$], 56 (3), 55 (11) [$C_4H_7^+$], 53 (2) [$C_4H_4^+$], 45 (4), 44 (5), 43 (100) [$C_3H_7^+$], 42 (9), 41 (17) [$C_3H_5^+$], 39 (14) [$C_3H_3^+$]

V.3.3.11 3-Dimethoxymethyl-hexan-2-on **46b**

Man kühlt ein Gemisch aus 24.0 g (140 mmol) Trimethyl-(1-methyl-pent-1-enyloxy)-silan **45b**, 150 mL abs. Methylenchlorid, 14.8 g (140 mmol) Trimethylorthoformiat und 5 g Molsieb 4 Å auf -78 °C und gibt 0.15 mL Trimethylsilyltriflat zu. Man Rührt 5 h bei -78 °C und gibt dann 25 mL ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung zu. Man läßt das Gemisch auf Raumtemperatur kommen und trennt die Phasen. Nach Gegenschütteln mit Methylenchlorid trocknet man die organische Phase über Magnesiumsulfat und zieht das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab. Man erhält 23.8 g einer hellgelben Flüssigkeit.

Ausbeute: 98 %



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 4.34 (d, 1H, H-7), 3.3 (s, 6H, H-8), 2.85 (m, 1H, H-3), 2.13 (s, 3H, H-1), 1.4 – 1.6 (m, 2H, H-4), 1.15 – 1.3 (m, 2H, H-5), 0.86 (t, 3H, H-6)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 209.8 (C-2), 105.6 (C-7), 55.3 (C-8), 52.6 (C-3), 31.2 (C-1), 30.2 (C-4), 20.4 (C-5), 14.0 (C-6)

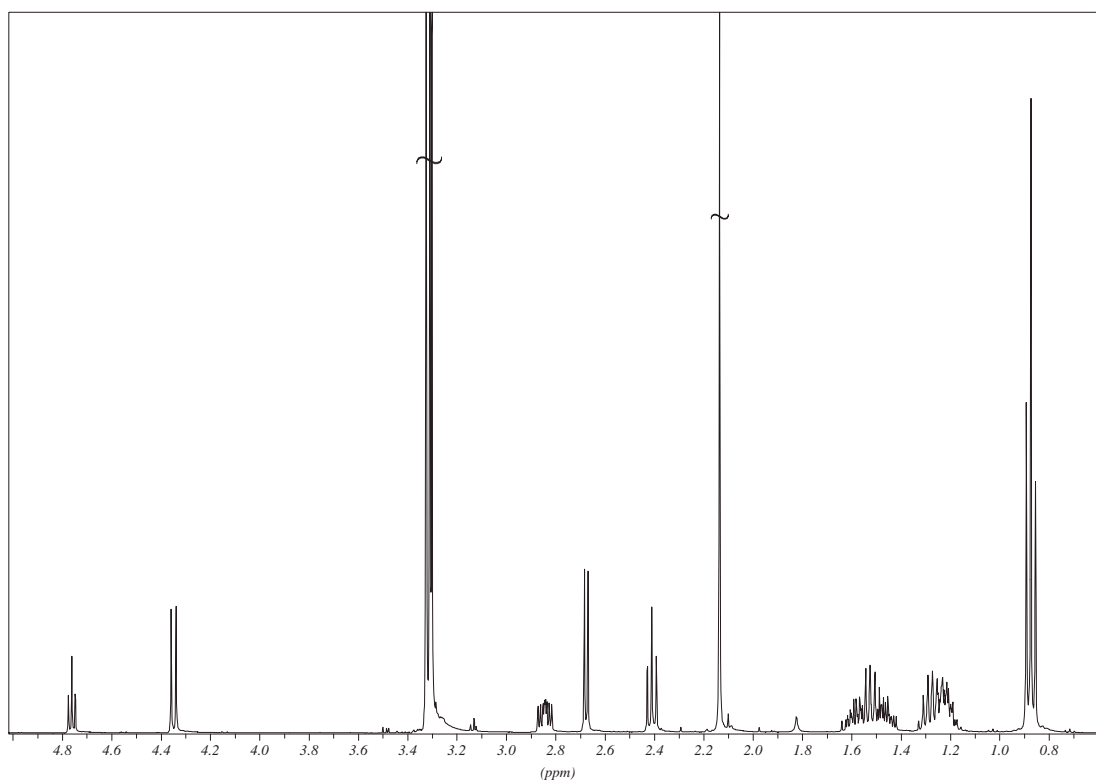


Abb. V-30: $^1\text{H-NMR}$ von 3-Dimethoxymethyl-hexan-2-on **46b**

MS (70 eV): m/z (%) = 174 (2) [M^+], 143 (40) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{O}$], 131 (13) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$], 101 (15) [$\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2^+$], 99 (19) [$\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2^+$], 85 (15) [$\text{C}_5\text{H}_9\text{O}^+$], 76 (100), 75 (32) [$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2^+$], 71 (82) [$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}^+$], 58 (15) [$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}^+$], 55 (10) [C_4H_7^+], 47 (64), 45 (17) [$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$], 44 (37) [$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^+$], 43 (95) [C_3H_7^+], 41 (69) [C_3H_5^+], 39 (10) [C_3H_3^+]

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2959 (ν C-H), 1715 (ν C=O), 1465 1356 (ν C-H), 1108 1059 (ν C-O)

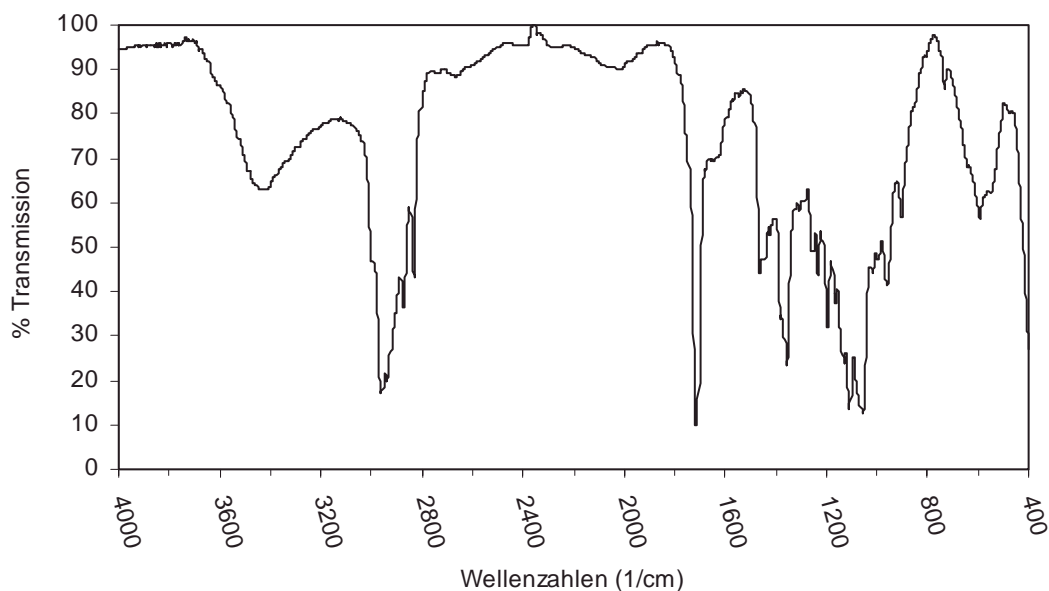


Abb. V-31: IR-Spektrum von 3-Dimethoxymethyl-hexan-2-on **46b**

EA: $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_3$ $M = 174.24 \text{ g/mol}$
 berechnet: C = 62.04 % H = 10.41 %
 gefunden: C = 60.29 % H = 11.53 %

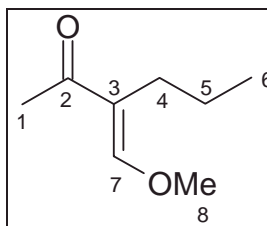
V.3.3.12 4-Methoxy-3-propyl-but-3-en-2-on **47b**

Man erhitzt 26 g (150 mmol) 3-Dimethoxymethyl-hexan-2-on **46b** und 0.2 g *p*-Toluolsulfonsäure für 3 h auf 140 °C und destilliert das entstehende Methanol ab. Der mittlerweile grüne Rückstand wird abgekühlt und im Wasserstahlvakuum fraktionierend destilliert.

Man erhält 10.5 g einer gelben Flüssigkeit

Ausbeute: 50 %

Sdp.: 105 °C / 15 mbar



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.18 (s, 1H, H-7), 3.80 (s, 3H, H-7), 2.17 (d, 2H, H-4), 2.14 (s, 3H, H-1), 1.29 (m, 2H, H-5), 0.81 (t, 3H, H-6)

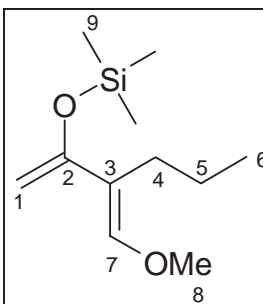
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 196.8 (C-2), 160.4 (C-7), 122.5 (C-3), 61.1 (C-8), 25.2 (C-1), 24.8 (C-4), 21.6 (C-5), 13.8 (C-6)

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2964 2876 (ν C-H), 1715 (ν C=O), 1459 1381 (δ C-H), 1197 1108 (ν C-O)

V.3.3.13 (3-Methoxy-1-methylen-2-propyl-allyloxy)-trimethyl-silan 10b

Man erhitzt 0.27 g (2 mmol) Zinkchlorid im Vakuum mit der Heizpistole um enthaltenes Wasser zu entfernen. Nach dem Abkühlen unter Argon-Atmosphäre gibt man bei RT 15.15 g (150 mmol) Triethylamin zu. Man löst 10.5 g (74 mmol) 4-Methoxy-3-propyl-but-3-en-2-on **47b** in 10 mL abs. Toluol und gibt die Lösung zu. Anschließend gibt man sofort 13.6 g (150 mmol) Trimethylchlorsilan zu und rührt 30 min. bei RT. Man rührt 14 h bei 40 °C und gießt nach dem Abkühlen in 150 mL abs. Diethylether. Man filtriert den Niederschlag über Celite ab und engt das Filtrat auf 50 mL ein. Man verdünnt erneut mit 100 mL Diethylether und filtriert wieder über Celite. Man wiederholt den Zyklus, bis beim Verdünnen kein Niederschlag mehr ausfällt. Man erhält 14.9 g einer klaren, gelben Flüssigkeit

Ausbeute: 94 %



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 6.50 (s, 1H, H-7), 4.21 (d, 2H, $^2J = 54.5$ Hz, H-1), 3.66 (s, 3H, H-8), 2.17 (t, 2H, H-4), 1.44 (sext., 2H, H-5), 0.91 (t, 3H, H-6), 0.22 / 0.21 (s, 9H, H-9)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 155.3 (C-3), 147.3 (C-7), 116.6 (C-2), 89.3 (C-1), 60.0 (C-8), 26.8 (C-4), 21.8 (C-5), 14.0 (C-6), 0.0 (C-9)

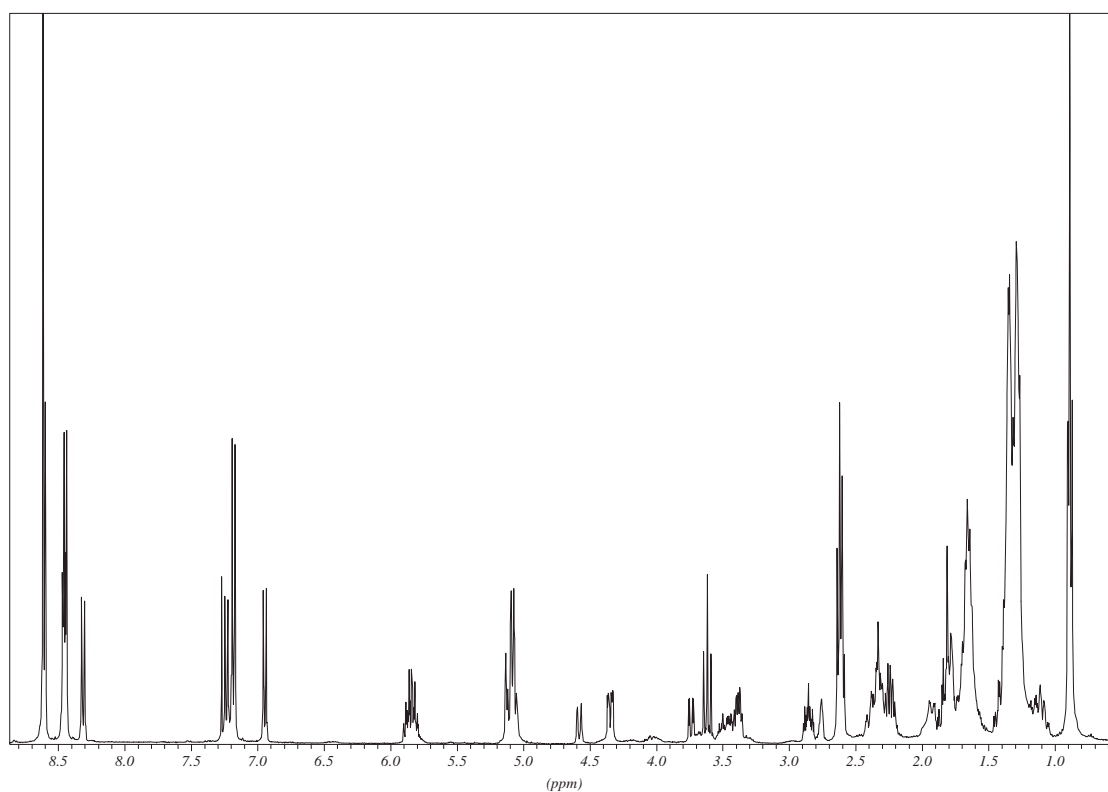


Abb. V-32: $^1\text{H-NMR}$ von (3-Methoxy-1-methylen-2-propyl-allyloxy)-trimethyl-silan **10b**

MS (70 eV): m/z (%) = 214 (7) [M^+], 185 (12) [$M^+ - CHO$], 85 (14) [$C_5H_9O^+$], 77 (12), 75 (26) [$C_3H_7O_2^+$], 74 (18) [$C_3H_6O_2^+$], 73 (100) [$C_3H_9Si^+$], 71 (10), 67 (18), 55 (12) [$C_4H_7^+$], 53 (15), 45 (24) [$C_2H_5O^+$], 43 (65) [$C_3H_7^+$], 41 (30) [$C_3H_5^+$], 39 (31) [$C_3H_3^+$]

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2959 2932 (ν C-H), 1650(ν C=C-O), 1457 1312(δ C-H), 1250 1230 1143 1010 (ν C-O)

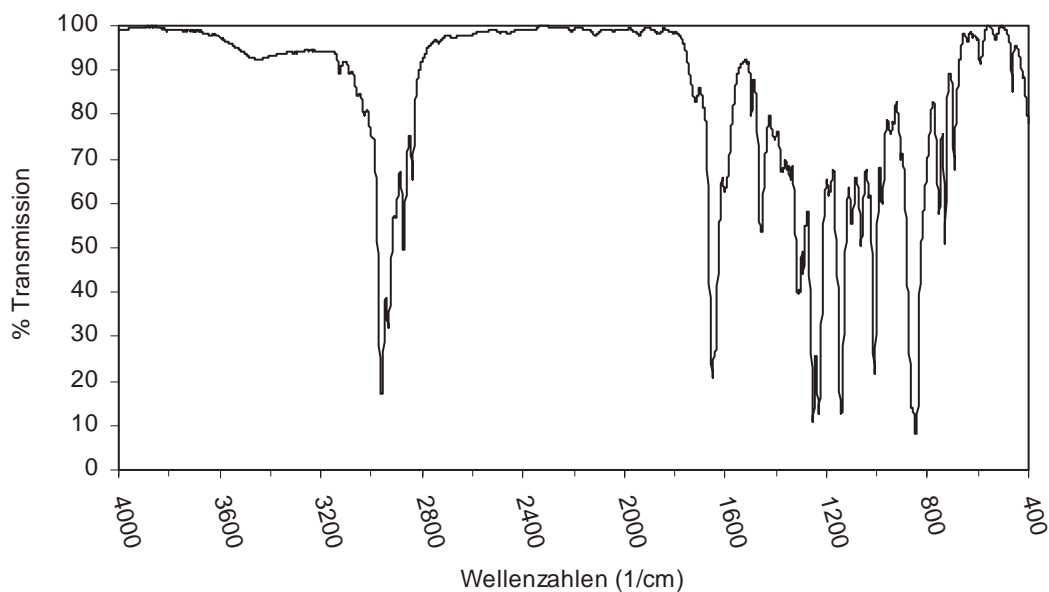


Abb. V-33: IR-Spektrum von (3-Methoxy-1-methylen-2-propyl-allyloxy)-trimethyl-silan **10b**

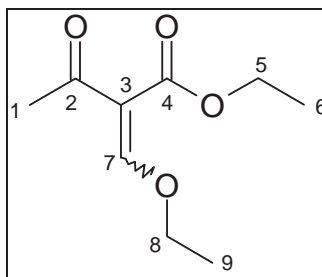
V.3.3.14 2-Acetyl-3-ethoxy-acrylsäure-ethylester **47f**

Man erhitzt ein Gemisch von 148 g (1 mol) Ethylorthoformiat, 204 g (2 mol) Essigsäureanhydrid und 130 g (1 mol) Acetessigsäureethylester für 90 min. unter Rückfluß und zieht anschließend alle leichtflüchtigen Anteile am Rotationsverdampfer ab. Der Rückstand wird über eine Vigreux-Kolonne im Hochvakuum fraktionierend destilliert.

Man erhält 96 g eines weißen Feststoffs

Ausbeute: 52 %

Sdp.: 98 °C / 0.05 mbar

***cis-* / *trans*-Gemisch**

¹H-NMR (Aceton-d₆, 400 MHz): δ [ppm] = 7.63 / 7.69 (s, 1H, H-7), 4.05 – 4.30 (m, 4H, H-5 / H-8), 2.18 / 2.56 (s, 3H, H-1), 1.15 – 1.35 (m, 6H, H-6 / H-9)

¹³C-NMR (Aceton-d₆, 100 MHz): δ [ppm] = 196.9 / 194.7 (C-2), 166.6 (C-4), 165.4 / 164.6 (C-7), 117.6 / 115.3 (C-3), 73.7 / 73.4 (C-8), 61.4 (C-5), 32.3 / 28.1 (C-1), 16.2 (C-9), 15.2 (C-6)

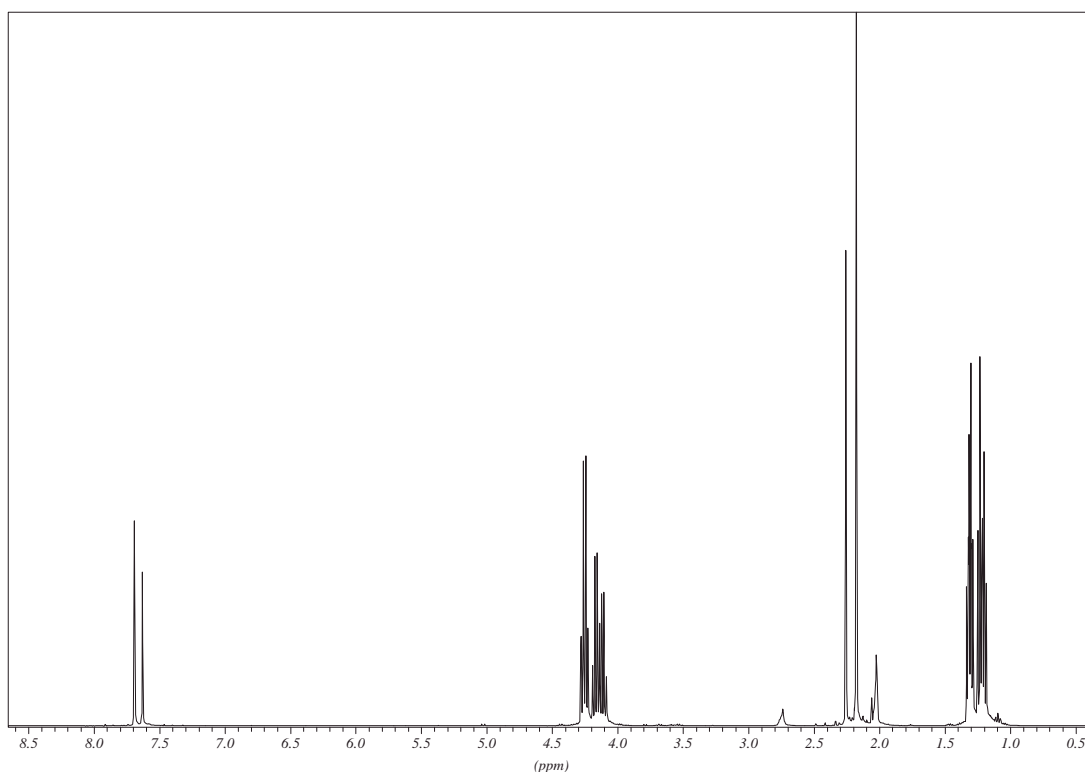


Abb. V-34: ¹H-NMR von 2-Acetyl-3-ethoxy-acrylsäure-ethylester **47f**

MS (70 eV): m/z (%) = 186 (9) [M^+], 171 (37), 159 (24), 146 (10), 145 (100), 143 (26), 141 (17), 117 (11), 115 (36), 104 (12), 103 (97), 99 (71) [$C_5H_7O_2^+$], 98 (10), 97 (19), 85 (14) [$C_5H_9O^+$], 84 (13), 75 (92) [$C_3H_7O_2^+$], 71 (46) [$C_4H_7O^+$], 69 (14) [$C_4H_5O^+$], 47 (69), 43 (78) [$C_3H_7^+$]

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2981 (ν C-H), 1720 (ν C=O), 1632 1588 (ν C=C), 1389 1309 (δ C-H), 1250 1190 (ν C=C-O-C), 1139 1108 (ν C-O-C), 1067 1023 (ν C-O)

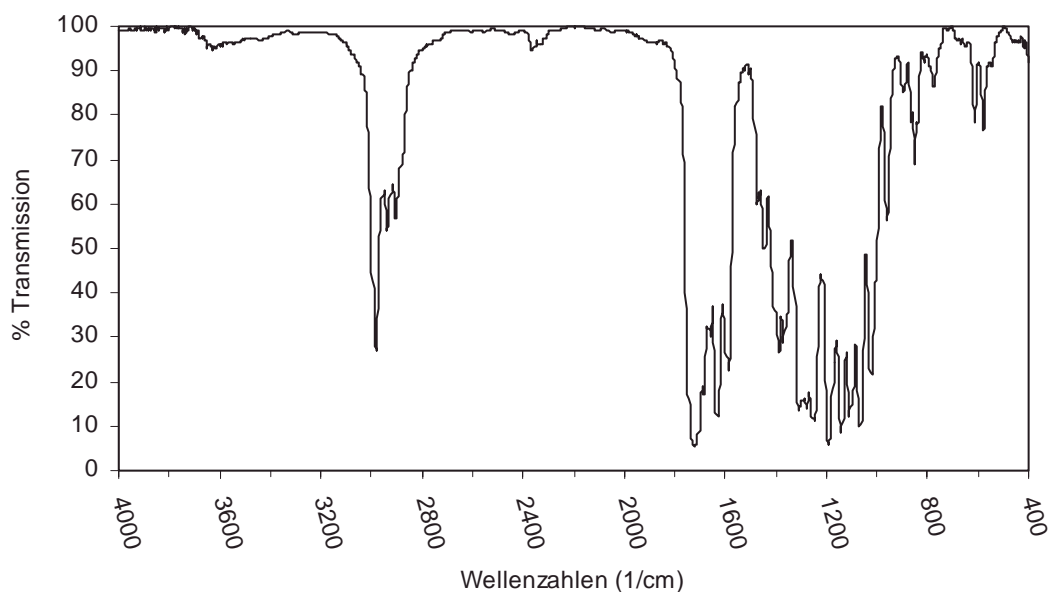


Abb. V-35: IR-Spektrum von 2-Acetyl-3-ethoxy-acrylsäure-ethylester **47f**

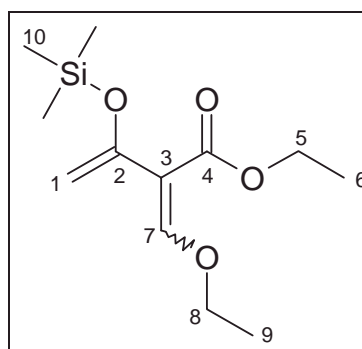
EA: $C_9H_{14}O_4$ $M = 186.21$ g/mol
 berechnet: C = 58.05 % H = 7.58 %
 gefunden: C = % H = %

V.3.3.15 2-Ethoxymethylen-3-trimethylsilanyloxy-but-3-ensäure-ethylester **10f**

Man erhitzt 0.4 g (3 mmol) Zinkchlorid im Vakuum mit der Heizpistole um enthaltenes Wasser zu entfernen. Nach dem Abkühlen unter Argon-Atmosphäre gibt man bei RT 11.1 g (100 mmol) Triethylamin zu. Man löst 10.1 g (50 mmol) 2-Acetyl-3-ethoxy-acrylsäure-

ethylester **47f** in 50 mL abs. Toluol und gibt die Lösung zu. Anschließend gibt man sofort 10.9 g (100 mmol) Trimethylchlorsilan zu und rührt 30 min. bei RT. Man rührt 3 Tage bei 40 °C und gießt nach dem Abkühlen in 150 mL abs. Diethylether. Man filtriert den Niederschlag über Celite ab und engt das Filtrat auf 50 mL ein. Man verdünnt erneut mit 100 mL Diethylether und filtriert wieder über Celite. Man wiederholt den Zyklus, bis beim Verdünnen kein Niederschlag mehr ausfällt. Man erhält 7.3 g rote Flüssigkeit.

Ausbeute: 54 %



cis- / trans-Gemisch

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 7.32 / 6.74 (s, 1H, H-7), 4.52 / 4.33 / 4.17 (s, 2H, H-1), 4.20 / 4.05 / 3.95 (q, 4H, H-5 / H-8), 1.20 – 1.30 (m, 6H, H-6 / H-8), 0.19 / 0.16 (s, 9H, H-10)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ [ppm] = 165.9 (C-2), 158.9 / 153.0 (C-7), 151.7 / 148.6 (C-4), 111.9 / 110.7 (C-3), 97.6 / 91.9 (C-1), 70.8 / 70.3 (C-8), 60.3 / 60.0 (C-5), 15.3 (C-9), 14.3 (C-6), 0.2 (C-10)

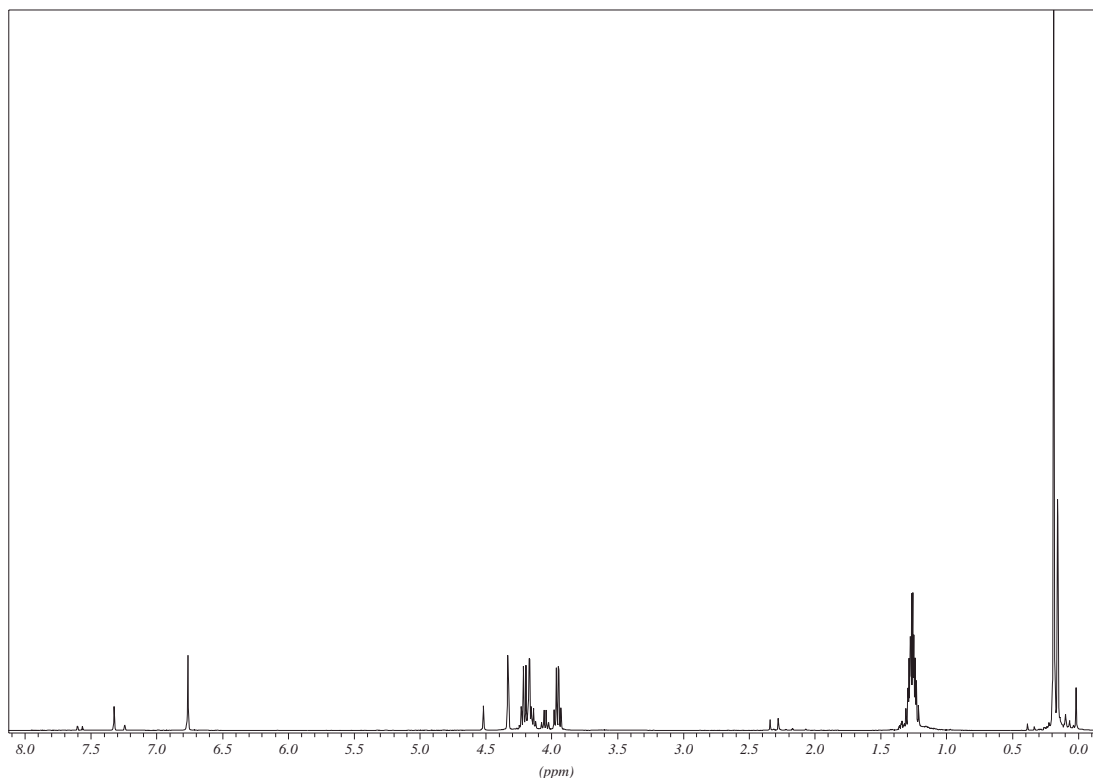


Abb. V-36: $^1\text{H-NMR}$ von 2-Ethoxymethylen-3-trimethylsilanyloxy-but-3-ensäure-ethylester
10f

MS (70 eV): m/z (%) = 258 (26) [M^+], 243 (53) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 229 (15), 215 (12), 214 (17), 213 (47), 201 (18), 187 (11), 185 (42), 183 (41), 171 (15), 169 (39), 167 (17), 157 (20), 147 (10), 143 (15), 141 (32), 125 (18), 103 (17), 75 (77) [$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2^+$], 73 (100) [$\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}^+$], 47 (12), 43 (50) [C_3H_7^+]

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2981 2901 (ν C-H), 1720 (ν C=O), 1631 (ν C=C), 1445 1379 1310 (δ C-H), 1252 1185 (ν C=C-O-C), 1082 1017 (ν C-O), 848 (γ C=C-H)

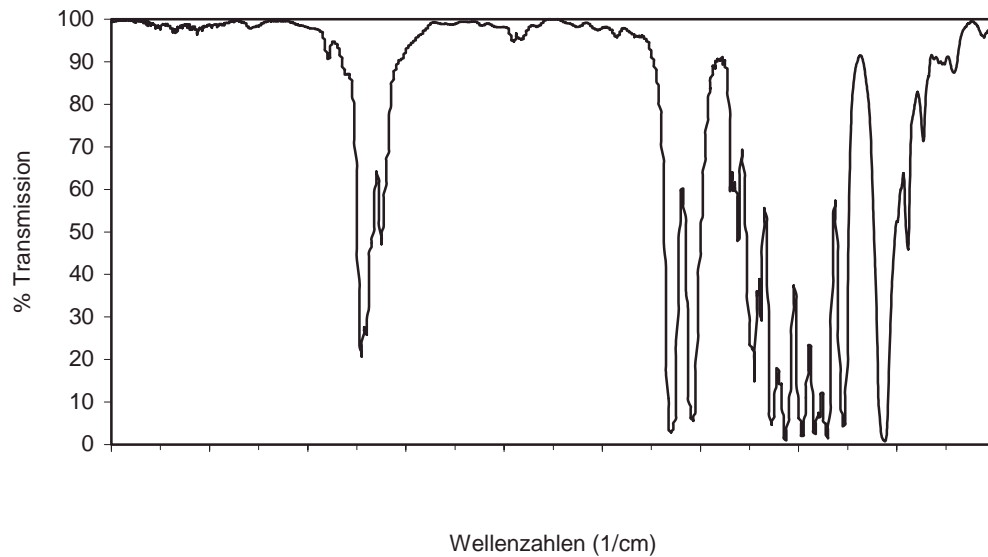


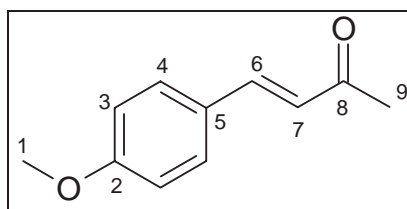
Abb. V-37: IR-Spektrum von 2-Ethoxymethylen-3-trimethylsilyloxy-but-3-ensäure-ethylester **10f**

V.3.3.16 4-(4-Methoxy-phenyl)-but-3-en-2-on 49a

Man legt 27.2g (200 mmol) Anisaldehyd, 100 ml Aceton und 50 mL Wasser vor und tropft in diese Lösung 20 mL 5%ige Natronlauge innerhalb von 30 min. Man rührt 1 h bei 15 °C nach, wobei sich die Lösung verfestigt. Nach Zugabe von 50 mL Methylenchlorid stellt man mit 2 N Salzsäure sauer und trennt die Phasen. Die organische Phase wird mit wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhält man 33.8 g eines gelben Feststoffs.

Ausbeute: 96 %

Schmp.: 74 °C



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.44 (d, 2H, H-4), 7.42 (d, 1H, $^3J = 16.3$ Hz, H-6), 6.86 (d, 2H, H-3), 6.55 (d, 1H, $^3J = 16.3$ Hz, H-7), 3.79 (s, 3H, H-1), 2.30 (s, 3H, H-9)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 198.2 (C-8), 161.5 (C-2), 143.1 (C-6), 129.8 (C-4), 127.0 (C-5), 124.9 (C-7), 114.4 (C-3), 55.3 (C-1), 27.2 (C-9)

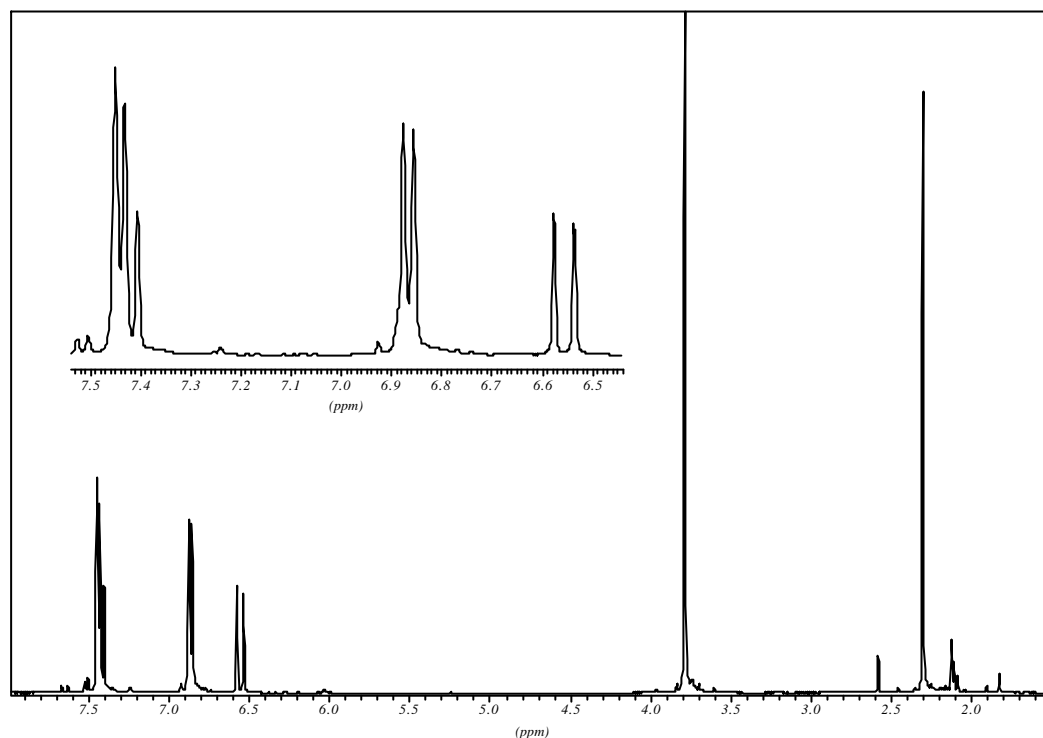


Abb. V-38: $^1\text{H-NMR}$ von 4-(4-Methoxy-phenyl)-but-3-en-2-on **49a**

MS (70 eV): m/z (%) = 176 (46) [M^+], 161 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 145 (13), 133 (45), 118 (11), 77 (15) [$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2^+$], 59 (18), 43 (50) [C_3H_7^+]

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2922 (ν C-H), 1655 1629 ($\alpha\beta$ -unges. Keton), 1509 (ν C=C), 1459 1384 (δ C-H), 1026 (ν C-O), 831 804 (p -subst. Aromat)

V.3.3.17 4,4-Dimethoxy-3-(4-methoxy-phenyl)-butan-2-on 46eMethode A: Addition von Orthoformiat

Man legt ein Gemisch aus 110 mL DMF, 50 g (0.5 mol) Triethylamin und 26 g (0.24 mol) Trimethylchloresilan vor und gibt 32.8 g (0.2 mol) 3-(4-Methoxy-phenyl)-propan-2-on zu. Man kocht 3 Tage bei 90 °C, wobei sich die Lösung gelb färbt und sich ein Niederschlag bildet. Man gibt 300 mL Pentan zu und wäscht dreimal mit 450 mL ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Man schüttelt gegen und wäscht die vereinigten organischen Phasen schnell mit 1.5 N Salzsäure, bis das Waschwasser sauer bleibt. Man neutralisiert durch schütteln mit ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und zieht das Lösungsmittel nach dem Trocknen über Natriumsulfat am Rotationsverdampfer ab. Der Rückstand wird im Vakuum fraktionierend destilliert und auf 71 % Silyl-Enolether im Destillat angereichert. Der so gewonnene Silylenolether wird nicht weiter aufgereinigt, sondern direkt weiter umgesetzt. (Sdp.: 85 °C / 0.05 mbar)

Man kühlt ein Gemisch aus 31.5 g (133 mmol) [2-(4-Methoxy-phenyl)-1-methyl-vinyloxy]-trimethyl-silan **45e** (71 %ig), 150 mL abs. Methylenchlorid, 15.9 g (150 mmol) Trimethyl-orthoformiat und 7 g Molsieb 4 Å auf -78 °C und gibt 0.2 mL Trimethylsilyltriflat zu. Man rührt 5 h bei -78 °C und gibt dann 30 mL ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung zu. Man läßt das Gemisch auf Raumtemperatur kommen und trennt die Phasen. Nach Gegenschütteln mit Methylenchlorid trocknet man die organische Phase über Magnesiumsulfat und zieht das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab. Der Rückstand wird im Vakuum fraktionierend destilliert.

Man erhält 10.3 g weisse Kristalle.

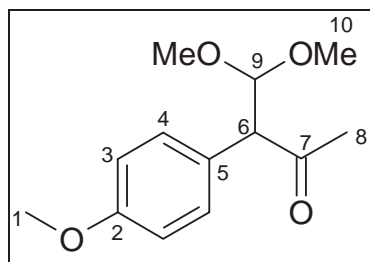
Ausbeute: 22 %

Methode B: Oxidative Umlagerung mit Thallium(III)-nitrat

Man rührt eine Mischung aus 1.76 g (10 mmol) 4-(4-Methoxy-phenyl)-but-3-en-2-on **49a**, 5.3 g (12 mmol) Thallium(III)-nitrat-trihydrat und 80 mL Methanol für 30 min bei Raumtemperatur. Anschließend gibt man 10 mL ges. Natriumchlorid-Lösung hinzu und extrahiert mehrmals mit Chloroform. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhält 2.0 g eines gelben Öls.

Ausbeute: 84 %

Sdp.: 88 °C / 0.04 mbar



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.21 (d, 2H, H-3), 6.85 (d, 2H, H-4), 4.90 (d, 1H, H-9), 3.94 (d, 1H, H-6), 3.77 (s, 3H, H-1), 3.42 / 3.16 (s, 6H, H-10), 2.12 (s, 3H, H-8)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 206.0 (C-7), 159.0 (C-2), 129.7 (C-4), 126.3 (C-5), 114.1 (C-3), 105.3 (C-9), 61.3 (C-1), 55.8 / 55.1 (C-10), 53.3 (C-6), 30.2 (C-8)

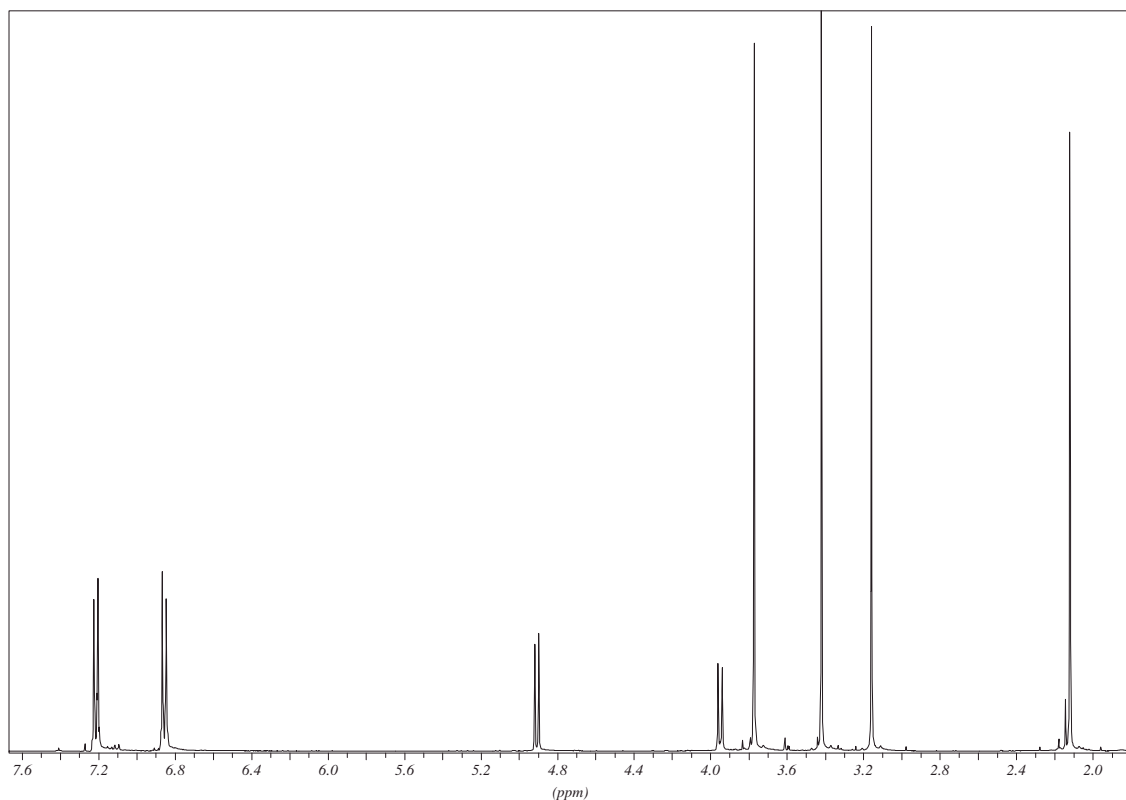


Abb. V-39: $^1\text{H-NMR}$ von 4,4-Dimethoxy-3-(4-methoxyphenyl)-butan-2-on **46e**

MS (70 eV): m/z (%) = 238 (12) [M^+], 135 (15), 121 (32), 91 (14), 89 (13), 77 (12) [$C_3H_7O_2^+$], 76 (100), 75 (33) [$C_3H_7O_2^+$], 47 (40), 44 (35) [CO_2^+], 43 (76) [$C_3H_7^+$]

IR (KBr-Pille): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3046 3008 (ν C-H aromat.), 2938 2839 (ν C-H aliphat.), 1710 (ν C=O), 1609 1511 (ν C=C), 1465 1358 (δ C-H), 1267 1239 (ν C-O-C), 1126 1110 (ν C-O), 1056 1028 (ν C-O), 814 (p -subst. Aromat)

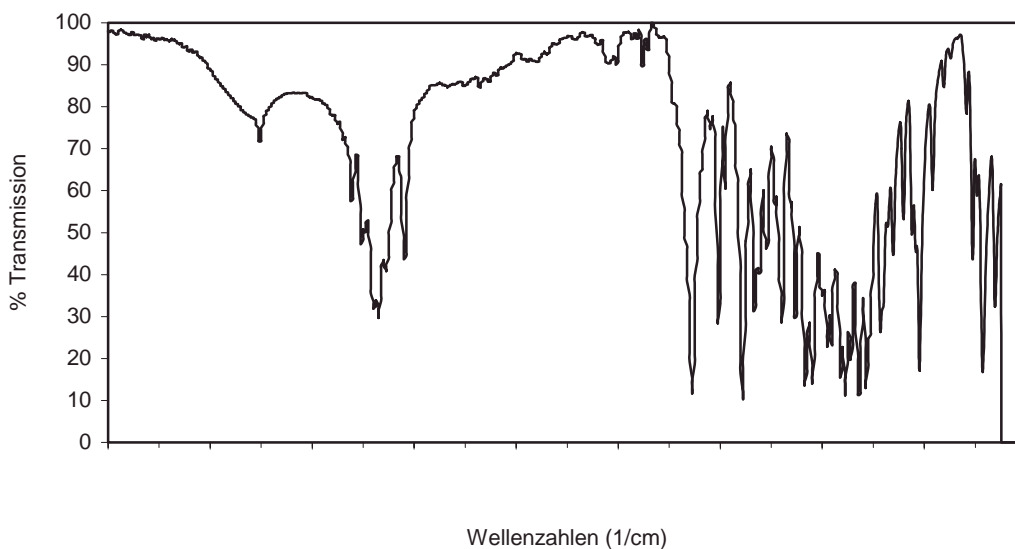


Abb. V-40: IR-Spektrum von 4,4-Dimethoxy-3-(4-methoxy-phenyl)-butan-2-on **46e**

EA:	$C_{13}H_{18}O_3$	$M = 238.29$ g/mol
	berechnet:	C = 65.53 % H = 7.61 %
	gefunden:	C = 65.66 % H = 6.15 %

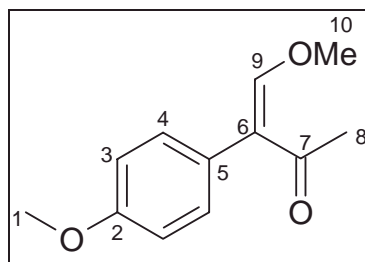
V.3.3.18 4-Methoxy-3-(4-methoxy-phenyl)-but-3-en-2-on **47e**

Man erhitzt 12.9 g (57 mmol) 4,4-Dimethoxy-3-(4-methoxy-phenyl)-butan-2-on **46g** und 0.1 g p -Toluolsulfonsäure für 3 h auf 190 °C und destilliert das entstehende Methanol ab. Der Rückstand wird abgekühlt und im Vakuum fraktionierend destilliert.

Man erhält 6.1 g gelbes Öl.

Ausbeute: 55 %

Sdp.: 116 °C / 0.04 mbar



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.39 (s, 1H, H-9), 7.13 (d, 2H, H-3), 6.88 (d, 2H, H-4), 3.82 (s, 3H, H-1), 3.78 (s, 3H, H-10), 2.17 (s, 3H, H-8)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 206.6 (C-7), 159.5 (C-9), 158.7 (C-2), 131.2 (C-4), 125.6 (C-8), 121.9 (C-6), 113.6 (C-3), 61.9 (C-10), 55.2 (C-1), 27.3 (C-8)

MS (70 eV): m/z (%) = 192 (15) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2$], 164 (23), 136 (12), 135 (100), 122 (12), 121 (97), 92 (14), 91 (14), 78 (12), 77 (29) [$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2^+$], 43 (31) [C_3H_7^+]

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3003 (ν C-H olefinisch), 2937 2838 (ν C-H aliph.), 1712 (ν C=O), 1663 1600 1512 (ν C=C), 1251 1177 1155 (ν C-O-C), 1031 (ν C-O), 835 (p -subst. Aromat)

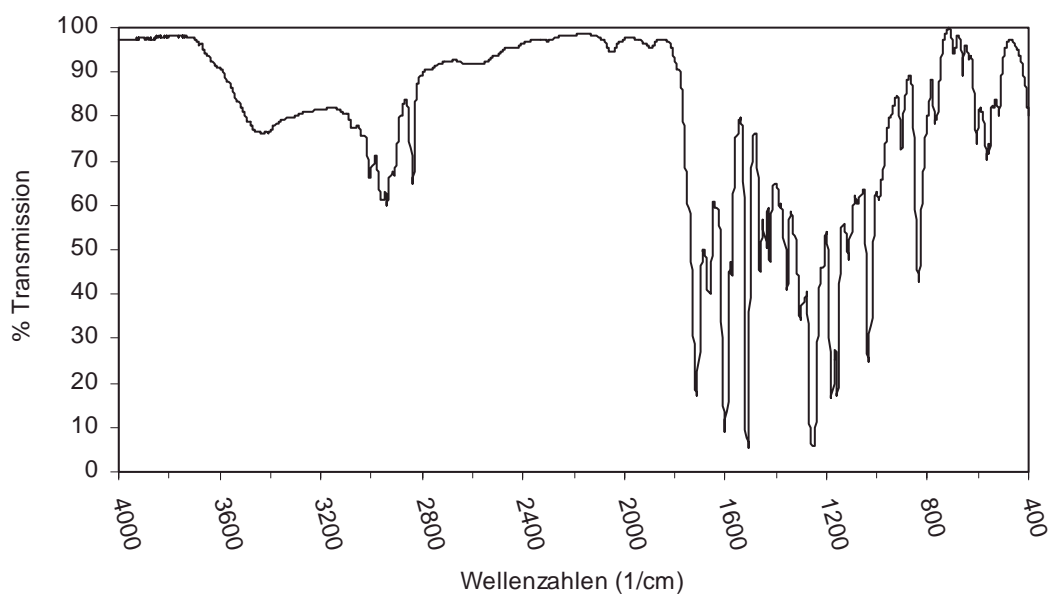
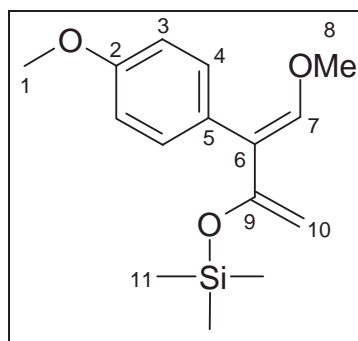


Abb. V-41: IR-Spektrum von 4-Methoxy-3-(4-methoxy-phenyl)-but-3-en-2-on **47e**

V.3.3.19 [3-Methoxy-2-(4-methoxy-phenyl)-1-methylen-allyloxy]-trimethyl-silan 10e

Man erhitzt 0.15 g (1 mmol) Zinkchlorid im Vakuum mit der Heizpistole um enthaltenes Wasser zu entfernen. Nach dem Abkühlen unter Argon-Atmosphäre gibt man bei RT 6.06 g (60 mmol) Triethylamin zu. Man löst 5.8 g (30 mmol) 4-Methoxy-3-(4-methoxy-phenyl)-but-3-en-2-on **47e** in 10 mL abs. Toluol und gibt die Lösung zu. Anschließend gibt man sofort 6.54 g (60 mmol) Trimethylchlorsilanzu und rührt 30 min. bei RT. Man rührt 14 h bei 40 °C und gießt nach dem Abkühlen in 30 mL abs. Diethylether. Man filtriert den Niederschlag über Celite ab und engt das Filtrat auf 10 mL ein. Man verdünnt erneut mit 15 mL Diethylether und filtriert wieder über Celite. Man wiederholt den Zyklus, bis beim Verdünnen kein Niederschlag mehr ausfällt. Man erhält 7.0 g eines gelben Öls.

Ausbeute: 42 %



¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 7.25 (d, 2H, H-4), 6.92 (d, 2H, H-3), 6.69 (s, 1H, H-7), 4.13 (d, 2H, H-10), 3.83 (s, 3H, H-1), 3.68 (s, 3H, H-8), 0.32 (s, 9H, H-11)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ [ppm] = 158.3 (C-2), 156.1 (C-9), 147.2 (C-7), 131.3 (C-4), 128.1 (C-5), 118.0 (C-6), 113.3 (C-3), 92.4 (C-10), 60.5 (C-8), 55.1 (C-1), 0.0 (C-11)

MS (70 eV): m/z (%) = 278 (16) [M⁺], 247 (19), 237 (14), 236 (75), 221 (18), 209 (15), 206 (17), 165 (26), 151 (10), 147 (23), 135 (59), 89 (19), 77 (11) [C₃H₇O₂⁺], 75 (29) [C₃H₇O₂⁺], 74 (11) [C₃H₆O₂⁺], 73 (100) [C₃H₉Si⁺]

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3000 2956 2837 (ν C-H), 1739 1607 1513 (ν C=C), 1287 1174 1131 1031 (ν C-O), 847 (*p*-subst. Aromat)

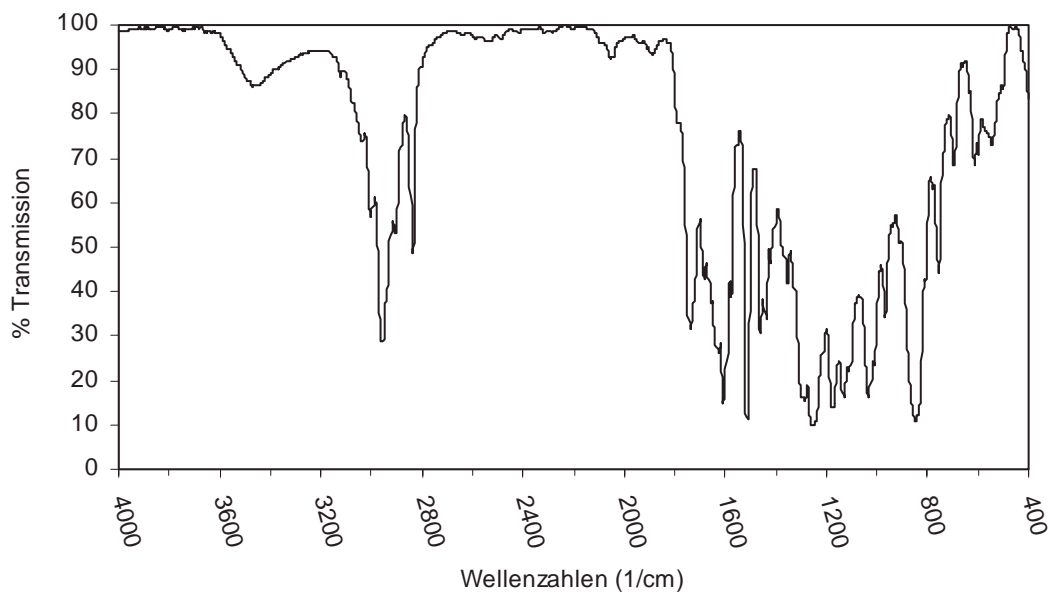
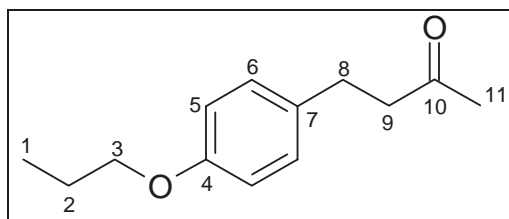


Abb. V-42: IR-Spektrum von [3-Methoxy-2-(4-methoxy-phenyl)-1-methylen-allyloxy]-trimethyl-silan **10e**

V.3.3.20 4-(4-Propoxy-phenyl)-butan-2-on **48**

Man kocht eine Mischung aus 5 g (30 mmol) 4-(4-Hydroxyphenyl)-2-butanon, 13.8 g (100 mmol) Kaliumcarbonat, 60 mL Aceton und 7.65 g (45 mmol) Iodpropan 5 h unter Rückfluß. Man kühlt auf RT ab und filtriert den Feststoff ab. Nach dem Einengen des Lösungsmittels erhält man 5.4 g gelbe Flüssigkeit.

Ausbeute: 87 %



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.08 (d, 2H, H-5), 6.81 (d, 2H, H-6), 3.89 (t, 2H, H-3), 2.83 (t, 2H, H-8), 2.72 (t, 2H, H-9), 2.12 (s, 3H, H-11), 1.79 (sext., 2H, H-2), 1.03 (t, 3H, H-1)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 207.9 (C-10), 157.5 (C-4), 132.7 (C-7), 129.1 (C-5), 114.5 (C-6), 69.5 (C-3), 45.4 (C-9), 29.2 (C-11), 28.9 (C-8), 22.5 (C-2), 10.4 (C-1)

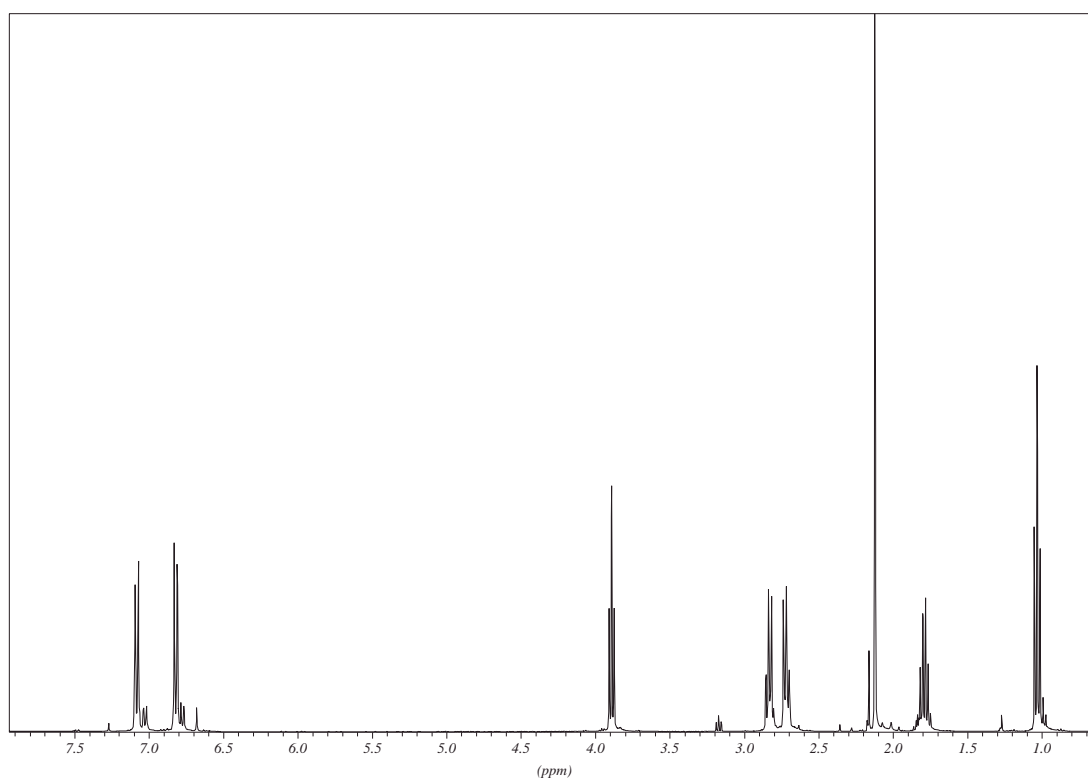


Abb. V-43: $^1\text{H-NMR}$ von 4-(4-Propoxy-phenyl)-butan-2-on **48**

MS (70 eV): m/z (%) = 206 (39) [M^+], 149 (24), 121 (14), 107 (100), 94 (18), 73 (14), 60 (35), 59 (10), 43 (76) [C_3H_7^+], 41 (20) [C_3H_5^+]

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2965 2936 2878 (ν C-H), 1716 (ν C=O), 1612 1512 (ν C=C arom.), 1474 1364 (δ C-H), 1244 1177 (ν C-O)

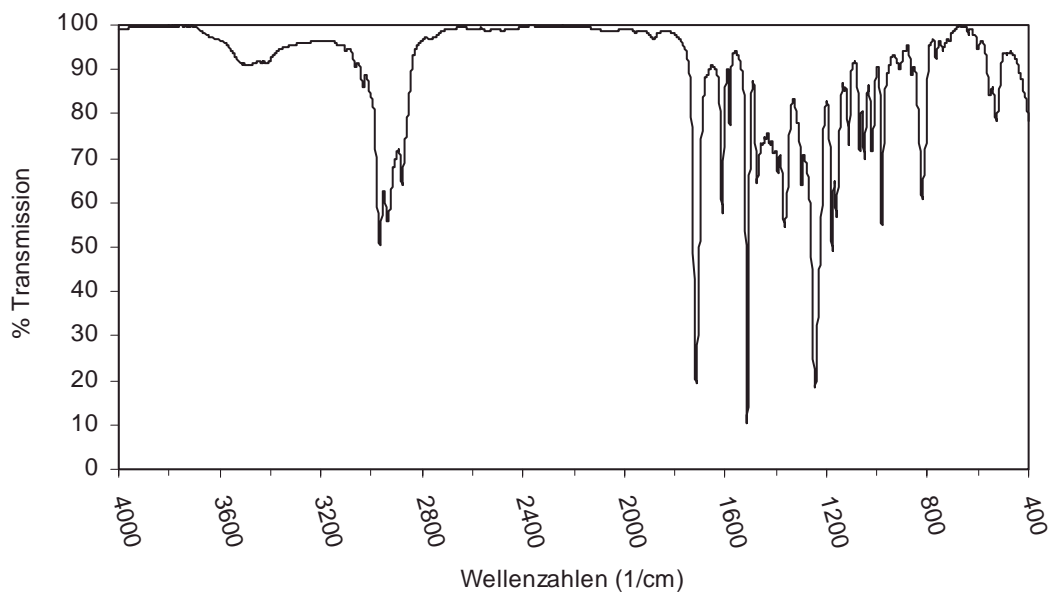


Abb. V-44: IR-Spektrum von 4-(4-Propoxy-phenyl)-butan-2-on **48**

EA:	$C_{13}H_{18}O_2$	$M = 206.29 \text{ g/mol}$
	berechnet:	$C = 75.69 \%$ $H = 8.80 \%$
	gefunden:	$C = 75.21 \%$ $H = 11.13 \%$

V.3.3.21 4,4-Dimethoxy-3-(4-propoxy-benzyl)-butan-2-on (Regioisomerengemisch) **46h**

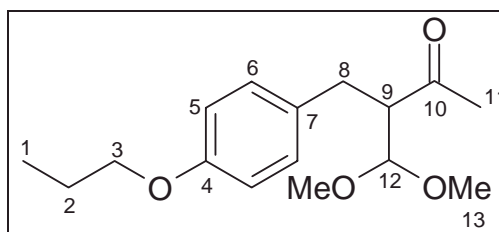
Man legt ein Gemisch aus 100 mL DMF, 42.4 g (0.42 mol) Triethylamin und 22.8 g (0.21 mol) Trimethylchlorsilan vor und gibt 30.9 g (0.15 mol) 4-(4-Propoxy-phenyl)-butan-2-on **48** zu. Man kocht 3 Tage bei 90 °C, wobei sich die Lösung gelb färbt und sich ein Niederschlag bildet. Man gibt 300 mL Pentan zu und wäscht dreimal mit 450 mL ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Man schüttelt gegen und wäscht die vereinigten organischen Phasen schnell mit 1.5 N Salzsäure, bis das Washwasser sauer bleibt. Man neutralisiert durch schütteln mit ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und zieht das Lösungsmittel nach dem Trocknen über Natriumsulfat am Rotationsverdampfer ab. Der Rückstand wird im Vakuum fraktionierend destilliert und auf 81 % Silyl-Enolether im Destillat angereichert. Der so gewonnene Silylenolether wird nicht weiter aufgereinigt, sondern direkt weiter umgesetzt. (Sdp.: 132 °C / 0.04 mbar)

Man kühlt ein Gemisch aus 33.0 g (100 mmol) Trimethyl-[1-methyl-3-(4-propoxy-phenyl)-propenyloxy]-silan **45h** (81 %ig), 150 mL abs. Methylenchlorid, 15.9 g (150 mmol) Trimethylorthoformiat und 7 g Molsieb 4 Å auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und gibt 0.2 mL Trimethylsilyltriflat zu. Man Rührt 5 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und gibt dann 30 mL ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung zu. Man läßt das Gemisch auf Raumtemperatur kommen und trennt die Phasen. Nach Gegenschütteln mit Methylenchlorid trocknet man die organische Phase über Magnesiumsulfat und zieht das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab. Der Rückstand wird im Vakuum fraktionierend destilliert.

Man erhält 18.4 g einer klaren farblosen Flüssigkeit.

Ausbeute: 43 %

Sdp.: $152\text{ }^{\circ}\text{C} / 0.04\text{ mbar}$



Regio-Isomerengemisch

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 6.65 – 7.1 (m, 4H, H-5 / H-6), 4.43 (d, 1H, H-12), 3.87 (t, 2H, H-3), 3.39 / 3.35 (s, 6H, H-13), 3.15 (m, 1H, H-9), 2.80 (m, 2H, H-8), 1.91 (s, 3H, H-11), 1.77 (sext., 2H, H-2), 1.02 (t, 3H, H-1)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 209.8 (C-10), 157.6 (C-4), 130.6 (C-7), 129.6 (C-5), 114.5 (C-6), 105.5 (C-12), 69.4 (C-3), 57.3 / 55.6 (C-13), 52.6 (C-9), 33.5 (C-8), 32.6 (C-11), 22.5 (C-2), 10.4 (C-1)

MS (70 eV): m/z (%) = 280 (5) [M^+], 206 (13), 205 (82), 149 (17), 107 (28) [$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}^+$], 75 (100) [$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2^+$], 43 (39) [C_3H_7^+]

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2962 2937 (ν C-H), 1715 (ν C=O), 1612 1512 (ν C=C arom.), 1472 1355 (δ C-H), 1245 1118 1067 (ν C-O), 830 (p -subst. Aromat)

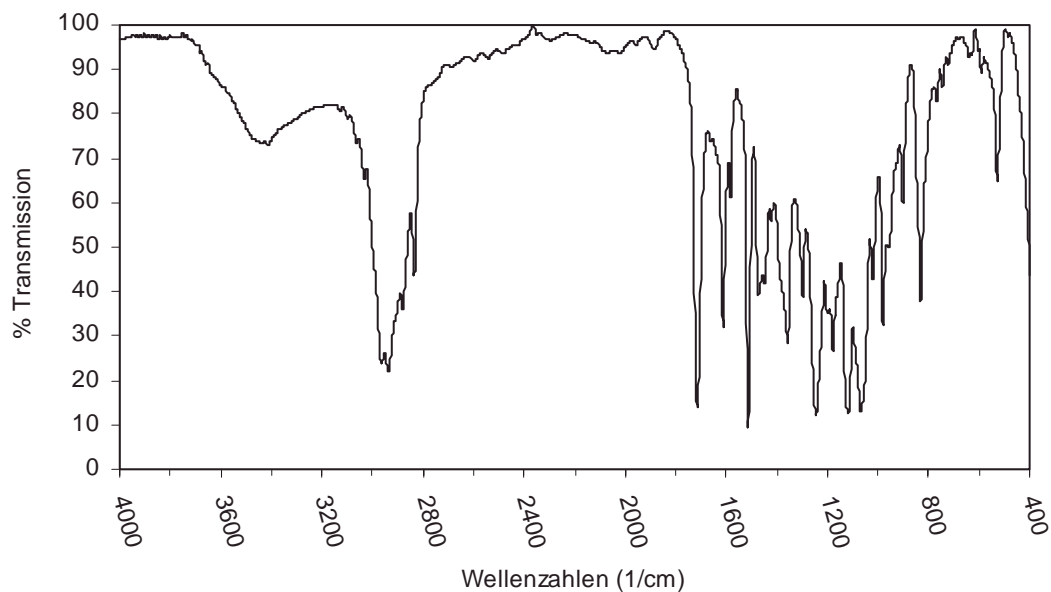


Abb. V-45: IR-Spektrum von 4,4-Dimethoxy-3-(4-propoxy-benzyl)-butan-2-on **46h**

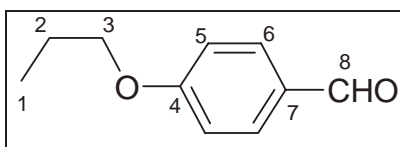
EA:	$C_{16}H_{24}O_4$	$M = 280.37 \text{ g/mol}$
berechnet:	C = 68.55 %	H = 8.63 %
gefunden:	C = 68.38 %	H = 8.33 %

V.3.3.22 *p*-Propoxybenzaldehyd

22.5 g (0.2 mol) *p*-Hydroxybenzaldehyd, 82.8 g (0.6 mol) Kaliumcarbonat und 51 g (0.3 mol) Jodpropan werden in 200 mL Aceton gelöst und fünf Stunden unter Rückfluß erhitzt. Der entstandene gelbe Niederschlag wird abfiltriert und mit Cyclohexan nachgewaschen. Das gelbe Filtrat wird eingengt.

Man erhält 23.25 g einer orangen Flüssigkeit.

Ausbeute: 47 %



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 9,83 (s, 1H, H-8), 7,78 (d, 2H, H-6), 6,95 (d, 2H, H-5), 3,97 (t, 2H, H-3), 1,77 (m, 2H, H-2), 1,02 (t, 3H, H-1)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 190,7 (C-8), 164,2 (C-4), 131,9 (C-6), 126,8 (C-7), 114,7 (C-5), 69,8 (C-3), 22,4 (C-2), 10,3 (C-1)

MS (70 eV): m/z (%) = 164 (94) [M^+], 123 (11), 122 (100), 121 (84), 93 (20), 77 (19), 65 (44), 51 (21), 43 (83) [C_3H_7^+], 41 (70) [C_3H_5^+], 39 (48) [C_3H_3^+]

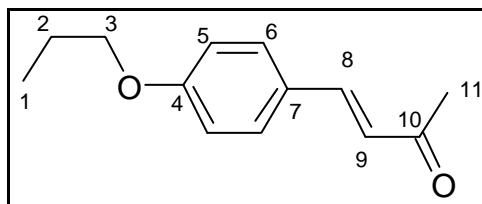
IR (KBr-Pille): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2967 2937 2878 (v C-H), 1690 1601 1577 1510 (v C=C), 1314 (δ C-H), 1260 1216 1161 (v C-O), 833 (*p*-subst. Aromat)

V.3.3.23 4-(4-Propoxy)phenyl-3-buten-2-on 49b

Zu einem Gemisch von 70 mL Aceton, 35 mL Wasser und 23,25 g (0,14 mol) des *p*-Propoxybenzaldehydes werden innerhalb von 30 Minuten 24 mL 5%ige Natronlauge zugetropft. Nach Rühren des Gemisches über Nacht bei Raumtemperatur wird mit verdünnter Salzsäure sauer gestellt. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel einrotiert. Der gelbe Feststoff wird aus Ethanol/Wasser umkristallisiert.

Man erhält 12,3 g gelbe Kristalle.

Ausbeute: 46 %



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7,44 (ψ -t, 3H, H-6 / H-9), 6,88 (d, 2H, H-5), 6,57 (d, 1H, H-8), 3,93 (m, 2H, H-3), 2,32 (s, 3H, H-11), 1,78 (m, 2H, H-2), 1,02 (m, 3H, H-1)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 198.4 (C-10), 161.3 (C-4), 143.4 (C-8), 129.9 (C-6), 126.8 (C-7), 124.9 (C-9), 115.0 (C-5), 69.7 (C-3), 27.3 (C-11), 22.5 (C-2), 10.4 (C-1)

MS (70 eV): m/z (%) = 205 (16) [$\text{M}^+ + \text{H}$], 204 (82) [M^+], 203 (11), 189 (39), 162 (16), 161 (53), 148 (20), 147 (100), 145 (19), 119 (34) [$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}^+$], 91 (29), 65 (17), 43 (58) [C_3H_7^+], 41 (25) [C_3H_5^+], 39 (12) [C_3H_3^+]

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3965 2877 (ν C-H), 1662 (ν C=O), 1600 1510 (ν C=C), 1422 1358 (δ C-H), 1248 1173 (ν C-O), 810 (p -subst. Aromat)

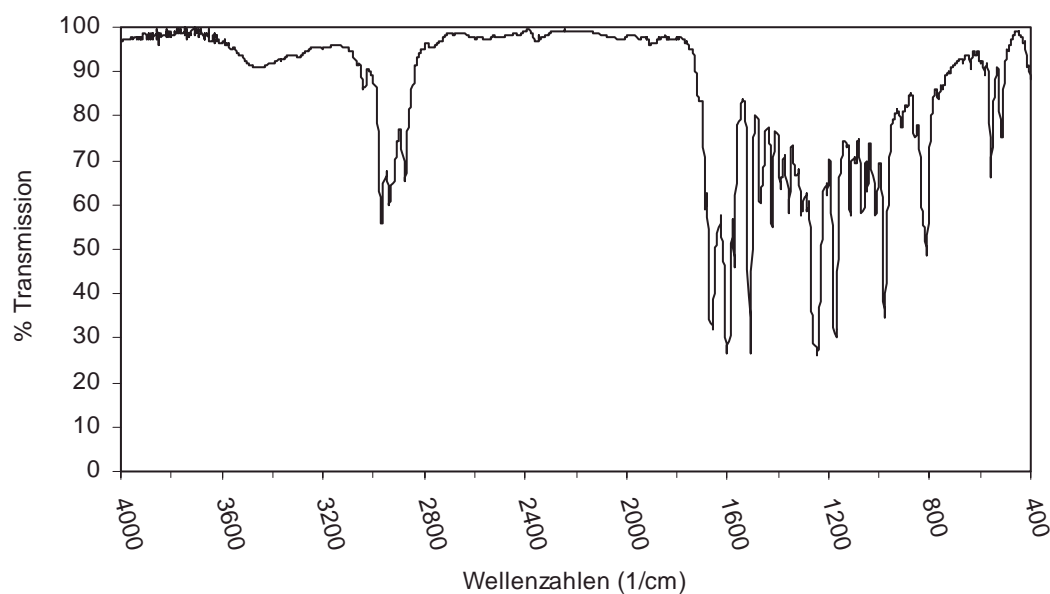


Abb. V-46: IR-Spektrum von 4-(4-Propoxy)phenyl-3-buten-2-on **49b**

EA:	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$	$M = 204.27 \text{ g/mol}$
	berechnet:	C = 76.44 % H = 7.90 %
	gefunden:	C = 76.91 % H = 7.90 %

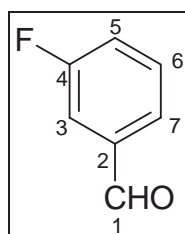
V.3.4 Synthese von Aldehyden

V.3.4.1 3-Fluorbenzaldehyd 51a

Nach AAV 2 setzt man 20.0 g (0.11 mol) 3-Fluor-brombenzol mit 3.1 g (0.13 mol) Magnesiumspänen zum Grignard-Reagenz um und läßt dieses mit 14.7 g (0.13 mol) *N*-Formyl-piperidin **50** reagieren. Nach Aufarbeitung und Destillation erhält man 7.7 g einer klaren farblosen Flüssigkeit.

Ausbeute: 56 %

Sdp.: 71 °C / 15 mbar



¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 5.95 (d, 1H, ⁵*J* (H-F) = 1.6 Hz, H-1), 7.2 – 7.65 (m, 4H, H-3 / H-5 – H-7)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ [ppm] = 190.8 (C-1), 163.0 (d, ¹*J* (C-F) = 249.2 Hz, C-4), 138.4 (d, ³*J* (C-F) = 7.1 Hz, C-2), 130.7 (d, ³*J* (C-F) = 6.1 Hz, C-6), 125.9 (d, ⁴*J* (C-F) = 3.1 Hz, C-7), 121.4 (d, ²*J* (C-F) = 21.4 Hz, C-5), 115.2 (d, ²*J* (C-F) = 21.3 Hz, C-3)

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 376.5 MHz): δ [ppm] = -111.9 (m, F-4)

MS (70 eV): *m/z* (%) = 125 (9) [M⁺ + H], 124 (100) [M⁺], 123 (74) [M⁺ - H], 96 (29), 95 (100), 94 (6), 76 (6), 75 (45), 70 (20), 51 (10), 50 (8), 39 (7) [C₃H₃⁺]

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3072 2843 2734 (ν C-H), 1713 1696 (ν C=O), 1591 (ν C=C), 1483 1453 1386 (δ C-H), 1128 (ν C=O), 883 790 (*m*-subst. Aromat)

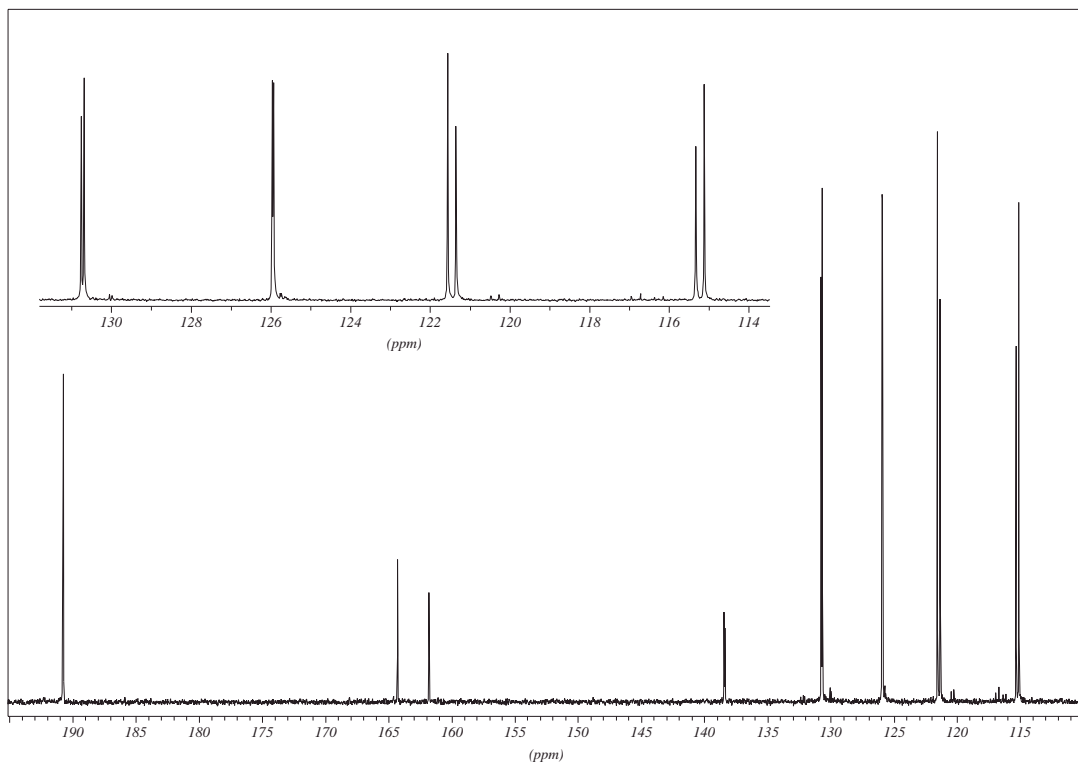


Abb. V-47: ^{13}C -NMR von 3-Fluorbenzaldehyd **51a**

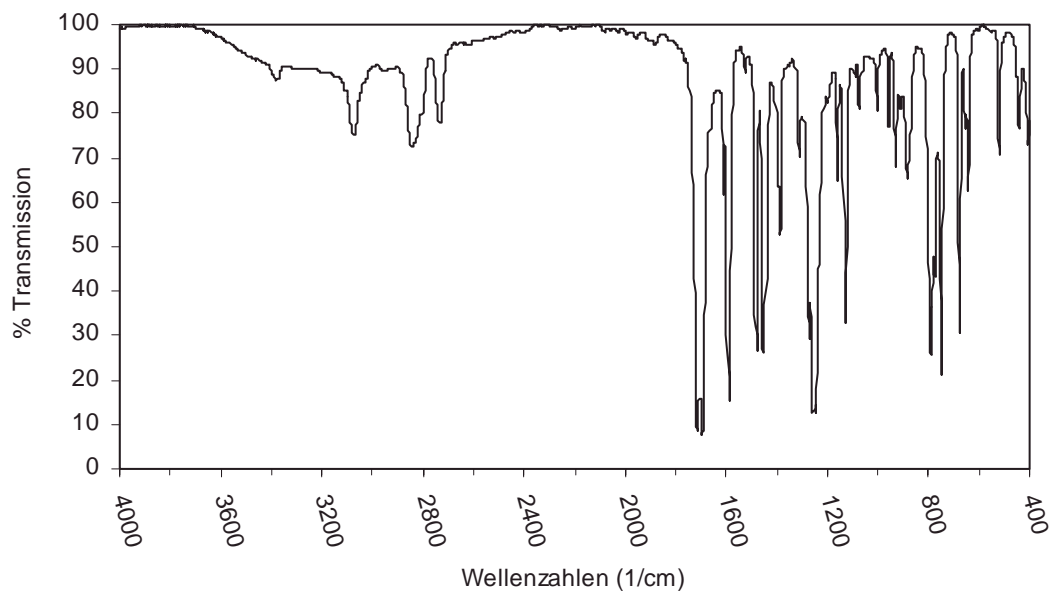


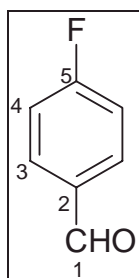
Abb. V-48: IR-Spektrum von 3-Fluorbenzaldehyd **51a**

V.3.4.2 4-Fluorbenzaldehyd 51b

Nach AAV 2 setzt man 35.0 g (0.2 mol) 1-Brom-4-fluorbenzol mit 5.3 g (0.22 mol) Magnesiumspänen zum Grignard-Reagenz um und läßt dieses mit 24.9 g (0.22 mol) *N*-Formyl-piperidin **50** reagieren. Nach Aufarbeitung und Destillation erhält man 18.9 g klare, gelbe Flüssigkeit.

Ausbeute: 76 %

Sdp.: 74 °C / 15 mbar



¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 9.93 (s, 1H, H-1), 7.87 (m, 2H, H-3), 7.17 (m, 2H, H-4)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ [ppm] = 190.4 (C-1), 166.5 (d, ¹J (C-F) = 257.3 Hz, C-5), 133.0 (d, ⁴J (C-F) = 3.0 Hz, C-2), 132.2 (d, ³J (C-F) = 10.2 Hz, C-3), 116.3 (d, ²J (C-F) = 22.4 Hz, C-4)

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 376.5 MHz): δ [ppm] = -103.0 (m, F-5)

MS (70 eV): m/z (%) = 125 (19) [M⁺ + H], 124 (100) [M⁺], 123 (95) [M⁺ - H], 96 (10), 95 (98), 75 (70), 70 (22), 69 (11) [C₄H₅O⁺], 50 (13)

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3076 2828 2740 (ν C-H), 1702 (C=O), 1597 1506 (ν C=C), 1388 (δ C-H), 1230 1150 (ν C-F), 834 (*p*-subst. Aromat)

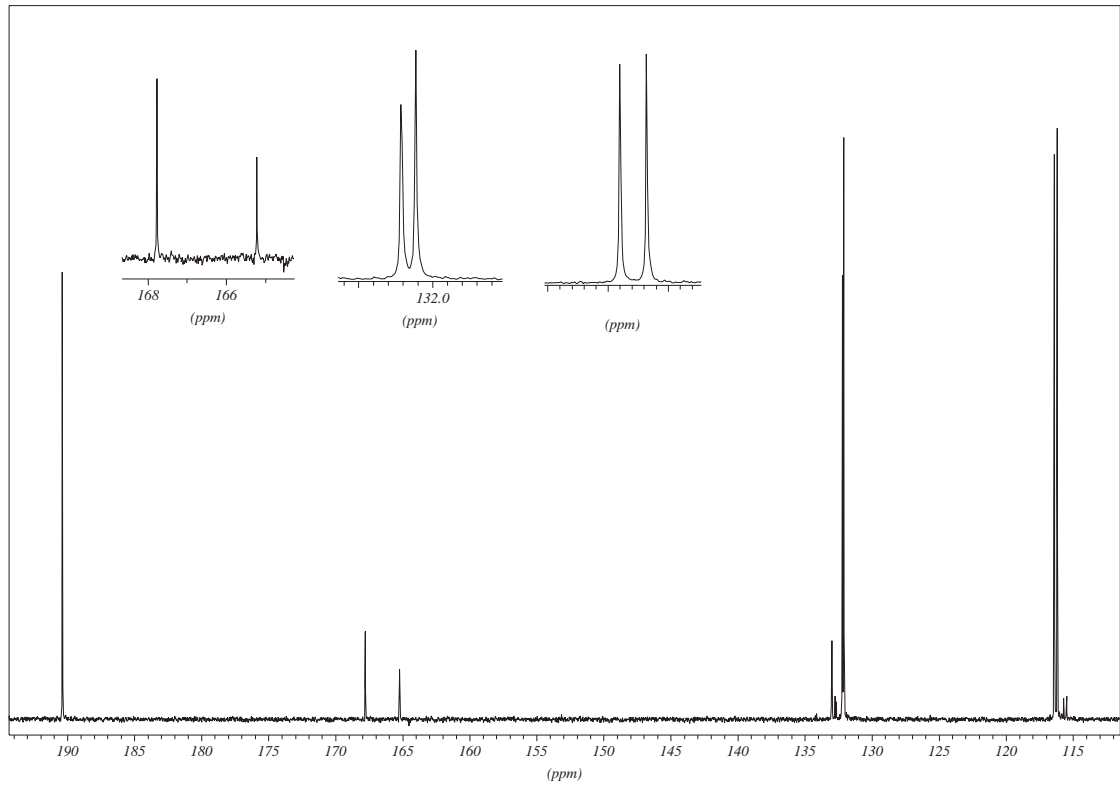


Abb. V-49: ^{13}C -NMR von 4-Fluorbenzaldehyd **51b**

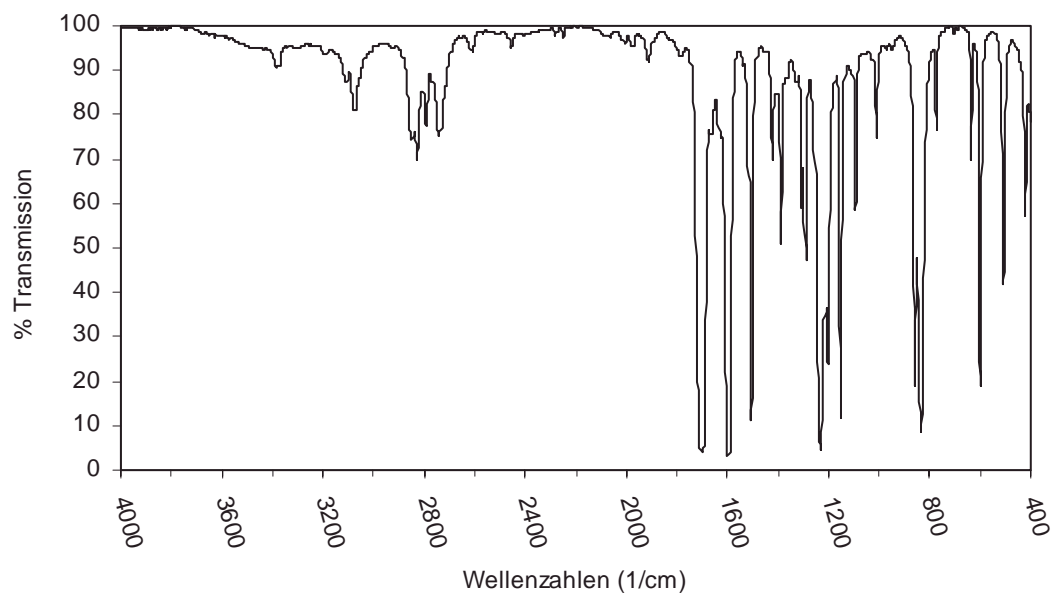


Abb. V-50: IR-Spektrum von 4-Fluorbenzaldehyd **51b**

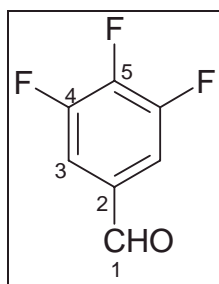
EA:	C_7H_5FO	$M = 124.12 \text{ g/mol}$
	berechnet:	$C = 67.74 \% \quad H = 4.06 \%$
	gefunden:	$C = 66.81 \% \quad H = 3.52 \%$

V.3.4.3 3,4,5-Trifluorbenzaldehyd **51c**

Nach AAV 2 setzt man 42.2 g (0.2 mol) 1-Brom-3,4,5-trifluorbenzol mit 5.3 g (0.22 mol) Magnesiumspänen zum Grignard-Reagenz um und läßt dieses mit 24.9 g (0.22 mol) *N*-Formyl-piperidin **50** reagieren. Nach Aufarbeitung und Destillation erhält man 9.4 g farblose Kristalle.

Ausbeute: 29 %

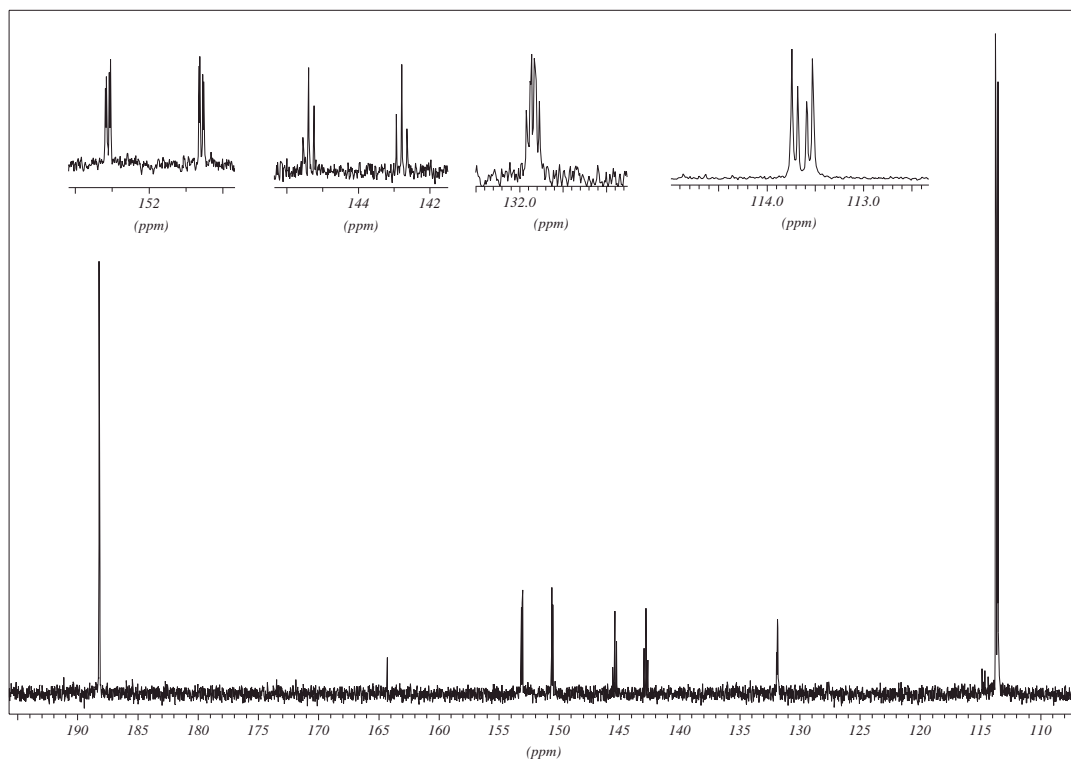
Sdp.: 60 °C / 15 mbar



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 9.86 (s, 1H, H-1), 7.52 (t, 2H, 3J (H-F) = 7.5 Hz, H-3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 188.2 (C-1), 151 (ddd, 3J (C-F) = 3.0 Hz, 2J (C-F) = 11.2 Hz, 1J (C-F) = 254.3 Hz, C-4), 144.2 (dt, 2J (C-F) = 15.3 Hz, 1J (C-F) = 261.5 Hz, C-5), 131.8 (dt, 4J (C-F) = 3.0 Hz, 3J (C-F) = 6.1 Hz, C-2), 113.7 (dd, 3J (C-F) = 6.1 Hz, 2J (C-F) = 15.3 Hz, C-3)

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , 376.5 MHz): δ [ppm] = -131.7 (dd, F-4), -150.2 (tt, F-5)



Abb

. V-51: ^{13}C -NMR von 3,4,5-Trifluorbenzaldehyd 51c

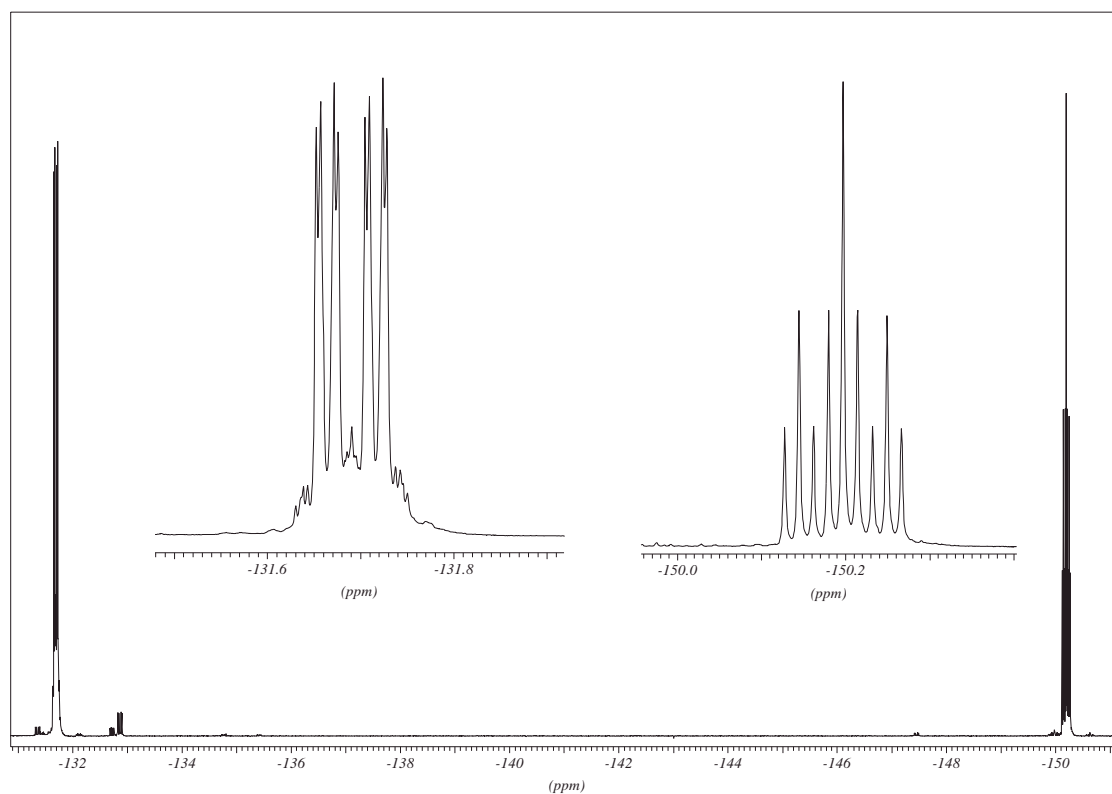


Abb. V-52: ^{19}F -NMR von 3,4,5-Trifluorbenzaldehyd 51c

MS (70 eV): m/z (%) = 161 (19) $[M^+ + H]$, 160 (100) $[M^+]$, 159 (99) $[M^+ - H]$, 132 (25), 131 (99), 112 (10), 88 (5), 82 (7), 81 (94), 75 (6), 63 (31), 62 (6), 57 (5) $[C_4H_9^+]$

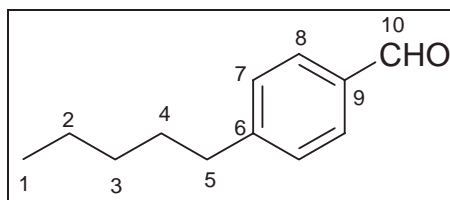
IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3080 2855 2824 (ν C-H), 1708 (ν C=O), 1624 1596 1525 (ν C=C), 1452 1390 1345 (δ C-H), 1240 1202 (ν C-F), 1116 1017 (ν C-O), 861 (isoliertes Ar-H)

V.3.4.4 4-Pentyl-benzaldehyd **51d**

Nach AAV 2 setzt man 45.4 g (0.2 mol) 4-Pentylphenylbromid mit 5.3 g (0.22 mol) Magnesiumspänen zum Grignard-Reagenz um und läßt dieses mit 24.9 g (0.22 mol) *N*-Formyl-piperidin **50** reagieren. Nach Aufarbeitung und Destillation erhält man 25.7 g klare, gelbe Flüssigkeit

Ausbeute: 73 %

Sdp.: 108 °C / 0.4 mbar



¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 9.95 (s, 1H, H-10), 7.77 (d, 2H, H-7), 7.31 (d, 2H, H-8), 3.37 (dt, 2H, H-5), 2.64 (quint., 2H, H-4), 1.64 (m, 2H, H-3), 1.53 (m, 2H, H-2), 0.93 (t, 3H, H-1)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ [ppm] = 191.8 (C-10), 150.0 (C-6), 134.4 (C-9), 129.7 (C-7), 129.0 (C-8), 38.1 (C-5), 26.5 (C-4), 25.0 (C-3), 24.0 (C-2), 13.6 (C-1)

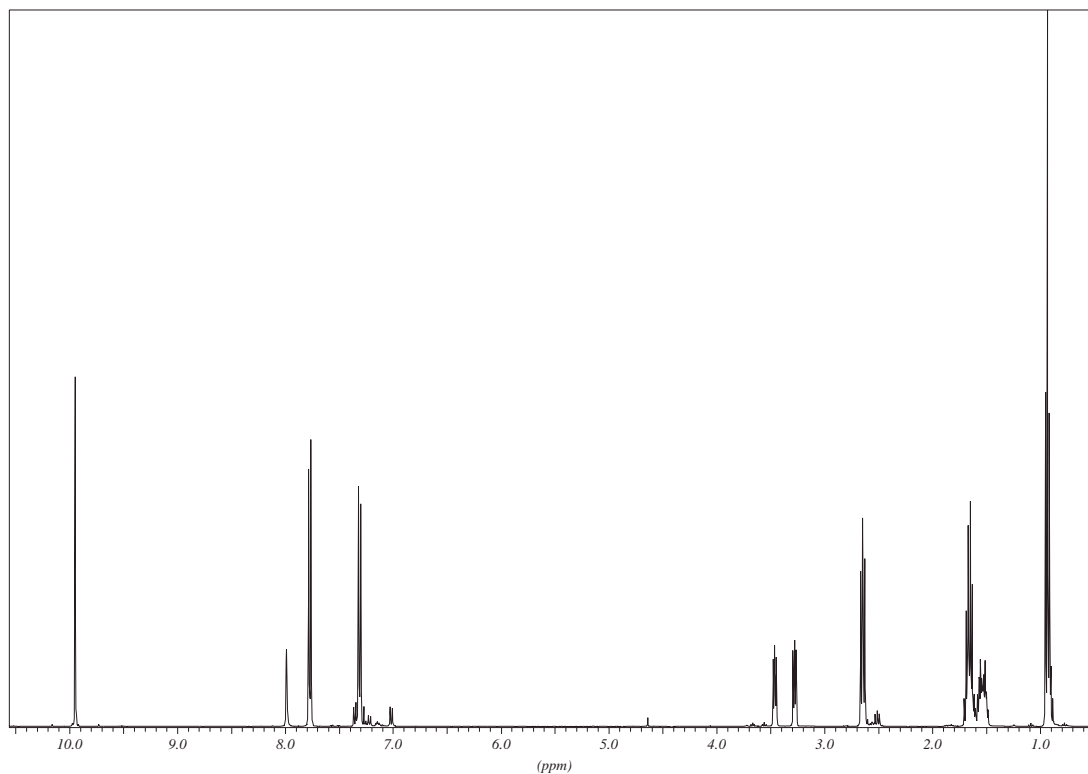


Abb. V-53: $^1\text{H-NMR}$ von 4-Pentyl-benzaldehyd **51d**

MS (70 eV): m/z (%) = 149 (44), 148 (59), 147 (78) [$\text{M}^+ - \text{CHO}$], 120 (21), 119 (94) [$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}^+$], 113 (30), 98 (11), 92 (19), 91 (100), 90 (18), 89 (15), 77 (22), 65 (28), 63 (11), 56 (15), 51 (18), 42 (13), 41 (32) [C_3H_5^+], 39 (31) [C_3H_3^+]

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2959 2934 2861 (ν C-H), 1696 1674 (ν C=O), 1605 1575 (ν C=C), 1442 1395 (δ C-H), 1211 1168 (ν C-O-C), 1117 (ν C-O), 826 (p -subst. Aromat)

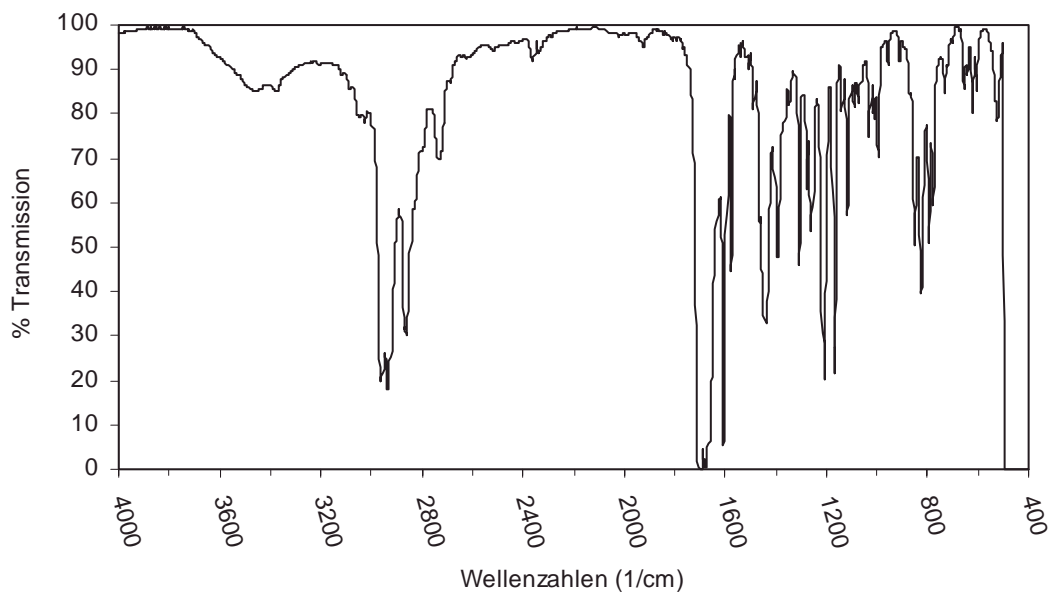
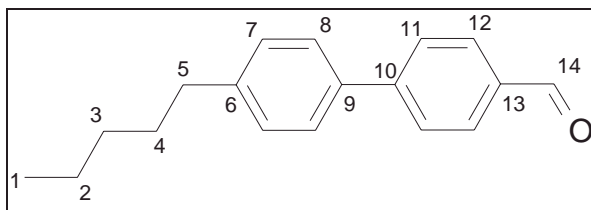


Abb. V-54: IR-Spektrum von 4-Pentyl-benzaldehyd **51d**

V.3.4.5 4'-Pentyl-biphenyl-4-carbaldehyd **51e**

Unter Argon-Atmosphäre löst man 6.06 g (20 mmol) 4-Brom-4'-pentylbiphenyl in 100 mL abs. THF und kühlt die Lösung auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Man gibt 15 mL (25 mmol) *n*-BuLi-Lösung (15 %ig in Hexan) zu und rührt 1 h bei dieser Temperatur nach. Anschließend gibt man 2.26 g (20 mmol) *N*-Formyl-piperidin **50** gelöst in 10 mL abs THF zu und rührt weitere 30 min. bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ nach. Man läßt die Lösung auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ kommen und quencht mit 14 mL halbkonz. Salzsäure, wobei die Temperatur auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ steigt. Man trennt die Phasen und extrahiert die wäßrige mehrmals mit Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutral gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Man erhält 4.9 g eines gelben Öls.

Ausbeute: 90 %



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 10.06 (s, 1H, H-14), 7.94 (d, 2H, H-12), 7.75 (d, 2H, H-11), 7.57 (d, 2H, H-8), 7.31 (d, 2H, H-7), 2.69 (t, 2H, H-5), 1.69 (m, 2H, H-4), 1.39 (m, 4H, H-2 / H-3), 0.95 (t, 3H, H-1)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 191.7 (C-14), 147.1 (C-13), 143.5 (C-10), 136.9 (C-9), 135.0 (C-6), 130.2 (C-12), 129.0 (C-7), 127.3 (C-8), 127.1 (C-11), 35.5 (C-5), 31.5 (C-4), 31.0 (C-3), 22.5 (C-2), 13.9 (C-1)

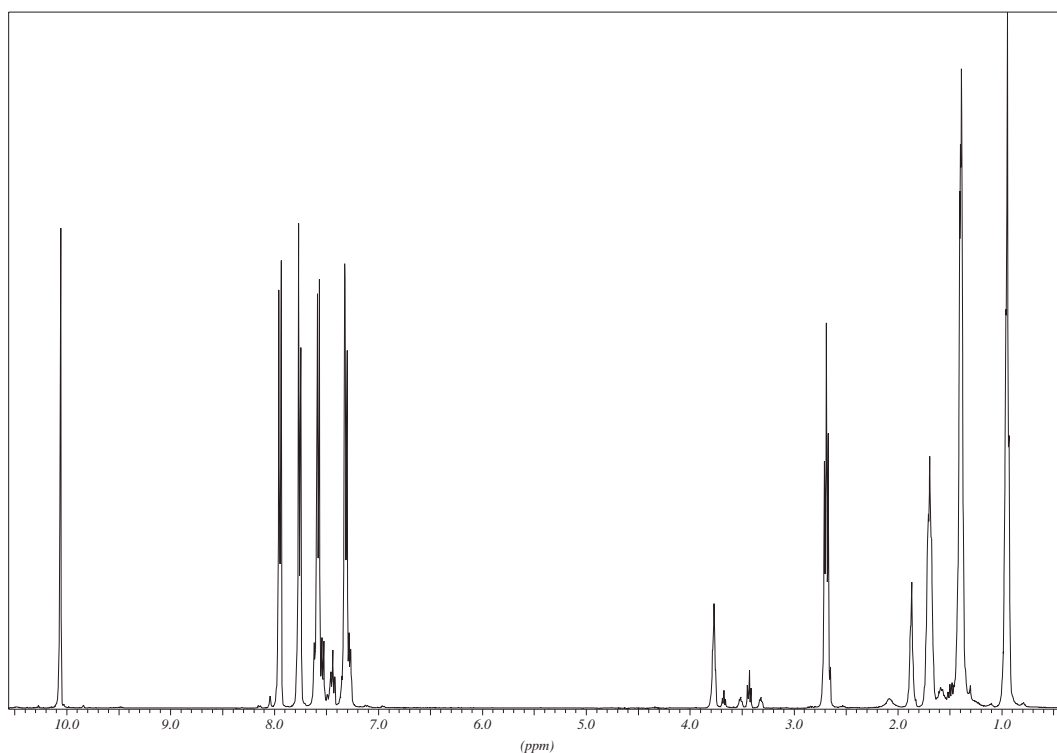


Abb. V-55: $^1\text{H-NMR}$ von 4'-Pentyl-biphenyl-4-carbaldehyd **51e**

MS (70 eV): m/z (%) = 252 (19) [M^+], 224 (49), 196 (5), 195 (34), 168 (15), 167 (100), 166 (7), 165 (13), 152 (11), 41 (6) [C_3H_5^+]

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2955 2928 2856 (ν C-H), 1701 (ν C=O), 1603 (ν C=C), 1214 1169 (ν C-O-C), 1005 (ν C-O), 821 (p -subst. Aromat)

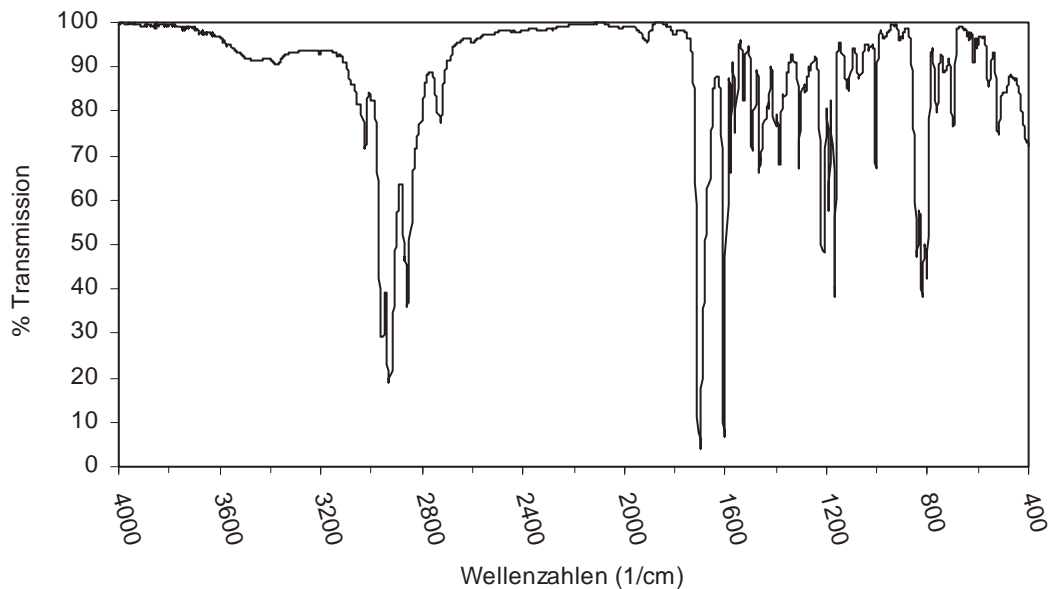


Abb. V-56: IR-Spektrum von 4'-Pentyl-biphenyl-4-carbaldehyd **51e**

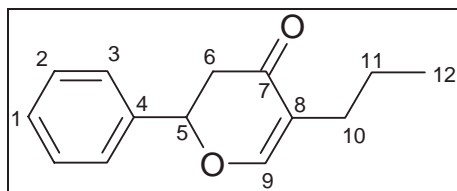
EA: $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}$ $M = 252.36 \text{ g/mol}$
berechnet: C = 85.67 % H = 7.99 %
gefunden: C = 84.74 % H = 8.01 %

V.3.5 Synthese von Hetero-DA-Addukten

V.3.5.1 2-Phenyl-5-propyl-2,3-dihydro-pyran-4-on **11a**

Nach AAV1 setzt man 1.06 g (10 mmol) Benzaldehyd mit 1.86 g (10 mmol) (3-Methoxy-1-methylen-2-propyl-allyloxy)-trimethyl-silan **10b** um. Nach Aufarbeitung erhält man 900 mg eines orangen Öls.

Ausbeute: 41 %



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.3 – 7.5 (m, 5H, H-1 – H-3), 7.32 (s, 1H, H-9), 5.35 (dd, 1H, $^3J(\text{cis}) = 3.5$ Hz, $^3J(\text{trans}) = 14.4$ Hz, H-5), 2.86 (dd, 1H, $^2J = 16.8$ Hz, $^3J(\text{trans}) = 14.7$ Hz, H-6ax), 2.66 (dd, 1H, $^2J = 16.8$ Hz, $^3J(\text{cis}) = 3.6$ Hz, H-6eq), 2.05 – 2.25 (m, 2H, H-10), 1.35 – 1.55 (m, 2H, H-11), 0.92 (t, 3H, H-12)

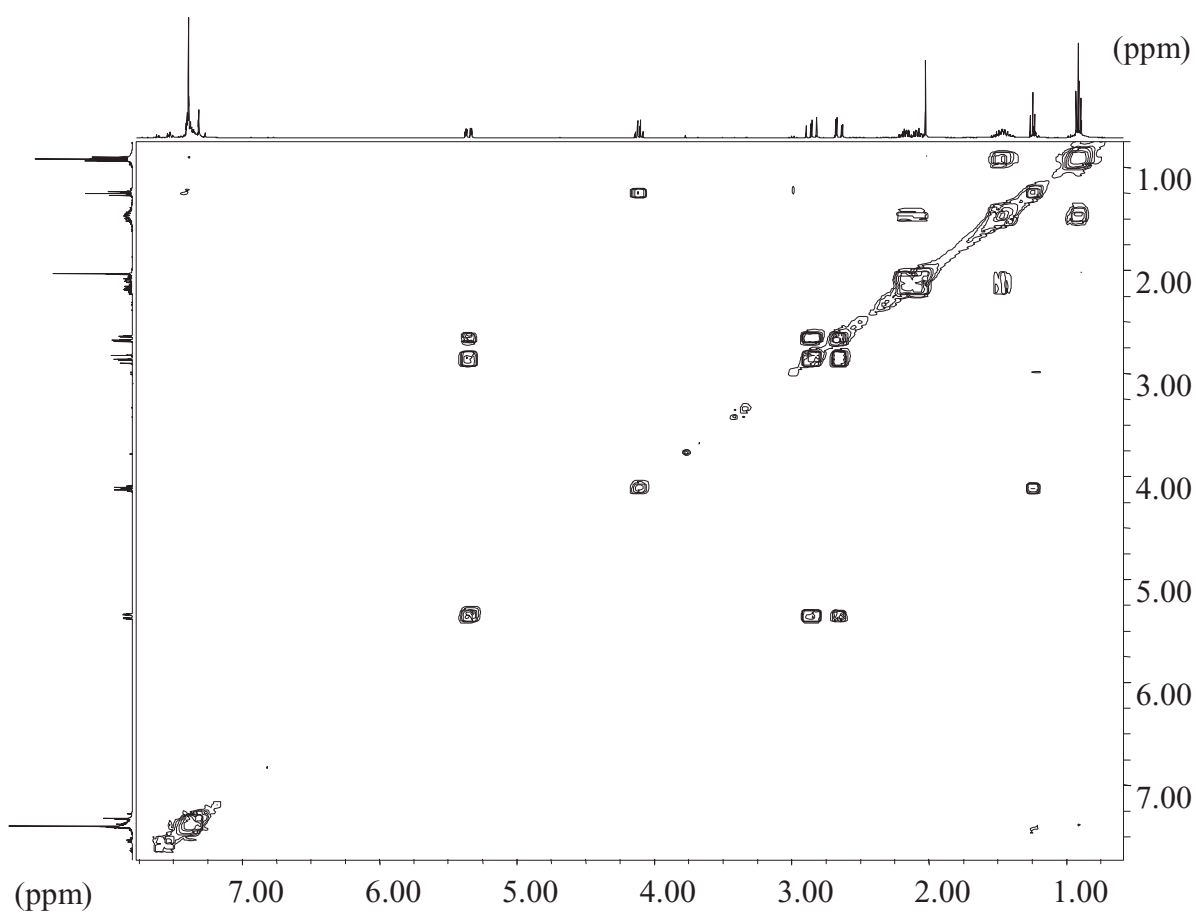


Abb. V-57: $^1\text{H} / ^1\text{H}$ -COSY-NMR von 2-Phenyl-5-propyl-2,3-dihydro-pyran-4-on **11a**

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 192.0 (C-7), 159.7 (C-9), 138.3 (C-4), 128.7 (C-3), 128.6 (C-2), 126.0 (C-1), 118.3 (C-8), 80.7 (C-5), 43.3 (C-6), 27.3 (C-10), 22.2 (C-11), 13.6 (C-12)

MS (70 eV): m/z (%) = 216 (5) [M^+], 163 (15), 122 (47), 106 (12), 105 (100), 104 (36), 91 (13), 77 (68) [$C_3H_7O_2^+$], 73 (18), 60 (61), 51 (30), 50 (11), 45 (15), 43 (21) [$C_3H_7^+$], 41 (19) [$C_3H_5^+$], 39 (14) [$C_3H_3^+$]

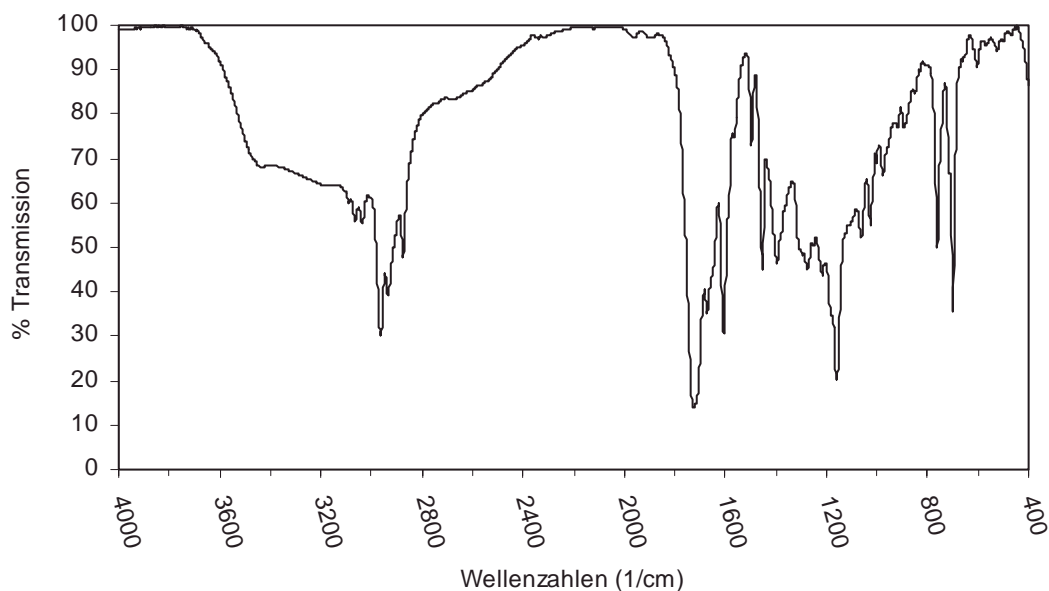


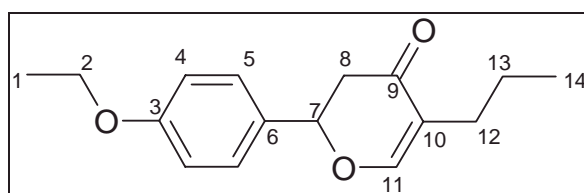
Abb. V-58: IR-Spektrum von 2-Phenyl-5-propyl-2,3-dihydro-pyran-4-on **11a**

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3064 3034 (ν C-H olefinisch), 2962 2933 (ν C-H aliphatic.), 1724 (ν C=O), 1605 (ν C=C), 1453 1395 (δ C-H), 1159 (ν C-O)

V.3.5.2 2-(4-Ethoxy-phenyl)-5-propyl-2,3-dihydro-pyran-4-on **11b**

Nach AAV1 setzt man 1.50 g (10 mmol) 4-Ethoxybenzaldehyd mit 1.86 g (10 mmol) (3-Methoxy-1-methylen-2-propyl-allyloxy)-trimethyl-silan **10b** um. Nach Aufarbeitung erhält man 352 mg eines braunen Öls.

Ausbeute: 14 %



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.31 (d, 2H, H-4), 7.30 (s, 1H, H-11), 6.92 (d, 2H, H-5), 5.30 (dd, 1H, $^3J(\text{cis}) = 3.6$ Hz, $^3J(\text{trans}) = 14.3$ Hz, H-7), 4.05 (q, 2H, H-2), 2.88 (dd, 1H, $^2J = 16.8$ Hz, $^3J(\text{trans}) = 14.3$ Hz, H-6ax), 2.63 (dd, 1H, $^2J = 16.8$ Hz, $^3J(\text{cis}) = 3.6$ Hz, H-6eq), 2.05 – 2.25 (m, 2H, H-12), 1.42 (t, 3H, H-1), 1.4 – 1.6 (m, 2H, H-13), 0.92 (t, 3H, H-14)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 192.3 (C-9), 159.8 (C-11), 159.3 (C-3), 130.1 (C-6), 127.6 (C-5), 118.1 (C-10), 114.6 (C-4), 80.6 (C-7), 63.5 (C-2), 43.1 (C-8), 27.3 (C-12), 22.3 (C-13), 14.7 (C-1), 13.6 (C-14)

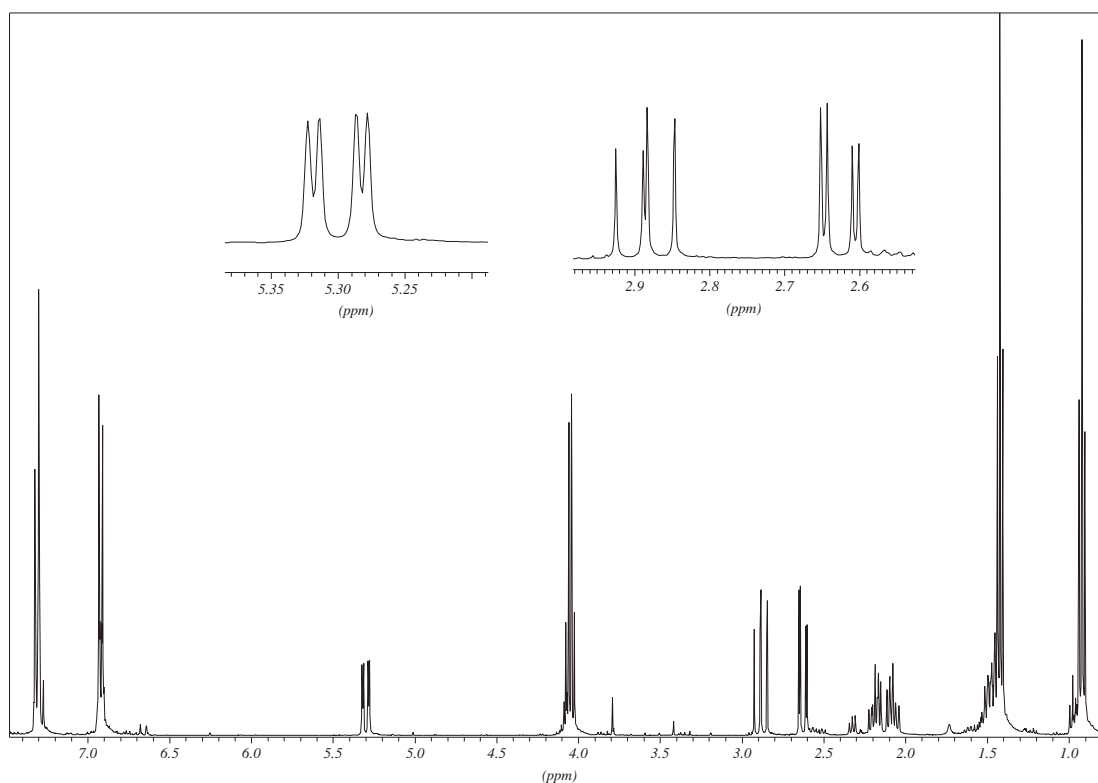


Abb. V-59: $^1\text{H-NMR}$ von 2-(4-Ethoxy-phenyl)-5-propyl-2,3-dihydro-pyran-4-on **11b**

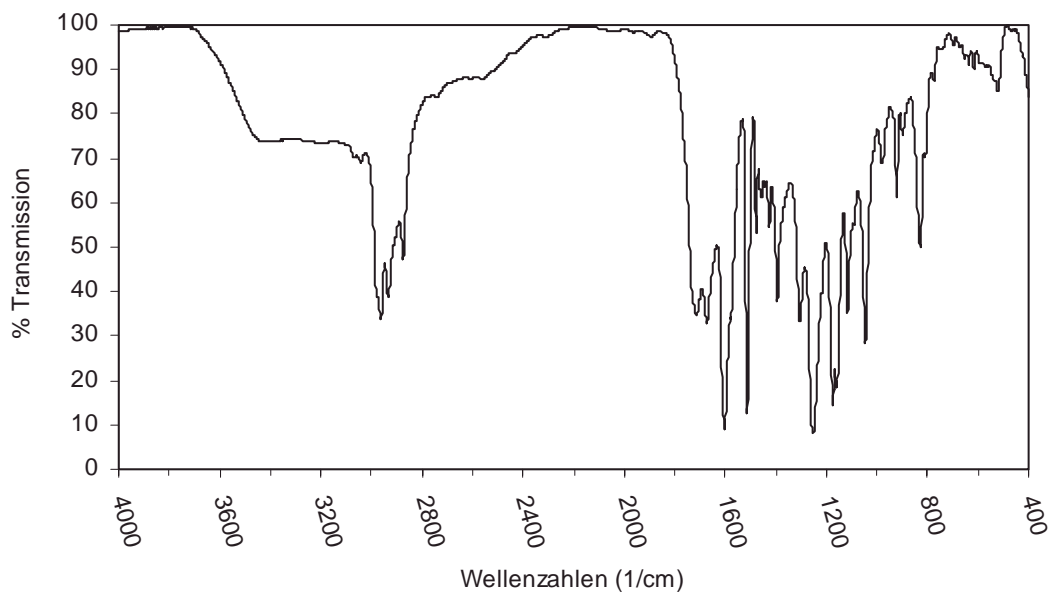


Abb. V-60: IR-Spektrum von 2-(4-Ethoxy-phenyl)-5-propyl-2,3-dihydro-pyran-4-on **11b**

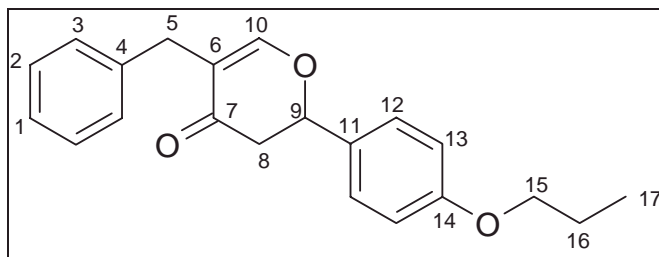
MS (70 eV): m/z (%) = 260 (12) [M^+], 175 (23), 148 (98), 120 (100), 119 (37) [$C_8H_7O^+$], 107 (18) [$C_7H_7O^+$], 91 (73), 83 (22) [$C_6H_{11}^+$], 77 (20) [$C_3H_7O_2^+$], 65 (36), 55 (30) [$C_4H_7^+$], 43 (25) [$C_3H_7^+$], 41 (29) [$C_3H_5^+$], 39 (22) [$C_3H_3^+$]

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2962 2932 (ν C-H), 1712 1670 (ν C=O), 1602 (ν C=C), 1512 (ν C=C arom.), 1394 1305 (δ C-H), 1253 1174 1045 (ν C-O)

V.3.5.3 5-Benzyl-2-(4-propoxy-phenyl)-2,3-dihydro-pyran-4-on **11c**

Nach AAV1 setzt man 0.50 g (3 mmol) 4-n-Propoxybenzaldehyd mit 0.79 g (3 mmol) (2-Benzyl-3-methoxy-1-methylen-allyloxy)-trimethyl-silan **10d** um. Nach Aufarbeitung und Säulenchromatographie mit CH/EE = 3/1 erhält man 0.5 g gelbes Öl.

Ausbeute: 52 %



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 6.9 – 7.9 (m, 9H, H-1 - H-3 / H-10 / H-12 / H-13), 5.33 (dd, 1H, $^3J(\text{cis}) = 3.0$ Hz, $^3J(\text{trans}) = 14.2$ Hz, H-9), 3.94 / 4.02 (t, 2H, H-15), 3.47 / 3.56 (d, 2H, $^2J = 15.2$ Hz, H-5), 2.93 (dd, 1H, $^2J = 16.8$ Hz, $^3J(\text{trans}) = 14.2$ Hz, H-8ax), 2.66 (dd, 1H, $^2J = 16.8$ Hz, $^3J(\text{cis}) = 3.0$ Hz, H-8eq), 1.84 (m, 2H, H-16), 1.06 (t, 3H, H-17)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 191.7 (C-7), 160.9 (C-10), 159.6 (C-14), 139.8 (C-4), 129.8 (C-11), 128.6 (C-3), 128.3 (C-2), 127.6 (C-12), 126.2 (C-1), 118.2 (C-6), 114.7 (C-13), 80.8 (C-9), 69.8 (C-5), 69.6 (C-15), 42.9 (C-8), 31.1 (C-15), 22.5 (C-16), 10.4 (C-17)

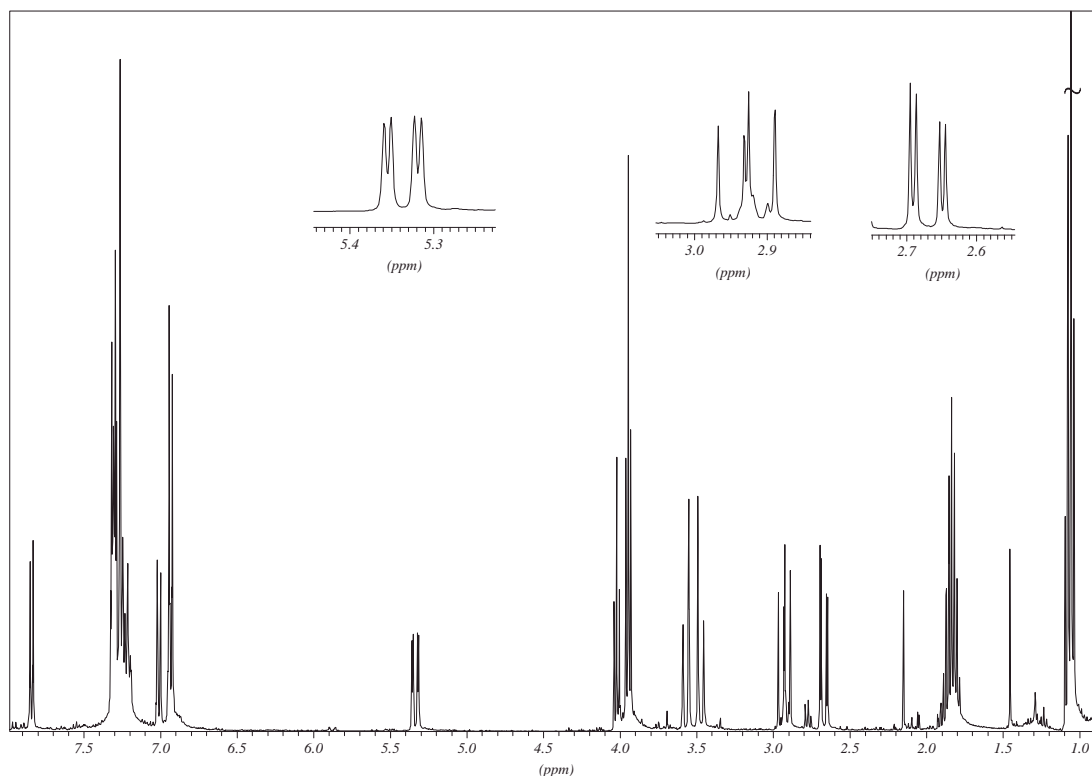


Abb. V-61: $^1\text{H-NMR}$ von 5-Benzyl-2-(4-propoxy-phenyl)-2,3-dihydro-pyran-4-on **11c**

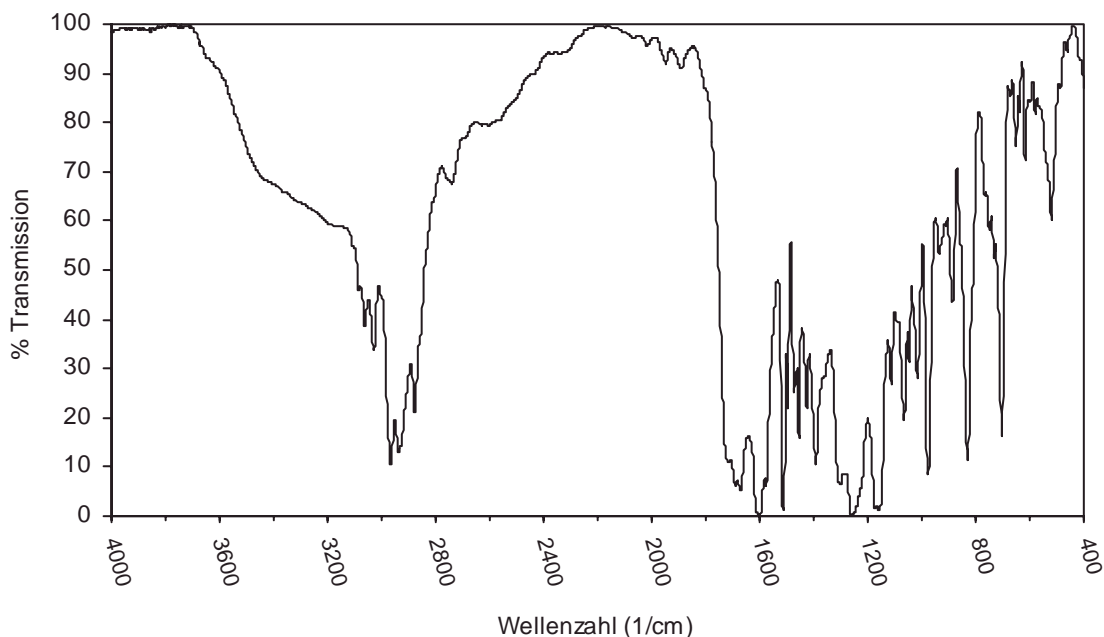


Abb. V-62: IR-Spektrum von 5-Benzyl-2-(4-propoxy-phenyl)-2,3-dihydro-pyran-4-on **11c**

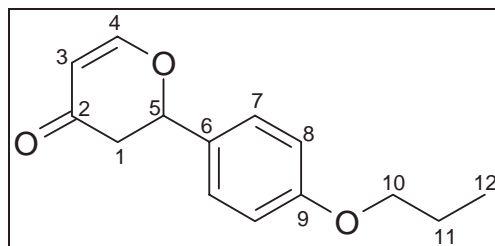
MS (70 eV): m/z (%) = 164 (62), 122 (79), 121 (100), 105 (12), 93 (14) [$C_5H_3O_2^+$], 91 (52), 77 (22) [$C_3H_7O_2^+$], 65 (33), 51 (19), 43 (80) [$C_3H_7^+$], 41 (49) [$C_3H_5^+$], 40 (12), 39 (29) [$C_3H_3^+$]

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3062 3028 (ν C-H olefin.), 2965 2935 2877 (ν C-H aliphat.), 1671 (ν C=O), 1600 1512 (ν C=C), 1454 1392 (δ C-H), 1256 1158 (ν C-O), 976 (γ C=C-H), 830 (p -subst. Aromat), 702 (monosubst. Aromat)

V.3.5.4 2-(4-Propoxy-phenyl)-2,3-dihydro-pyran-4-on **11d**

Nach AAV1 setzt man 1.00 g (6.1 mmol) 4-n-Propoxybenzaldehyd mit 1.05 g (6.1 mmol) (3-Methoxy-1-methylen-allyloxy)-trimethyl-silan **10a** um. Nach Aufarbeitung und Säulen-chromatographie mit CH/EE = 2/1 erhält man 0.6 g orange Kristalle.

Ausbeute: 52 %



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.45 (d, 1H, $^3J = 6.0$ Hz, H-4), 7.31 (d, 2H, H-8), 6.93 (d, 2H, H-7), 5.51 (dd, 1H, $^3J = 6.0$ Hz, $J = 1.0$ Hz, H-3), 5.37 (dd, 1H, $^3J(\text{cis}) = 3.6$ Hz, $^3J(\text{trans}) = 14.2$ Hz, H-5), 3.94 (t, 2H, H-10), 2.93 (dd, 1H, $^2J = 17.3$ Hz, $^3J(\text{trans}) = 14.2$ Hz, H-1ax), 2.63 (dd, 1H, $^2J = 17.3$ Hz, $^3J(\text{cis}) = 3.6$ Hz, H-1eq), 1.82 (sext., 2H, H-11), 1.05 (t, 3H, H-12)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 192.4 (C-2), 163.3 (C-4), 159.7 (C-9), 127.7 (C-7), 114.7 (C-8), 107.2 (C-3), 80.9 (C-5), 69.6 (C-10), 43.1 (C-1), 22.5 (C-11), 10.4 (C-12)

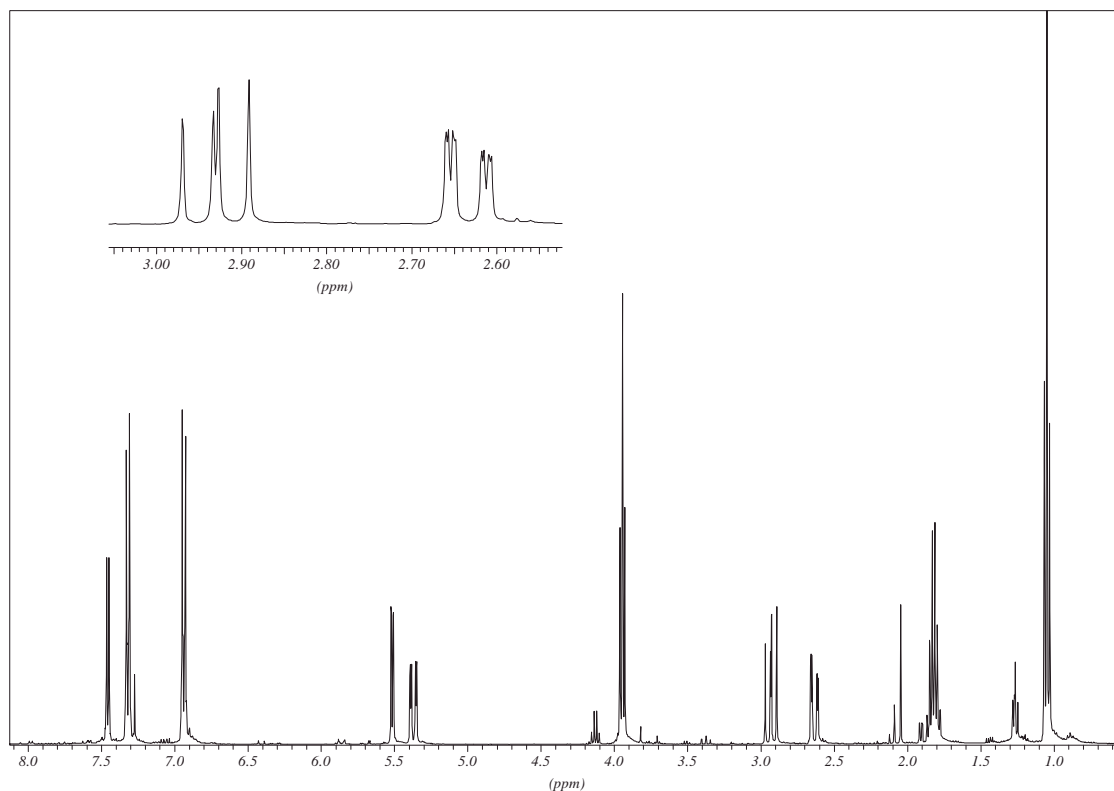


Abb. V-63: $^1\text{H-NMR}$ von 2-(4-Propoxy-phenyl)-2,3-dihydro-pyran-4-on **11d**

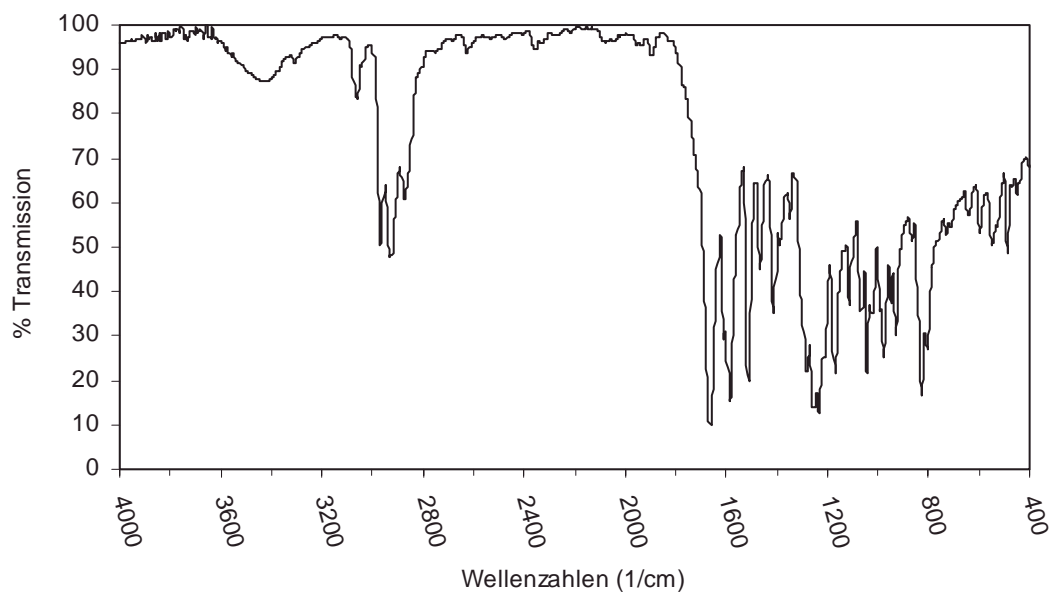


Abb. V-64: IR-Spektrum von 2-(4-Propoxy-phenyl)-2,3-dihydro-pyran-4-on **11d**

MS (70 eV): m/z (%) = 232 (38) [M^+], 163 (10), 162 (75), 121 (13), 120 (100), 119 (12) [$C_8H_7O^+$], 91 (18), 43 (19) [$C_3H_7^+$], 41 (17) [$C_3H_5^+$]

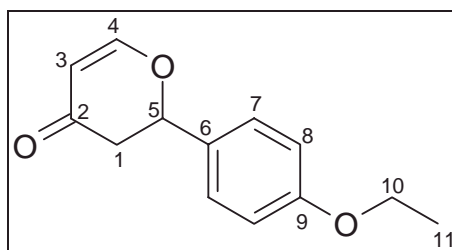
IR (KBr-Pille): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2965 2927 (ν C-H), 1663 (ν C=O), 1586 1512 (ν C=C), 1411 (δ C-H), 1254 1232 (ν C=C-O), 1171 1042 (ν C-O), 828 (p -Subst. Aromat)

EA: $C_{14}H_{16}O_3$ $M = 232.28$ g/mol
 berechnet: C = 72.99 % H = 6.94 %
 gefunden: C = 72.25 % H = 8.29 %

V.3.5.5 2-(4-Ethoxy-phenyl)-2,3-dihydro-pyran-4-on **11e**

Nach AAV1 setzt man 3.0 g (20 mmol) 4-Ethoxybenzaldehyd mit 3.44 g (20 mmol) (3-Methoxy-1-methylen-allyloxy)-trimethyl-silan **10a** um. Nach Aufarbeitung und Säulen-chromatographie mit CH/EE = 2/1 erhält man 2.5 g orange Kristalle.

Ausbeute: 57 %



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.44 (d, 1H, $^3J = 5.6$ Hz, H-4), 7.30 (d, 2H, H-8), 6.92 (d, 2H, H-7), 5.51 (dd, 1H, $^3J = 5.5$ Hz, $J = 1.0$ Hz, H-3), 5.36 (dd, 1H, $^3J(\text{cis}) = 3.6$ Hz, $^3J(\text{trans}) = 14.3$ Hz, H-5), 4.04 (q, 2H, H-10), 2.91 (dd, 1H, $^2J = 15.8$ Hz, $^3J(\text{trans}) = 14.3$ Hz, H-1ax), 2.62 (dd, 1H, $^2J = 15.8$ Hz, $^3J(\text{cis}) = 3.6$ Hz, H-1eq), 1.41 (t, 3H, H-11)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 192.3 (C-2), 163.2 (C-4), 159.4 (C-9), 129.6 (C-6), 127.7 (C-7), 114.7 (C-8), 107.1 (C-3), 80.9 (C-5), 63.5 (C-10), 43.1 (C-1), 14.7 (C-11)

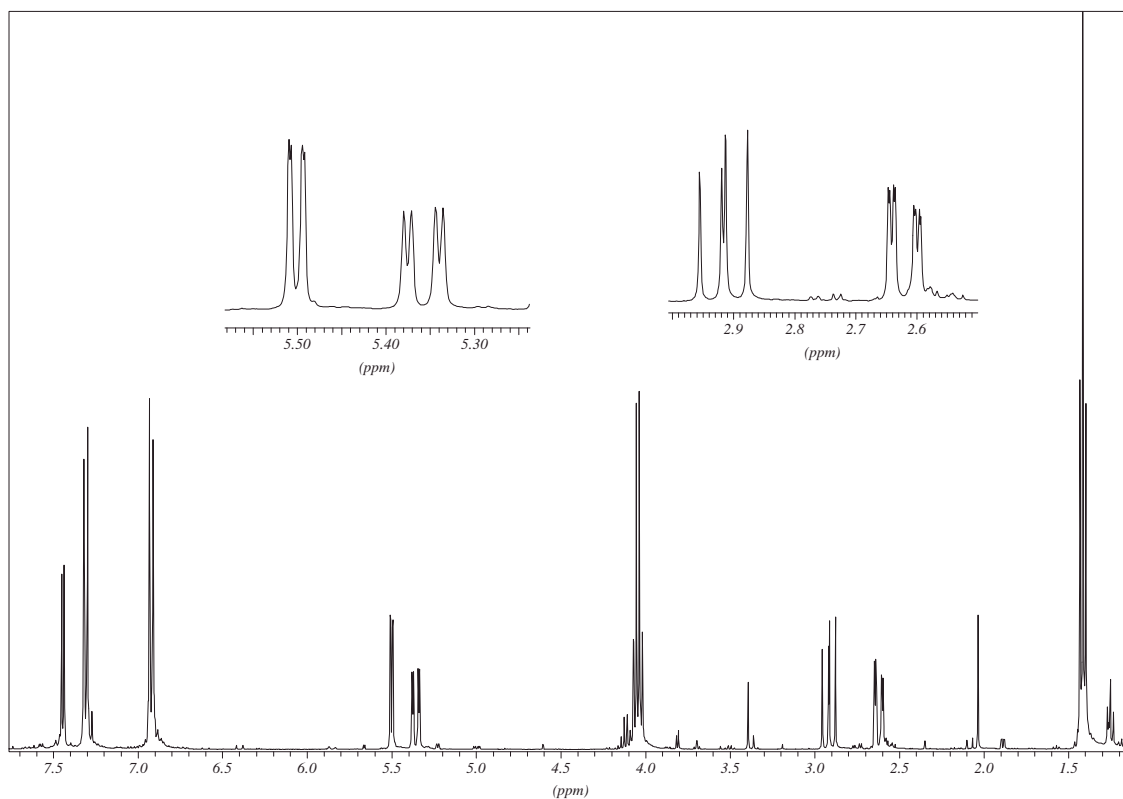


Abb. V-65: $^1\text{H-NMR}$ von 2-(4-Ethoxy-phenyl)-2,3-dihydro-pyran-4-on **11e**

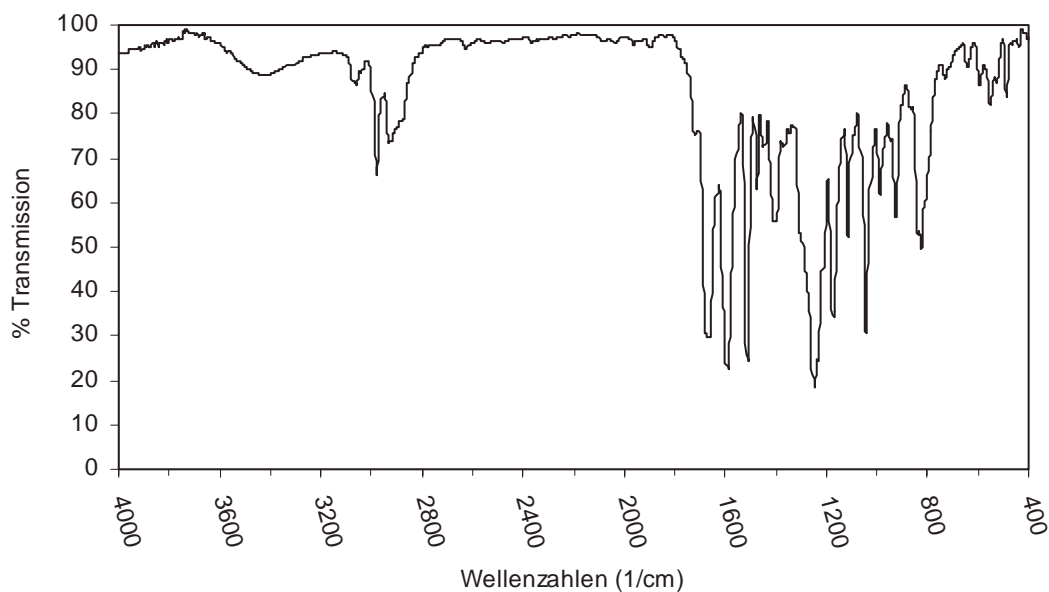


Abb. V-66: IR-Spektrum von 2-(4-Ethoxy-phenyl)-2,3-dihydro-pyran-4-on **11e**

MS (70 eV): m/z (%) = 218 (66) $[M^+]$, 149 (16), 148 (98), 120 (100), 119 (17) $[C_8H_7O^+]$, 91 (33), 77 (12) $[C_3H_7O_2^+]$, 65 (19), 43 (11) $[C_3H_7^+]$, 39 (11) $[C_3H_3^+]$

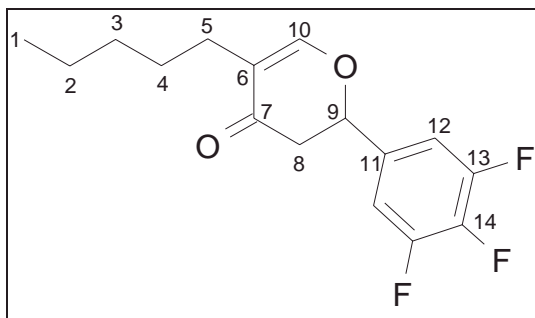
IR (KBr-Pille): $\tilde{\nu}$ $[cm^{-1}]$ = 2978 2927 (ν C-H), 1666 (ν C=O), 1593 1513 (ν C=C), 1405 (δ C-H), 1249 1173 1043 (ν C-O), 824 (*p*-subst. Aromat)

EA: $C_{13}H_{14}O_3$ $M = 218.25$ g/mol
 berechnet: C = 71.54 % H = 6.47 %
 gefunden: C = 71.37 % H = 7.78 %

V.3.5.6 5-Pentyl-2-(3,4,5-trifluoro-phenyl)-2,3-dihydro-pyran-4-on **11f**

Nach AAV1 setzt man 0.8 g (5 mmol) 3,4,5-Trifluorbenzaldehyd **51c** mit 1.21 g (5 mmol) (3-Methoxy-1-methylen-2-pentyl-allyloxy)-trimethyl-silan **10c** um. Nach Aufarbeitung und Säulen-chromatographie mit CH/EE = 2/1 erhält man 323 mg gelbes Öl.

Ausbeute: 22 %



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.27 (s, 1H, H-10), 7.01 (t, 2H, H-12), 5.27 (dd, 1H, $^3J(\text{cis}) = 4.1$ Hz, $^3J(\text{trans}) = 13.7$ Hz, H-9), 2.72 (dd, 1H, $^2J = 16.8$ Hz, $^3J(\text{trans}) = 13.8$ Hz, H-8ax), 2.63 (dd, 1H, $^2J = 16.8$ Hz, $^3J(\text{cis}) = 4.1$ Hz, H-8eq), 2.0 – 2.2 (m, 2H, H-5), 1.1 – 1.5 (m, 6H, H-2 – H-4), 0.87 (t, 3H, H-1)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 190.9 (C-7), 158.8 (C-10), 151.3 (ddd, C-13), 139.7 (dt, C-14), 134.7 (dd, C-11), 119.2 (C-6), 110.2 (dd, C-12), 78.9 (C-9), 43.1 (C-8), 31.4 (C-5), 28.8 (C-4), 25.2 (C-3), 22.4 (C-2), 14.0 (C-1)

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , 376.5 MHz): δ [ppm] = -133.2 (dd, F-13), -160.3 (tt, F-14)

MS (70 eV): m/z (%) = 271 (3) [$\text{M}^+ - \text{F}$], 270 (16) [$\text{M}^+ - \text{HF}$], 252 (11) [$\text{M}^+ - \text{F}_2$], 176 (14), 159 (33), 158 (100), 157 (10), 84 (10), 83 (55) [$\text{C}_6\text{H}_{11}^+$], 71 (22) [$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}^+$], 55 (16) [C_4H_7^+], 43 (34) [C_3H_7^+], 41 (13) [C_3H_5^+]

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3053 (v C-H olefin.), 2958 2931 2860 (v C-H aliph.), 1729 (v C=O), 1673 1615 1533 (v C=C), 1451 1380 (δ C-H), 1158 (v C-F), 1046 (v C-O), 856 (isoliertes Ar-H)

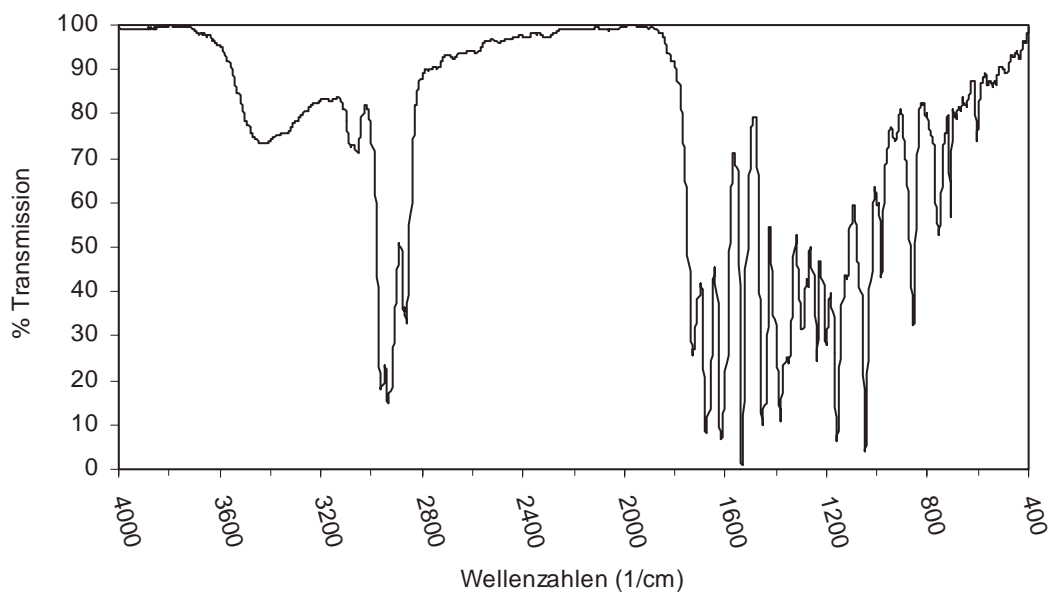
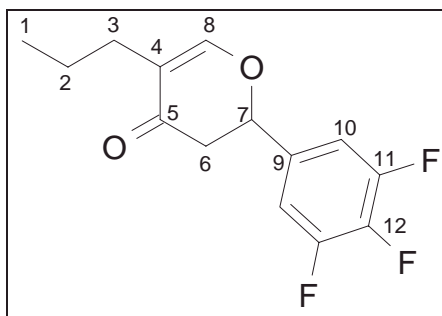


Abb. V-67: IR-Spektrum von 5-Pentyl-2-(3,4,5-trifluorophenyl)-2,3-dihydro-pyran-4-on **11f**

V.3.5.7 5-Propyl-2-(3,4,5-trifluorophenyl)-2,3-dihydro-pyran-4-on **11g**

Nach AAV1 setzt man 0.8 g (5 mmol) 3,4,5-Trifluorbenzaldehyd **51c** mit 1.07 g (5 mmol) (3-Methoxy-1-methylen-2-propyl-allyloxy)-trimethyl-silan **10b** um. Nach Aufarbeitung und Säulenchromatographie mit CH/EE = 2/1 erhält man 520 mg gelbes Öl.

Ausbeute: 39 %



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.27 (s, 1H, H-8), 7.01 (t, 2H, H-10), 5.27 (dd, 1H, $^3J(\text{cis}) = 4.0$ Hz, $^3J(\text{trans}) = 13.7$ Hz, H-7), 2.72 (dd, 1H, $^2J = 16.8$ Hz, $^3J(\text{trans}) = 13.7$ Hz,

H-6ax), 2.63 (dd, 1H, $^2J = 16.8$ Hz, $^3J(\text{cis}) = 4.0$ Hz, H-6eq), 2.0 – 2.2 (m, 2H, H-3), 1.43 (m, 2H, H-2), 0.88 (t, 3H, H-1)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 190.9 (C-5), 158.9 (C-8), 151.3 (ddd, C-11), 139.7 (dt, C-12), 134.7 (dd, C-9), 118.9 (C-4), 110.2 (dd, C-10), 78.9 (C-7), 43.2 (C-6), 27.2 (C-3), 22.2 (C-2), 13.6 (C-1)

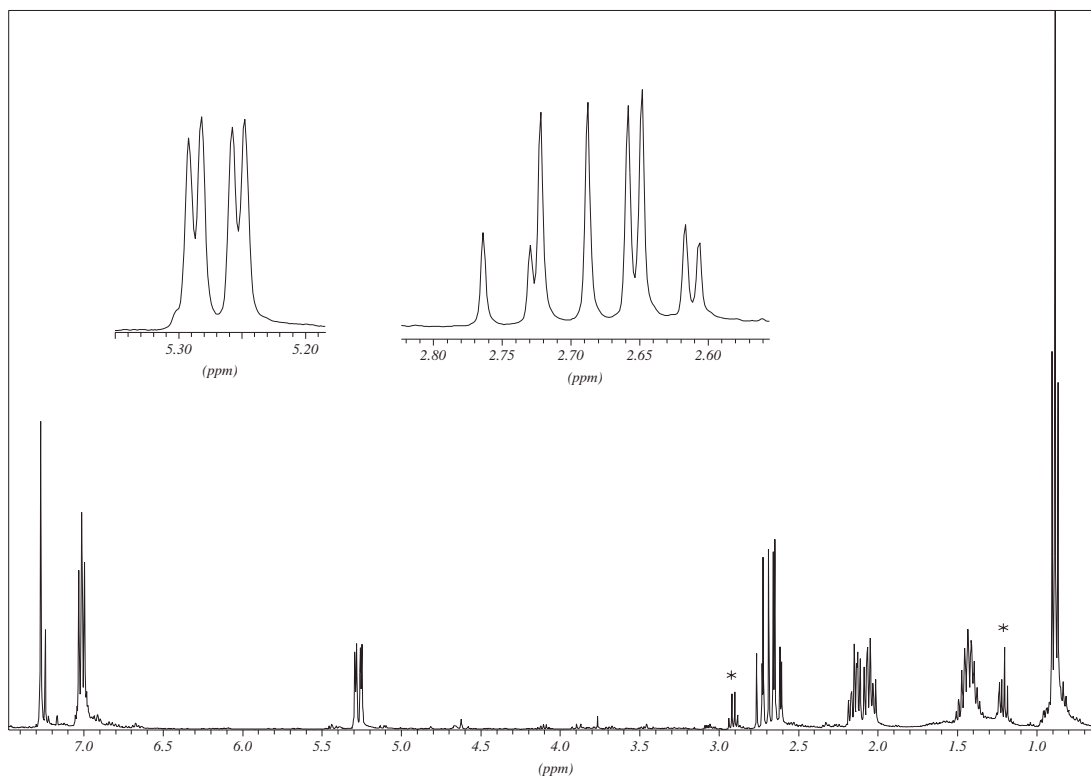


Abb. V-68: $^1\text{H-NMR}$ von 5-Propyl-2-(3,4,5-trifluorophenyl)-2,3-dihydro-pyran-4-on **11g**

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , 376.5 MHz): δ [ppm] = -133.2 (dd, F-11), -160.3 (tt, F-12)

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3052 (v C-H olefin.), 2962 2933 2873 (v C-H aliph.), 1673 (v C=O), 1615 1533 (v C=C), 1450 1381 (δ C-H), 1158 1046 (v C-O), 860 (isoliertes Ar-H)

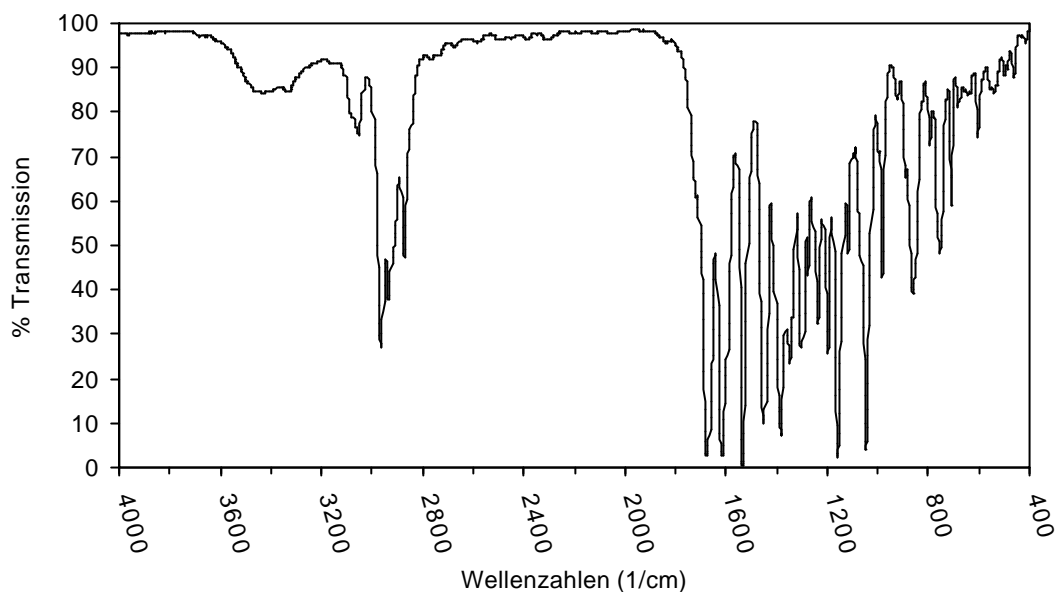
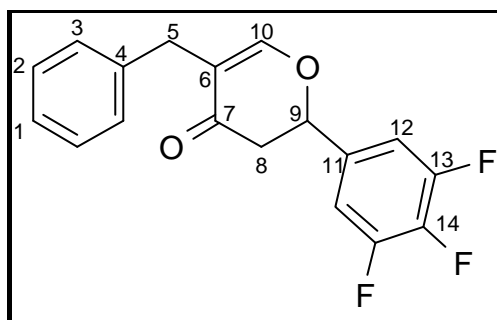


Abb. V-69: IR-Spektrum von 5-Propyl-2-(3,4,5-trifluor-phenyl)-2,3-dihydro-pyran-4-on **11g**

V.3.5.8 5-Benzyl-2-(3,4,5-trifluor-phenyl)-2,3-dihydro-pyran-4-on **11h**

Nach AAV1 setzt man 0.8 g (5 mmol) 3,4,5-Trifluorbenzaldehyd **51c** mit 1.31 g (5 mmol) (2-Benzyl-3-methoxy-1-methylen-allyloxy)-trimethyl-silan **10d** um. Nach Aufarbeitung und Säulenchromatographie mit CH/EE = 2/1 erhält man 563 mg gelbes Öl.

Ausbeute: 35 %



¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 7.19 (s, 1H, H-10), 7.15 – 7.30 (m, 5H, H-1 – H-3), 7.00 (t, 2H, H-12), 5.29 (dd, 1H, ³J(cis) = 4.1 Hz, ³J(trans) = 13.8 Hz, H-9), 3.47 (Ψ-q, 2H, H-5), 2.75 (dd, 1H, ²J = 16.7 Hz, ³J(trans) = 13.8 Hz, H-8ax), 2.67 (dd, 1H, ²J = 16.7 Hz, ³J(cis) = 4.1 Hz, H-8eq)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 190.3 (C-7), 160.0 (C-10), 151.3 (ddd, C-13), 139.6 (dt, C-14), 139.2 (C-4), 134.5 (C-11), 128.7 (C-2), 128.5 (C-3), 126.4 (C-1), 119.1 (C-6), 110.2 (dd, C-12), 79.0 (C-9), 43.0 (C-8), 31.1 (C-5)

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , 376.5 MHz): δ [ppm] = -133.0 (dd, F-13), -160.1 (tt, F-14)

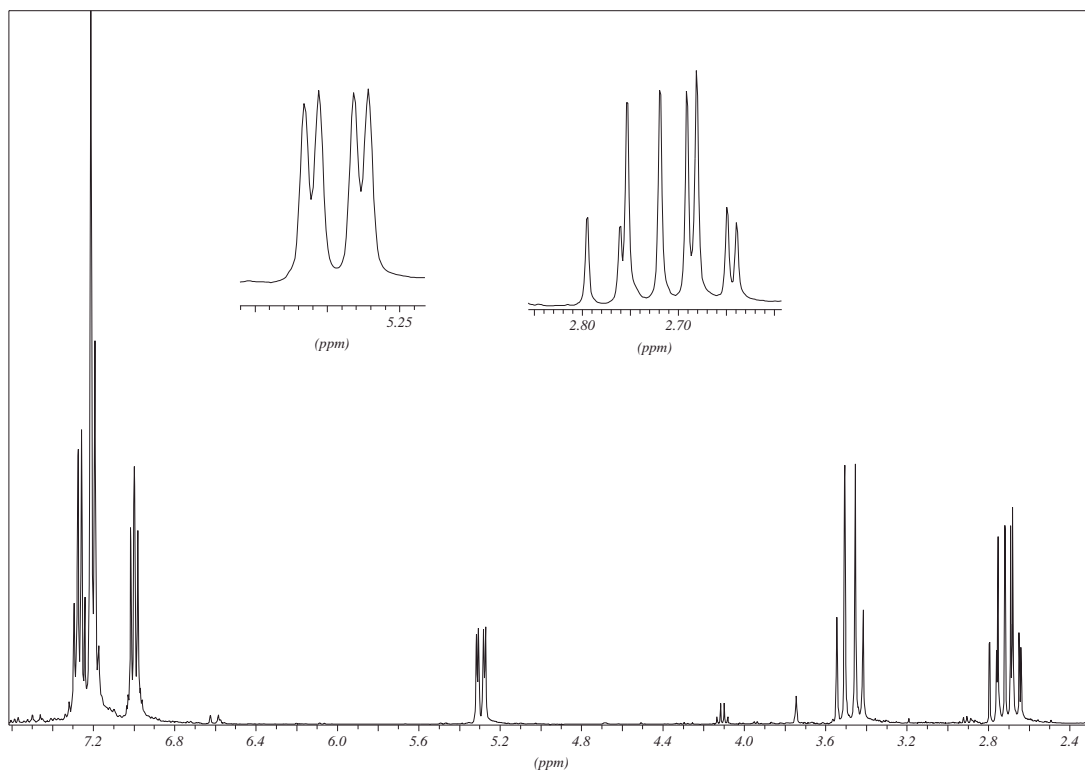


Abb. V-70: $^1\text{H-NMR}$ von 5-Benzyl-2-(3,4,5-trifluor-phenyl)-2,3-dihydro-pyran-4-on **11h**

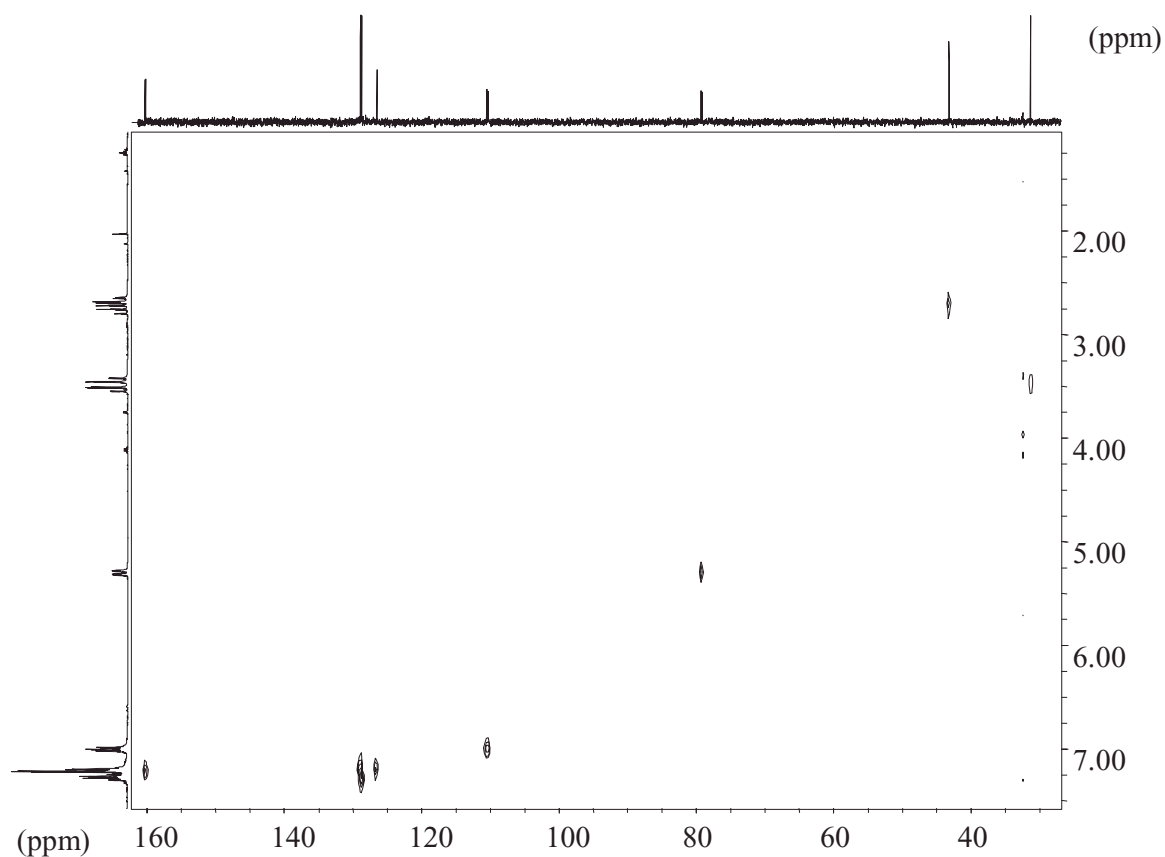


Abb. V-71: $^1\text{H} / ^{13}\text{C}$ -COSY-NMR von 5-Benzyl-2-(3,4,5-trifluor-phenyl)-2,3-dihydro-pyran-4-on **11h**

MS (70 eV): m/z (%) = 318 (4) [M^+], 202 (8), 161 (13), 160 (13), 159 (39), 136 (62), 131 (10), 122 (14), 106 (10), 105 (26), 92 (39), 91 (100), 81 (12) [$\text{C}_5\text{H}_5\text{O}^+$], 77 (28) [$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2^+$], 65 (27), 51 (12), 43 (12) [C_3H_7^+], 39 (9) [C_3H_3^+]

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3062 3029 (ν C-H olefinisch), 2919 (ν C-H aliph.), 1729 (ν C=O), 1673 1614 1533 (ν C=C), 1452 1379 (δ C-H), 1294 1201 (ν C-O-C), 1155 1045 (ν C-O), 854 (isoliertes Ar-H), 748 700 (monosubst. Aromat)

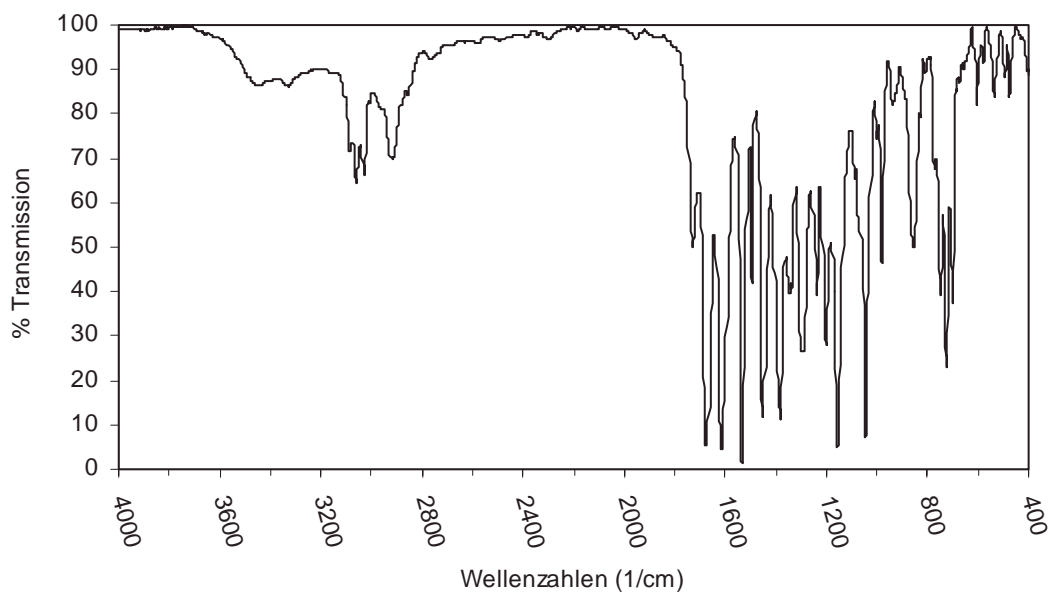
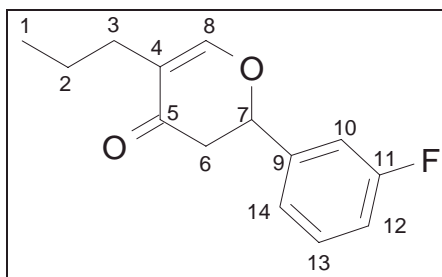


Abb. V-72: IR-Spektrum von 5-Benzyl-2-(3,4,5-trifluor-phenyl)-2,3-dihydro-pyran-4-on **11h**

V.3.5.9 5-Propyl-2-(3-fluoro-phenyl)-2,3-dihydro-pyran-4-on **11i**

Nach AAV1 setzt man 1.25 g (10 mmol) 3-Fluorbenzaldehyd **51a** mit 1.86 g (10 mmol) (3-Methoxy-1-methylen-2-propyl-allyloxy)-trimethyl-silan **10b** um. Nach Aufarbeitung und Säulenchromatographie mit CH/EE = 2/1 erhält man 0.5 g eines orangen Öls.

Ausbeute: 21 %



¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 7.29 (s, 1H, H-8), 7.0 – 7.4 (m, 4H, H-10 / H-12 – H-14), 5.33 (dd, 1H, ³*J*(*cis*) = 3.6 Hz, ³*J*(*trans*) = 14.3 Hz, H-7), 2.79 (dd, 1H, ²*J* = 16.3 Hz, ³*J*(*trans*) = 14.3 Hz, H-6_{ax}), 2.64 (dd, 1H, ²*J* = 16.3 Hz, ³*J*(*cis*) = 3.6 Hz, H-6_{eq}), 2.0 – 2.25 (m, 2H, H-3), 1.44 (m, 2H, H-2), 0.89 (t, 3H, H-1)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 191.6 (C-5), 163.0 (d, C-11), 159.4 (C-8), 140.8 (d, C-9), 130.4 (d, C-13), 121.5 (d, C-14), 115.5 (d, C-14), 113.0 (d, C-10), 79.3 (C-7), 43.3 (C-6), 27.3 (C-3), 22.3 (C-2), 13.7 (C-1)

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , 376.5 MHz): δ [ppm] = -112.5 (dt, F-11)

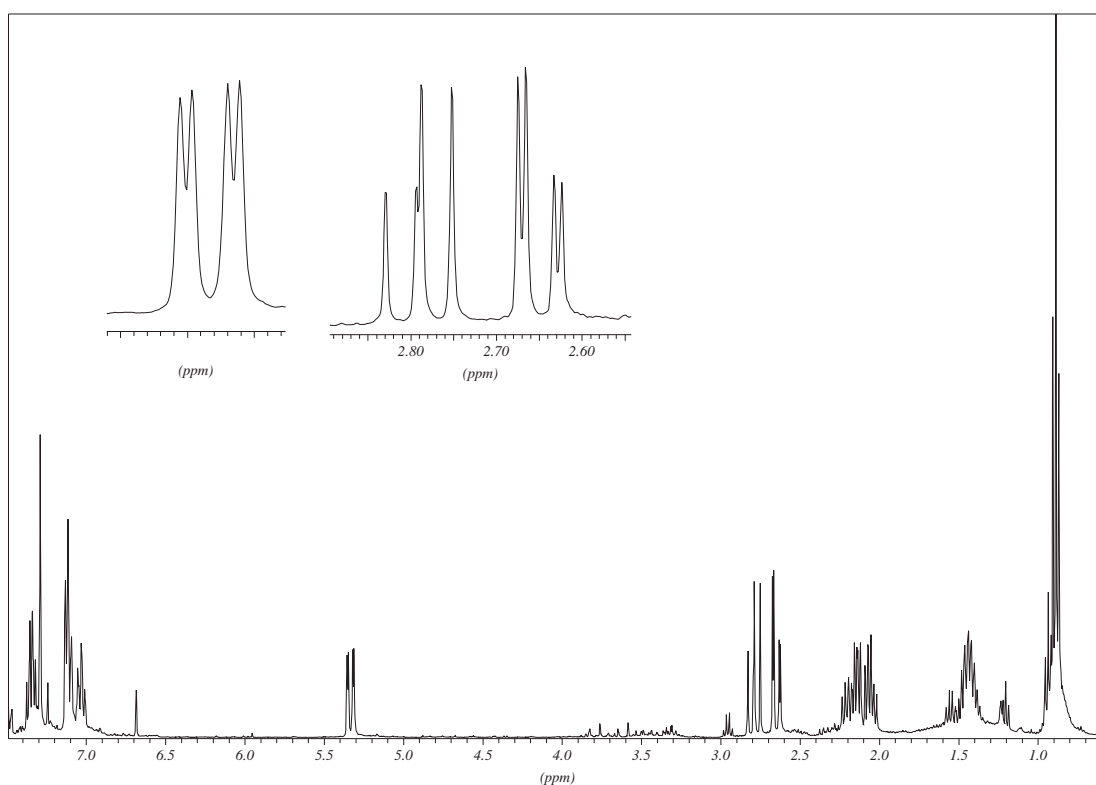


Abb. V-73: $^1\text{H-NMR}$ von 5-Propyl-2-(3-fluoro-phenyl)-2,3-dihydro-pyran-4-on **11i**

MS (70 eV): m/z (%) = 234 (34) [M^+], 192 (19), 174 (12), 164 (12), 135 (36), 123 (27), 122 (100), 121 (18), 110 (23), 109 (24), 101 (14) [$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}^+$], 96 (17), 95 (13), 83 (33) [$\text{C}_6\text{H}_{11}^+$], 55 (18) [C_4H_7^+], 43 (18) [C_3H_7^+], 41 (18) [C_3H_5^+], 39 (15) [C_3H_3^+]

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3069 (v C-H arom.), 2961 2932 (v C-H aliph.), 1715 (v C=O), 1671 1614 1592 (v C=C), 1450 1391 (δ C-H), 1258 1157 (v C-F), 814 787 (*m*-subst. Aromat)

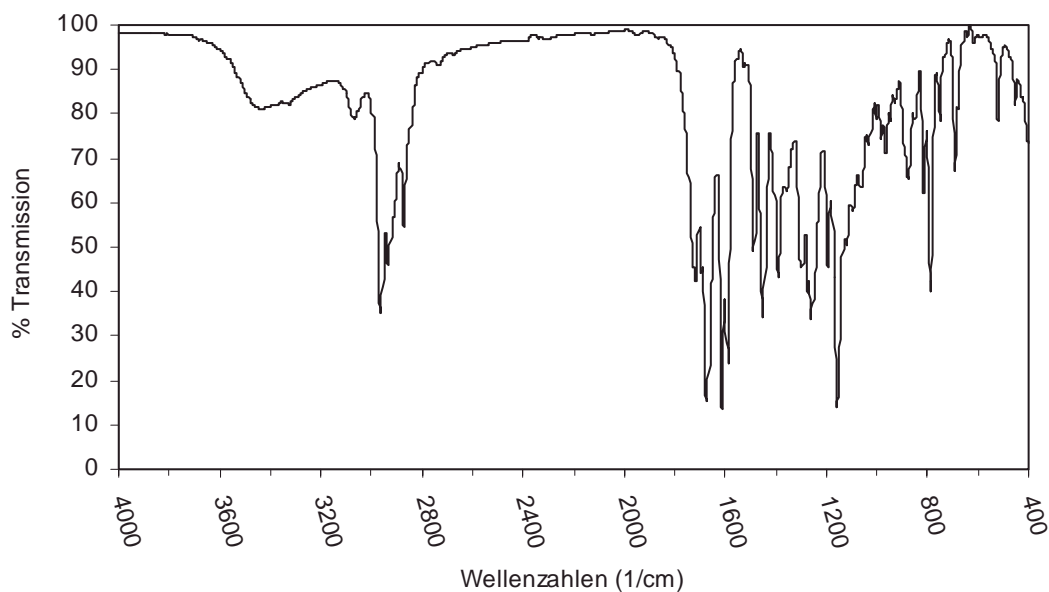
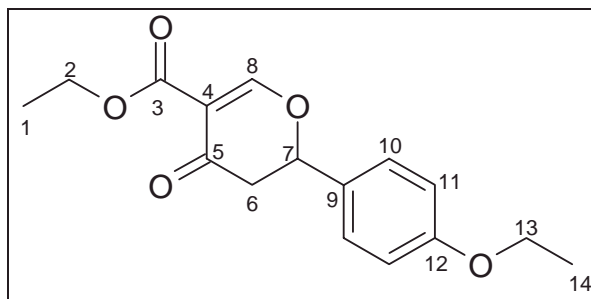


Abb. V-74: IR-Spektrum von 5-Propyl-2-(3-fluorophenyl)-2,3-dihydro-pyran-4-on **11i**

V.3.5.10 6-(4-Ethoxy-phenyl)-4-oxo-5,6-dihydro-4H-pyran-3-carbonsäureethylester **11j**

Nach AAV1 setzt man 0.75 g (5 mmol) 4-Ethoxybenzaldehyd mit 1.36 g (5 mmol) 2-Ethoxymethylen-3-trimethylsilanyloxy-but-3-ensäure-ethylester **10f** um. Als *Lewis*-Säure dient 1 mL (2 mmol) Trimethylaluminiumlösung (2M in Toluol). Nach Aufarbeitung und Säulenchromatographie mit CH/EE = 2/1 erhält man 0.55 g eines braunen Öls.

Ausbeute: 38 %



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.97 (s, 1H, H-8), 7.26 (d, 2H, H-10), 6.83 (d, 2H, H-11), 6.24 (q, 1H, H-7), 4.15 (q, 2H, H-2), 3.99 (q, 2H, H-13), 3.26 (dd, 1H, H-6ax), 2.98 (dd, 1H, H-6eq), 1.37 (t, 3H, H-14), 1.24 (t, 3H, H-1)

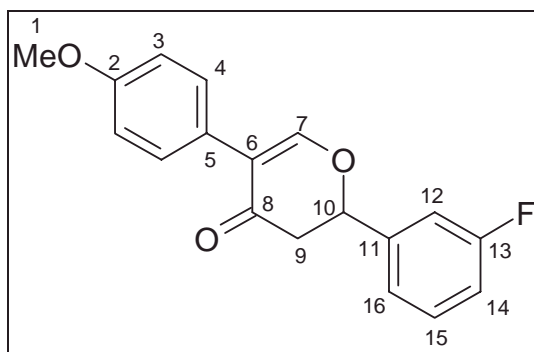
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 198.7 (C-5), 166.6 (C-3), 159.8 (C-8), 159.1 (C-12), 137.9 (C-9), 130.5 (C-4), 128.0 (C-10), 114.6 (C-11), 70.8 (C-7), 63.5 (C-13), 61.5 (C-2), 48.6 (C-6), 14.7 (C-14), 14.0 (C-1)

V.3.5.11 2-(3-Fluor-phenyl)-5-(4-methoxy-phenyl)-2,3-dihydro-pyran-4-on 11k

Nach AAV1 setzt man 0.62 g (5 mmol) 3-Fluorbenzaldehyd **51a** mit 1.39 g (5 mmol) [3-Methoxy-2-(4-methoxy-phenyl)-1-methylen-allyloxy]-trimethyl-silan **10e** um. Nach Aufarbeitung und Umkristallisation aus CH/EE = 3/1 erhält man 209 mg leicht gelbe Kristalle.

Ausbeute: 14 %

Schmp. 146 °C



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.59 (s, 1H, H-7), 7.44 (m, 2H, H-15 / H-16), 7.31 (d, 2H, H-4), 7.14 (t, 2H, 3J (H, F) = 8.7 Hz, H-12 / H-14), 6.93 (d, 2H, H-3), 5.52 (dd, 1H, 3J (*cis*) = 3.5 Hz, 3J (*trans*) = 14.2 Hz, H-7), 3.83 (s, 3H, H-1), 3.03 (dd, 1H, 2J = 14.8 Hz, 3J (*trans*) = 14.2 Hz, H-9ax), 2.79 (dd, 1H, 2J = 14.8 Hz, 3J (*cis*) = 3.5 Hz, H-9eq)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 190.2 (C-8), 162.9 (d, C-13), 160.1 (C-7), 159.1 (C-2), 133.7 (C-11), 129.8 (C-4), 128.0 (C-15), 124.6 (C-5), 119.9 (C-6), 115.9 (C-12), 115.7 (C-14), 113.9 (C-3), 80.5 (C-10), 55.2 (C-1), 43.5 (C-9)

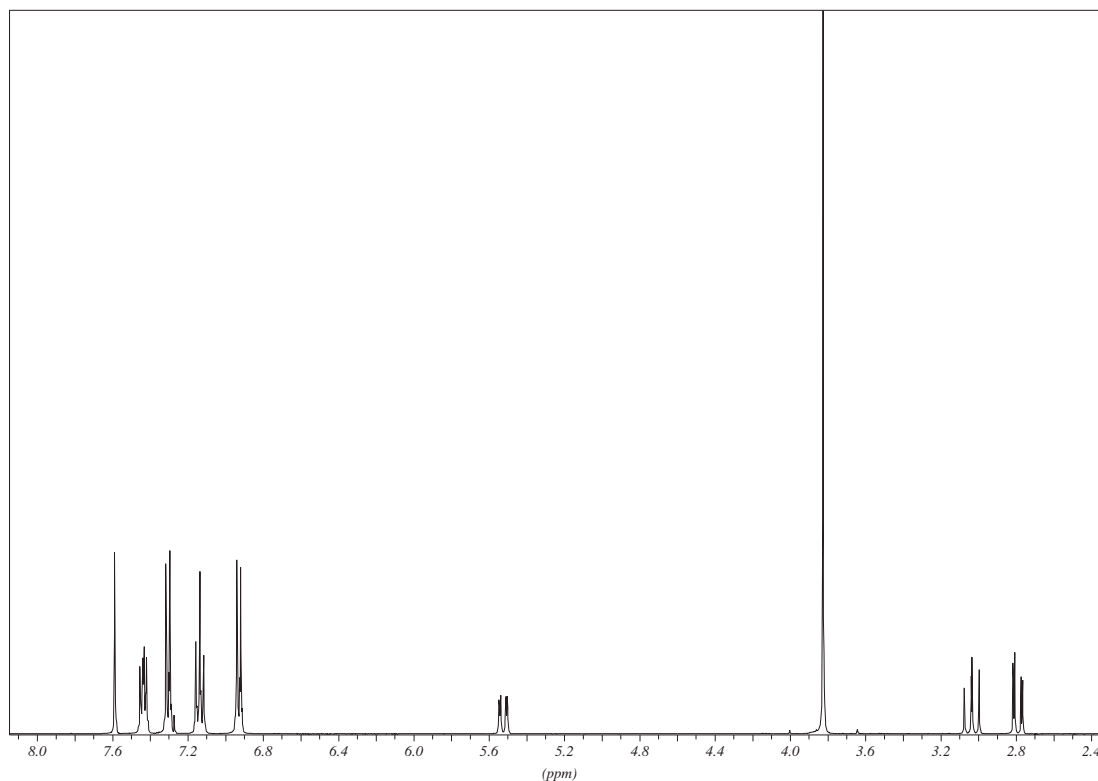


Abb. V-75: $^1\text{H-NMR}$ von 2-(3-Fluor-phenyl)-5-(4-methoxy-phenyl)-2,3-dihydro-pyran-4-on
11k

MS (70 eV): m/z (%) = 299 (19) [$\text{M}^+ + \text{H}$], 298 (94) [M^+], 177 (71), 176 (53), 149 (9), 148 (35), 135 (22), 133 (8), 122 (21), 121 (18), 120 (100), 119 (13) [$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}^+$], 109 (6), 92 (8), 91 (35), 77 (10) [$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2^+$]

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3072 2918 (ν C-H), 1658 1598 1510 (ν C=C), 1461 1365 (δ C-H), 1284 1224 (ν C-F), 1180 1106 (ν C-O), 823 (Ar-H)

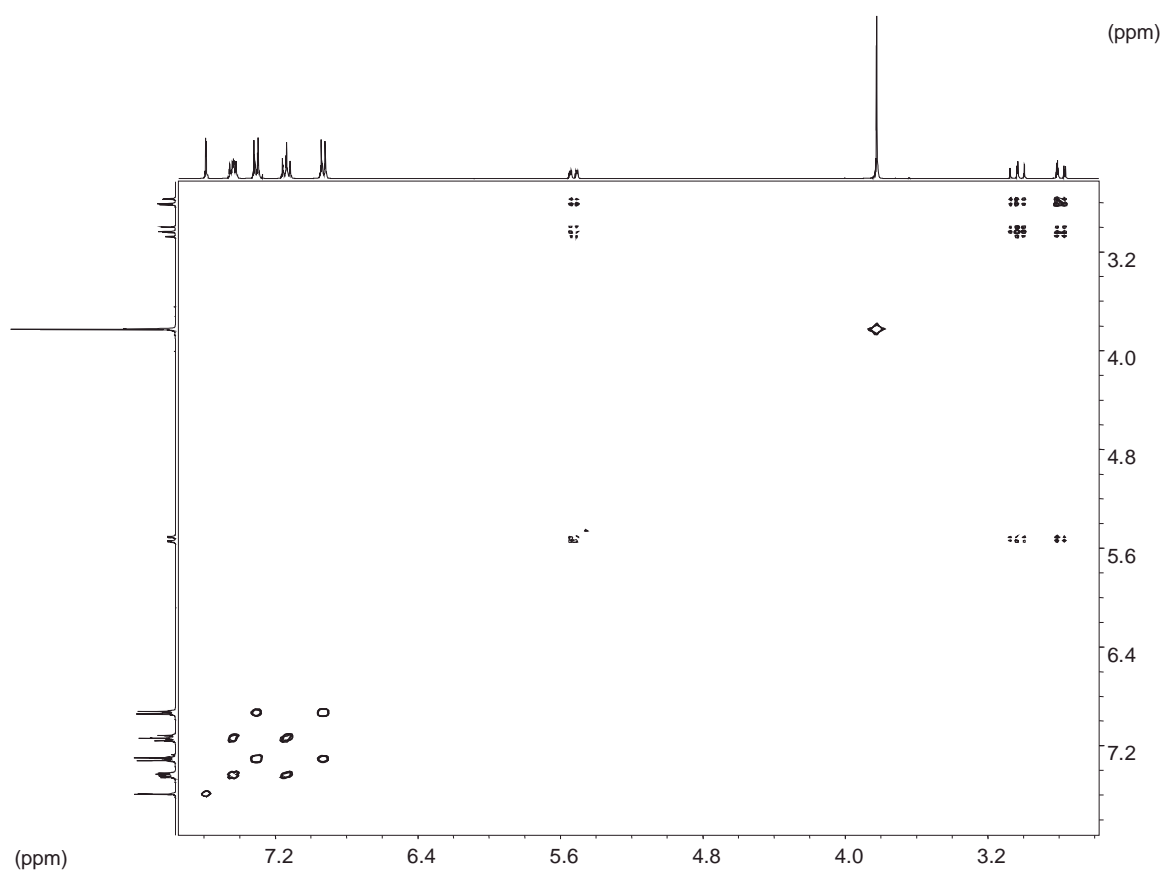


Abb. V-76: $^1\text{H} / ^1\text{H}$ -COSY-Experiment von 2-(3-Fluor-phenyl)-5-(4-methoxy-phenyl)-2,3-dihydro-pyran-4-on **11k**

EA: $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{FO}_3$ $M = 298.32 \text{ g/mol}$
berechnet: $\text{C} = 72.47 \%$ $\text{H} = 5.07 \%$
gefunden: $\text{C} = 71.84 \%$ $\text{H} = 4.72 \%$

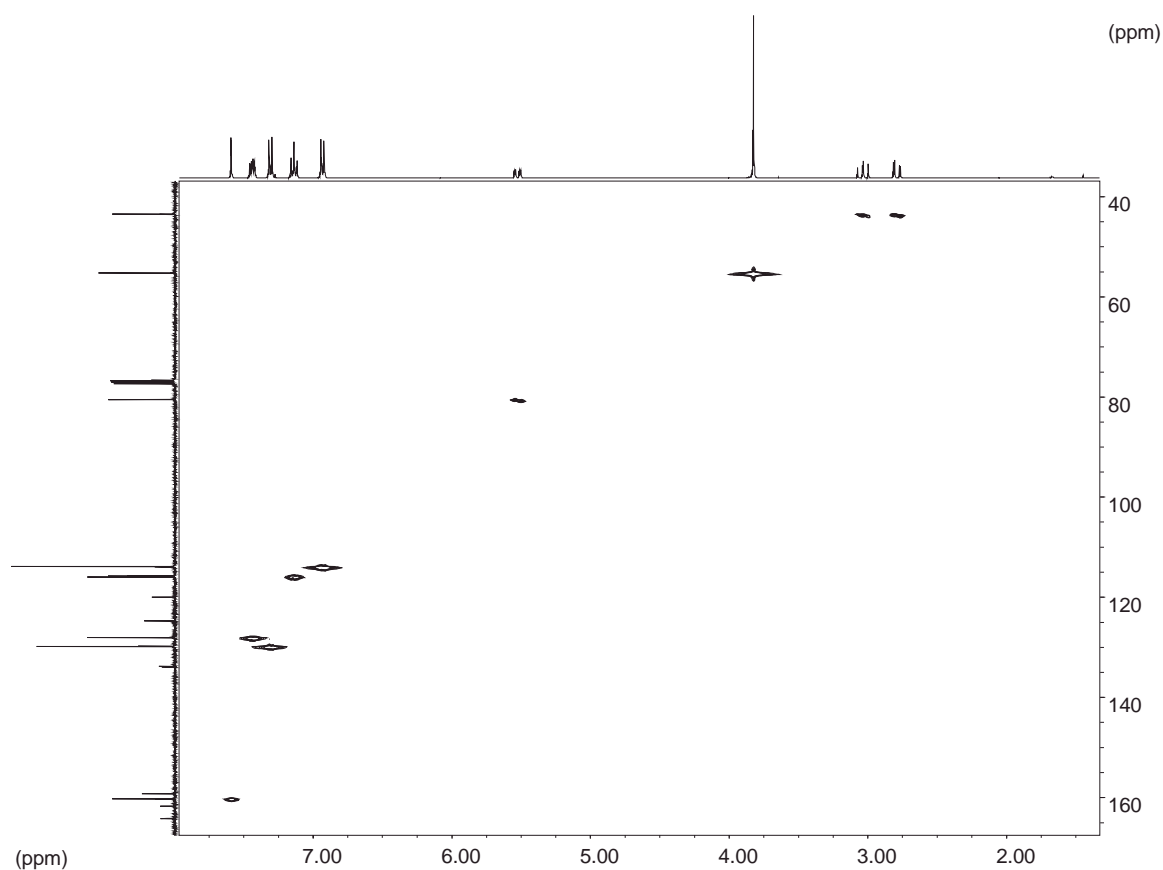
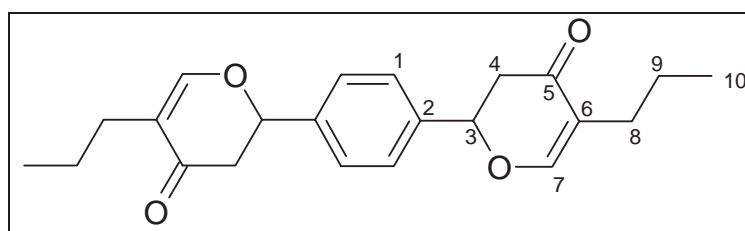


Abb. V-77: $^1\text{H} / ^{13}\text{C}$ -COSY-Experiment von 2-(3-Fluor-phenyl)-5-(4-methoxy-phenyl)-2,3-dihydro-pyran-4-on **11k**

V.3.5.12 1,4-Bis(5-Propyl-2,3-dihydro-pyran-4-on-2-yl)-benzol **11m**

Nach AAV1 setzt man 0.67 g (5 mmol) Terephthalaldehyd mit 1.86 g (10 mmol) (3-Methoxy-1-methylen-2-propyl-allyloxy)-trimethyl-silan **10b** um. Nach Aufarbeitung erhält man 820 mg eines oranges Wachses.

Ausbeute: 46 %



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.45 (s, 4H, H-1), 7.32 (s, 2H, H-7), 5.38 (dd, 2H, $^3J(\text{cis}) = 3.5$ Hz, $^3J(\text{trans}) = 14.4$ Hz, H-3), 2.85 (dd, 1H, $^2J = 16.8$ Hz, $^3J(\text{trans}) = 14.8$ Hz, H-6ax), 2.67 (dd, 1H, $^2J = 16.8$ Hz, $^3J(\text{cis}) = 3.6$ Hz, H-6eq), 2.05 – 2.25 (m, 4H, H-8), 1.35 – 1.65 (m, 4H, H-9), 0.8 – 1.05 (m, 6H, H-10)

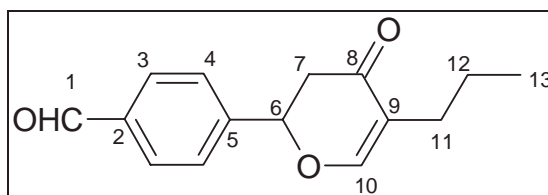
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 191.8 (C-5), 159.5 (C-7), 138.9 (C-2), 126.5 (C-1), 118.5 (C-6), 80.3 (C-3), 43.3 (C-4), 27.3 (C-8), 22.3 (C-9), 13.6 (C-10)

MS (70 eV): m/z (%) = 354 (<1) [M^+], 148 (24), 131 (47), 103 (49), 91 (27), 79 (41), 77 (86) [$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2^+$], 71 (32) [$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}^+$], 65 (33), 55 (34) [C_4H_7^+], 51 (44), 50 (20), 45 (25), 43 (100) [C_3H_7^+], 42 (25), 41 (88) [C_3H_5^+], 39 (69) [C_3H_3^+]

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2963 2875 (ν C-H), 1717 (ν C=O), 1609 (ν C=C), 1417 (δ C-H), 1274 1159 (ν C-O)

V.3.5.13 (4-(4-Oxo-5-propyl-3,4-dihydro-2H-pyran-2-yl)-benzaldehyd)

Bei der Synthese von 1,4-Bis(5-Propyl-2,3-dihydro-pyran-4-on-2-yl)-benzol fällt dieses Mono-Addukt an:



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 10.04 (s, 1H, H-1), 7.93 (d, 2H, H-3), 7.57 (d, 2H, H-4), 7.34 (s, 1H, H-10), 7.45 (dd, 1H, H-6), 2.82 (dd, 1H, H-7ax), 2.71 (dd, 1H, H-7eq), 2.16 (m, 2H, H-11), 1.47 (m, 2H, H-12), 0.92 (t, 3H, H-13)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 191.5 (C-1), 191.3 (C-8), 159.2 (C-10), 144.8 (C-5), 136.5 (C-2), 130.1 (C-3), 126.4 (C-4), 118.7 (C-9), 80.0 (C-6), 43.3 (C-7), 27.3 (C-11), 22.2 (C-12), 13.6 (C-13)

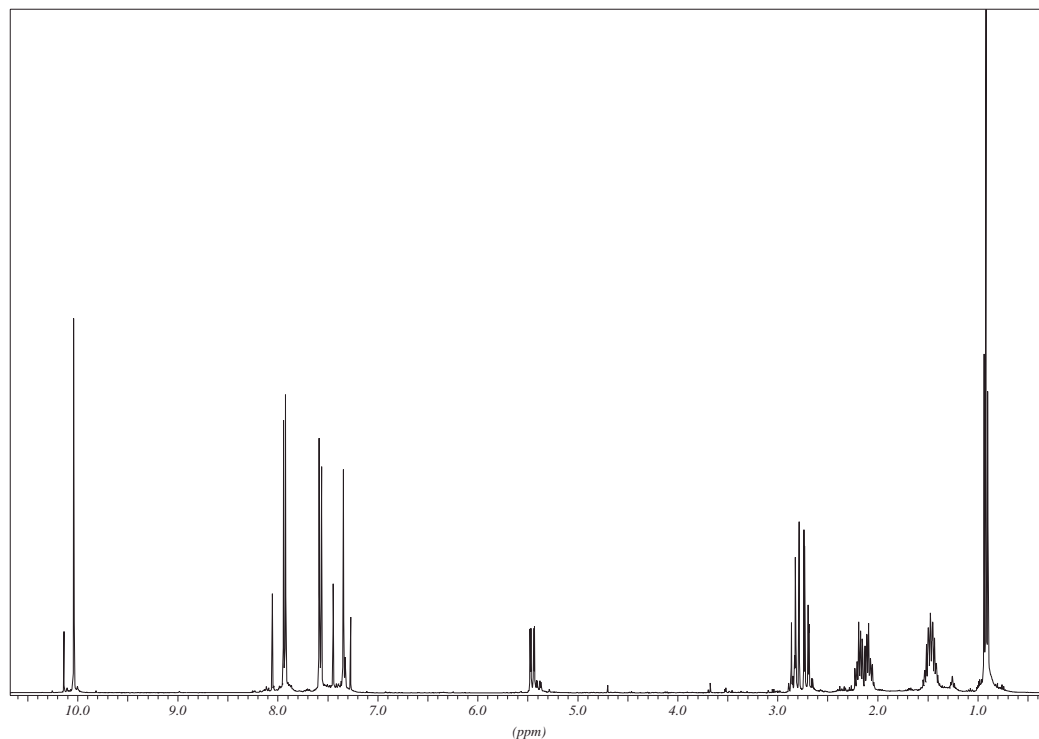


Abb. V-78: $^1\text{H-NMR}$ von(4-(4-Oxo-5-propyl-3,4-dihydro-2*H*-pyran-2-yl)-benzaldehyd)

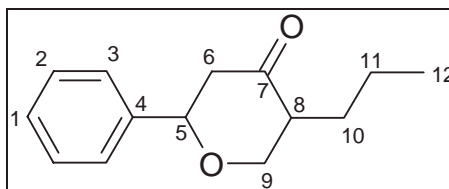
V.3.6 Hydrierung von Hetero-DA-Addukten

V.3.6.1 2-Phenyl-5-propyl-tetrahydro-pyran-4-on 12a

Nach AAV 3 hydriert man 100 mg (0.5 mmol) 2-Phenyl-5-propyl-2,3-dihydro-pyran-4-on **11a** mit 50 mg Palladium auf Aktivkohle 10 %ig in 10 mL Ethanol.

Man erhält 87 mg gelbes Öl.

Ausbeute: 80 %

***cis- / trans-Gemisch***

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 7.15 – 7.40 (m, 5H, H-1 – H-3), 4.42 / 4.64 (dd, 1H, H-5), 3.65 – 3.80 (m, 1H, H-8), 2.55 - 3.00 (m, 4H, H-6 / H-9), 0.9 – 1.9 (m, 7H, H-10 – H-12)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ [ppm] = 213.9 / 207.8 (C-7), 141.0 / 140.6 (C-4), 128.6 / 128.4 (C-1), 128.3 / 128.0 (C-2), 126.0 / 125.6 (C-3), 80.4 (C-5), 72.1 / 62.8 (C-9), 53.7 / 50.5 (C-8), 50.2 / 44.3 (C-6), 30.2 / 29.4 (C-10), 20.5 / 20.3 (C-11), 14.1 / 14.0 (C-12)

MS (70 eV): m/z (%) = 218 (8) [M⁺], 204 (10), 162 (24), 134 (14), 133 (35), 122 (17), 107 (14) [C₇H₇O⁺], 105 (80), 104 (43), 92 (15), 91 (100), 77 (22) [C₃H₇O₂⁺], 71 (30) [C₄H₇O⁺], 55 (16) [C₄H₇⁺], 51 (11), 43 (43) [C₃H₇⁺], 41 (22) [C₃H₅⁺]

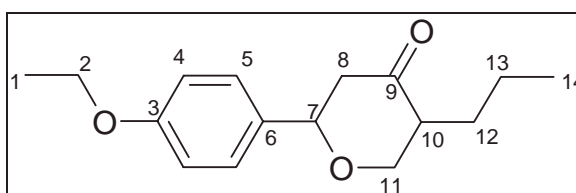
IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3062 2028 (v C-H aromat.), 2959 2932 2872 (v C-H aliph.), 1713 (v C=O), 1454 1379 (δ C-H), 1077 (v C-O), 752 700 (monosubst. Aromat)

V.3.6.2 2-(4-Ethoxy-phenyl)-5-propyl-tetrahydro-pyran-4-on 12b

Nach AAV 3 hydriert man 505 mg (1.9 mmol) 2-(4-Ethoxy-phenyl)-5-propyl-2,3-dihydro-pyran-4-on **11b** mit 50 mg Palladium auf Aktivkohle 10 %ig in 10 mL Ethanol und 1 mL DMF.

Man erhält 462 mg gelbes Öl.

Ausbeute: 93 %



cis- / trans-Gemisch bzgl. Tetrahydropyranon-Ring

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 6.8 - 7.3 (m, 4H, H-4 / H-5), 4.02 (m, 2H, H-2), 4.0 - 4.6 (m, 1H, H-7), 3.4 - 3.9 (m, 2H, H-11), 2.3 - 2.9 (m, 3H, H-8 / H-11), 1.05 - 2.9 (m, 4H, H-12 / H-13), 1.39 (m, 3H, H-1), 0.94 (m, 3H, H-14)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 208.0 (C-9), 158.8 (C-3), 129.1 (C-6), 127.2 (C-5), 114.5 (C-4), 80.6 / 79.5 (C-7), 72.1 (C-11), 63.5 (C-2), 50.5 (C-10), 50.1 (C-8), 35.7 (C-12), 26.5 (C-13), 14.8 (C-1), 14.1 (C-14)

MS (70 eV): m/z (%) = 262 (4) [M^+], 177 (17), 163 (35), 149 (19), 136 (14), 135 (73), 121 (14), 110 (11), 108 (16), 107 (74) [$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}^+$], 91 (11), 73 (100), 71 (11) [$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}^+$], 60 (21), 55 (15) [C_4H_7^+], 44 (95), 43 (29) [C_3H_7^+], 42 (35), 41 (23) [C_3H_5^+]

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2960 2931 2873 (ν C-H), 1714 1670 (ν C=O), 1609 1512 (ν C=C), 1386 (δ C-H), 1246 , 1176 1115 1047 (ν C-O), 826 (*p*-subst Aromat)

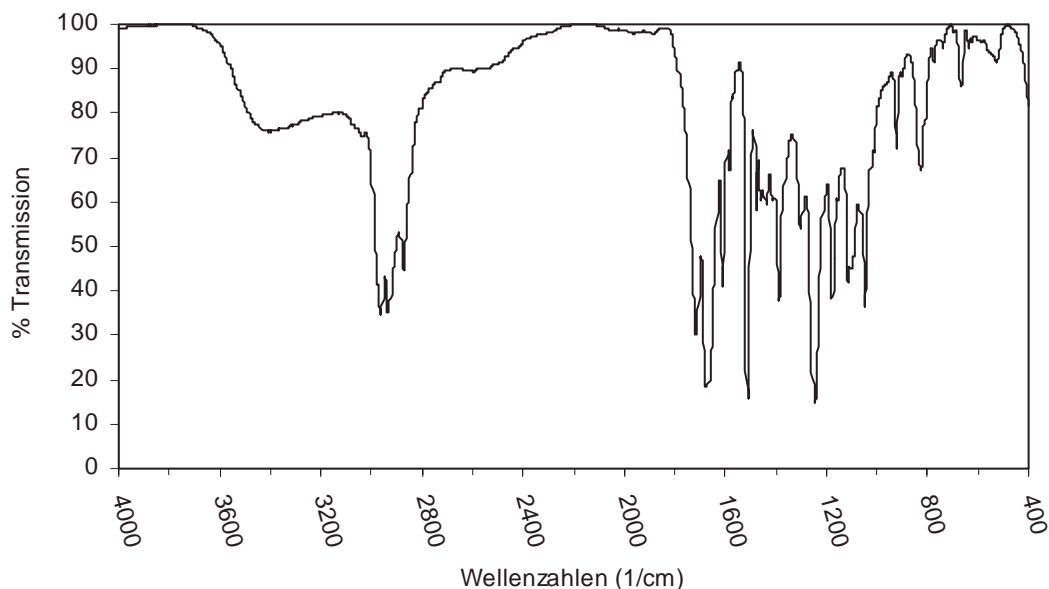


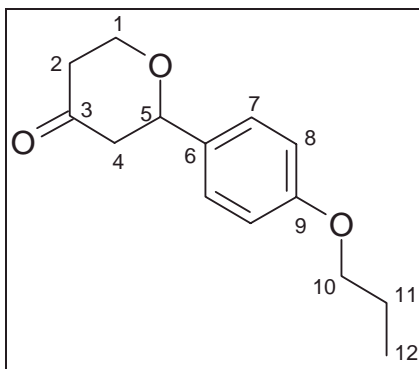
Abb. V-79: IR-Spektrum von 2-(4-Ethoxy-phenyl)-5-propyl-tetrahydro-pyran-4-on **12b**

V.3.6.3 2-(4-Propoxy-phenyl)-tetrahydro-pyran-4-on 12d

Nach AAV 3 hydriert man 0.5 g (2.2 mmol) 2-(4-Propoxy-phenyl)-2,3-dihydro-pyran-4-on **11d** mit 50 mg Palladium auf Aktivkohle 10 %ig in 30 mL Ethanol und 5 mL DMF.

Man erhält 475 mg gelbes Wachs.

Ausbeute: 93 %



¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 7.25 (d, 2H, H-7), 6.87 (d, 2H, H-8), 4.58 (dd, ³*J*(*cis*) = 4.0 Hz, ³*J*(*trans*) = 10.1 Hz, 1H, H-5), 4.37 (ddd, ²*J* = 11.7 Hz, ³*J*(*trans*) = 7.7 Hz, 1H, H-1_{ax}), 3.90 (t, 2H, H-10), 3.80 (m, 1H, ²*J* = 11.7 Hz, ³*J*(*cis*) = 3.1 Hz, H-1_{eq}), 2.67 (m, 1H, H-2_{ax}), 2.61 (m, 2H, H-4), 2.38 (m, 1H, ²*J* = 14.2 Hz, H-2_{eq}), 1.78 (sext., 1H, H-11), 1.01 (t, 3H, H-12)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ [ppm] = 206.5 (C-3), 159.1 (C-9), 132.5 (C-6), 127.2 (C-7), 114.6 (C-8), 79.6 (C-5), 69.6 (C-10), 66.6 (C-1), 49.8 (C-4), 42.2 (C-2), 22.5 (C-11), 14.7 (C-12)

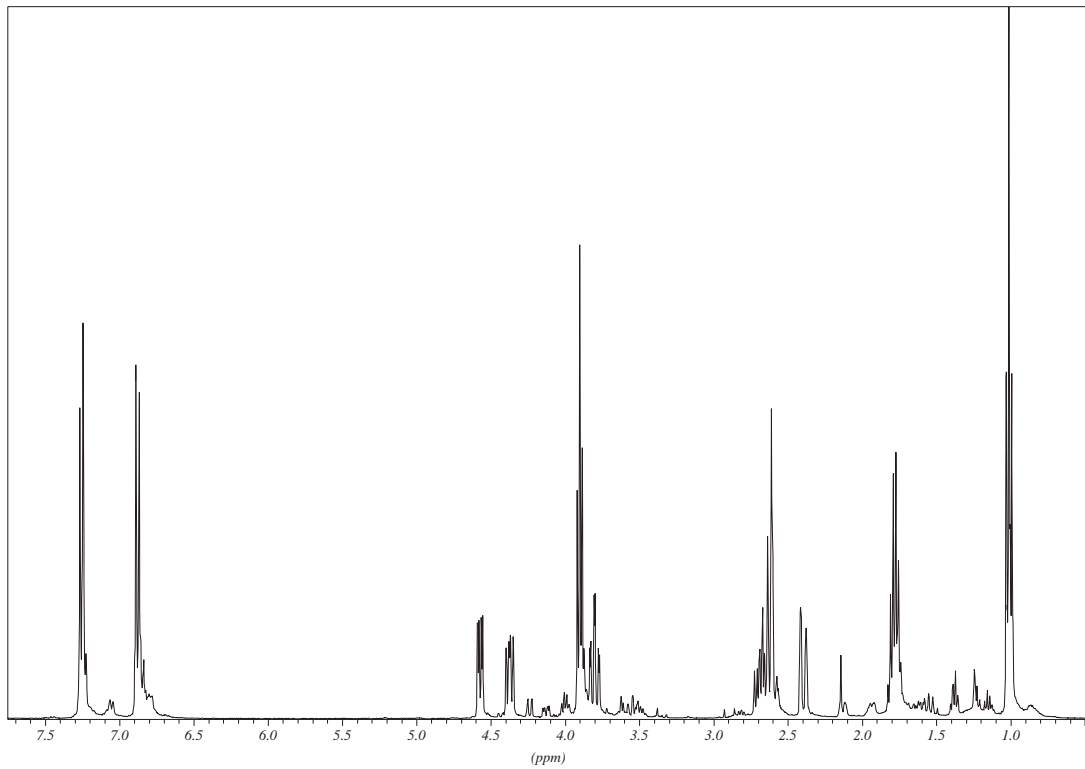


Abb. V-80: ^1H -NMR von 2-(4-Propoxy-phenyl)-tetrahydro-pyran-4-on **12d**

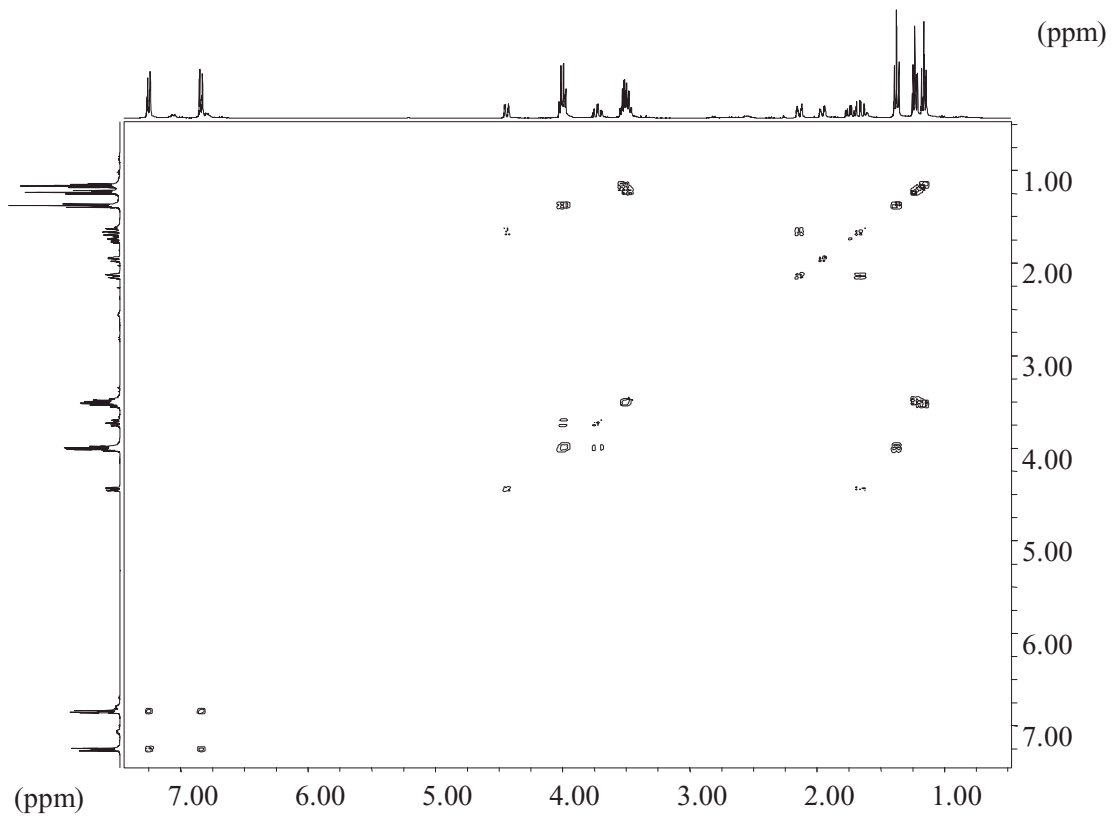


Abb. V-81: $^1\text{H} / ^1\text{H}$ -COSY-NMR von 2-(4-Propoxy-phenyl)-tetrahydro-pyran-4-on **12d**

MS (70 eV): m/z (%) = 234 (100) [M^+], 233 (15), 191 (13), 175 (31), 164 (16), 163 (16), 162 (22), 147 (16), 123 (13), 122 (84), 121 (69), 120 (44), 107 (12) [$C_7H_7O^+$], 105 (12), 71 (16) [$C_4H_7O^+$], 43 (32) [$C_3H_7^+$], 42 (16), 41 (14) [$C_3H_5^+$]

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2977 2927 2873 (ν C-H), 1712 (ν C=O), 1612 1513 (ν C=C), 1245 1047 (ν C-O), 827 (p -subst. Aromat)

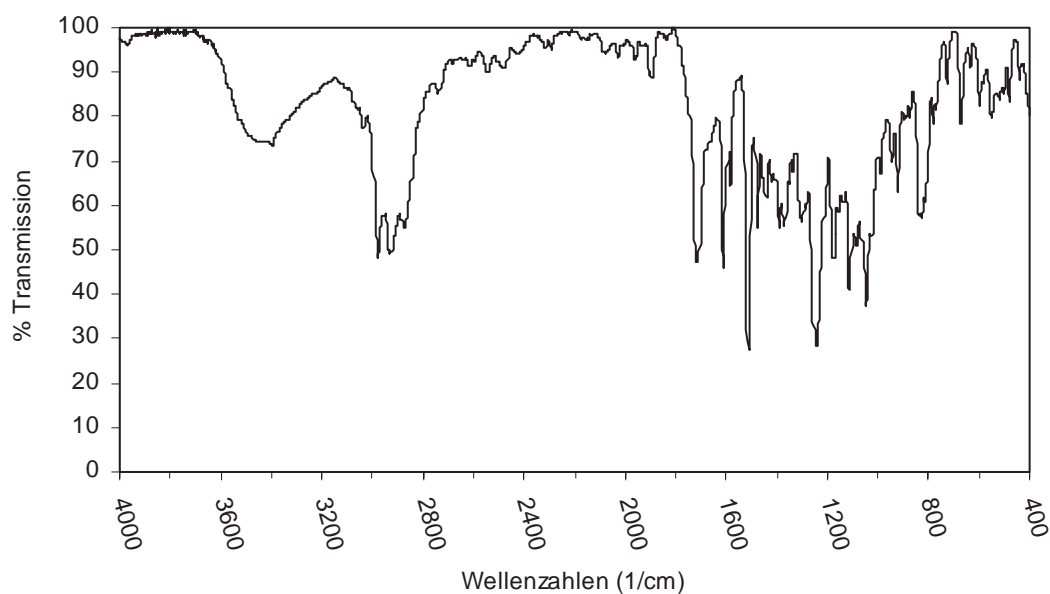


Abb. V-82: IR-Spektrum von 2-(4-Propoxy-phenyl)-tetrahydro-pyran-4-on **12d**

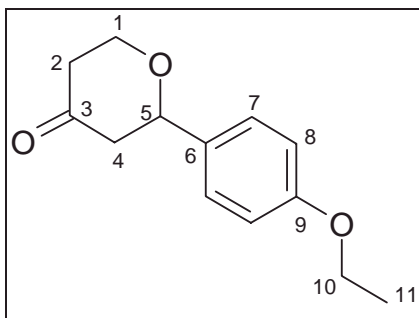
EA:	$C_{14}H_{18}O_3$	$M = 234.30$ g/mol
	berechnet:	C = 71.77 % H = 7.74 %
	gefunden:	C = 70.99 % H = 7.38 %

V.3.6.4 2-(4-Ethoxy-phenyl)-tetrahydro-pyran-4-on **12e**

Nach AAV 3 hydriert man 2.5 g (11 mmol) 2-(4-Ethoxy-phenyl)-2,3-dihydro-pyran-4-on **11e** mit 150 mg Palladium auf Aktivkohle 10 %ig in 30 mL Ethanol.

Man erhält 1.2 g gelbes Wachs

Ausbeute: 50 %



¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 7.25 (d, 2H, H-7), 6.87 (d, 2H, H-8), 4.57 (dd, ³*J*(*cis*) = 4.1 Hz, ³*J*(*trans*) = 9.7 Hz, 1H, H-5), 4.37 (ddd, ²*J* = 11.2 Hz, ³*J*(*trans*) = 7.1 Hz, ³*J*(*cis*) = 1.5 Hz, 1H, H-1_{ax}), 4.00 (t, 2H, H-10), 3.80 (m, 1H, ²*J* = 11.7 Hz, ³*J*(*cis*) = 3.1 Hz, H-1_{eq}), 2.67 (m, 1H, H-2_{ax}), 2.60 (m, 2H, H-4), 2.38 (m, 1H, ²*J* = 11.7 Hz, H-2_{eq}), 1.39 (t, 3H, H-11)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ [ppm] = 206.5 (C-3), 158.8 (C-9), 132.6 (C-6), 127.3 (C-7), 114.6 (C-8), 79.5 (C-5), 66.6 (C-10), 63.5 (C-1), 49.8 (C-4), 42.2 (C-2), 14.7 (C-11)

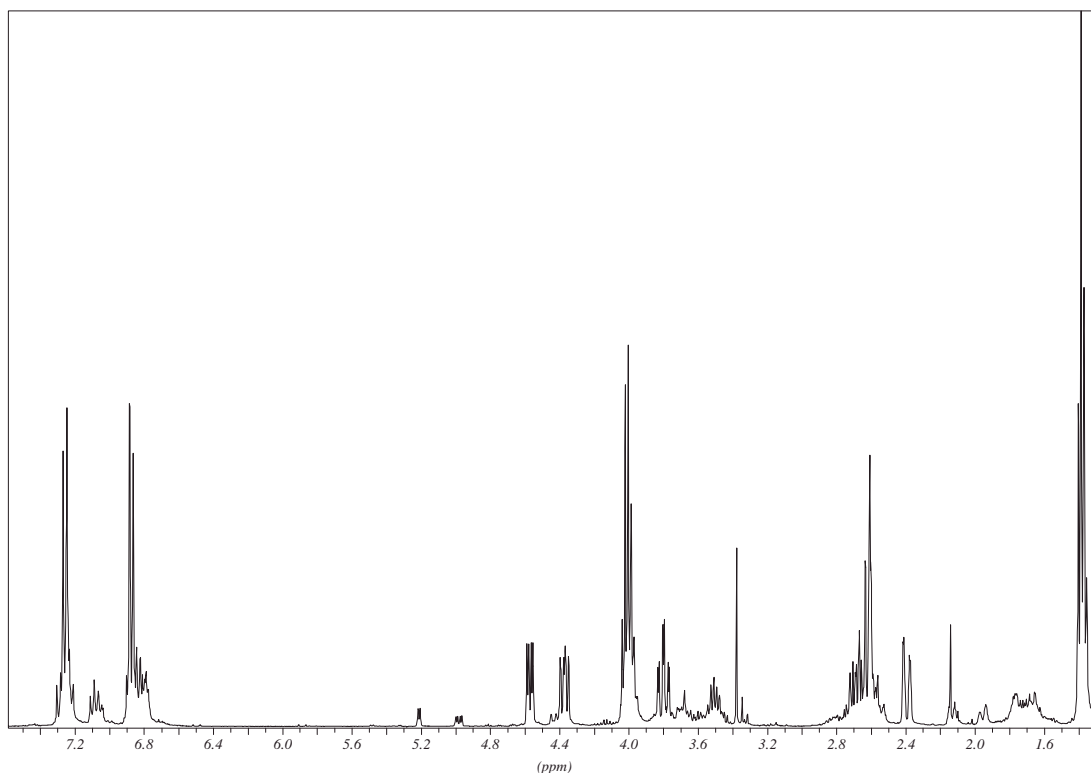


Abb. V-83: ¹H-NMR von 2-(4-Ethoxyphenyl)-tetrahydro-pyran-4-on **12e**

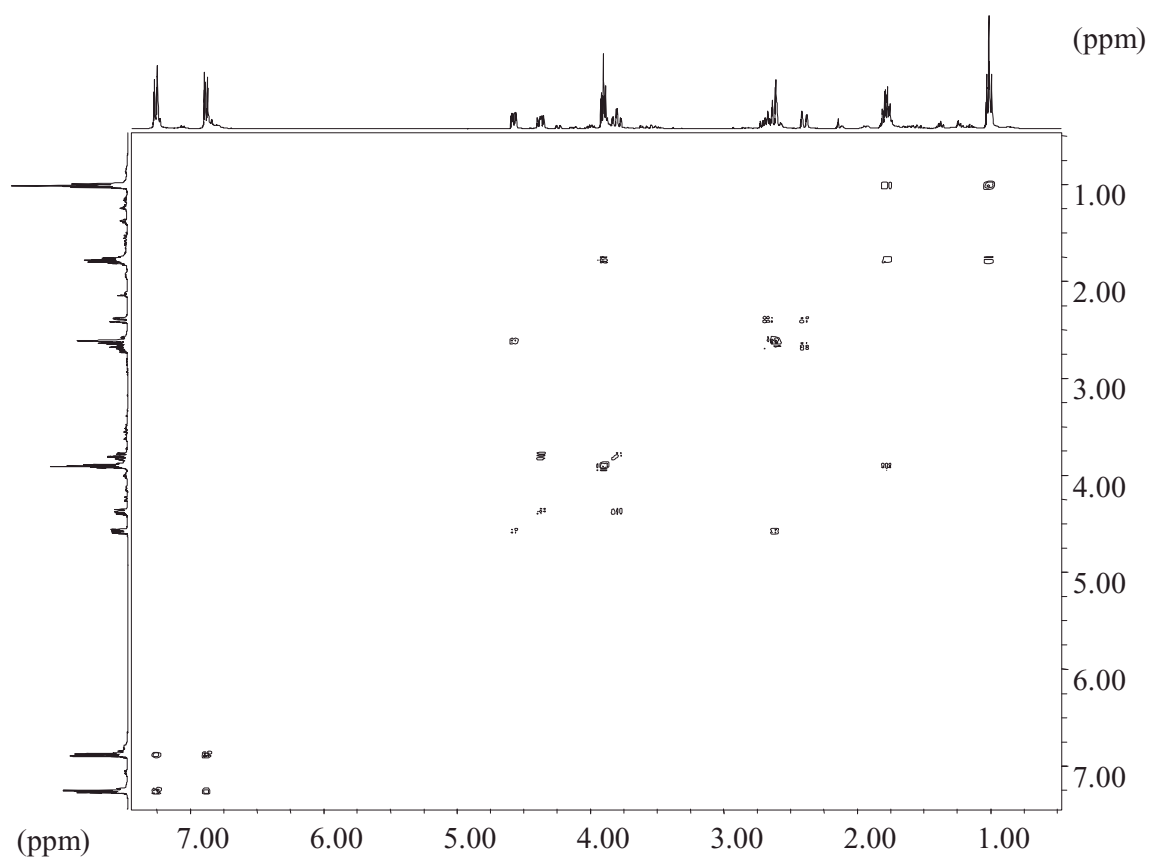


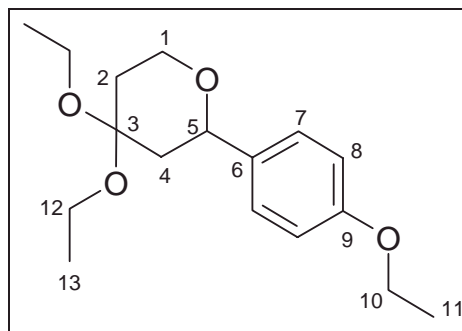
Abb. V-84: $^1\text{H} / ^1\text{H}$ -COSY-NMR von 2-(4-Ethoxy-phenyl)-tetrahydro-pyran-4-on **12e**

MS (70 eV): m/z (%) = 221 (53) [$\text{M}^+ + \text{H}$], 220 (63) [M^+], 219 (26) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 175 (39), 150 (100), 149 (59), 148 (74), 135 (75), 122 (82), 121 (100), 120 (47), 107 (68) [$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}^+$], 100 (44), 71 (21) [$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}^+$], 70 (27), 58 (31) [$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}^+$], 43 (22) [C_3H_7^+], 42 (43)

EA: $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$ $M = 220.27 \text{ g/mol}$
 berechnet: C = 70.89 % H = 7.32 %
 gefunden: C = 70.81 % H = 7.22 %

V.3.6.5 4,4-Diethoxy-2-(4-ethoxy-phenyl)-tetrahydro-pyran

Als Nebenprodukt bei der Synthese von 2-(4-Ethoxy-phenyl)-tetrahydro-pyran-4-on **12e** fällt diese Verbindung an.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.24 (d, 2H, H-7), 6.83 (d, 2H, H-8), 4.43 (d, 1H, H-5), 3.99 (q, 2H, H-10), 3.72 (dt, 2H, H-1), 3.51 (m, 4H, H-12), 2.13 (dt, 1H, H-2_{ax}), 1.96 (dq, 1H, H-2_{eq}), 1.69 (m, 2H, H-4), 1.38 (t, 3H, H-11), 1.23 / 1.16 (t, 6H, H-13)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 158.4 (C-9), 134.3 (C-6), 127.3 (C-7), 114.4 (C-8), 98.4 (C-3), 76.4 (C-5), 65.1 (C-10), 63.4 (C-1), 55.3 / 55.0 (C-12), 41.8 (C-4), 34.1 (C-2), 15.5 (C-13), 14.8 (C-11)

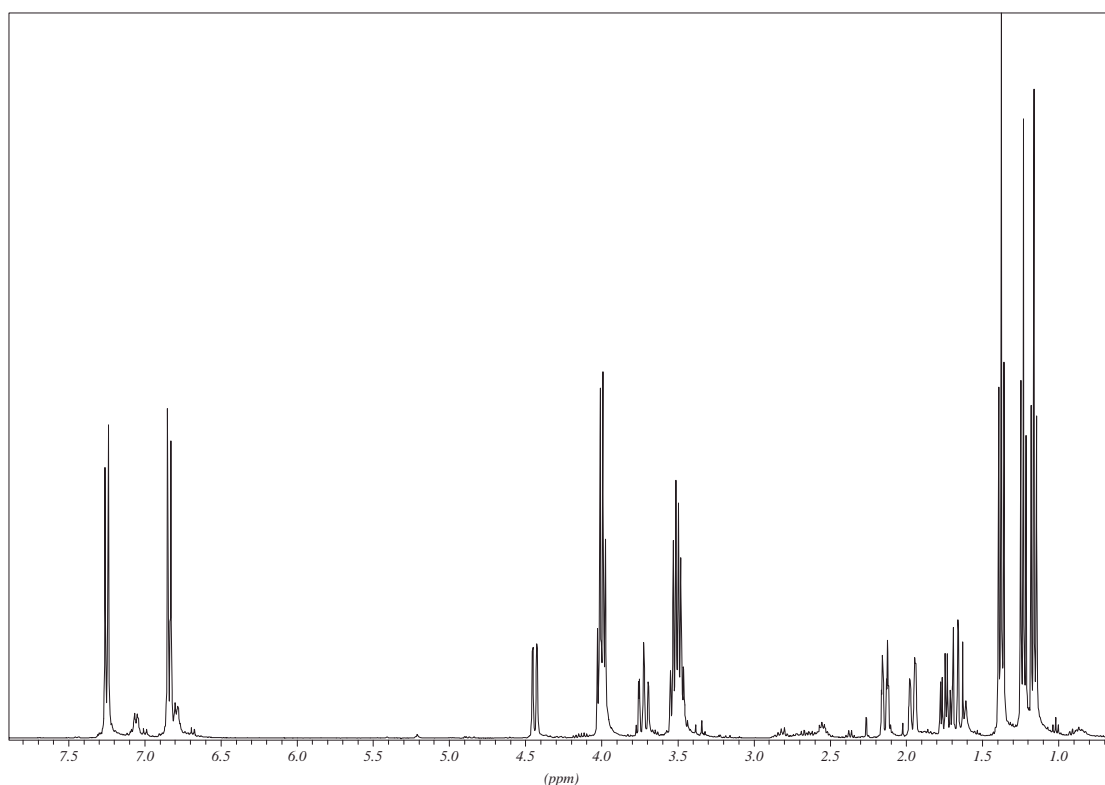


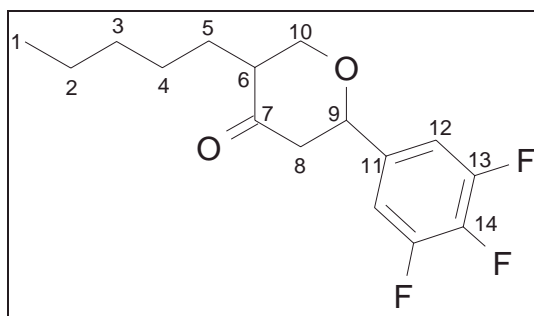
Abb. V-85: $^1\text{H-NMR}$ von 4,4-Diethoxy-2-(4-ethoxy-phenyl)-tetrahydro-pyran

V.3.6.6 5-Pentyl-2-(3,4,5-trifluor-phenyl)-2,3-dihydro-pyran-4-on 12f

Nach AAV 3 hydriert man 390 mg (1.3 mmol) 5-Pentyl-2-(3,4,5-trifluoro-phenyl)-2,3-dihydro-pyran-4-on **11f** mit 50 mg Palladium auf Aktivkohle 10 %ig in 5 mL Ethanol und 1 mL DMF.

Man erhält 369 mg gelbes Öl.

Ausbeute: 94 %

***cis-* / *trans*-Gemisch bzgl. Tetrahydropyranon-Ring**

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 6.9 - 7.1 (m, 2H, H-12), 4.3 - 4.7 (m, 1H, H-9), 3.4 - 4.1 (m, 2H, H-10), 2.2 - 2.9 (m, 3H, H-6 / H-8), 0.7 - 1.9 (m, 12H, H-1 - H-6)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ [ppm] = 20.9.3 / 208.4 (C-7), 151.3 (C-11), 109.9 (C-12), 77.9 (C-9), 70.3 / 67.0 (C-10), 57.2 (C-6), 46.5 / 38.8 (C-8), 13.8 (C-1), Signale für C-2 bis C-5 nicht zuzuordnen

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 376.5 MHz): δ [ppm] = -134.0 (m, F-13), -161.5 (m, F-14)

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2985 2932 2861 (v C-H), 1720 (v C=O), 1665 1622 1531 (v C=C), 1448 1379 (δ C-H), 1235 (v C-F), 1043 (v C-O), 858 (isoliertes Ar-H)

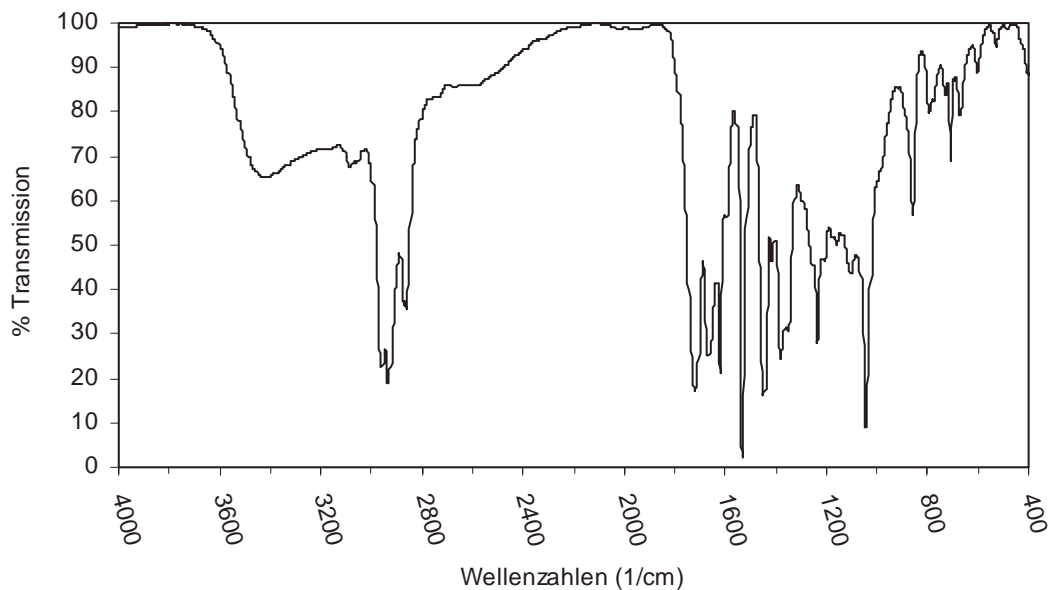


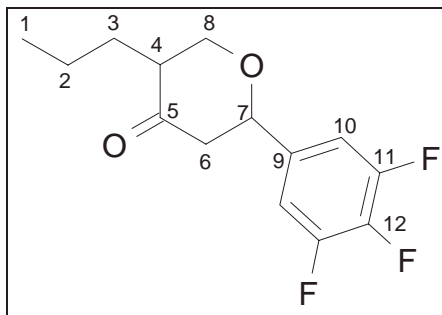
Abb. V-86: IR-Spektrum von 5-Pentyl-2-(3,4,5-trifluor-phenyl)-2,3-dihydro-pyran-4-on **12f**

V.3.6.7 5-Propyl-2-(3,4,5-trifluor-phenyl)-2,3-dihydro-pyran-4-on **12g**

Nach AAV 3 hydriert man 430 mg (1.6 mmol) 5-Propyl-2-(3,4,5-trifluoro-phenyl)-2,3-dihydro-pyran-4-on **11g** mit 50 mg Palladium auf Aktivkohle 10 %ig in 10 mL Ethanol und 1 mL DMF.

Man erhält 406 mg gelbes Öl.

Ausbeute: 93 %



cis- / *trans*-Gemisch bzgl. Tetrahydropyranon-Ring

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 6.8 - 7.1 (m, 2H, H-10), 4.3 - 4.7 (m, 1H, H-7), 3.3 - 4.1 (m, 2H, H-8), 2.2 - 2.9 (m, 3H, H-4 / H-6), 0.5 - 1.8 (m, 5H, H-1 - H-3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 208.3 / 209.2 (C-5), 150.3 (C-9), 109.7 (C-10), 80.0 / 77.9 (C-7), 68.7 / 67.0 (C-8), 57.0 / 51.0 (C-4), 46.5 / 42.5 (C-6), 32.1 / 27.4 (C-3), 20.2 / 19.9 (C-2), 13.7 (C-1)

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , 376.5 MHz): δ [ppm] = -134.0 (m, F-11), -161.5 (m, F-12)

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2962 2934 2874 (ν C-H), 1719 (ν C=O), 1666 1622 1531 (ν C=C), 1448 1380 (δ C-H), 1234 (ν C-F), 1044 (ν C-O), 858 (isoliertes Ar-H)

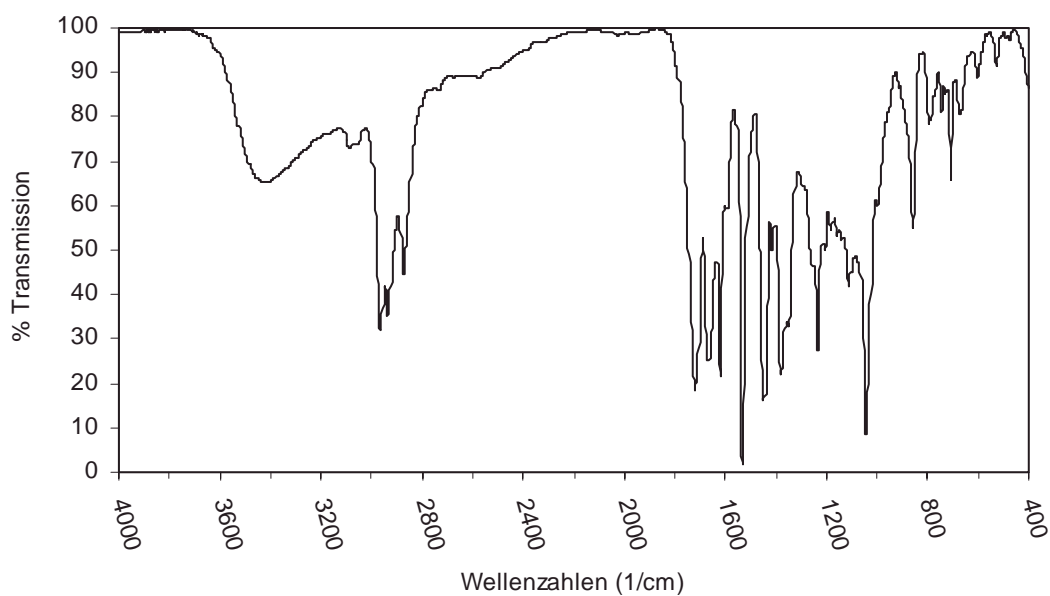


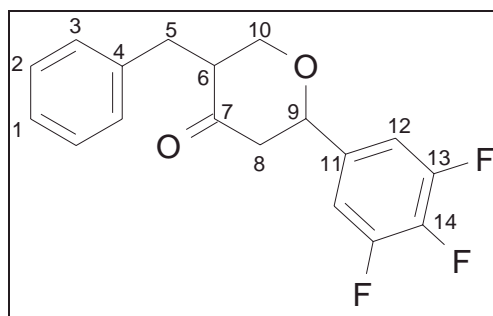
Abb. V-87: IR-Spektrum von 5-Propyl-2-(3,4,5-trifluor-phenyl)-2,3-dihydro-pyran-4-on **12g**

V.3.6.8 5-Benzyl-2-(3,4,5-trifluor-phenyl)-tetrahydro-pyran-4-on 12h

Nach AAV 3 hydriert man 0.4 g (1.2 mmol) 5-Benzyl-2-(3,4,5-trifluor-phenyl)-2,3-dihydro-pyran-4-on **11g** mit 50 mg Palladium auf Aktivkohle 10 %ig in 10 mL Ethanol und 1 mL DMF.

Man erhält 371 mg gelbes Öl.

Ausbeute: 93 %



cis- / *trans*-Gemisch bzgl. Tetrahydropyranon-Ring

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 6.95 - 7.5 (m, 7H, H-1 - H-3 / H-12), 4.0 - 4.7 (m, 1H, H-9), 2.0 - 3.8 (m, 8H, H-5 - H-8 / H-10)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ [ppm] = 207.4 / 205.8 (C-7), 151.3 (m, C-13), 139.0 (m, C-14), 138.7 (C-4), 133.6 (d, C-11), 126.5 - 130.1 (C-1 - C-3), 109.7 (m, C-12), 78.9 (C-9), 71.6 / 68.6 (C-10), 52.6 / 52.0 (C-6), 49.8 / 46.5 (C-8), 40.9 / 35.5 (C-5)

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 376.5 MHz): δ [ppm] = 133 - 135 (m, F-13), 160 - 165 (m, F-14)

MS (70 eV): m/z (%) = 320 (11) [M⁺], 306 (7) [M⁺ - CH₂], 159 (10), 158 (19), 147 (8), 145 (19), 136 (7), 131 (46), 118 (15), 117 (36), 105 (10), 92 (38), 91 (100), 69 (7) [C₄H₅O⁺], 55 (7) [C₄H₇⁺], 43 (19) [C₃H₇⁺]

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3064 3029 2927 (ν C-H), 1716 (ν C=O), 1622 1531 (ν C=C), 1450 1377 (δ C-H), 1236 (ν C-F), 1152 1046 (ν C-O), 857 (isoliertes Ar-H), 739 701 (monosubst. Aromat)

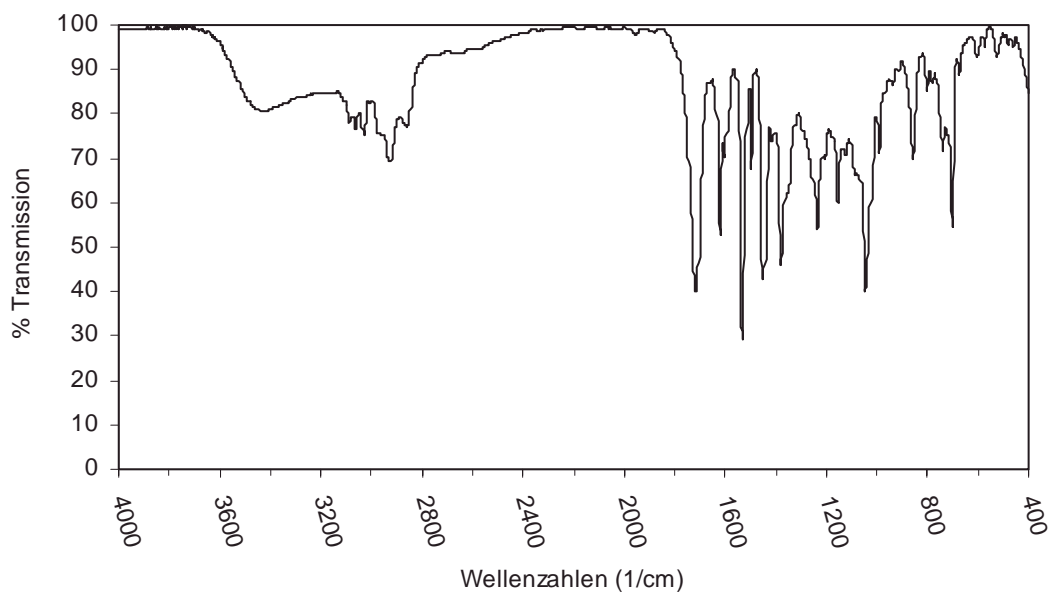


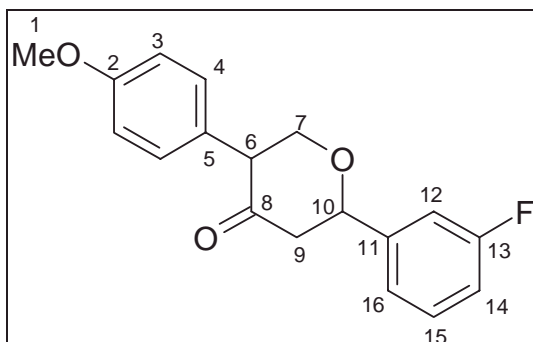
Abb. V-88: IR-Spektrum von 5-Benzyl-2-(3,4,5-trifluor-phenyl)-tetrahydro-pyran-4-on **12h**

V.3.6.9 2-(3-Fluor-phenyl)-5-(4-methoxy-phenyl)-tetrahydro-pyran-4-on **12k**

Nach AAV 3 hydriert man 130 mg (0.4 mmol) 2-(3-Fluor-phenyl)-5-(4-methoxy-phenyl)-2,3-dihydro-pyran-4-on **11k** mit 50 mg Palladium auf Aktivkohle 10 %ig in 10 mL Ethanol und 1 mL DMF.

Man erhält 103 mg gelbes Öl.

Ausbeute: 86 %



¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 6.8 - 7.6 (m, 8H, H-3 / H-4 / H-12 / H-14 - H-16), 4.4 - 4.7 (m, 1H, H-1), 3.7 - 4.4 (m, 2H, H-7), 1.85 - 3.15 (m, 3H, H-6 / H-9)

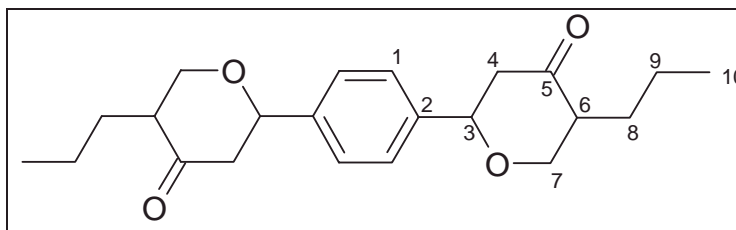
¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ [ppm] = 205.1 (C-8), 162.9 (d, C-13), 158.7 (C-2), 138.0 (d, C-11), 131.5 / 128.9 (C-4), 130.2 / 127.5 (C-15), 15.2 (m, C-12 / C-14), 115.0 / 113.7 (C-3), 80.0 / 78.3 (C-10), 70.7 / 65.9 (C-7), 56.8 / 55.2 (C-1), 45.5 / 44.8 (C-6), 40.6 / 38.3 (C-9)

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2928 (ν C-H), 1666 (ν C=O), 1609 1511 (ν C=C), 1386 (δ C-H), 1249 1223 (ν C-F), 1180 1091 1033 (ν C-O), 830 (*p*-subst. Aromat.)

V.3.6.10 1,4-Bis(5-Propyl-tetrahydro-pyran-4-on-2-yl)-benzol **12m**

Nach AAV 3 hydriert man 160 mg (0.45 mmol) 1,4-Bis(5-Propyl-2,3dihydro-pyran-4-on-2-yl)-benzol **11m** mit 50 mg Palladium auf Aktivkohle 10 %ig in 5 mL Ethanol und 1 mL DMF. Man erhält 139 mg gelbes Öl.

Ausbeute: 86 %



cis- / *trans*-Gemisch bzgl. Tetrahydropyranon-Ring

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 6.9 - 7.4 (m, 4H, H-1), 4.3 - 4.7 (m, 2H, H-3), 3.4 - 4.1 (m, 7H, H-7), 2.2 - 2.8 (m, 6H, H-4 / H-6), 1.0 - 1.85 (m, 8H, H-8 / H-9), 0.7 - 1.0 (m, 6H, H-10)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ [ppm] = 207.5 (C-5), 140.4 (C-2), 125.9 (C-1), 80.3 (C-3), 71.9 (C-7), 50.3 (C-6), 50.0 (C-4), 26.3 (C-8), 20.1 (C-9), 13.9 (C-10)

MS (70 eV): *m/z* (%) = 358 (21) [M⁺], 274 (12), 259 (10), 247 (22), 245 (24), 230 (17), 217 (39), 188 (15), 159 (14), 149 (16), 147 (17), 133 (37), 118 (15), 111 (17), 105 (23), 104 (17),

99 (16) [C₅H₇O₂⁺], 97 (34), 91 (35), 71 (65) [C₄H₇O⁺], 70 (42), 69 (53) [C₄H₅O⁺], 55 (43) [C₄H₇⁺], 45 (32), 43 (100) [C₃H₇⁺], 42 (22), 41 (38) [C₃H₅⁺]

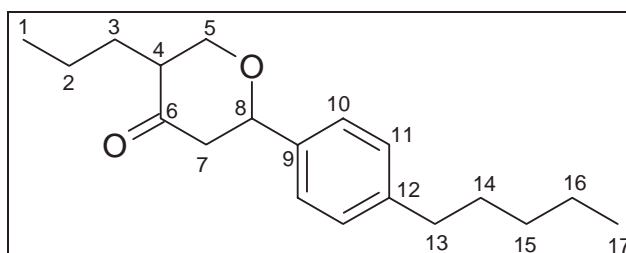
IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2960 2931 2872 (ν C-H), 1715 1666 (ν C=O), 1458 1437 1385 (δ C-H), 1257 1102 (ν C-O), 829 (*p*-subst. Aromat)

V.3.6.11 5-Propyl-2-(4-pentyl-phenyl)-tetrahydro-pyran-4-on 12n

Nach AAV 3 hydriert man 440 mg (1.5 mmol) 5-Propyl-2-(4-pentyl-phenyl)-2,3-dihydro-pyran-4-on **11n** mit 50 mg Palladium auf Aktivkohle 10 %ig in 10 mL Ethanol und 1 mL DMF.

Man erhält 411 mg gelbes Öl.

Ausbeute: 95 %



cis- / *trans*-Gemisch bzgl. Tetrahydropyranon-Ring

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 7.29 (d, 2H, H-11), 7.19 (d, 2H, H-10), 3.85 - 4.7 (m, 1H, H-8), 2.3 - 3.6 (m, 5H, H-4 / H-5 / H-7), 1.5 - 1.9 (m, 4H, H-3 / H-13), 1.1 - 1.5 (m, 8H, H-2 / H-14 - H-16), 0.85 - 1.0 (m, 6H, H-1 / H-17)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ [ppm] = 209.8 / 207.9 (C-6), 142.7 (C-9), 137.9 (C-12), 128.7 (C-11), 125.8 (C-10), 80.9 / 79.8 (C-8), 72.2 / 70.2 (C-5), 51.6 / 50.8 (C-4), 50.2 / 46.8 (C-7), 38.0 / 37.7 (C-13), 31.9 / 31.5 (C-14 / C-3), 26.8 (C-15), 24.4 / 22.4 (C-2 / C-16), 14.0 / 13.9 (C-1), 13.7 (C-17)

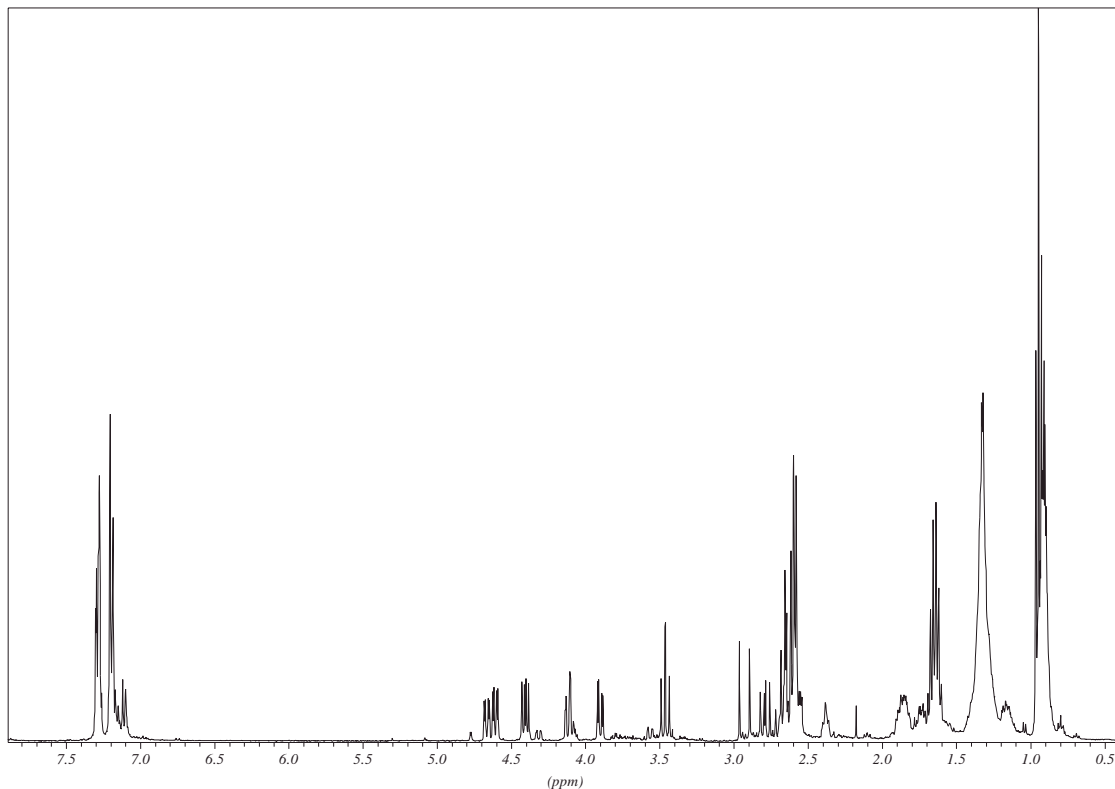


Abb. V-89: $^1\text{H-NMR}$ von 5-Propyl-2-(4-pentyl-phenyl)-tetrahydro-pyran-4-on **12n**

MS (70 eV): m/z (%) = 288 (39) [M^+], 245 (35), 218 (15), 204 (13), 191 (19) [$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}^+$], 175 (41), 149 (97), 147 (100), 141 (34), 140 (17), 133 (85), 125 (13), 119 (16), 117 (33), 111 (17), 105 (16), 99 (15) [$\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2^+$], 97 (16), 91 (30), 85 (15) [$\text{C}_5\text{H}_9\text{O}^+$], 84 (13), 83 (21) [$\text{C}_6\text{H}_{11}^+$], 72 (15), 71 (16) [$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}^+$], 69 (17) [$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}^+$], 57 (20) [C_4H_9^+], 56 (14), 55 (30) [C_4H_7^+], 43 (65) [C_3H_7^+], 41 (16) [C_3H_5^+]

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2957 2929 2859 (ν C-H), 1715 (ν C=O), 1514 (ν C=C), 1464 1378 (δ C-H), 1247 1150 1112 1079 (ν C-O)

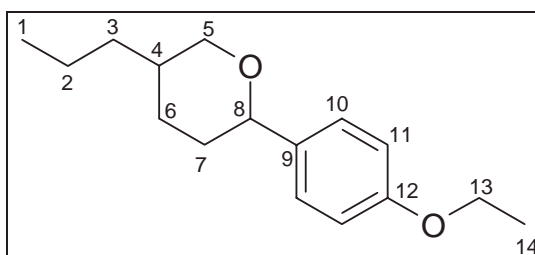
V.3.7 Desoxygenierung

V.3.7.1 2-(4-Ethoxy-phenyl)-5-propyl-tetrahydro-pyran 13b

Man rührt eine Mischung aus 500 mg (1.9 mmol) 2-(4-Ethoxy-phenyl)-5-propyl-tetrahydro-pyran-4-on **12b**, 880 mg (7.6 mmol) Triethylsilan und 20 mL Trifluoressigsäure für 24 h bei Raumtemperatur. Anschließend zieht man die Trifluoressigsäure am Rotationsverdampfer ab und nimmt den Rückstand in Methylenchlorid auf. Man wäscht mit dest. Wasser und ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutral, trocknet über Natriumsulfat und zieht das Lösungsmittel erneut am Rotationsverdampfer ab. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie mit CH/EE = 2/1 aufgereinigt.

Man erhält 405 mg gelbes Wachs.

Ausbeute: 86 %



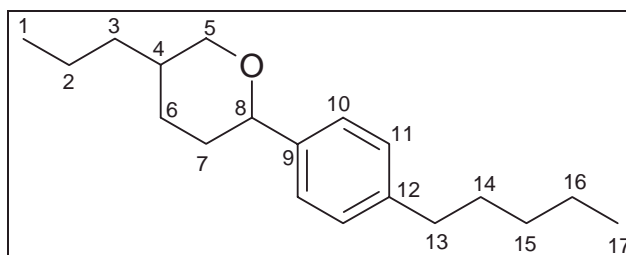
V.3.7.2 2-(4-Pentyl-phenyl)-5-propyl-tetrahydro-pyran 13n

Man rührt eine Mischung aus 100 mg (0.35 mmol) 5-Propyl-2-(4-pentyl-phenyl)-tetrahydro-pyran-4-on **12n**, 161 mg (1.4 mmol) Triethylsilan, 37 mg (0.35 mmol) Lithiumperchlorat und 10 mL Trifluoressigsäure für 24 h bei Raumtemperatur. Anschließend zieht man die Trifluoressigsäure am Rotationsverdampfer ab und nimmt den Rückstand in Methylenchlorid auf. Man wäscht mit dest. Wasser und ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutral, trocknet über Natriumsulfat und zieht das Lösungsmittel erneut am Rotationsverdampfer ab. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie mit CH/EE = 2/1 aufgereinigt.

Man erhält 77 mg gelbes Öl.

Ausbeute: 81 %

R_f = 0.66 in CH/EE = 1/1



¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 7.05 - 7.15 (m, 4H, H-10 / H-11), 4.22 (m, 2H, H-5), 3.38 (m, 1H, H-8), 2.6 - 2.9 (m, 2H, H-6), 2.60 (t, 2H, H-13), 1.7 - 2.1 (m, 3H, H-4 / H-7), 1.67 (m, 2H, H-14), 1.1 - 1.5 (m, 8H, H-2 - H-3 / H-15 - H-16), 0.85 - 1.0 (m, 6H, H-1 / H-17)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ [ppm] = 140.2 (C-9), 138.8 (C-12), 128.5 (C-11), 128.4 (C-10), 80.8 (C-8), 71.0 (C-5), 38.4 (C-4), 37.7 (C-13), 34.0 (C-4), 32.0 (C-6), 31.9, 30.3, 25.9, 22.4 (C-2, C-3, C-15, C-16), 27.4 (C-7), 24.6 (C-14), 13.9 (C-1), 13.8 (C-17),

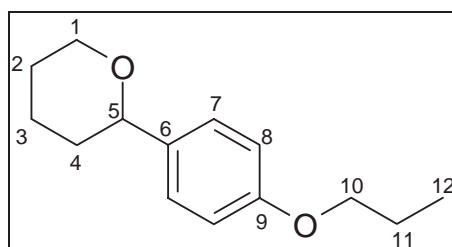
IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2957 2934 2860 (ν C-H), 1464 1379 (δ C-H), 1286 1223 1166 1078 (ν C-O)

V.3.7.3 2-(4-Propoxy-phenyl)-tetrahydropyran 13d

Man rührt eine Mischung aus 468 mg (2 mmol) 2-(4-Propoxy-phenyl)-tetrahydro-pyran-4-on **12d**, 930 mg (8 mmol) Triethylsilan, 213 mg (2 mmol) Lithiumperchlorat und 10 mL Trifluoressigsäure für 4 h bei Raumtemperatur. Anschließend zieht man die Trifluoressigsäure am Rotationsverdampfer ab und nimmt den Rückstand in Methylenchlorid auf. Man wäscht mit dest. Wasser und ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutral, trocknet über Natriumsulfat und zieht das Lösungsmittel erneut am Rotationsverdampfer ab.

Man erhält 387 mg gelbes Öl.

Ausbeute: 88 %



¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 7.09 (d, 2H, H-7), 6.84 (d, 2H, H-8), 4.23 / 3.79 (m, 2H, H-1), 3.92 (t, 2H, H-10), 3.66 (m, 1H, H-5), 2.55 - 2.80 (m, 2H, H-3), 1.97 / 1.47 (m, 2H, H-2), 1.7 - 1.9 (m, 4H, H-4 / H-11), 1.05 (t, 3H, H-12)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ [ppm] = 157.5 (C-9), 133.1 (C-6), 129.3 (C-7), 114.5 (C-8), 75.9 (C-5), 69.6 (C-10), 66.6 (C-1), 37.1 (C-2), 30.8 (C-4), 29.8 (C-3), 22.6 (C-11), 10.5 (C-12)

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2955 2876 (v C-H), 1612 1511 (v C=C), 1458 1382 (δ C-H), 1242 1166 1076 (v C-O), 829 (*p*-subst. Aromat)

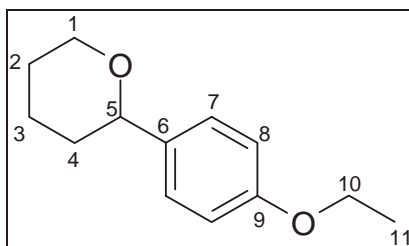
V.3.7.4 2-(4-Ethoxy-phenyl)-tetrahydropyran 13e

Man rührt eine Mischung aus 440 mg (2 mmol) 2-(4-Propoxy-phenyl)-tetrahydro-pyran-4-on **12e**, 930 mg (8 mmol) Triethylsilan, 213 mg (2 mmol) Lithiumperchlorat und 10 mL Trifluoressigsäure für 4 h bei Raumtemperatur. Anschließend zieht man die Trifluoressigsäure

am Rotationsverdampfer ab und nimmt den Rückstand in Methylenchlorid auf. Man wäscht mit dest. Wasser und ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutral, trocknet über Natriumsulfat und zieht das Lösungsmittel erneut am Rotationsverdampfer ab.

Man erhält 375 mg gelbes Öl.

Ausbeute: 91 %



¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 7.09 (d, 2H, H-7), 6.84 (d, 2H, H-8), 4.23 / 3.79 (m, 2H, H-1), 4.02 (q, 2H, H-10), 3.66 (m, 1H, H-5), 2.5 - 2.8 (m, 2H, H-3), 1.97 / 1.45 (m, 2H, H-2), 1.79 (m, 2H, H-4), 1.42 (m, 3H, H-11)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ [ppm] = 157.3 (C-9), 132.2 (C-6), 129.3 (C-7), 114.5 (C-8), 75.9 (C-5), 66.6 (C-1), 63.4 (C-10), 37.1 (C-2), 30.8 (C-4), 29.8 (C-3), 14.8 (C-11)

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2955 2912 2876 (ν C-H), 1612 1512 (ν C=C), 1286 1244 1166 1080 (ν C-O), 828 (*p*-subst. Aromat)

V.3.8 Enantioselektive Hetero-DA-Reaktion

V.3.8.1 5-Propyl-2-(4-pentyl-phenyl)-2,3-dihydro-pyran-4-on **11n**

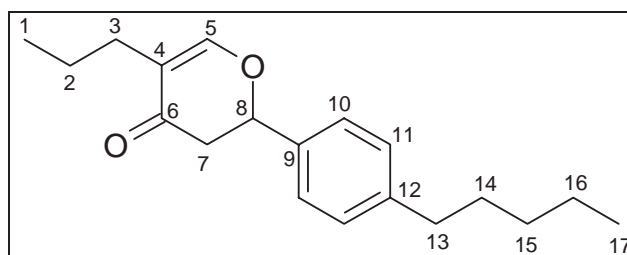
Unter Argonatmosphäre löst man 143 mg (0.5 mmol) (*R*)-(+)-BINOL in 2 mL abs. Methylenchlorid und gibt 0.25 mL (0.5 mmol) einer 2M Lösung von Trimethylaluminium in Toluol zu und rührt 1 Stunde bei RT nach. Man löst 0.88 g (5 mmol) 4-Pentylbenzaldehyd in 5 mL abs. Methylenchlorid und dosiert diese Lösung mittels einer Spritze durch ein Septum zu der vorbereiteten Katalysatorlösung. Das Gemisch wird auf -78 °C gekühlt und eine Lösung von 2.14 g (10 mmol) (3-Methoxy-1-methylen-2-propyl-allyloxy)-trimethyl-silan **10b** in 3 mL abs. Methylenchlorid zugegeben. Man rührt 2 Stunden bei -78 °C nach und läßt 48 h bei RT rühren. Die Lösung wird auf 20 mL 1M Salzsäure gegossen und mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhält einen roten, öligen Rückstand, der durch Säulenchromatographie mit CH/EE = 2/1 aufgereinigt wird.

Man erhält 1.08 g rotes Öl.

Ausbeute: 75 %

14 % ee vor Säulenchromatographie; Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +6.07^\circ$ (c = 1.45, CHCl₃)

Racemisierung nach Säulenchromatographie



¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 7.31 (s, 1H, H-5), 7.30 (d, 2H, H-11), 7.22 (d, 2H, H-10), 5.32 (dd, 1H, H-8), 2.88 (dd, 1H, H-7_{ax}), 2.64 (dd, 1H, H-7_{eq}), 2.61 (t, 2H, H-3), 2.05 - 2.30 (m, 2H, H-13), 1.65 (sext., 2H, H-2), 1.2 - 1.55 (m, 8H, H-13 - H-16), 0.95 (t, 3H, H-1), 0.90 (t, 3H, H-17)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ [ppm] = 192.3 (C-6), 159.7 (C-5), 143.4 (C-9), 135.5 (C-12), 128.8 (C-11), 126.0 (C-10), 118.5 (C-4), 80.8 (C-8), 43.1 (C-7), 37.7 (C-13), 31.4 / 28.8 / 25.2 (C-3 / C-14 / C-15), 24.4 / 22.4 (C-2 / C-16), 14.0 (C-17), 13.7 (C-1)

MS (70 eV): m/z (%) = 286 (31) [M^+], 230 (11), 191 (12), 187 (10), 175 (11), 147 (33), 146 (100), 139 (11), 138 (39), 133 (36), 118 (18), 117 (93), 99 (13) [$C_5H_7O_2^+$], 71 (11) [$C_4H_7O^+$], 43 (35) [$C_3H_7^+$]

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2957 2929 2870 (ν C-H), 1672 1614 (ν C=O), 1465 1390 (δ C-H), 1292 1156 (ν C-O), 800 (p -subst. Aromat)

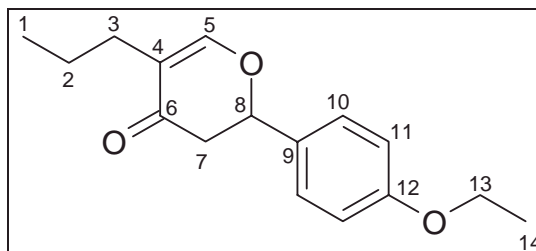
V.3.8.2 5-Propyl-2-(4-Ethoxy-phenyl)-2,3-dihydro-pyran-4-on 11o

Unter Argonatmosphäre löst man 143 mg (0.5 mmol) (*R*)-(+)-BINOL in 2 mL abs. Methylenchlorid und gibt 0.25 mL (0.5 mmol) einer 2M Lösung von Trimethylaluminium in Toluol zu und rührt 1 Stunde bei RT nach. Man löst 2.14 g (5 mmol) 4-Ethoxybenzaldehyd in 5 mL abs. Methylenchlorid und dosiert diese Lösung mittels einer Spritze durch ein Septum zu der vorbereiteten Katalysatorlösung. Das Gemisch wird auf $-78^\circ C$ gekühlt und eine Lösung von 2.14 g (10 mmol) (3-Methoxy-1-methylen-2-propyl-allyloxy)-trimethyl-silan **10b** in 3 mL abs. Methylenchlorid zugegeben. Man rührt 2 Stunden bei $-78^\circ C$ nach und läßt 48 h bei RT rühren. Die Lösung wird auf 20 mL 1M Salzsäure gegossen und mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Man erhält 862 mg rotes Öl.

Ausbeute: 66 %

58 % ee ohne Säulenchromatographie, Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +4.2^\circ$ ($c = 1.795$, $CHCl_3$)



¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 7.31 (d, 2H, H-10), 7.30 (s, 1H, H-5), 6.92 (d, 2H, H-11), 5.30 (dd, 1H, H-8), 4.05 (q, 2H, H-13), 2.89 (dd, 1H, H-7_{ax}), 2.62 (dd, 1H, H-7_{eq}), 2.0 - 2.25 (m, 2H, H-13), 1.42 (sext., 2H, H-2), 0.92 (t, 3H, H-14), 0.90 (t, 3H, H-1)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ [ppm] = 192.4 (C-6), 159.9 (C-5), 159.3 (C-12), 130.1 (C-9), 127.6 (C-10), 118.2 (C-4), 114.7 (C-11), 80.7 (C-8), 63.5 (C-13), 43.1 (C-7), 27.3 (C-3), 22.3 (C-2), 14.7 (C-14), 13.7 (C-1)

MS (70 eV): m/z (%) = 261 (13) [M⁺ + H], 260 (72) [M⁺], 190 (12), 161 (16) [M⁺ - C₅H₇O₂⁺], 149 (25), 148 (100), 135 (24), 127 (13), 121 (15), 120 (96), 91 (10), 73 (11)

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2959 2332 2871 (ν C-H), 1669 1612 (ν C=O), 1512 (ν C=C), 1462 1392 1304 (δ C-H), 1251 1156 1116 1046 (ν C-O), 826 (*p*-subst. Aromat)

VI. Literaturverzeichnis

- ¹ a) G. Solladié, R.G. Zimmermann, *Angew.Chemie* **96**, (1984), 335
b) G.H. Brown, P.P. Crooker, *Chem.Eng.News* (Jan. 31) **1983**, 24
- ² a) A. Saupe, G.Englert, *Phys.Rev.Lett.* **11**, (1963), 462
b) G. Englert, A. Saupe, *Z.Naturforsch.* **19A**, (1964), 172
- ³ L.Pohl, *Kontakte (Darmstadt)* **1/1973**, 33
- ⁴ F. Reinitzer, *Monatsh.Chem.* **9**, (1888), 421
- ⁵ O. Lehmann, *Z. Phys.Chem.* **4**, (1889), 462
- ⁶ K. Praefke, B. Kohne, *Angew.Chem.* **96**, (1984), 70; *Chemiker-Ztg.* **108**, (1988), 113
- ⁷ L. Gattermann, A. Ritschke, *Ber.Dtsch.Chem.Ges.* **23**, (1980), 1783
- ⁸ G. Friedel, *Ann.Phys. (Paris)*, **18**, (1922), 274
- ⁹ D. Demus, S. Diele, M. Klapperstück, V. Link, H. Zschke, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* **15**, (1971), 161
- ¹⁰ D. Vorländer, *Ber.Dtsch.Chem.Ges.* **40**, (1907), 1415, 1970, 4527
- ¹¹ F. Vögtle, „Supramolekulare Chemie“, Teubner Studienbücher, Stuttgart, (1992)
- ¹² H.-H. Deutscher, H.-M. Vorbrod, H. Zschke, *Z.Chem.* (1981), 9
- ¹³ Y u.A. Fialkov, I.M. Zalesskaya, L.M. Yagupol'skii, *Zh.Org.Khim.* **19**, (10) (1983), 2055
[C.I.D. 8406-135]
- ¹⁴ S.M. Kelly, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.* (1983), 366

-
- ¹⁵ R.B. Meyer, L. Leibert, R. Strzelecki, P. Keller, *J.Phys.Lett.* **36**, (1975), L-69
- ¹⁶ N.A. Clark, S.T. Lagerwall, *Appl.Phys.Lett.* **36**, (1980), 899
- ¹⁷ C.C. Dong, Z.M. Sun, G.Z. Li, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* **185**, (1990), 35
- ¹⁸ H. Nohira, S.D. Nakamura, M. Kamei, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* **180**, (1990), 379
- ¹⁹ V. Vill, A. Hartwig, H.-W. Tunger, 92. *Hauptversammlung d. Dt. Bunsen-Ges.*, Leipzig, P183 (1993)
- ²⁰ V. Vill, et al. Unveröffentlicht (1992)
- ²¹ A. Hartwig, *Dissertation* (1994), Hamburg
- ²² S. Althaus, *Dissertation* (1997), Wuppertal
- ²³ T. Eicher, S. Hauptmann, *Chemie der Heterocyclen 1994* Thieme Verlag, Stuttgart
- ²⁴ M. Okada, H. Sumitomo, M. Atsumi, H.K. Hall, R.B. Ortega, *Macromolecules* **19**, (1986), 503
- ²⁵ Scheer et al., *J.Amer.Chem.Soc.* **79**, (1957), 3218, 3220
- ²⁶ M. Yanai, S. Ohta, E. Ohta, S. Ikegami, *Tetrahedron* **54(51)**, (1998), 15607
- ²⁷ a) H. Rupe, W. Lotz, *Chem.Ber.* **39**, (1906), 4076
b) H.A. Bates, *J.Am.Chem.Soc.* **104**, (1982), 2490
- ²⁸ G.V. Kryshthal, V.V. Kulganek, V.F. Kucherov, L.A. Yanovskaya, *Synthesis* **1979**, 107
- ²⁹ R.V. Stevens, A.W.M. Lee, *J.Am.Chem.Soc.* **101(23)**, (1979), 7032

-
- ³⁰ P. Block, *Org.Syntheses Coll.Vol. 5*, (1973), 381
- ³¹ F. Samhaber, E. Waldmann, *Monatsh.Chem.* **89(6)**, (1958), 741
- ³² C.W. Smith, D.G. Norton, S.A. Ballard, *J.Am.Chem.Soc.* **73**, (1951), 5267
- ³³ H. Schulz, H. Wagner, *Angew.Chem.* **62(5)**, (1950), 105
- ³⁴ a) J.H. Chan, S.S. Hall, *J.Org.Chem.* **49**, (1984), 195
b) F. Effenberger, R. Gleiter, *Chem.Ber.* **97**, (1964), 1576
- ³⁵ S.H. Mashraqui, S.S. Nirantar, M.M. Biswas, *Ind.J.Chem.Sect.B* **34**, (1995), 1102
- ³⁶ a) D. Mostowicz, O. Zegrocka, M. Chmielewski, *Carbohydr.Res.* **212**, (1991), 283
b) M. Chmielewski, O. Zegrocka, *Carbohydr.Res.* **256**, (1994), 319
- ³⁷ N.G. Ramesh, K.K. Balasubramanian, *Tetrahedron Lett.* **32(31)**, (1991), 3875
- ³⁸ S.M. McElvain, R.D. Mullineaux, *J.Am.Chem.Soc.* **74**, (1952), 1811
- ³⁹ H.C. Silberman, *J.Org.Chem.* **25(1)**, (1960), 151
- ⁴⁰ a) R.H. Wiley, N.R. Smith, *Org.Syntheses Coll.Vol. 4*, 201
b) P.Rosenmund, M. Casutt, M. Wittich, *Liebigs Ann.Chem.* **1990**, 233
- ⁴¹ Reduktion des Lactons zum Lactol mit anschließender Reaktion zum Vollacetal:
a) M. Node, H. Nagasawa, K. Fuji, *J.Org.Chem.* **55**, (1990), 517
b) R. Underwood, B. Fraser-Reid, *J.Chem.Soc.Perkin Trans. I* **1990**, 731
c) N. Baulieu, R.A. Dickinson, P. Deslongchamps, *Can.J.Chem.* **58**, (1980), 2531
- ⁴² Synthese des *tert.*-Butylesters:
a) C.F. Murphy, R.E. Koehler, *J.Org.Chem.* **35(7)**, (1970), 2429
b) U. Widmer, *Synthesis* **1983**, 135

- c) G.P. Crowther, E.M. Kaiser, R.A. Woodruff, C.R. Hauser, *Org.Synthesis* **Vol. 51**, 96
- ⁴³ R.H. Wiley, A.J. Hart, *J.Am.Chem.Soc.* **77**, (1955), 2340
- ⁴⁴ R.H. Wiley, L.H. Knabeschuh, *J.Am.Chem.Soc.* **77**, (1955), 1615
- ⁴⁵ v.Pechmann, *Liebigs Ann.* **264**, (1891), 272
- ⁴⁶ D.Davidson, S.A. Bernard, *J.Am.Chem.Soc.* **70**, (1948), 3426
- ⁴⁷ H. Junek, E. Ziegler, U. Herzog, H. Kroboth, *Synthesis* **1976**, 332
- ⁴⁸ C. Chan, X. Huang, *Synthesis* **1984**, 224
- ⁴⁹ a) T. Tsuno, K. Sugiyama, *Bull.Chem.Soc.Jpn.* **68**, (1995), 3175
b) G. Pattenden, S.J. Teague, *Tetrahedron* **43(23)**, (1987), 5637
c) L.F. Tietze, M. Ruther, *Chem.Ber.* **123**, (1990), 1387
- ⁵⁰ a) S. Peng, E. Winterfeldt, *Liebigs Ann.Chem.* **1990**, 313
b) U. v.d.Brüggen, R. Lammers, H. Mayr, *J.Org.Chem.* **53**, (1988), 2920
- ⁵¹ a) S.I. Zavyalov, G.I. Ezhova, N.E. Kravchenko, *Bull.Acad.Sci. USSR Div.Chem.Sci.* **36(3)**, (1987), 609
b) S.I. Zavyalov, A.G. Zavozin, N.E. Kravchenko, *Bull.Acad.Sci. USSR Div.Chem.Sci.* **40(52)**, (1991), 1104
- ⁵² P.P. Kumbhar, M.M. Salunkhe, R.B. Mane, *Ind.J.Chem.* **30B**, (1991), 891
- ⁵³ H. Stephen, *J.Chem.Soc.* **127**, (1925), 1877
- ⁵⁴ K.O. Hallinan, T. Honda, *Tetrahedron* **51(45)**, (1995), 12211
- ⁵⁵ M.E. Jung, M.A. Lyster, *J.Am.Chem.Soc.* **9**, (1977), 968

-
- ⁵⁶ a) S.L. Schreiber, S.E. Kelly, J.A. Porco Jr., T. Sammakia, E.M. Suh, *J.Am.Chem.Soc.* **110**, (1988), 6210
b) F.F. Owings, M. Fox, C.J. Kowalski, N.H. Baine *J.Org.Chem.* **56**, (1991), 1963
- ⁵⁷ a) M. Ihara, K. Yasui, N. Taniguchi, K. Fukumoto, *J.Chem.Soc.PerkinTrans. I* **1990**, 1469
b) M. Ihara, M. Takahashi, N. Taniguchi, K. Yasui, K. Fukumoto, *J.Chem.Soc., PerkinTrans. I* **1989**, 897
- ⁵⁸ a) S.D. Lindell, J.D. Elliot, W.S. Johnson, *Tetrahedron Lett.* **25(36)**, (1984), 3947
b) A. Mori, K. Maruoka, H. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **25(39)**, (1984), 442
c) K. Utimoto, Y. Wakabayashi, Y. Shishiyama, M. Inoue, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **22(43)**, (1981), 4279
d) A. Ghribi, A. Alexakis, J.F. Normant, *Tetrahedron Lett.* **25(29)**, (1984), 3075
e) V.M.F. Choi, J.D. Elliot, W.S. Johnson, *Tetrahedron Lett.* **25(6)**, (1984), 591
f) P.A. Bartlett, W.S. Johnson, J.D. Elliot, *J.Am.Chem.Soc.* **105**, (1983), 2088
g) W.S. Johnson, R. Elliot, J.D. Elliot, *J.Am.Chem.Soc.* **105**, (1983), 2904
h) H. Ishikawa, T. Mukaiyama, S. Ikeda, *Bull.Chem.Soc.Jpn.* **54**, (1981), 776
i) J.D. Elliot, V.M.F. Choi, W.S. Johnson *J.Org.Chem.* **48**, (1983), 2294
- ⁵⁹ R.M. Kellogg, S.H. Mashraqui, *J.Org.Chem.* **49**, (1984), 2513
- ⁶⁰ a) I. Kopka, M.W. Rathke, *J.Org.Chem.* **46 (19)**, (1981), 3771
b) H.O. House, L.J. Czuba, M. Gall, H.D. Olmstead, *Ibid.* **34(8)**, (1966), 2324
c) R. Rathore, J.K. Kochi, *Ibid.* **61**, (1996), 627
d) P. Cazeau, F. Duboudin, F. Moulines, O. Babot, J. Dunogues, *Tetrahedron* **43(9)**, (1987), 2075, 2089
e) M. Ohno, K. Mori, M. Ido, S. Eguchi, *Synthesis* **1986**, 666
- ⁶¹ H. des Abbayes, C. Neveu, F. Salmon-Legagneur, *Bull.Chem.Soc.Fr.* **1973**, 2686
- ⁶² I. Hachiya, S. Kobayashi, *Tetrahedron Lett.* **35(20)**, (1994), 3319

-
- ⁶³ D. Seebach, R. Imwinkelried, G. Stucky, *Helv.Chim.Acta* **70**, (1987), 448
- ⁶⁴ S.L. Schreiber, J. Reagan, *Tetrahedron Lett.* **27(26)**, (1986), 2945
- ⁶⁵ H. Freiser, M.V. Eagle, J. Speier, *J.Am.Chem.Soc.* **75**, (1953), 2821
- ⁶⁶ A. Hosomi, *Acc.Chem.Res.* **21**, (1988), 200
- ⁶⁷ a) T. Mukaiyama, *Angew.Chem.* **91**, (1979), 798
b) K. Saigo, M. Usui, E. Shimada, T. Mukaiyama, *Bull.Chem.Soc.Jpn.* **50**, (1977), 1863
- ⁶⁸ a) H. Okomura, *EKISHO .Jpn.Liq.Cryst.Soc.* **3**, (1999), 17
b) P.Raynes, 28. *Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle* (Freiburg i. Br.) **1999**
- ⁶⁹ a) R.W. Aben, H.W. Scheeren, *Synthesis* **1982**, 779
b) S. Danishefsky, J.F. Kerwin Jr., S. Kobayashi, *J.Am.Chem.Soc.* **104**, (1982), 358
c) S. Danishefsky, R.R. Webb II, *J.Org.Chem.* **49**, (1984), 1955
- ⁷⁰ R. Lock, H. Waldmann, *Chem.Eur.J.* **3(1)**, (1997), 143
- ⁷¹ P.C. Bulman Page, S.A. Harkin, A.P. Marchington, M.B. van Niehl, *Tetrahedron* **45(12)**, (1989), 3819
- ⁷² a) P. Cazeau, F. Duboudin, F. Moulines, J. Dunogues, *Tetrahedron* **43(9)**, (1987), 2075
b) S. Murata, M. Suzuki, R. Noyori, *J.Am.Chem.Soc.* **102**, (1980), 3248
- ⁷³ a) R. Müller, H. Plieninger, *Chem.Ber.* **92**, (1959), 3009
b) U. Lienhard, H.-P. Fahrni, M. Neuenschwander, *Helv.Chim.Acta* **61**, (1978), 1609
- ⁷⁴ S. Danishefsky, T. Kitahara, *J.Am.Chem.Soc.* **96**, (1974), 7807
- ⁷⁵ a) E.R. Bockstahler, D.L. Wright, *J.Am.Chem.Soc.* **71**, (1949), 3760
b) G.W. Gray, B. Jones, *J.Chem.Soc.* **1954**, 1467

-
- ⁷⁶ J.A. Morre, C.L.Habraken, *J.Org.Chem.* **30**, (1965), 1889
- ⁷⁷ S. Antus, F. Boross, M. Kajtár-Peredy, L. Radics, M. Nógrádi, *Liebigs Ann.Chem.* **1980**, 1283
- ⁷⁸ a) R.G. Kellerher, M.A. McKervey, P. Vibuljan, *J.Chem.Soc.Chem.Comm.* **1980**, 486
b) B. Gregory, W. Hinz, R.A Jones, *J.Chem.Res. (M)* **1984**, 2801
- ⁷⁹ L.Crombie, D.E. James, A.W.G. James, *J.Chem.Soc.Perkin I* **1979**, 464
- ⁸⁰ D.A. Evans, W.C. Black, *J.Am.Chem.Soc.* **115**, (1993), 4497
- ⁸¹ a) J.S. Cha, J.E. Kim, M.S. Yoon, Y.S. Kim, *Tetrahedron Lett.* **28(49)**, (1987), 6231
b) J.S. Cha, J.E. Kim, S.Y. Oh, J.D. Kim, *Ibid.* **28(39)**, (1987), 4575
- ⁸² K.M. Shamsuddin, M.O. Zobairi, M.A. Musharraf, *Tetrahedron Lett.* **39**, (1998), 8153
- ⁸³ S.A. Harris, D.E. Wolf, R. Mazingo, G.E. Arth, R.C. Anderson, N.R. Easton, K. Folkers., *J.Am.Chem.Soc.* **67**, (1945), 2096
- ⁸⁴ a) M.I. Dawson, P.D. Hobbs, K.A. Krysztof, W. Chao, G. Frenking, *J.Med.Chem.* **32(7)**, (1989), 1504
b) S. Shimada, Y. Hashimoto, K. Saigo, *J.Org.Chem.* **58(19)**, (1993), 5226
- ⁸⁵ a) G.W. Gribble, C.F. Nutaitis, *Tetrahedron Lett.* **26(49)**, (1985), 6023
b) G.D. Hartman, W. Halczenko, B.T. Brian, *J.Org.Chem.* **50(14)**, (1985), 2427
c) K. Sakaguchi, Y. Kawamura, S. Saito, Y. Ohfuné, *Synlett* **5**, (1997), 624
- ⁸⁶ D.C. England, *J.Org.Chem.* **46(1)**, (1981), 147
- ⁸⁷ Die Berechnung der Molekül-Geometrie erfolgte mit dem Programm „HyperChem Release 5.02 for Windows 95 / NT“ der Fa. Hypercube Inc. Die Optimierung der Geometrie erfolgte unter Verwendung des Polak-Ribiere-Algorithmus (bis zu einem

Gradienten $< 0.1 \text{ kcal} / (\text{\AA} * \text{mol})$ im Vakuum) basierend auf der semiempirischen Methode PM3. Die Bestimmung von Orbitalkoeffizienten erfolgte durch Bestimmung des Energieminimums an der geometrie-optimierten Struktur mittels „Single Point“-Berechnung (basierend auf PM3).

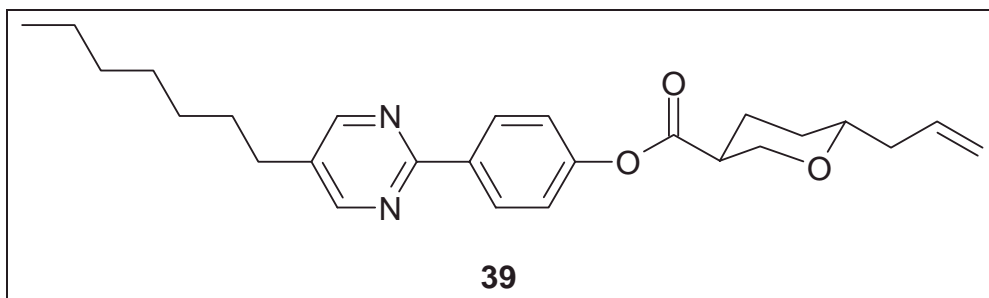
- ⁸⁸ P.Kirsch, M. Bremer, *Angew.Chemie* **112(23)**, (2000), 4385
- ⁸⁹ a) Y. Goto, T. Ogawa, S. Sawada, S. Sugimori, *Mol.Cryst.Liq.Cryst* **209**, (1991), 1
b) K. Tarumi, M. Bremer, T. Geelhaar, *Annu.Rev.Mater.Sci.* **27**, (1997), 423
c) K. Tarumi, M. Bremer, B. Schuler, *IEICE Trans.Electron.* **E79-C**, (1996), 1035
- ⁹⁰ F. Mongin, R. Maggi, M. Schlosser, *Chimia* **50**, (1996), 650
- ⁹¹ a) Blomquist, Wolinsky, *J.Am.Chem.Soc.* **79**, (1957), 6025
b) R.J. Boucher, A.C. Campbell, M.M. Campbell, D. Rae, *Tetrahedron* **46(19)**, (1990), 6839
c) P.Arjunan, K.D. Berlin, C.I. Barnes, D.v.d. Helm, *J.Org.Chem.* **46(16)**, (1981), 3196
d) D.J. Gallagher, S. Wu, N.A. Nikolic, P. Beak, *J.Org.Chem.* **60(25)**, (1995), 8148
e) S. Sendelbach, R. Schwetzler-Raschke, A. Radi, R. Kaiser, G.H. Henie, H. Korfant, S. Reiner, B. Foehlich, *J.Org.Chem.* **64(10)**, (1999), 3398
f) S. Tyagi, K.M. Couch, G.L. Garrison, K.D. Berlin, *Org.Prep.Proceed.Int.* **31(4)**, (1999), 413
- ⁹² Huang-Minlon, *J.Am.Chem.Soc.* **68**, (1946), 2487
- ⁹³ a) I.P. Lokot, F.S. Pashkovsky, F.A. Lakhvich, *Tetrahedron* **55**, (1999), 4783
b) F. Lolodice, A. Longo, P. Blanco, V. Tortorella, *Tetrahedron Asymm.* **6(4)**, (1995), 1001
- ⁹⁴ D.N. Kursanov, N.M. Loim, V.A. Baranova, L.V. Moiseeva, L.P. Zalukaev, Z.N. Parnes, *Synthesis*, **1973**, 420
- ⁹⁵ A.G. Dossetter, T.F. Jamison, E.N. Jacobsen, *Angew.Chem.* **111(16)**, (1999), 2549

- ⁹⁶ S.E. Schauss, J. Branalt, E.N. Jacobsen, *J.Org.Chem.* **63**, (1998), 403
- ⁹⁷ a) A.K. Gosh, P. Mathiavanan, J. Capiello, K. Krishnan, *Tetrahedron Asymm.* **7(8)**, (1996), 2165
b) M. Johannsen, K.A. Jorgensen, *J.Org.Chem.* **60**, (1995), 5757
c) S. Yao, M. Johannsen, H. Audrain, R.G. Hazell, K.A. Jorgensen, *J.Am.Chem.Soc.* **120**, (1998), 8599
- ⁹⁸ a) Q. Gao, K. Ishihara, T. Maruyama, M. Mouri, H. Yamamoto, *Tetrahedron* **50(4)**, (1994), 979
b) Q. Gao, T. Maruyama, M. Mouri, H. Yamamoto, *J.Org.Chem.* **57**, (1992), 1951
- ⁹⁹ a) A. Graven, M. Johannsen, K.A. Jorgensen, *Chem.Commun.* **1996**, 2373
b) K. Maruoka, T. Itoh, T. Shirasaka, H. Yamamoto, *J.Am.Chem.Soc.* **110**, (1988), 310
c) G. E. Keck, X. Li, D. Krishnamurthy, *J.Org.Chem.* **60**, (1995), 5998
- ¹⁰⁰ Autorenkollektiv, *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 19. Auflage, **1993**, 659 ff.

Anhang

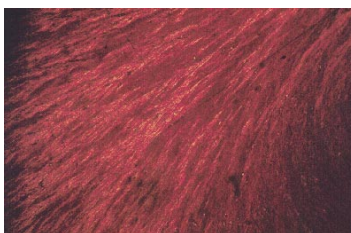
Im folgenden werden Aufnahmen von Texturen der aufgeführten Verbindungen gezeigt. Eine Zuordnung der Mesophasen wurde mangels umfassender Sachkenntnis nicht vorgenommen. Es wurde lediglich versucht, die Texturen zu beschreiben.

Einige Verbindungen zeigten zu lichtschwache Texturen für die fotografische Aufnahme. Die sichtbaren Phasenübergänge werden hierbei im Kapitel **III.** erwähnt



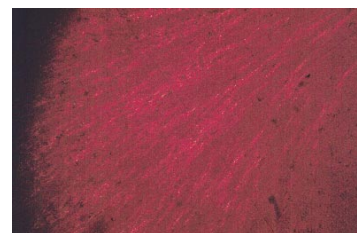
25 °C

marmorierte Textur



48 °C

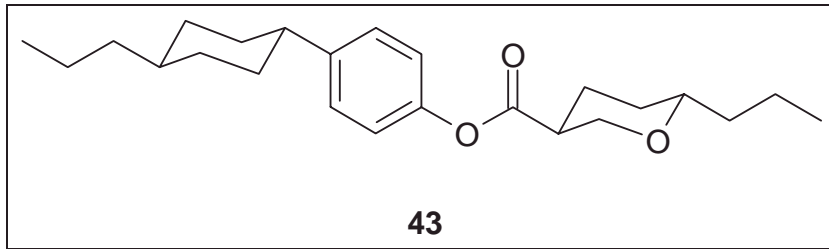
marmorierte Textur



56 °C

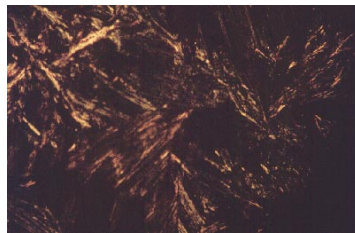
marmorierte Textur

bei 66 °C Isotrop



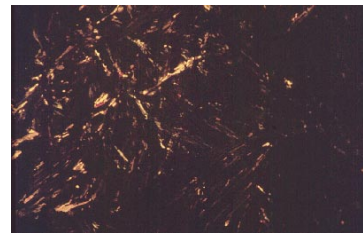
25 °C

kristallin



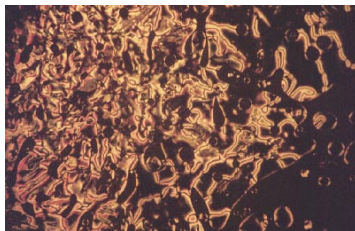
57 °C

marmorierte Textur



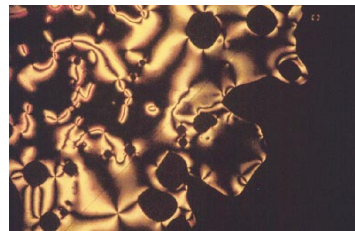
102 °C

marmorierte Textur



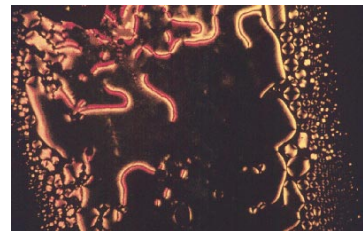
108 °C

Schlieren-Textur



118 °C

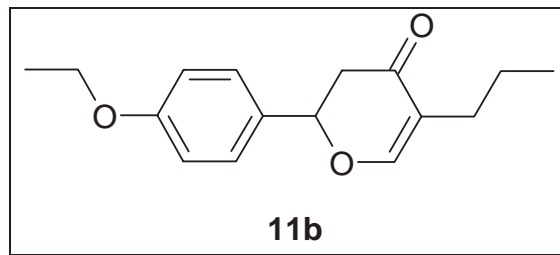
Schlieren-Textur



118 °C (abkühlen)

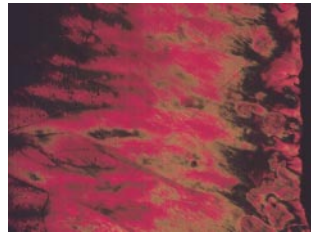
Schlieren-Textur mit
Tröpfchen

bei 138 °C Isotrop



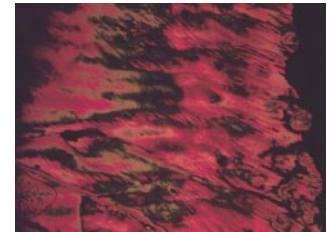
25 °C

marmorierte Textur



152 °C

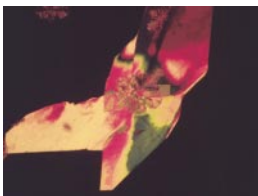
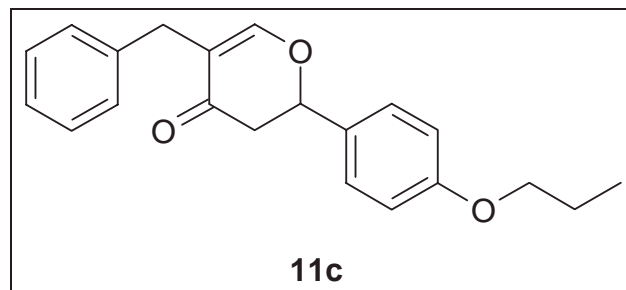
marmorierte Textur



173 °C

marmorierte Textur
mit Schlieren-Anteil

bei 195 °C Isotrop



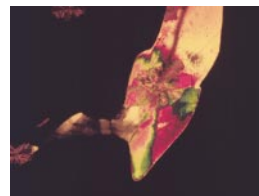
25 °C

Mosaik-Textur

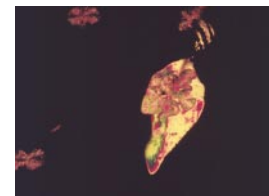


55 °C

Mosaik-Textur



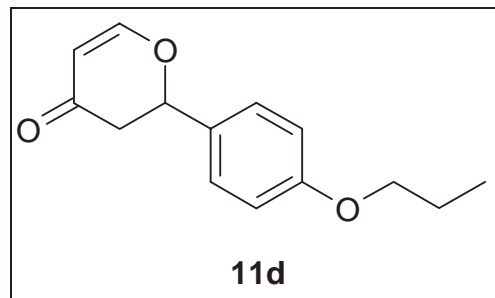
76 °C

Mosaik-Textur mit
zentriert-konischem Anteil

95 °C

Schlieren-Textur mit
zentr.-konischem Anteil

bei 120 °C Isotrop



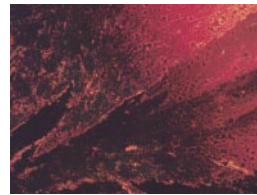
25 °C

marmorierte Textur
mit fächerförmigem Anteil



54 °C

marmorierte Textur



56 °C

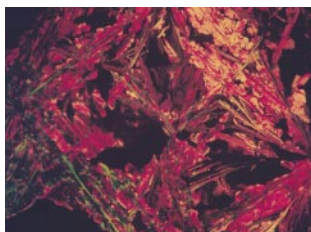
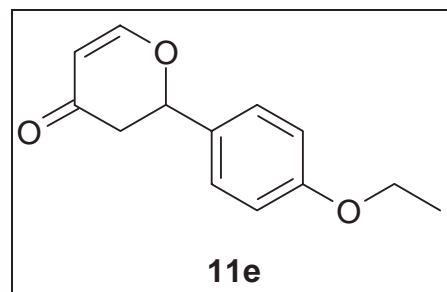
mosaikartige Textur



74 °C

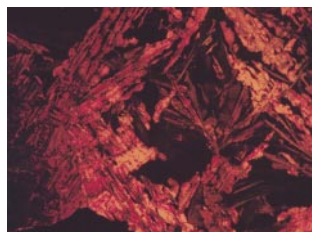
verwehte Schlieren-
Textur

bei 77 °C Isotrop



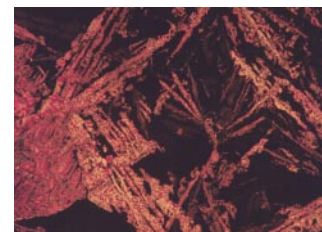
22 °C

marmorierte Textur
mit fächerförmigen Anteilen



43 °C

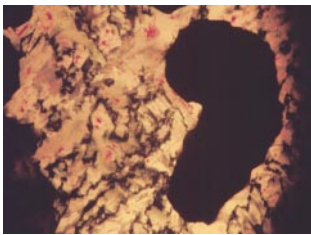
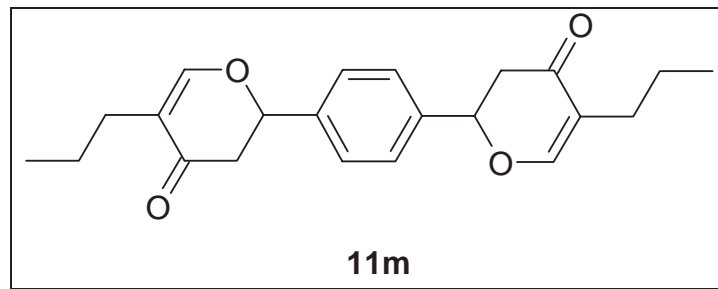
marmorierte Textur



48 °C

verwehte Schlieren-
Textur

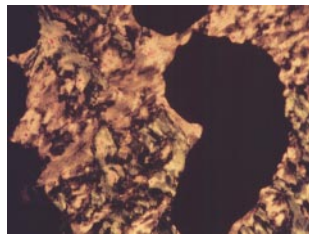
bei 56 °C Isotrop



25 °C

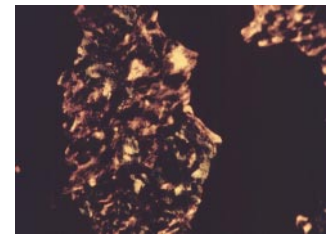
marmorierte Textur

bei 93 °C Isotrop



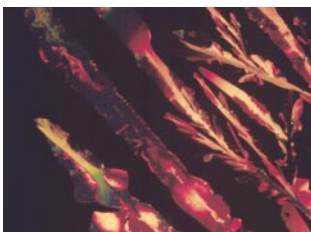
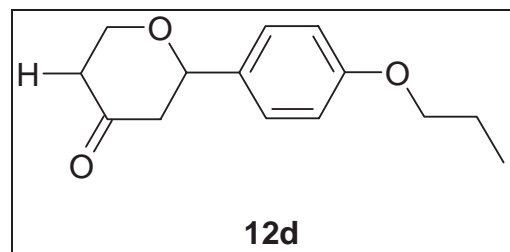
62 °C

marmorierte Textur



77 °C

verwischte Mosaik-T.

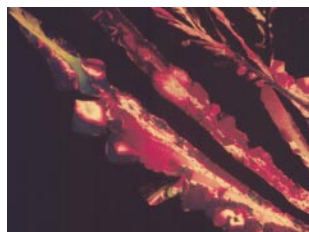


22 °C

(anderer Bildausschnitt)

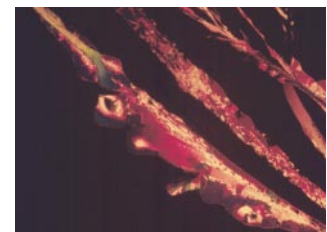
marmorierte T.

bei 66 °C Isotrop



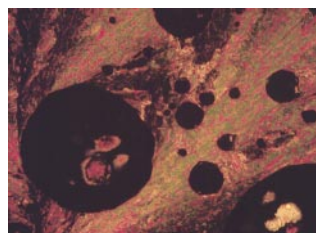
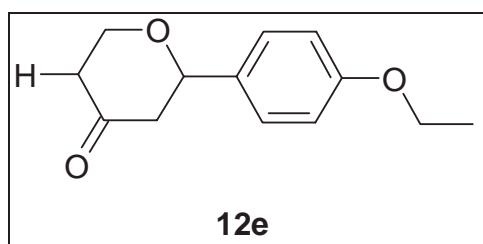
42 °C

marmorierte T.



50 °C

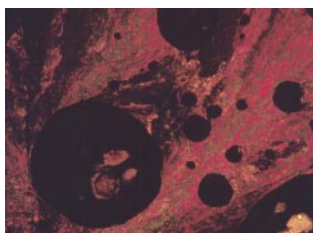
marmorierte T. mit
Schlieren-Anteil



25 °C

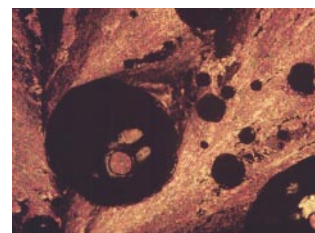
marmorierte T.

bei 72 °C Isotrop



46 °C

marmorierte T.



66 °C

verwischte Schlieren-T.