

Synthese funktionalisierter Biaryle,
Diarylether und Xanthone durch
formale [3+3] Cyclokondensationen von
1,3-Bis(silyloxy)-1,3-butadienen

DISSERTATION

zur
Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Rostock

vorgelegt von
Diplom-Biochemiker Gerson Mroß, geb. am 16.03.1978 in Itzehoe
aus Rostock

Rostock, August 2008

urn:nbn:de:gbv:28-diss2009-0019-4

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Mai 2005 bis August 2008 am Chemischen Institut der Universität Rostock angefertigt.

Gutachter:

Prof. Dr. Peter Langer, Leiter der Organischen Chemie Rostock
Dr. habil. Andreas Schmidt, PD an der TU Clausthal

Tag der Verteidigung: 09.12.2008

Für Luna Lovegood

Ich danke Herrn Prof. Dr. Peter Langer für die stetig freundliche Betreuung, die nie versiegenden Themen und sein allezeit offenes Ohr.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises Langer möchte ich für das angenehme Arbeitsklima danken, das nicht selbstverständlich ist. Insbesondere danke ich meinen Laborkollegen Renske Klassen, Mathias Lubbe und Stefanie Reim für ihre lange und freundliche Begleitung, Tiana Trabhardt für viele Besuche und Korrekturlesen und allen anderen, die ich nicht namentlich erwähne, aber bestimmt nicht vergessen habe.

Frau Schimanski, Frau Goronzi und Frau Borgwaldt danke ich für die Anfertigung der NMR-Spektren.

Für die Anfertigung der Röntgenkristallstrukturanalysen danke ich Herrn Prof. Dr. Reinke und Herrn Villinger.

Frau Niemann, Frau Roßmeisl, Frau Dr. Fischer und Frau Pries danke ich für die Anfertigung von IR- und Massenspektren sowie der Elementaranalysen.

Dem Land Mecklenburg-Vorpommern danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Meiner Familie und natürlich meinen Eltern danke ich für ihre Unterstützung in vielerlei Hinsicht. Ihren Humor und ihre Liebe hätte ich doch sehr vermisst.

| | | |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1 | EINLEITUNG | 6 |
| 2 | ALLGEMEIN: REAKTIONEN MIT 1,3-BIS-SILYLENOLETHERN | 7 |
| 2.1 | Darstellung von 1,3-Bis-Silylenolethern | 7 |
| 2.2 | Reaktion von Aldehyden mit Bis-Silylenolethern | 8 |
| 2.3 | Reaktion der Acetale mit Bis-Silylenolethern | 9 |
| 2.4 | Reaktionen von Dicarbonyl-Derivaten mit Bis-Silylenolethern | 10 |
| 2.5 | 1,3-Dicarbonyl-Derivate und Bis-Silylenolether | 12 |
| 2.6 | Orthoester und Bis-Silylenolether | 14 |
| 2.7 | Reaktion der Phthaldialdehyde mit Bis-Silylenolethern | 15 |
| 2.8 | 1,4-Diacetale und Bis-Silylenolether | 16 |
| 2.9 | Carbonsäurederivate und Bis-Silylenolether | 17 |
| 2.10 | Reaktionen von Oxalylchlorid mit Bis-Silylenolethern | 18 |
| 2.11 | Epoxide und Bis-Silylenolether | 19 |
| 2.12 | Bis-Silylenolether in Micheal Reaktionen | 21 |
| 2.13 | Bis-Silylenolether in [4+2]-Cycloadditionen | 22 |
| 3 | KONTEXT-REAKTIONEN: CYCLISIERUNGEN VON 1,3-BIS-SILYLENOLETHERN MIT 1,3-DIELEKTROPHILEN | 23 |
| 3.1 | Cyclisierungen mit 1,3-Bisacetalen | 24 |
| 3.2 | [3+3]-Cyclisierungen von 1,3-Bis-silylenolethern mit 1,3-Ketoacetalen und 1,3-Keto- <i>S,O</i> -acetalen | 26 |
| 3.3 | [3+3]-Cyclisierungen von 1,3-Bis-Silylenolethern mit 3-Alkoxy-2-en-1-onen und 3-Silyloxy-2-en-1-onen | 27 |
| 3.3.1 | Verwendung und Kombination mit anderen Synthesen | 31 |
| 3.4 | [3+3]-Cyclisierungen von 1,3-Bis-Silylenolethern mit 1,1-Diacylcyclopropanen .. | 33 |
| 3.5 | [3+3]-Cyclisierungen von 1,3-Bis-Silylenolethern mit 1,1-Diacylcyclopentanen .. | 34 |
| 4 | FUNKTIONALISIERTE ARYLALKYL UND DIARYLEETHER DURCH [3+3]-CYCLISIERUNG VON 3-ALKOXY- UND 3-ARYLOXY-1-SILOXY-1,3-BUTADIENEN MIT 3-(SILYLOXY)ALK-2-EN-1-ONEN | 35 |
| 4.1 | TABELLE 1. PRODUKTE UND AUSBEUTEN | 40 |
| 4.2 | TABELLE 2. PRODUKTE UND AUSBEUTEN | 41 |
| 4.3 | ANMERKUNGEN UND EMPIRIK | 42 |
| 4.4 | ANWENDUNG: ÜBERFÜHRUNG IN DIE XANTHONE | 43 |
| 4.5 | TABELLE 3. PRODUKTE UND AUSBEUTEN | 44 |
| 4.6 | ANMERKUNGEN UND EMPIRIK | 46 |
| 4.7 | KAPITELZUSAMMENFASSUNG | 47 |

| | | |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5 | SYNTHESE VON FUNKTIONALISIERTEN BIARYLEN BASIEREND AUF EINER „HECK CROSS-COUPLING / [3+3]-CYCLISIERUNG“ STRATEGIE | 48 |
| 5.1 | Tabelle 4. Produkte und Ausbeuten | 51 |
| 5.2 | Anwendungen der Biaryle..... | 52 |
| 5.3 | Tabelle 5. Fluorenone aus Biarylen..... | 53 |
| 5.4 | Anmerkungen und Empirik..... | 53 |
| 5.5 | Bromsalicylate..... | 54 |
| 5.5.1 | Tabelle 6. Produkte und Ausbeuten | 54 |
| 5.6 | Salicylate und Alkylaryle aus Enolethern und 1,3-Ketoacetalen | 56 |
| 5.6.1 | Tabelle 7. Produkte und Ausbeuten (Enolether) | 57 |
| 5.6.2 | Tabelle 8. Produkte und Ausbeuten (Acetale) | 57 |
| 5.7 | Kapitelzusammenfassung..... | 57 |
| 6 | 4,5-DIMETHOXY-O-CHINONE DURCH [4+2]-CYCLISIERUNG VON 2,3-DIMETHOXY-1,3-BUTADIENEN MIT OXALYLCHLORID | 58 |
| 7 | ZUSAMMENFASSUNG..... | 60 |
| 8 | EXPERIMENTELLER TEIL | 63 |
| 8.1 | Allgemeines..... | 63 |
| 8.2 | Synthese der Diarylether | 65 |
| 8.3 | Synthese der Xanthone und Fluorenone..... | 83 |
| 8.4 | Synthese der Biaryle..... | 97 |
| 8.4.1 | Vorschrift für die Synthese von 77: | 121 |
| 8.4.2 | Allgemeine Vorschrift für die Bromierung der Enolether | 123 |
| 8.5 | Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Salicylate/Alkylarylverbindungen aus Alykylenolethern und Acetalen..... | 129 |
| 8.6 | 4,5-Dimethoxy-[1,2]benzochinon | 141 |
| 9 | LITERATURVERZEICHNIS | 142 |

1 EINLEITUNG

Bis jetzt sind etwa vier Millionen organische Verbindungen synthetisiert worden und jährlich kommen weitere 100000 Verbindungen dazu.. Diese Zahl kommt einem gewaltig vor, wenn man sein eigenes kleines Mosaikteilchen im Gesamtbild der erforschten Wissenschaft betrachtet. Verglichen mit dem bisher unerforschten Teil, nicht nur der organischen Chemie, mag auch das bisher bekannte Bild der Wissenschaft ebenfalls nur ein buntes Mosaiksteinchen sein. Jedes dieser Teilchen leistet jedoch seinen eigenen Beitrag zur Vervollständigung des unerfassbaren Gesamtbildes, wobei die Anzahl der Versuche, die unerwähnt bleiben, weil sie nicht zum gewünschten Ziel geführt haben, die Anzahl der bekannten organischen Verbindungen, um ein Vielfaches übertreffen dürfte. Der Weg eines Wissenschaftlers ist somit oft steinig, aber umso süßer, wenn er einen von diesen kleinen Steinen aufheben und in das Mosaik einfügen darf.

Der Vergleich mit einem Kunstwerk ist natürlich in Anbetracht einer wissenschaftlichen Arbeit nicht leicht zu visualisieren, aber ein organischer Chemiker ist nicht nur Theoretiker, sondern ähnlich einem Chirurgen auch Praktiker. Diese Faszination am praktischen Teil unserer Arbeit erinnert uns an die eigentliche Aufgabe der Wissenschaft nach dem Motto von *Aurelius Augustinus*:

„Ein Wunder passiert nicht gegen die Natur, sondern gegen unser Wissen von der Natur!“ Diese persönlichen „Wunder“ aus meiner Promotionszeit finden sich in Kapitel vier bis sieben. In Kapitel vier berichte ich über die Synthese der Diarylether mit anschließender Umsetzung zu den Xanthonen. Kapitel fünf befasst sich mit den Biarylen, sowie deren erfolgreichen Bromierung. Auch hier erfolgte eine weitere Umsetzung zu den Fluorenonen. Kapitel sechs schließlich berichtet über eine effiziente Synthese der 4,5-Dimethoxy-ochinone. In Kapitel sieben ist eine Zusammenfassung dieser Arbeit vorgenommen worden, während im achten Kapitel die experimentellen Daten zu den beschriebenen Experimenten aufgelistet sind.

Kapitel zwei und drei hingegen sollen dem Leser nur einen kurzen Überblick über die wissenschaftliche Entwicklung der Bis-Silylenolether und deren Anwendung insbesondere der Cyclisierung verschaffen.

2 ALLGEMEIN: REAKTIONEN MIT 1,3-BIS-SIYLENOLETHERN

Im Folgenden möchte ich mit einigen kurzen Beispielen das bisher erfasste Potenzial der Bis-Silylenolether in Cyclisierungsprozessen und einigen anderen bedeutenden Beispielen demonstrieren. Hauptquelle, der hier aufgeführten Informationen bleibt das von Professor LANGER angefertigte Review.¹ Weitere allgemeine Informationen findet man aber auch in der von BROWNSBRIDGE angefertigten Arbeit „Silyl Enol Ethers in Synthesis“.²

2.1 DARSTELLUNG VON 1,3-BIS-SIYLENOLETHERN

Bei 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen handelt es sich um einfache und reaktive Moleküle. Dennoch können sich Cyclisierungsreaktionen in denen sie als Dianionen auftreten als problematisch erweisen, weil Reaktionen mit starken Nukleophilen durchaus zu Polymerisation, offenkettigen Verbindungen, Eliminierungen oder sogar Dekomposition der Verbindung führen können.

Als Strategie zur Vermeidung dieser unerwünschten Effekte wird schon seit einiger Zeit die Überführung der Dicarbonyle in Bis-Silylenolether, die anschließend in Lewis-Säure katalysierten Reaktionen zum Einsatz kommen, genutzt.²

Die entsprechenden Bis-Silylenolether oder genauer 1,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadiene, die auch für diese Doktorarbeit von Bedeutung waren, werden in ein oder zwei Schritten aus 1,3 Dicarbonylen **1** hergestellt. Hierzu stellen DANISHEFSKY, CHAN und MOLANDER³ vom Ester abgeleitete Bis-Silylenolether **3** aus β -Ketoestern über ein im Zwischenschritt entstehendes Monosilyl **2** mit $\text{NEt}_3\text{-Me}_3\text{SiCl}$ her. Im zweiten Schritt wird dann mit LDA deprotoniert und anschließend Me_3SiCl zum Reaktionsgemisch gegeben. (**Abbildung 1**, oberer Teil).

SIMCHEN⁴ hingegen stellt Bis-Silylenolether in Diethylether aus Diketonen mit $\text{NEt}_3\text{-Me}_3\text{SiOTf}$ in nur einem Schritt her (**Abbildung 1**, unterer Teil). Die so hergestellten Bis-Silylenolether sind bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ mehrere Monate bis hin zu Jahren stabil und teilweise auch für einige Momente an der Luft überraschend resistent gegen Hydrolisierung und Umlagerungseffekte, die besonders durch Wärme hervorgerufen werden.¹

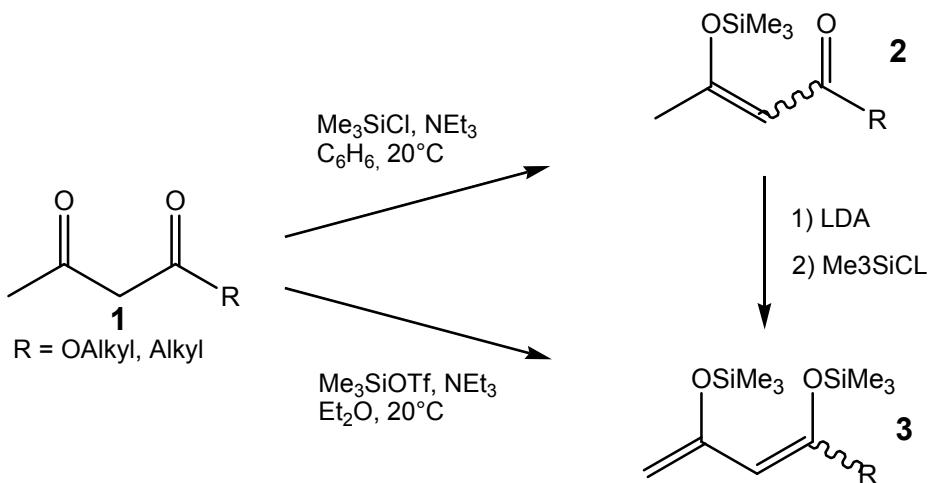


Abbildung 1 Darstellung der Bis-Silylenolether

2.2 REAKTION VON ALDEHYDEN MIT BIS-SILYLENOLETHERN

CHAN berichtet über die Entstehung eines Lactons **4** aus Bis-Silylenolethern **3a** mit Aceton über Aldolkondensation und anschließender Lactonisierung (**Abbildung 2**, oberer Teil).⁵ Aber auch die $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ katalysierte Synthese eines Pyrans **5** mit Benzaldehyd ist literaturbekannt (**Abbildung 2**, unterer Teil).^{5b}

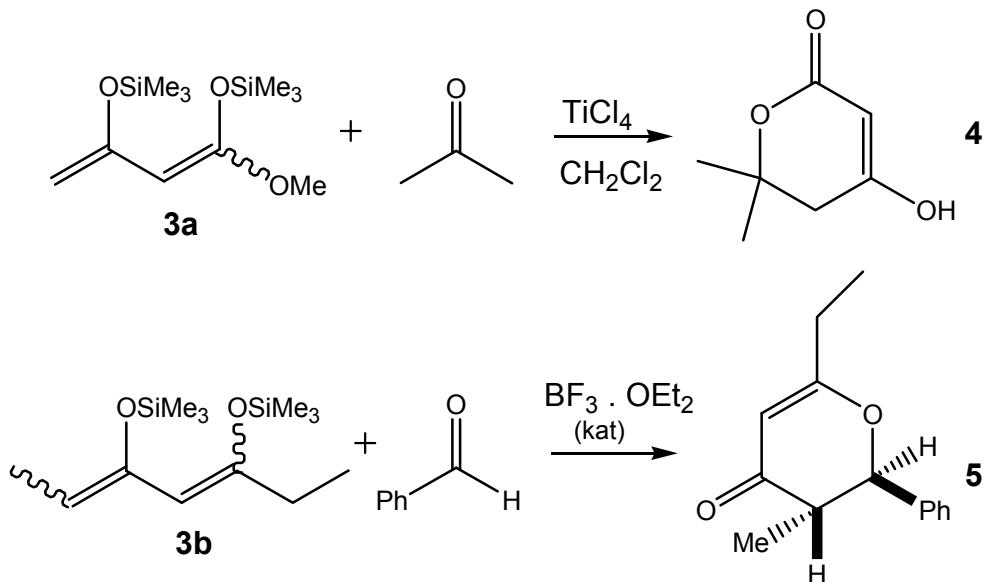


Abbildung 2 Hetero-Diels-Alder Reaktionen der Bis-Silylenolether

Weiterhin wurden in diesem Zusammenhang TiCl_4 -vermittelte Naturstoffsynthesen des Pestalotins⁶ durch 2-Benzylxyhexanal mit 1,3-Bis(trimethylsiloxy)-1-methoxybuta-1,3-dien und Mevinolinanologa aus dem gleichen Bis-Silylenolether mit α -heterosubstituierten Aldehyden⁷ erforscht. Diese beiden Reaktionen erfolgen in zwei Schritten mit isolierbaren

Zwischenprodukten und sind besonders unter dem Aspekt der Diastereoselektivität zu betrachten.

Keine Cyclisierung, aber erwähnenswert als Reaktion, bei der nicht nur TiCl_4 und $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ als typische Mediatoren ihre Verwendung finden, ist die von EVANS gefundene Reaktion mit Kupferkatalysatoren.⁸ Kupfer(II)-triflate vermitteln in Gegenwart von Pybox-Liganden die Reaktion von 1,3-Bis(trimethylsiloxy)-1-methoxybuta-1,3-dien mit α -Benzylxyacetaldehyden in guten Ausbeuten unter Kondensation des Bis-Silylenolethers zu Triketiden.

Eine Variation stellt auch die von CHAN und BROWNBIDGE gefundene doppelte Aldolkondensation eines silylierten 2,5-Furandions, erneut in Gegenwart von TiCl_4 , dar.⁹ Zusammen mit einem aromatischen Aldehyd entstehen so diastereoselektiv 2,6-Diaryl-3,7-dioxabicyclooctane.

2.3 REAKTION DER ACETALE MIT BIS-SILYLENOLETHERN

Auch Acetale reagieren mit Bis-Silylenolethern und finden im Verlauf dieser Arbeit an weiteren Stellen Erwähnung. Einige wichtige Beispiele, in denen Bis-Silylenolether nicht unbedingt unter Ringbildung (zumindest nicht im ersten Reaktionsschritt) mit Acetalen reagieren und einige andere relevante Produkten, möchte ich hier kurz ohne Abbildung erwähnen.

So reagieren zum Beispiel 1,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadiene mit 1,1-Dimethoxy-2-chlorethan ebenfalls wie bei den Aldehyden zu Triketiden, die in einem zweiten Schritt nach Behandlung mit DBU zu funktionalisierten Furanderivaten cyclisieren.¹⁰ Auch hier findet die Reaktion mit guter Regio- und *E/Z*-Diasterioselektivität statt.

Eher formell zu den Bis-Silylenolethern zählend ist die Reaktion von 1,3-Bis(trimethylsilyloxy)-benzol mit benzylierter Glucose.¹¹ Unter Einsatz von $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ entsteht so ein unter resorptiven Aspekten interessantes C-Glykosid.

Erwähnt werden sollte ebenfalls die Synthese von Biaryllactonen, die relevante Naturstoffanaloga und nützliche Synthesebausteine darstellen.¹² In mehreren Schritten reagieren 2,3-Dihydropyrane mit Bis-Silylenolethern hier unter Kondensation mit Benzopyryliumtriflaten zu den erwähnten Biaryllactonen.

2.4 REAKTIONEN VON DICARBONYL-DERIVATEN MIT BIS-SIYLENOLETHERN

Enolisierbare 1,2-Diketone **6** reagieren mit 1,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadienen **3** in einer regioselektiven Mukaiyama Aldolreaktion mit anschließender Eliminierung von Wasser zu Cyclo-2-penten-1-onen **7** (**Abbildung 3**).¹³

Weiterhin konnte MOLANDER *et al.* mit seiner SnF₂-vermittelten Reaktion von 1,3-Dianionen mit enolisierbaren 1,2-Dicarbonyl-Derivaten, das Problem der kompetitiven Deprotonierung lösen.¹⁴ Trimethylenmethan-dianionäquivalente wurden auf diese Weise mit 1,2-Diketonen zu 1,2-Dihydroxycyclopentanen cyclisiert.

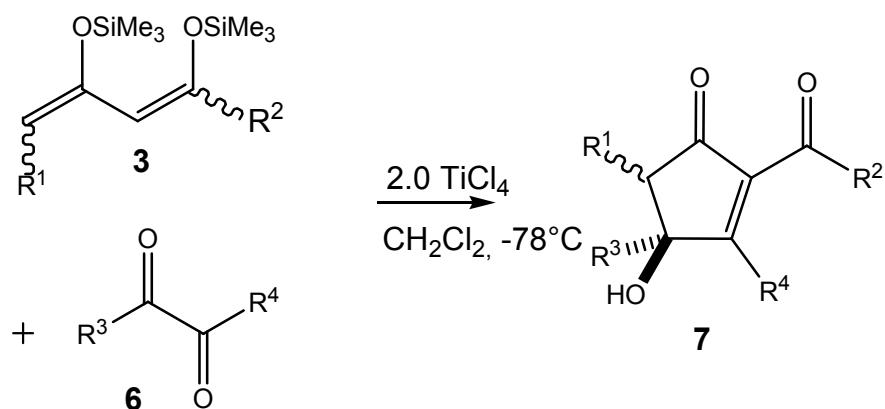


Abbildung 3 Reaktion von 1,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadien mit 1,2-Diketonen

In manchen Fällen sind Acetale aber wesentlich effektiver im Einsatz als die entsprechenden Carbonyledukte und führen zur selben Verbindung (**Abbildung 4**, oben)¹⁵. Das terminale Kohlenstoffatom des Diens greift bei dieser Reaktion am Aldehyd **8** an und es kommt zur Cyclisierung von **7a** über das Zentralatom des Diens.

Ein weiteres Beispiel für diesen interessanten Sachverhalt stellt ebenfalls die Reaktion mit 1,1,2,2-Tetramethoxycyclohexan (**9**) zu **7b** dar, die mit Cyclohexan-1,2-dion nicht möglich war (**Abbildung 4**, unten).

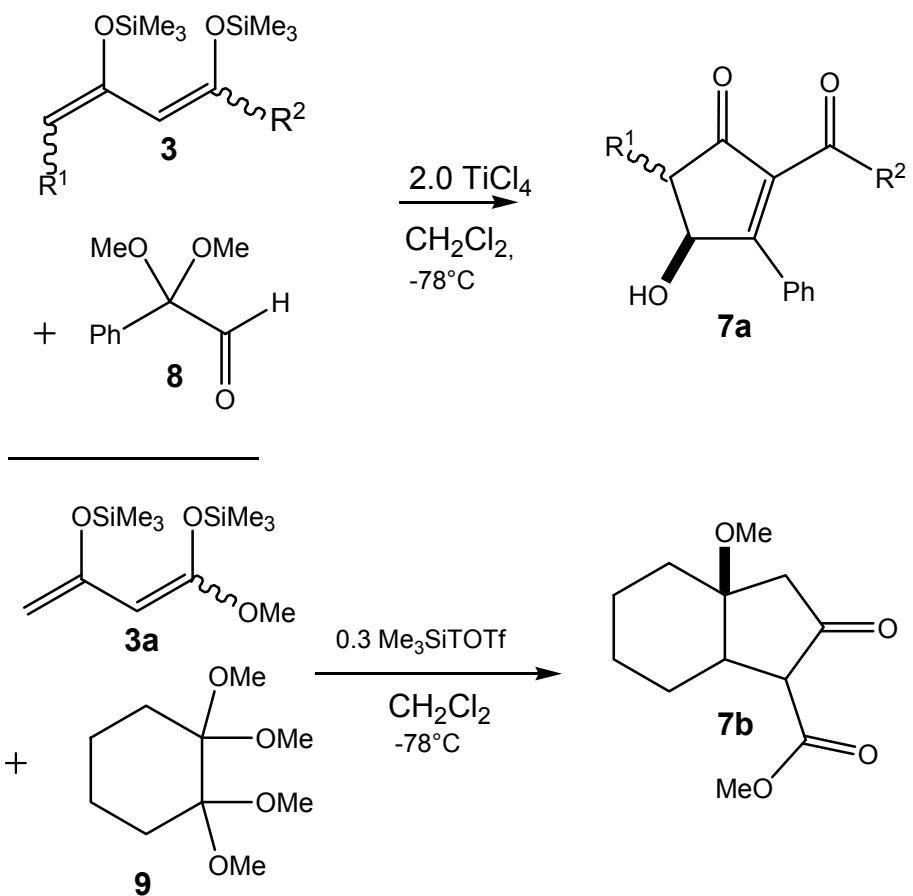


Abbildung 4 Cyclisierung von 1,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadien mit Acetalen

2.5 1,3-DICARBONYL-DERIVATE UND BIS-SILYLENOLEETHER

CHAN *et al.* entwickelte eine $TiCl_4$ -vermittelte Cycloaromatisierung von Bis-Silylenolethern mit 1,3-Dicarbonylderivaten. Dabei reagiert ein 1,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadien **3a** mit 1,1,3,3-Tetramethoxypropan (**10**) als 1,3-Dieletrophil zu 2-Hydroxybenzoat (**11**). Hierbei handelt es sich um eine [3+3]-Cyclisierung mit anschließender Eliminierung von zwei Äquivalenten Methanol (**Abbildung 5**).¹⁶

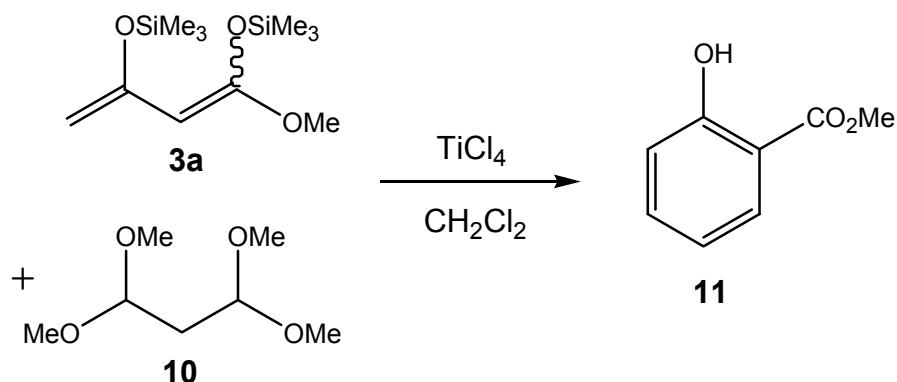


Abbildung 5 Cyclisierung von Bis-Silylenolether mit 1,1,3,3-Tetramethoxypropan

Nicht nur Bis-Silylenolether kommen in der organischen Chemie zum Einsatz, sondern sogar „Tris-Silylenolether“. So geschehen in der Synthese von 1,3,5-Tris(trimethylsilyloxy)-1-methoxy-1,3,5-hexatrien (12), einem Tricarbonyltrianionäquivalent, mit 1,1,3,3-Tetramethoxypropan (10) und auch 1,1,3,3,5,5-Hexamethoxypentan (13) (Abbildung 6).¹⁷ Hierbei wurden unterschiedliche Mediatoren genutzt um zum β -Ketoester 14, bzw. dem Naphtalenderivat 15 zu gelangen.

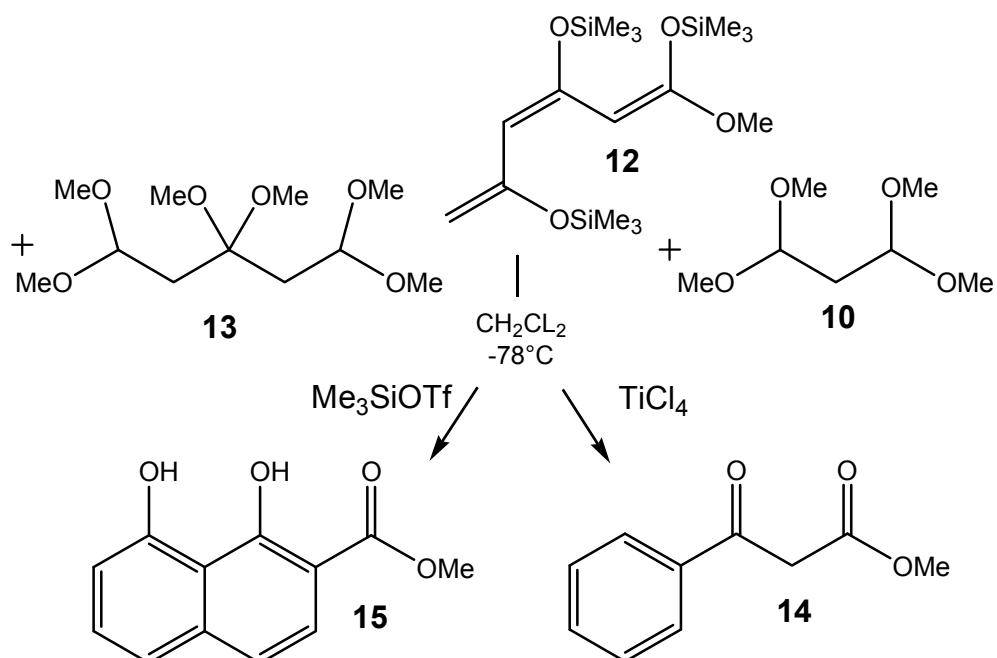


Abbildung 6 Reaktion der Tris-Silylenolether mit Acetalen

2.6 ORTHOESTER UND BIS-SIYLENOLEETHER

Bis-Silylenolether **3b** und Orthoester reagieren unter Kondensation und anschließender intramolekularer Aldolkondensation zum entsprechenden Cyclisierungsprodukt (**Abbildung 7**). Diese Strategie wurde u.a. genutzt um den Naturstoff Sclerin **16** darzustellen.¹⁸

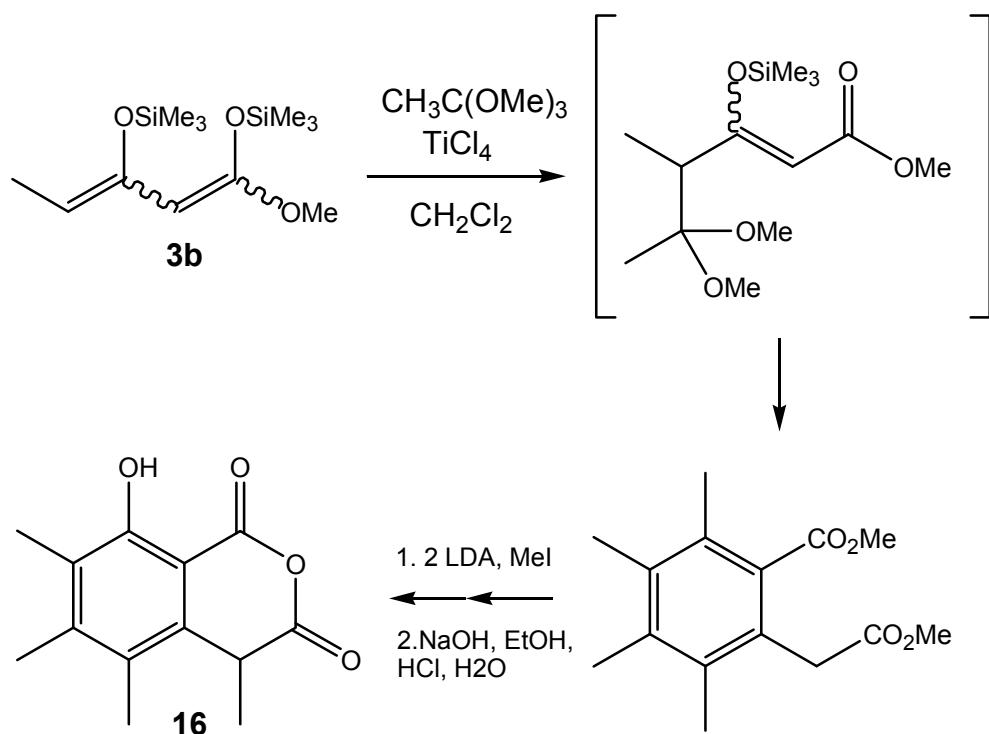


Abbildung 7 Darstellung von Sclerin durch Cyclisierung von Bis-Silylenethern und Orthoester

2.7 REAKTION DER PHTHALDIALDEHYDE MIT BIS-SIYLENOLETHERN

1,3-Dicarbonylanionen reagieren mit Phthaldialdehyden unter Reduktion der Aldhyde, nicht aber unter Kondensation. Im Gegensatz dazu reagieren die 1,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadiene **3** sehr wohl in entsprechender Weise zu den 4,5-Benzotroponen **17** (Abbildung 8, oben).¹⁹

Durch Addition von Wasserstoff und erneute Präparation der Tropone zum Bis-Silylenolether **3c** konnten diese unter erneuter Cyclisierung mit Oxalylchlorid zum Butenolid **18** reagieren (Abbildung 8, unten).²⁰

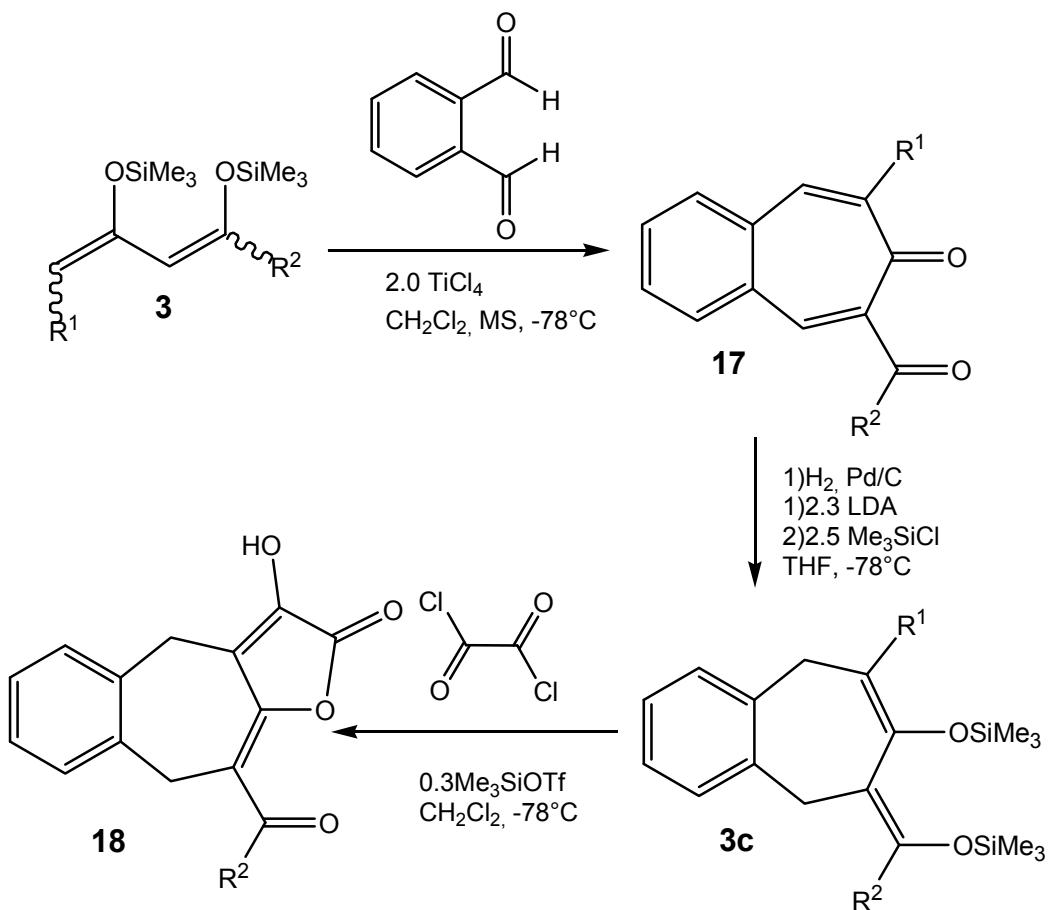


Abbildung 8 Doppelte Cyclisierung aus Phthalaldehyden zu Benzotroponen und im Anschluss zu Butenoliden

2.8 1,4-DIACETALE UND BIS-SILYLENOLEETHER

TiCl₄-vermittelte Reaktionen von 1,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadienen **3a** und 2,5-Dimethoxytetrahydrofuran (**19**) (Abbildung 9, links)²¹ oder aliphatischen 1,4-Dicarbonylverbindungen **20** (Abbildung 9, rechts)²² ermöglichen eine effiziente Synthese von Oxabicyclo[3.2.1]octan-3-onen **21(a,b,c)** als wichtige Synthesebausteine. Letzteres Produkt fand seine Verwendung in der Synthese zum Naturstoff Davanon. Bei der Reaktion mit Dimethoxytetrahydrofuran entstehen allerdings Gemische von Keto-Enol Tautomeren und Diasteromeren.

Weitere Oxabicyclo[3.2.1]octan-3-one wurden in guter Ausbeute durch die Synthese von Bis-Silylenolethern mit 1,4-Ketoaldehyden dargestellt und konnten als Enolacetat isoliert werden.²³

Als weiterer Naturstoff, der auf diesem Weg synthetisiert werden konnte, kann man den Furanether B nennen.²⁴ 1,3-Bis(trimethylsiloxy)-1-methoxybuta-1,3-dien reagiert mit 1,4-Ketoaldehyd erst zu einem Trizyklus, der in ein Vinyltriflat überführt wurde und anschließend mit DIBAL-H zum Alkohol reduziert wurde. Abschließende palladiumkatalysierte Carbonylierung und Lactonisierung ergab den Furanether B.

Ein etwas komplizierteres Ringsystem entsteht bei der Verwendung eines cyclischen Bis-Silylenolethers mit 1,4-Dicarbonylverbindungen. Diene mit einem gesättigtem C₁₂-Ringsystem ergaben voluminöse Oxabicyclo[3.2.1]octan-3-on-Derivate in *trans*-Stellung.²⁵

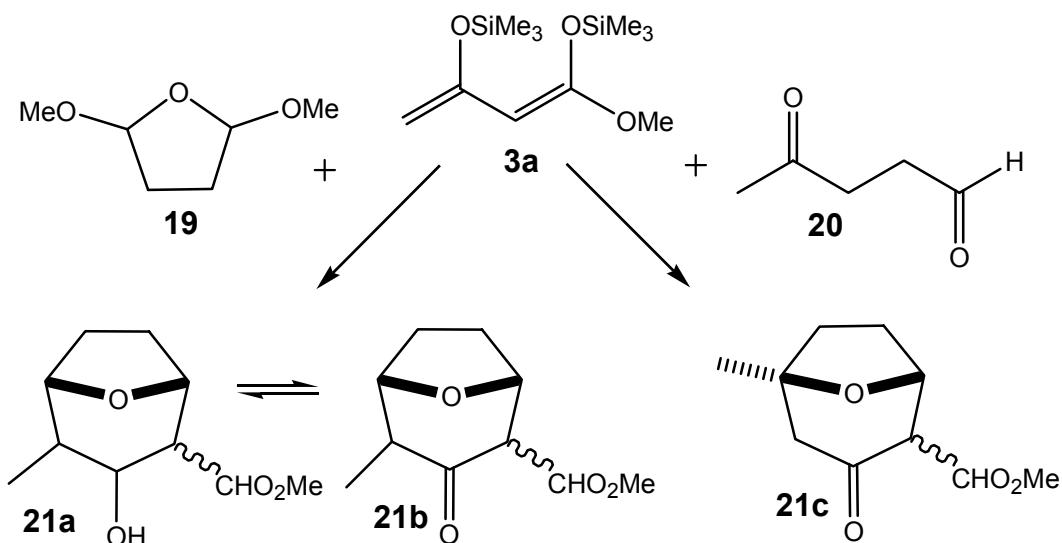


Abbildung 9 Reaktion der Bisilylenolether mit 2,5-Dimethoxytetrahydrofuran und 1,4-Ketoaldehyd

2.9 CARBONSÄUREDERIVATE UND BIS-SIYLENOLEETHER

Bei der Reaktion des Ethylenketals des 3-Oxo-octansäurechlorids **22** mit einem Bis-Silylenolether **3a** greift das terminale Kohlenstoffatom des Dienls regioselektiv das Säurechlorid an. Die anschließende Cyclisierung erfolgt durch Angriff des zentralen Kohlenstoffatoms auf das Ketal, woraus ein Methylolivetolat **23** ([3+3] Cyclisierung) entsteht. In zwei weiteren Schritten lässt sich so mit Menthenol (**24**) nach erfolgter Decarboxylierung Tetrahydrocannabinol (**25**) synthetisieren (Abbildung 10).²⁶

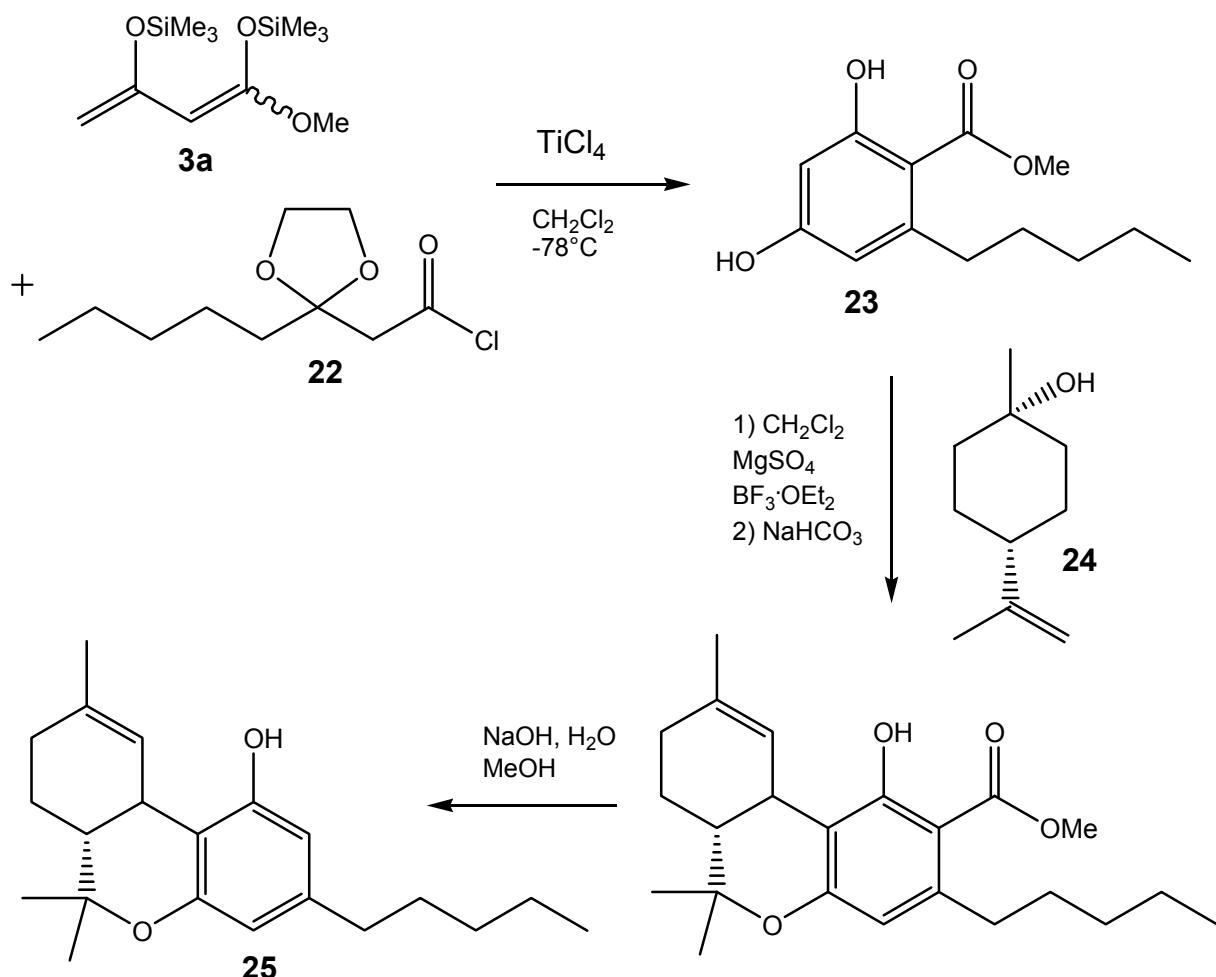


Abbildung 10 Darstellung von Tetrahydrocannabinol durch Cyclisierung mit Bis-Silylenolether

Die Reaktion nahm jedoch einen anderen Verlauf, wenn man Tris-Silylenolether zusammen mit Carboxylimidazolid einsetzte.²⁷ Es entstanden nicht die erwarteten Resorcinolderivate, sondern Benzolderivate in einer angenommenen [5 + 1]-Reaktion.

Diese [5 + 1]-Methodik wurde entsprechend genutzt um Lasiodiplodin zu synthetisieren.²⁸

2.10 REAKTIONEN VON OXALYLCHLORID MIT BIS-SIYLENOLETHERN

Einen einfachen und regioselektiven Weg γ -Alkylidenbutenolide **26** zu synthetisieren, stellt die Me_3SiOTf -katalysierte Cyclisierung von 1,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadienen **3** und Oxalylchlorid (**27**) dar (Abbildung 11).²⁹ Auf diesem Weg wurde eine Vielzahl γ -Alkylidenbutenolide hergestellt, die unter anderem erneut Naturstoffanaloga, wie zum Beispiel das Calycin oder die Pulvinsäure darstellen. Ascorbinsäurederivate und γ -Lactone konnten durch palladiumkatalysierte Addition von Wasserstoff an die synthetisierten Butenolide erstellt werden.³⁰

Erwähnenswert sind auch cyclische Bis-Silylenolether, die mit Oxalylchlorid zu bicyclischen γ -Alkylidenbutenoliden³¹ umgewandelt werden und die Me_3SiTOf -katalysierte Cyclisierung von Alkenyl substituierten Bis-Silylenolethern in drei Schritten zu Butenolid-medium-ring-etherhybriden.³²

Die Cyclisierung von Oxalylchlorid (**27**) mit 1,5-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3,5-hexatrienen schließlich resultierte in der Synthese von polyungesättigten γ -Alkylidenbutenoliden, welche die Vorstufe zu Naturstoffen wie z.B. Lissoclinoliden darstellt.

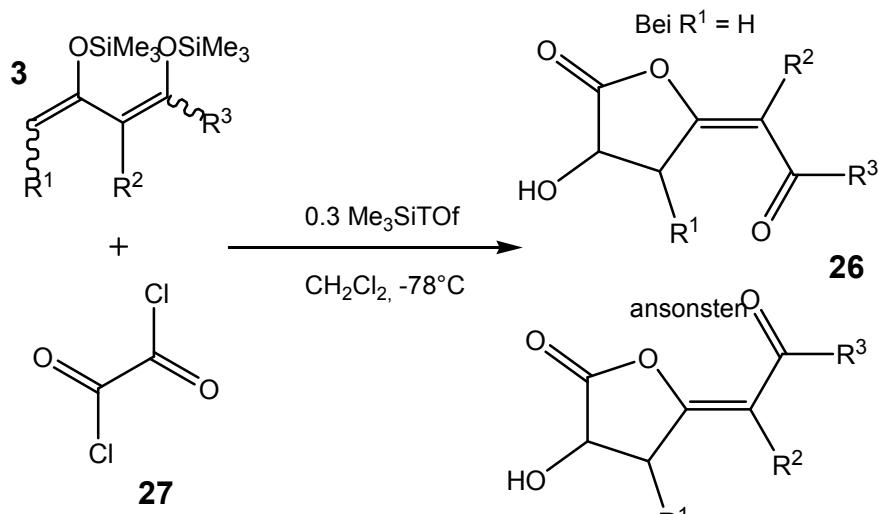


Abbildung 11 Bis-Silylenolether und Oxalylchlorid

2.11 EPOXIDE UND BIS-SILYLENOLEETHER

Lewis-Säure-katalysierte Cyclisierungen von 1,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadienen **3** mit Epoxiden **28** resultierten in der Synthese von 2-Alkylidentetrahydrofuranen **29** (**Abbildung 12**)³³ und dies mit einer großen Bandbreite an Substitutionen und funktionellen Gruppen. In diesem Fall brachte der Angriff des Diens auf das Epoxid entsprechende Tetrahydrofuranane hervor, welche die betreffenden funktionellen Gruppen der Seitenkette immer noch enthielten.

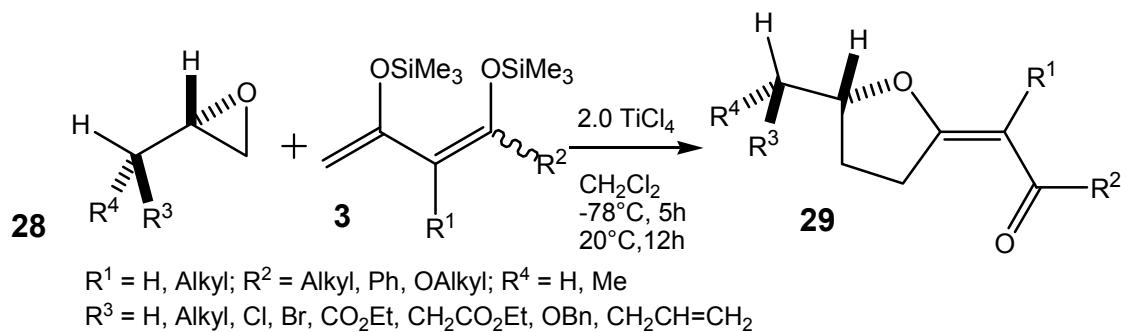


Abbildung 12 Reaktion von 1,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadienen mit Epoxiden.

Ansätze mit 1,2 disubstituierten Epoxiden **28a** waren ebenfalls erfolgreich, wobei sich das trans-konfigurierte Epoxid in das cis-konfigurierte Tetrahydrofuran umwandelte (**Abbildung 13**). Ein mechanistischer Ansatz lautet folgendermaßen: Das terminale Kohlenstoffatom des Dien greift regioselektiv am Epoxid an. Es entsteht Intermediat **A** mit Inversion der Konfiguration. Die Cyclisierung schreitet weiter voran mit dem vom TiCl_4 vermittelten Angriff der vom Epoxid abgeleiteten Hydroxygruppe auf den α,β -ungesättigten Ester. Es entsteht Intermediat **B** mit Retention der Konfiguration. Die anschließende Eliminierung des Silanolats führt zum Endprodukt.

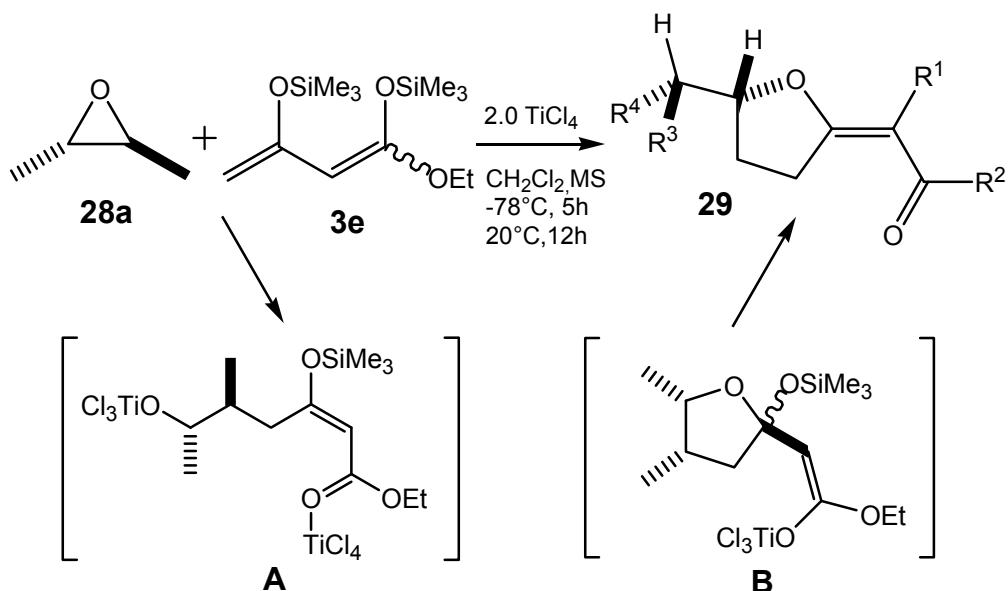


Abbildung 13 Reaktion 1,2-disubstituierter Epoxide mit Bis-Silylenolethern

Unter Nutzung von Epoxiden, die Phenyl- und Vinylsubstituenten enthielten, konnten trotz der größeren sterischen Hinderung auch Tetrahydrofurane mit anspruchsvollen Substituenten am C-4 synthetisiert werden.³⁴

Weitere Entwicklungen stellen die Synthesen von Bifuranylidenen, abgeleitet von γ -Butyrolacton-bis-silylenolethern mit Epoxiden³⁵ und 7-Oxabicyclo[4.3.0]nonanen aus Cyclohexenoiden mit 1,3-Bis(trimethylsiloxy)-1-methoxybuta-1,3-dien dar. Insbesondere sei die Bedeutung der Bifuranylidenen unterstrichen, die sowohl eine relevante Anzahl an Naturstoffen wie z.B. die charlische Säure, charolische Säure und die terrestrische Säure ausmachen als auch einen Synthesebaustein für Spiroketal darstellen.

2.12 BIS-SIYLENOLEETHER IN MICHEAL REAKTIONEN

Eine der effizientesten und am meisten untersuchtesten Methoden zur Erstellung von sechsgliedrigen Ringen **30** ist die Diels-Alder und Robinson Reaktion. CHAN und PRASAD entwickelten eine sequenzielle Michael-Claisen Kondensation von 3-Phenylthio-1-trimethylsilyloxy-1-alkoxy-1,3-butadienen **31** mit Alkenen **32** (**Abbildung 14**).³⁶ Im Gegensatz zu anderen Methoden wurde diese Reaktion unter sauren Bedingungen ausgeführt und erlaubt auch die Nutzung von sterisch gehinderten Alkenen. Diese Methode wurde genutzt um erfolgreich Aristolone und Fukinon zu synthetisieren.

Weiterhin entsteht Cyclobutanol in einer Domino-Michael-Aldol-Reaktion, wenn man 1,3-Bis(trimethylsiloxy)-1-methoxybuta-1,3-dien mit Ethylacrylat in Gegenwart von $TiCl_4$ behandelt.

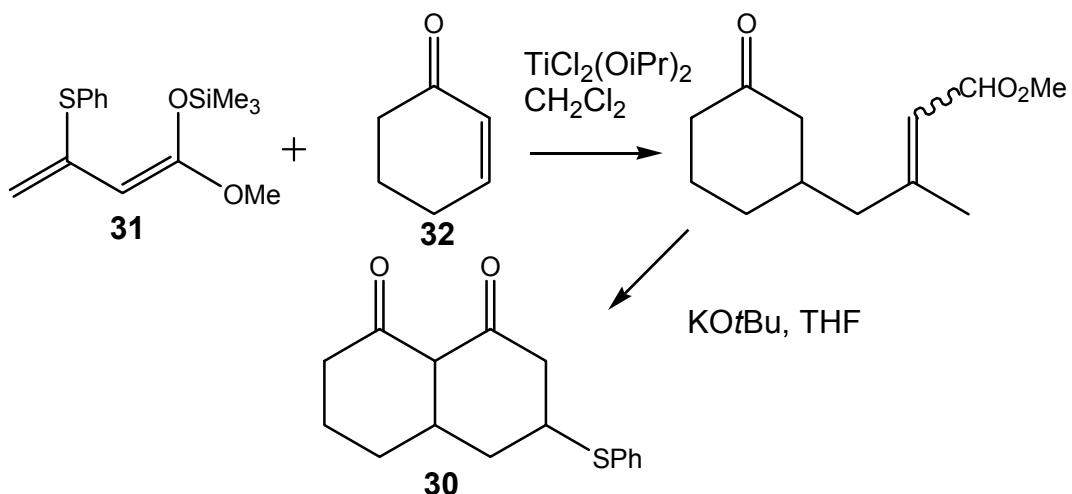


Abbildung 14 sequenzielle Michael-Claisen Reaktion

2.13 BIS-SIYLENOLEETHER IN [4+2]-CYCLOADDITIONEN

Ein ebenfalls gut untersuchtes Gebiet in der organischen Chemie stellt die Cyclisierung der Bis-Silylenolether mit Chlornaphthochinonen dar. Aus 1,1,2,3-Tetrasilyloxy-1,3-butadien (**33**) und Chlornaphthochinon (**34**) wurde das Antrachinonderivat Anthragallol (**35**) in einer [4+2]-Cycloaddition unter Eliminierung von HCl und Siloxan, sowie Abspaltung der TMS-Gruppe, synthetisiert (**Abbildung 15**).³⁷

Antrachinon selbst wurde ebenfalls mit dem eher einfachen 1,3-Bis(trimethylsiloxy)-1-methoxybuta-1,3-dien zusammen mit 2,6-Dichlorchinon hergestellt³⁸ und konnte in Averufin umgewandelt werden.

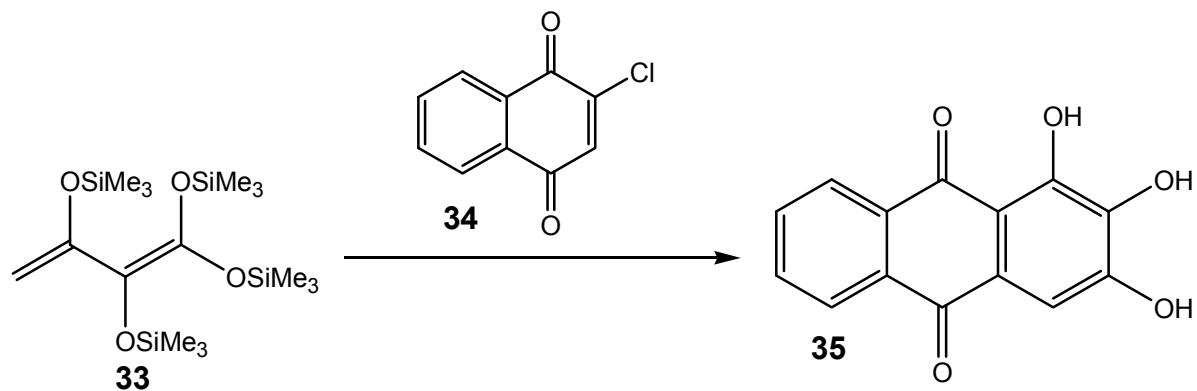


Abbildung 15 Darstellung von Anthragallol (**35**) aus 1,1,2,3-Tetrasilyloxy-1,3-butadien (**33**)

3 KONTEXT-REAKTIONEN: CYCLISIERUNGEN VON 1,3-BIS-SIYLENOLETHERN MIT 1,3-DIELEKTROPHILEN

Verglichen mit der allgemeinen Betrachtung der Reaktionsmöglichkeiten der Bis-Silylenolether erscheinen die Bausteine der [3+3]-Reaktanden relativ einfach. Trotzdem ermöglichen sie viele überzeugende Lewis-Säure-katalysierte Synthesen.³⁹

1,3-Bis-Silylenolether können als elektroneutrales Äquivalent von 1,3-Dicarbonyldianionen betrachtet werden. Wie Dianionen reagieren sie mit Elektrophilen an ihrem terminalen Kohlenstoffatom. Die Chemie der 1,3-Bis-Silylenolether im Allgemeinen und die der Eintopf-Reaktionen der 1,3-Bis-Silylenolether im Speziellen mit Oxalylchlorid wurde weiter oben schon erwähnt (siehe 2.10).

1979 berichteten CHAN *et al.* über eine neue Methode um Arene herzustellen, die formal auf der [3+3]-Cyclisierung von 1,3-Bis-Silylenolethern mit 1,3-Dielektrrophilen beruht.⁴⁰ Diese Chemie wurde intensiv erforscht und stellt heutzutage ein nicht wegzudenkendes Instrument zur Synthese von sechsgliedrigen Kohlenstoffringen dar.

Andere Methoden, die speziell zur Synthese der hier vorgelegten Verbindungen dienen, werden weiter unten im Zusammenhang diskutiert werden. Im folgenden Teil wird nur eine Übersicht der [3+3]-Cyclisierungen von 1,3-Bis-Silylenolethern mit 1,3-Dielektrrophilen gezeigt.

3.1 CYCLISIERUNGEN MIT 1,3-BISACETALEN

Die in diesem Zusammenhang häufig als Produkt auftretenden Salicylate fand CHAN in einer einfachen TiCl_4 -vermittelten Reaktion von 1,3-Bis(trimethylsiloxy)-1-methoxybuta-1,3-dien (**3d**) mit 1,1,3,3-Tetramethoxypropan (**10**). Der Lewis-Säure vermittelte Angriff des terminalen Kohlenstoffatoms des Diens auf das Acetal bewirkt eine Cyclisierung mit anschließender Aromatisierung mittels doppelter Eliminierung von Methanol (**Abbildung 5**).⁴⁰

Die präoperative Bandbreite dieser Reaktion konnte aber erweitert werden. Zusätzlich wurde eine katalytische Variante der Reaktion entwickelt (**Abbildung 16**).⁴¹

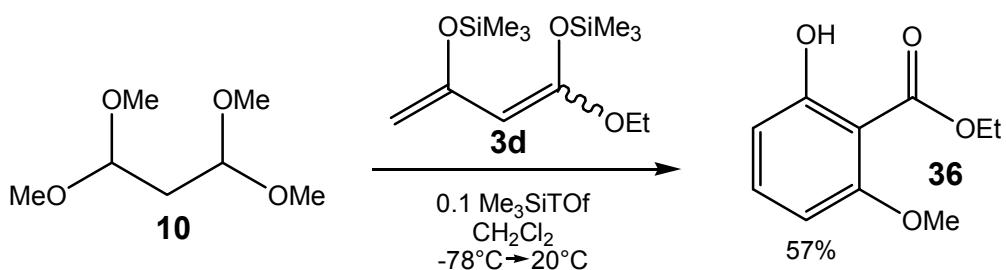


Abbildung 16 Me_3SiOTf -katalysierte Cyclisierung von 1,3-Bis-Silylenolether **3d** mit 1,1,3,3-Tetramethoxypropan (**10**)

In einer weiteren TiCl_4 -vermittelten Reaktion mit 1,1,3,3-Tetramethoxypropan mit 1,3,5-Tris(trimethylsilyloxy)-1-methoxy-1,3,5-hexatrien entsteht in einer regioselektiven Reaktion Methyl-3-(2-hydroxyphenyl)-3-oxopropanoat.⁴² Derselbe Tris-Silylenolether findet auch Anwendung in einer Reaktion mit 1,1,3,3,5,5-Hexamethoxypentan und ergibt ein Naphtalenderivat.⁴³

Mittels dieser Methodik der Reaktion von Bis-Silylenolethern mit Acetalen konnten auch die Naturstoffe 2,5-Dihydrobenzo[*b*]oxepin und 5,6-Dihydro-2*H*-benzo[*b*]oxocin synthetisiert werden. Hierzu wurde nach der [3+3]-Cyclisierung von 1,3-Bis-Silylenolether und 1,1,3,3-Tetramethoxypropan die Hydroxylgruppe des isolierbaren Zwischenprodukts allyliert und anschließend in einer Ringschlussmethathese (Grubbs Katalysator) der Naturstoff erstellt.⁴⁴

Weiterhin zu erwähnen in der Reihe der Acetale ist die Reaktion des etwas extravaganteren 1-Ethoxy-1,3-bis(trimethylsilyloxy)-7-chlorhepta-1,3-dien (3e) mit 1,1,3,3-Tetramethoxypropan (10), die erst Ethyl-3-(3-chlorpropyl)salicylat (11a) und in einer weiteren Reaktion mit Natriumhydrid und Tetrabutylammoniumjodid Chroman (37) ergab (Abbildung 17).⁴⁵

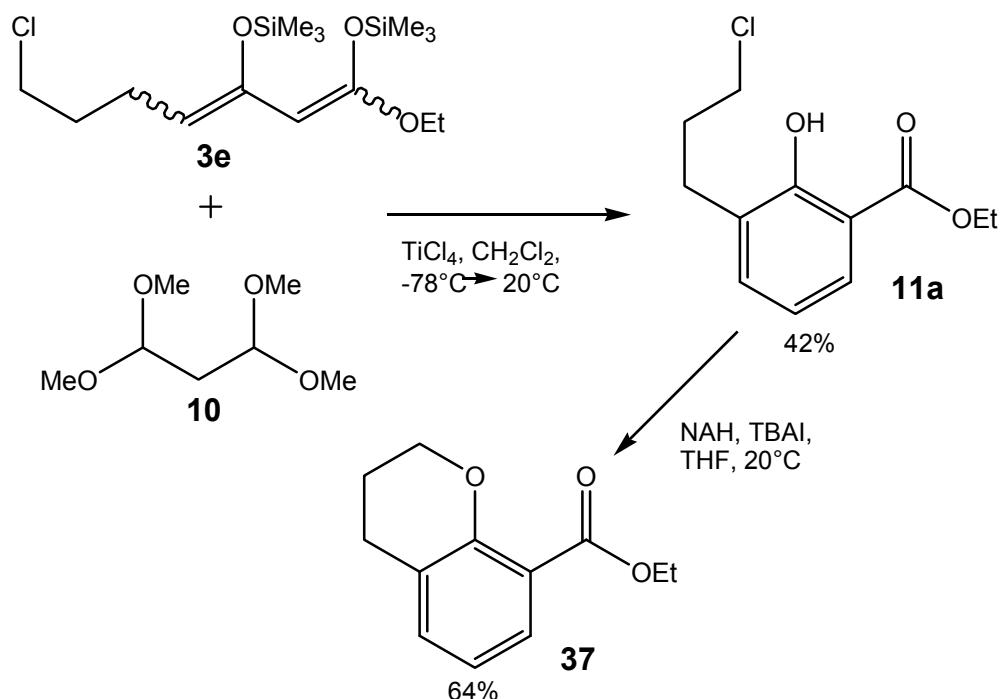


Abbildung 17 Synthese funktionalisierter Chromane mit Bis-Silylenolethern

3.2 [3+3]-CYCLISIERUNGEN VON 1,3-BIS-SIYLENOLETHERN MIT 1,3-KETOACETALEN UND 1,3-KETO-S,O-ACETALEN

Die regioselektive Cyclisierung von 1,3-Bis(trimethylsiloxy)-1-methoxybuta-1,3-dien (**3a**) mit 4-Methoxybut-3-en-2-on (**38a**) ergab den 2-Hydroxy-6-methylbenzoësäuremethylester (**11b**) durch eine konjugierte Addition an das terminale Kohlenstoffatom des Diens auf 4-Methoxybut-3-en-2-on (**Abbildung 18**, oben).⁴⁶ Unter beinahe analogen Bedingungen erfolgt auch die Umsetzung mit einem 3-Keto-*S,O*-acetal **39**, nur das ein anderer Mediator verwendet wird ($TiCl_4$ anstatt $Ti(Oi-Pr)_4$) (**Abbildung 18**, unten).⁴⁶ Es entstand Salicylat **11c**. Mittels $TiCl_4$ wurde auch ein Keto-*O,O*-acetal mit einem Bis-Silylenolether cyclisiert. Nach dem Angriff des terminalen Kohlenstoffatoms des Diens auf die Carbonylgruppe konnte so ein weiteres Salicylatderivat als Ringsystem aus 2-(Dimethoxymethyl)cyclohexanon gebildet werden.⁴⁶

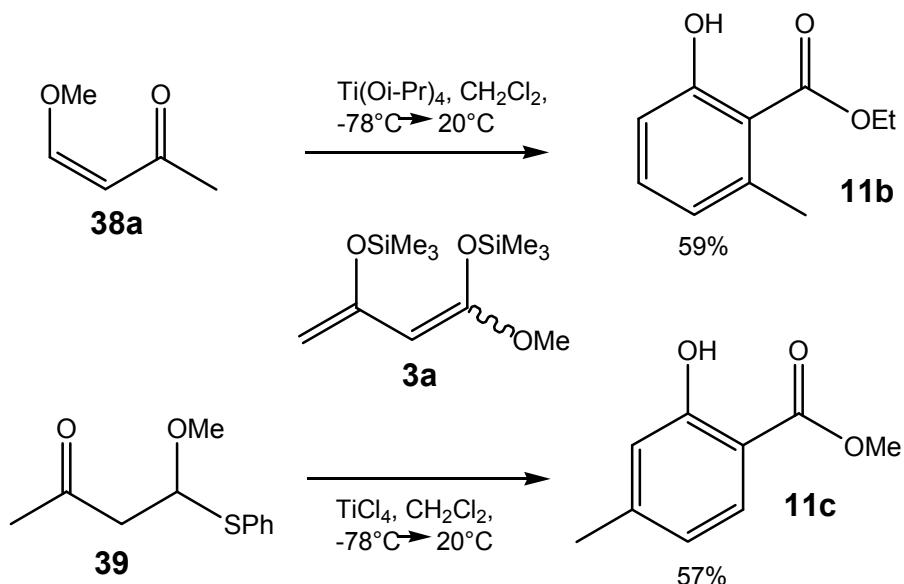


Abbildung 18 Cyclisierung von 1,3 Bis-Silylenolether mit 3-Methoxy-2-en-1-on (oben) und einem 3-Keto-*S,O*-acetal (unten)

3.3 [3+3]-CYCLISIERUNGEN VON 1,3-BIS-SILYLENOLETHERN MIT 3-ALKOXY-2-EN-1-ONEN UND 3-SILYLOXY-2-EN-1-ONEN

Cyclisierungen von 1,3-Bis-Silylenolethern **3** mit 4-Methoxybut-3-en-2-on (**40**) ergaben wie schon vorher erwähnt Salicylate **11**, die sich durch konjugierte Addition bilden.

CHAN *et al.* berichteten als Erste über formelle [3+3]-Cyclisierungen von Bis-Silylenolethern mit 3-Silyloxy-2-en-1-onen.^{46,47} So setzten sie TiCl_4 -vermittelt Bis-silylenolether mit einer Monosilylenoletherverbindung um und erhielten entsprechende Salicylate (**Abbildung 19**).

Ausgefallenere Beispiele wurden in Form von 3-(ω -Chloralkyl)-2-hydroxybenzoat⁴⁸ und *meta*-Cyclophan synthetisiert⁴⁹ Dieser Reaktionstypus stellt unter anderem ein intensives Arbeitsgebiet der Arbeitsgruppe Langer dar.

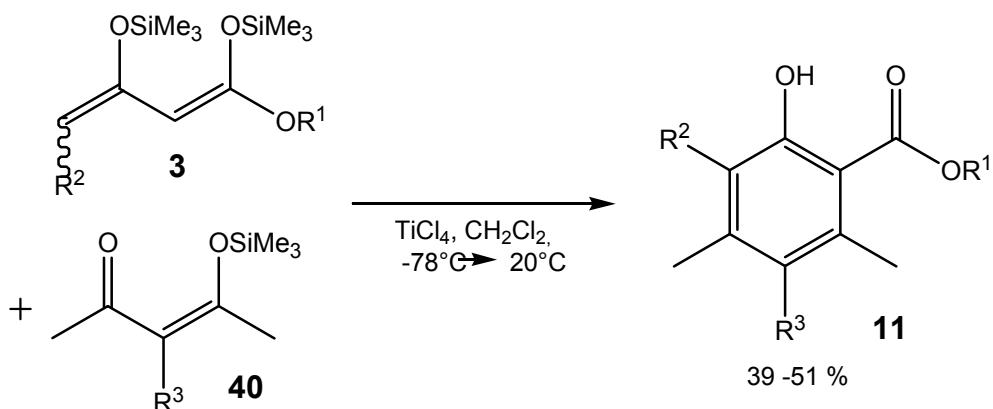


Abbildung 19 Darstellung der 3-Alkyl-2-hydroxybenzoate aus Mono- und Bis-Silylenolethern

Weiterhin reagiert 1,3-Bis-Silylenolether **3a** regioselektiv mit 4-Phenyl-4-(trimethylsilyloxy)but-3-en-2-on (**41**) unter Bildung von 6-Phenylsalicylaten **42** (**Abbildung 20**).⁴⁶ Diese unerwartete Regioselektivität könnte durch eine TiCl_4 -vermittelte Isomerisierung des 4-Phenyl-4-(trimethylsilyloxy)but-3-en-2-on erklärt werden. Schließlich wurden die gewonnenen Salicylate in Fluorenone **43** mittels konzentrierter Schwefelsäure überführt. Eine Methode, die auch in dieser Arbeit Verwendung gefunden hat. Ähnlich gewann CHAN *et al.* auch in geringen Ausbeuten Cyclopenta[def]phenanthren-4-on, das aus 1,3-Bis-Silylenolether und 3-Silyloxy-2-en-1-on über Dihydrophenanthren gewonnen wurde.⁵⁰

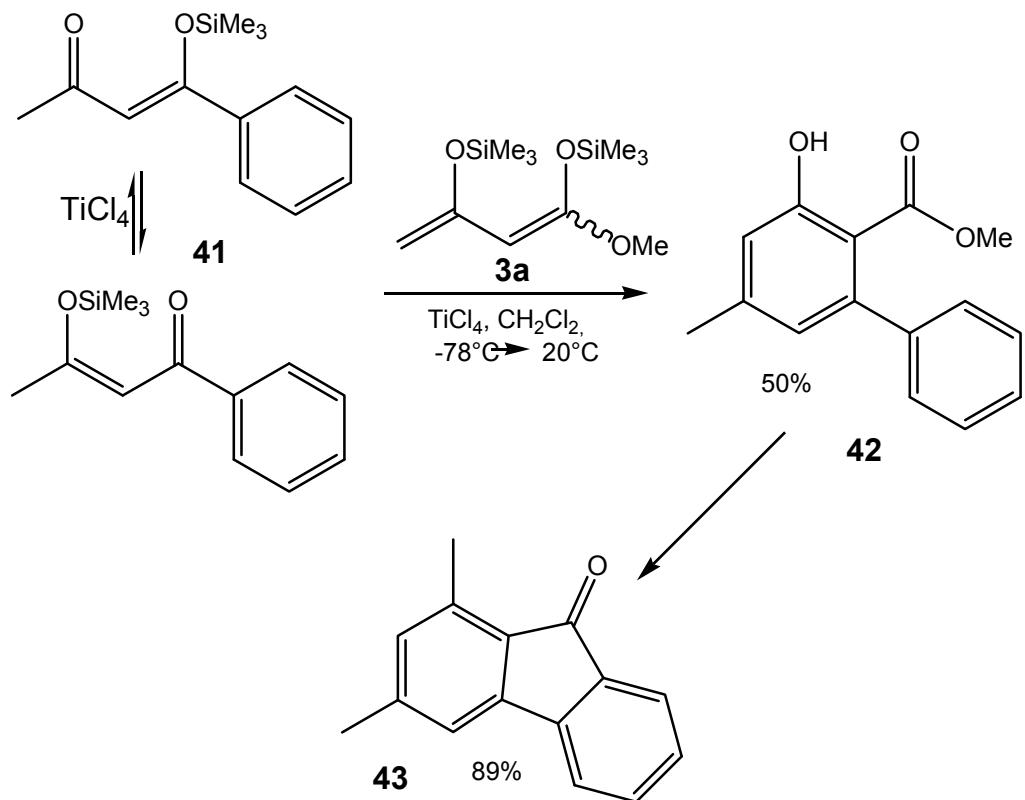


Abbildung 20 Synthese von Fluorenol nach [3+3]-Cyclisierung

Acetylsubstituierte Phenole **45** konnten in einer TiCl_4 -vermittelten [3+3]-Cyclisierung aus 1,3-Bis-Silylenolethern **3** und 3-[(Trimethylsilyl)oxymethylidene]acetylaceton (**44**) in einer großen Bandbreite mit moderaten bis guten Ausbeuten gewonnen werden (**Abbildung 21**).⁵¹ Ebenfalls erwähnt werden soll hier die Synthese von funktionalisierten Arenen aus Bis-Silylenolethern mit 2-Oxo-4-silyloxpent-3-enoaten.⁵²

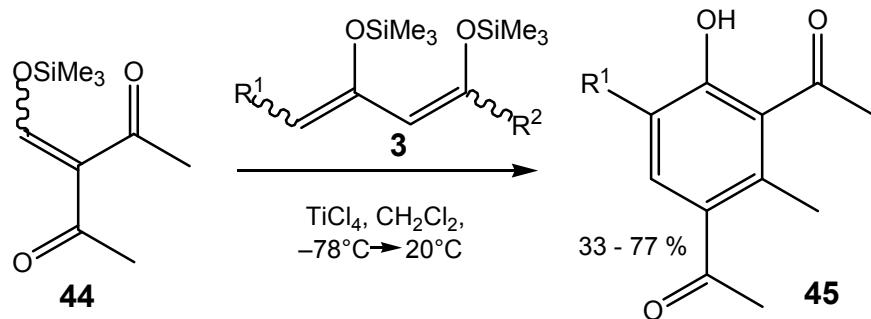


Abbildung 21 Reaktion von 1,3-Bis-Silylenether mit 3-[(Trimethylsilyl)oxymethylidene]acetylaceton

Veröffentlicht wurde weiterhin die erfolgreiche Cyclisierung von 1,3-Bis-Silylenolethern **3** mit 2-Chlor-3-silyloxy-2-en-1-on (**46**), die funktionalisierte 4-Chlorphenole **47** ergab (Abbildung 22).⁵³ Diese Methodik ließ sich auch auf 4-Fluorphenole übertragen.

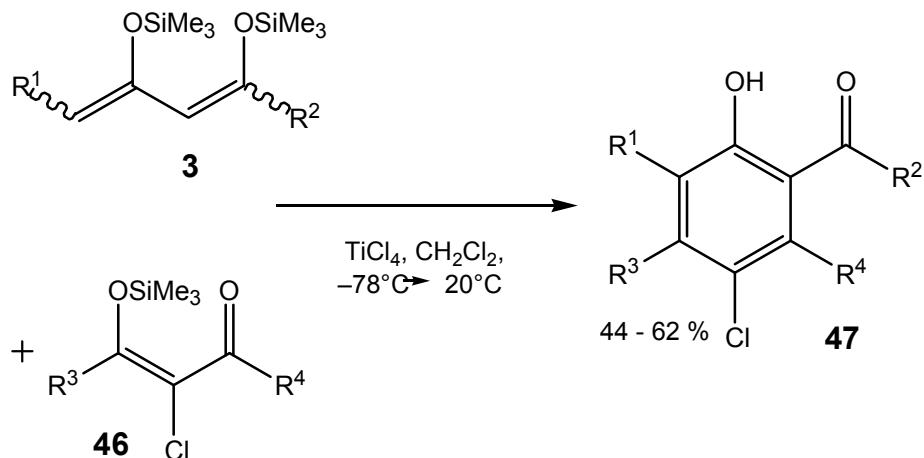


Abbildung 22 Synthese von 4-Chlorphenolen

Eine besondere Bedeutung für diese Arbeit hat auch der folgende alternative Syntheseweg von Diarylethern. So wurden 3-Aryloxy-4-silyloxypent-3-en-2-one **48** durch eine KCO_3 vermittelte Synthese von Phenolen und 3-Chlorpentane-2,4-dionen erhalten und anschließend silyliert. Eine Methode, die in dieser Doktorarbeit entwickelt und verwendet, sowie Herrn Dr. AHMED, Z. bei der Entwicklung der hier erwähnten Synthese der 3-Aryloxy-4-silyloxypent-3-en-2-one zur Verfügung gestellt wurde. Die anschließende TiCl_4 -vermittelte Reaktion mit 1,3 Bis-Silylenolethern **3** resultierte in der Isolierung von sterisch gehinderten Diarylethern **49** (Abbildung 23).⁵⁴

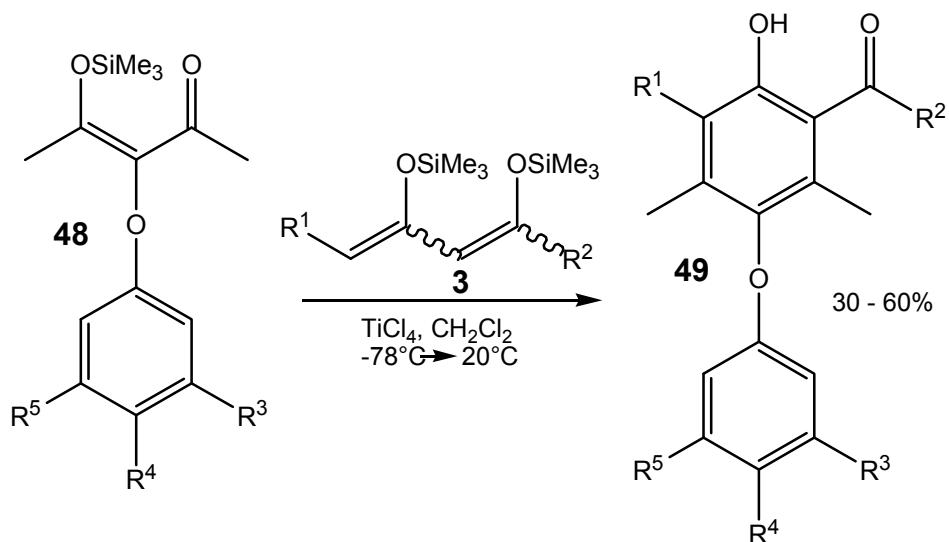


Abbildung 23 Diarylether aus [3+3]

Eine ganz in der Tradition der Rostocker Universität stehende Reaktion war die Entwicklung von 3-(Trifluormethyl)phenolen **50** aus 1,1,1-Trifluor-4-silyloxypent-3-en-2-on (**51**) und 1,1,1,5,5,5-Hexafluoro-4-silyloxypent-3-en-2-on, die in einer [3+3] Cyclisierung umgesetzt werden konnten (**Abbildung 24**).⁵⁵

Es sei in diesem Zusammenhang auch noch die Cyclisierung von 1,3-Bis-Silylenolethern mit Perfluoralkyl substituierten 3-Silyloxy-2-en-1-onen erwähnt, die zur Bildung von 6-(Perfluoroalkyl)salicylaten führte.⁵⁶

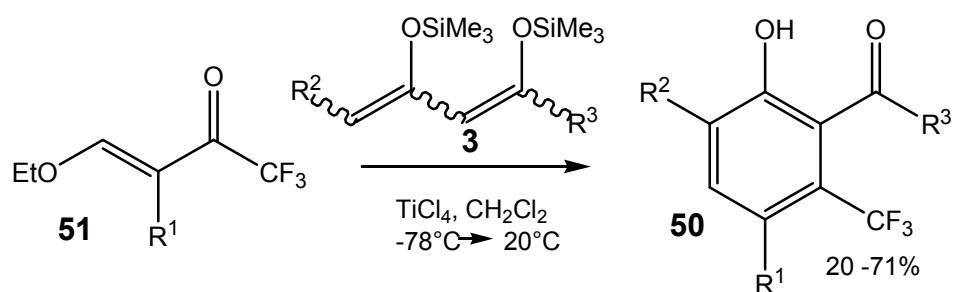


Abbildung 24 Synthesis of 3-(Trifluormethyl)phenolen

3.3.1 VERWENDUNG UND KOMBINATION MIT ANDEREN SYNTHESEN

Die Kombination der [3+3] Cyclisierung mit anderen Reaktionen ermöglicht neue Wege und Strategien zur Erstellung einer großen Bandbreite neuer Verbindungen. Ein paar Beispiele liefert dieser Abschnitt.

Die Paarung einer klassischen Friedel-Crafts-Acylierung mit einer [3+2] Cyclisierung zum Beispiel erlaubte wie schon oben an einem anderen Beispiel gezeigt ebenfalls die Synthese von Fluorenonen **43** (Abbildung 20). Die [3+3]-Cyclisierung von Bis-Silylenolethern **3** mit γ -(Trimethylsilyloxy)- β -enonen **52** erbrachte Salicylate **11**, die in die korrespondierenden Triflaten umgewandelt werden konnten. Mit den Triflaten wiederum konnte eine Suzuki-Kupplung durchgeführt werden, die Biaryle **53** hervorbrachte, die schließlich in Benzo[c]chromen-6-one **54** mit einer Borontribromid vermittelten Lactonisierung synthetisiert wurden (Abbildung 25).⁵⁷ Diese Methode fand ihre Verwendung in der Doktorarbeit bei der Synthese von Verbindung **77**.

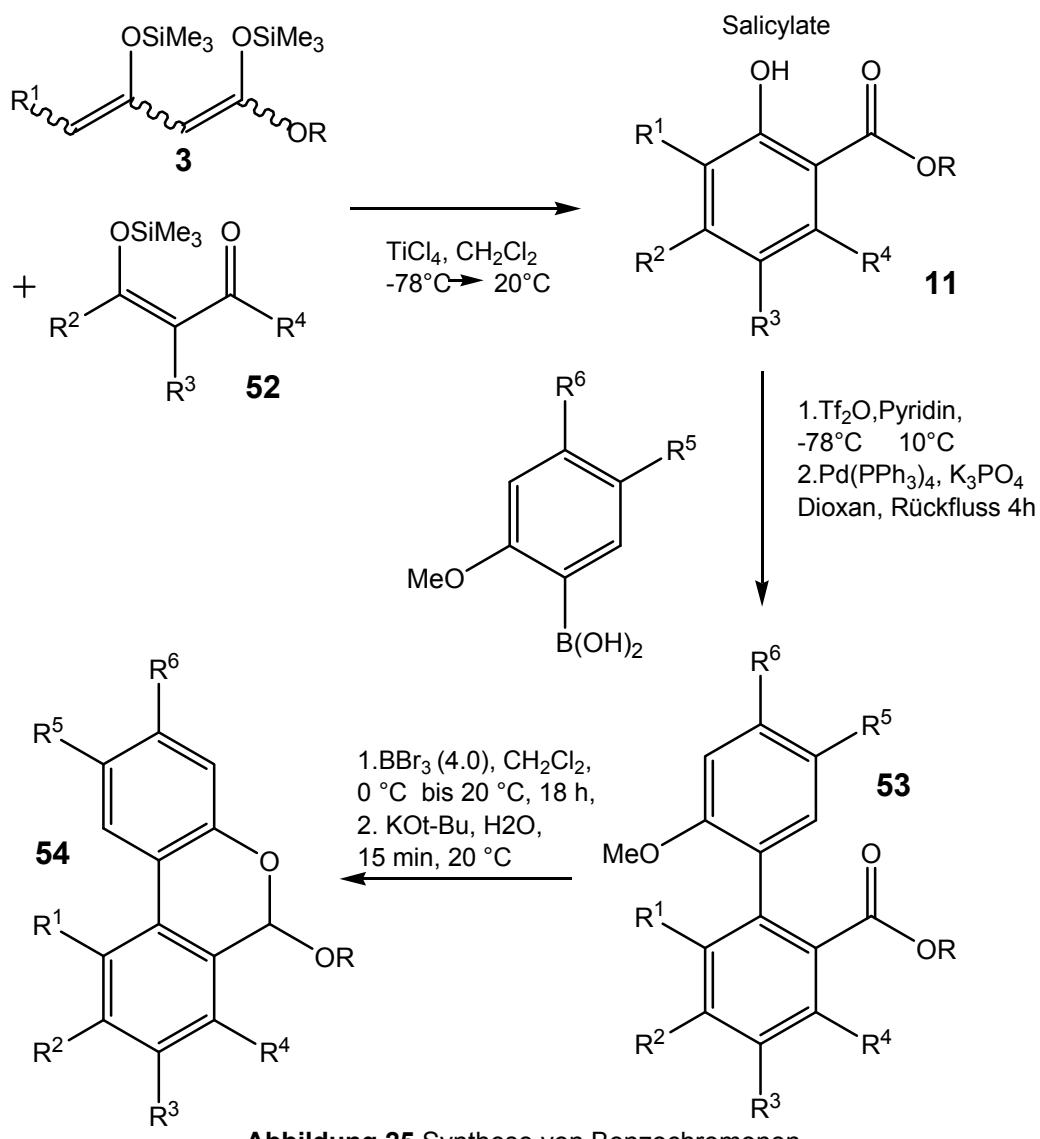


Abbildung 25 Synthese von Benzochromonen

Die Cyclisierung von Alkenyl substituierten 1,3-Bis-Silylenolethern **3f** mit 3-(Silyloxy)alk-2-en-1-onen **52** erbrachte Allyl und homoallylsubstituierte Salicylate **55**. Die Salicylatdiene wurden O-allyliert **56** und anschließend durch Ringschluss Metathese in 2,5-Dihydrobenzo[*b*]oxepine und 5,6-Dihydro-2*H*-benzo[*b*]oxocine **57** überführt (Abbildung 26).⁴⁸

Erwähnt werden soll an dieser Stelle auch die [3+3]-Cyclisierung von 1,3-Bis-Silylenolethern mit 2-Acyloxy-3-silyloxy-2-en-1-onen, die in der Isolierung von einfach geschützten *p*-Dihydrobenzochinonen resultierte. Behandelte man eine Lösung dieser Verbindungen in Tetrahydrofuran mit Schwefelsäure, ergab sich eine eindeutige Entschützung. Anschließende Oxidation des Zwischenprodukts mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ) führt zu *p*-Benzochinon.⁵⁸

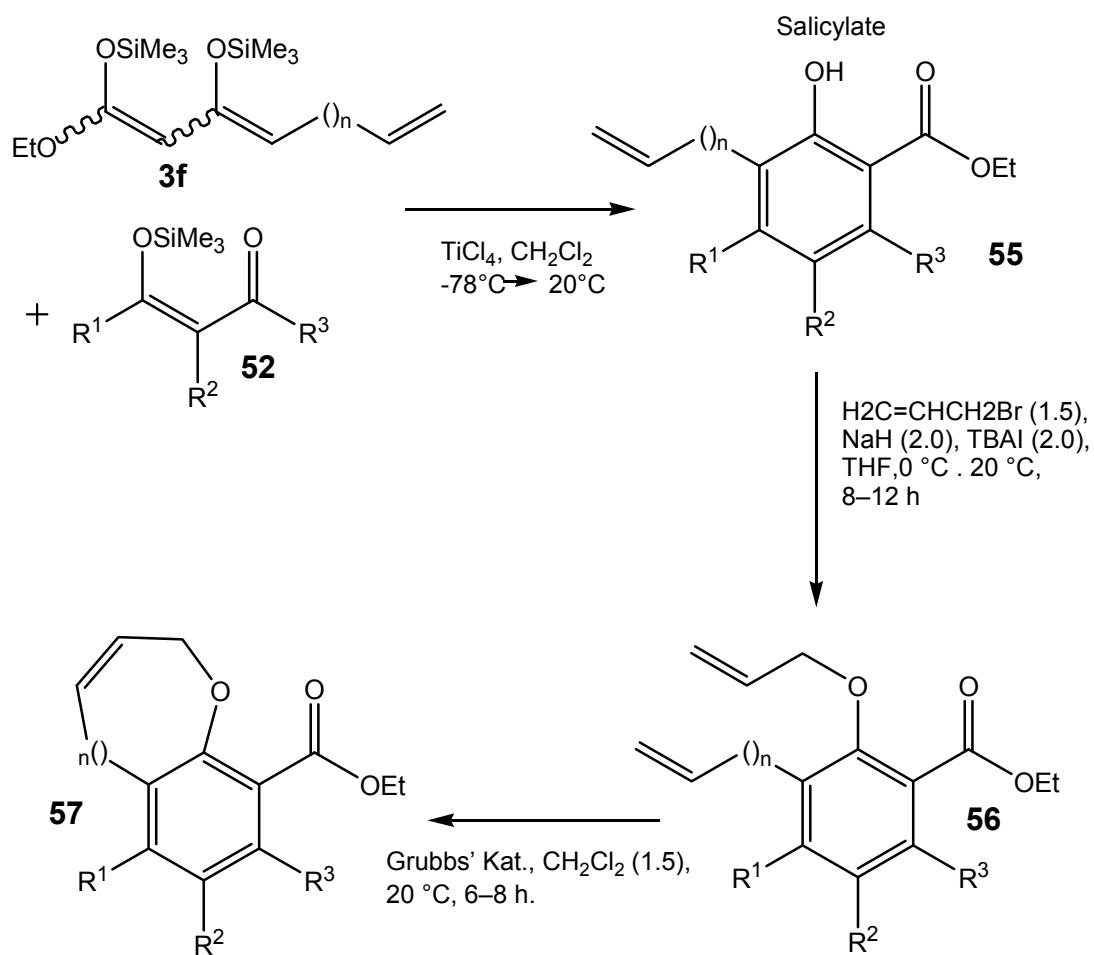


Abbildung 26 Synthese von 2,5-Dihydrobenzo[*b*]oxepinen und 5,6-Dihydro-2*H*-benzo[*b*]oxocinen

3.4 [3+3]-CYCLISIERUNGEN VON 1,3-BIS-SIYLENOLETHERN MIT 1,1-DIACYLCYCLOPROPANEN

Die $TiCl_4$ vermittelte Reaktion von 1,3-Bis-Silylenolethern **3a** mit 1,1-Diacylcyclopropanen **58** ergab die 5-(Chlorethyl)salicylate **59** (Abbildung 27).⁵⁹

Zwei unterschiedliche Mechanismen sind möglich: 1. Die durch $TiCl_4$ -vermittelte Ringöffnung des 1,1-Diacylcyclopropan ergibt ein Titaniumenolat, das anschließend eine Ringbildung mit dem 1,3-Bis-Silylenether eingeht.

2. Die Cyclisierung findet unter Formung eines spirocyclischen Intermediats **60** und anschließender $TiCl_4$ -vermittelter Ringöffnung **61** statt (Abbildung 27).

Die Isolierung des spirocyclischen Zwischenprodukts legt den zweiten Mechanismus nahe, der als Domino [3+3]-Cyclisierungs-homo-Michael Reaktion betrachtet werden kann.

Weitere Informationen und Reaktionen von 1,3-Bis-Silylenethern mit 1,1-Diacylcyclopropanen sind in den Artikeln von BOSE⁶⁰ und NGUYEN⁴⁵ zu finden.

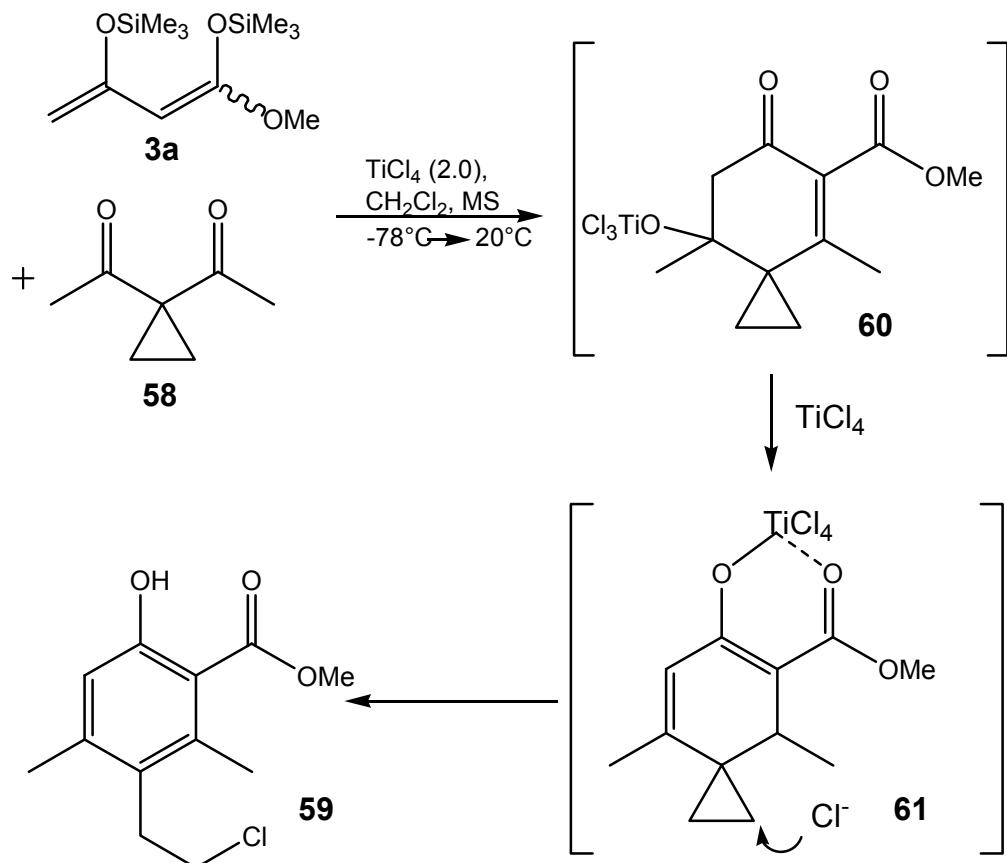


Abbildung 27 Angenommener Mechanismus zur Bildung von 5-(Chlorethyl)salicylaten

3.5 [3+3]-CYCLISIERUNGEN VON 1,3-BIS-SIYLENOLETHERN MIT 1,1-DIACYLCYCLOPENTANEN

1,1-Diacylcyclopentane **62** und 1,3-Bis-Silylenolether **3** reagieren TiCl_4 -vermittelt unter Bildung von Hydroxyspiro[4.5]decenonen **63** mit guten Ausbeuten. Läßt man eine Lösung der Hydroxyspiro[4.5]decenone **63** in Trifluoressigsäure und Dichlormethan röhren, ergeben sich als weiteres Produkt Bicyclo[4.4.0]deca-1,4-dien-3-one **64** (Abbildung 28).⁶¹

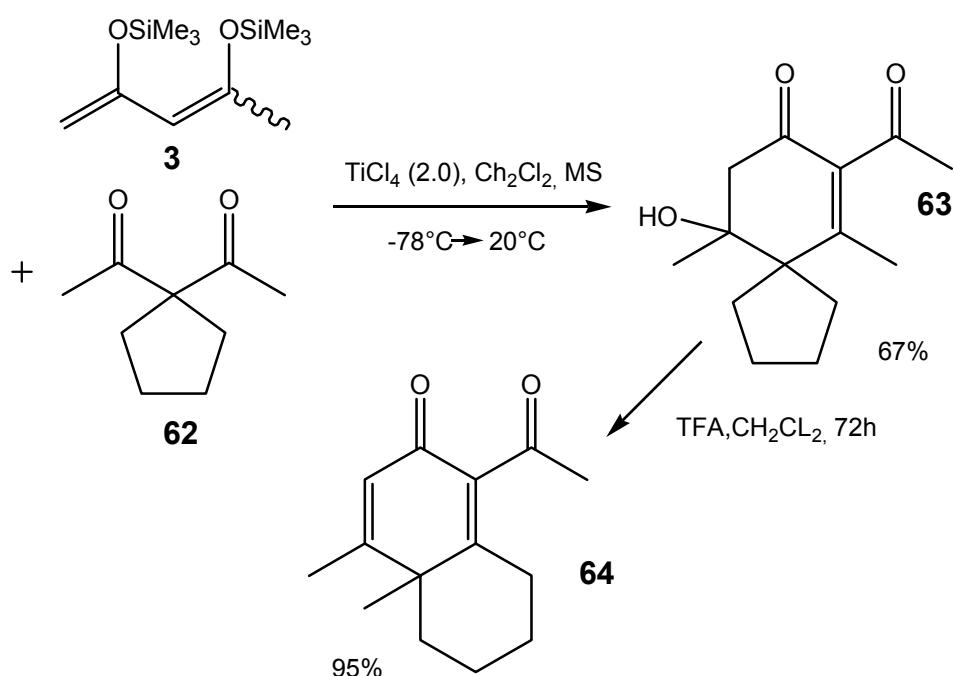


Abbildung 28 Cyclisierung of 1,3-Bis-Silylenolether mit 1,1-Diacetylcylopentan

4 FUNKTIONALISIERTE ARYLALKYL UND DIARYLEETHER DURCH [3+3]-CYCLISIERUNG VON 3-ALKOXY- UND 3-ARYLOXY-1-SILOXY-1,3-BUTADIENEN MIT 3-(SILYLOXY)ALK-2-EN-1-ONEN

Besonders die Struktur der Diarylether taucht in einer großen Bandbreite an pharmakologisch wichtigen Naturstoffen, wie zum Beispiel Vancomycin⁶² (Abbildung 29), einem Glykopeptidantibiotikum, auf. Diarylether mit einer Ester- oder Carboxylsäurefunktion neben ihrer Etherverknüpfung bilden eine ebenfalls wichtige Untergruppe der natürlich vorkommenden Diarylether in Form von Geodinhydratmethylester, Methylchlorasterrat, 1-Desgalloylsanguin, Dehydrotrigallische Säure, Epiphorellische Säure, Jolkianin, Remurin A oder Micareische Säure.⁶³

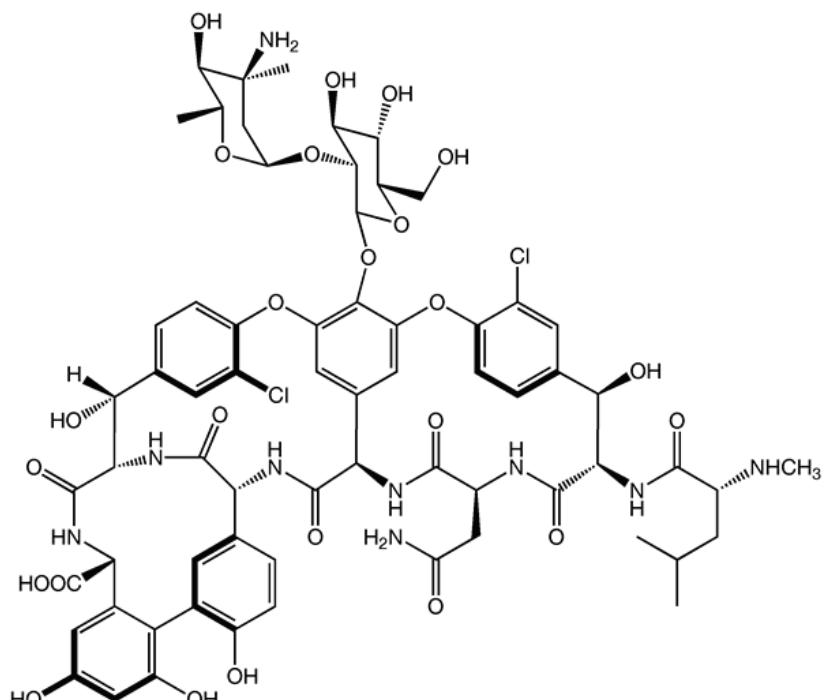


Abbildung 29 Vancomycin

Eine klassische Synthesemethode für Diarylether stellt z. B. die Ullmann-C-O-Kupplung⁶⁴ dar, die eine große Anwendung im Synthesebereich der Pharmazie, sowie der Herbizid- und Pestizidherstellung findet. Ein neueres Beispiel der Ullmann-Reaktion zeigt **Abbildung 30** aus der Synthese von Metallproteinase-Inhibitoren.⁶⁵

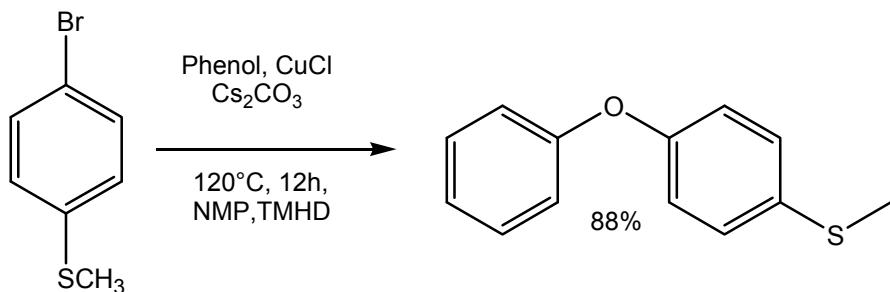


Abbildung 30 Sulfanylarylether aus der Ullman-Kupplung

Trotz ihrer immer noch aktuellen Verwendung leidet das Potenzial der Reaktion unter den harschen Reaktionsbedingungen (meist $180^\circ\text{C} - 220^\circ\text{C}$), den Kosten für die neuerdings eingesetzten Pd-Katalysatoren und ihren oxidationsanfälligen Reaktanden. Neuere Auflagen der Ullman-Reaktion konnten zwar immerhin in einigen Beispielen die Reaktionsbedingungen auf nur $90^\circ\text{C} - 110^\circ\text{C}$ senken⁶⁶ allein es bleiben immer noch mäßige Ausbeuten und eine durch die Substratauswahl stark eingeschränkte präparative Bandbreite.

Vor einigen Jahren berichteten CHAN *et al.* über die Synthese von Salicylatderivaten durch [3+3]-Cyclisierungen^{3a,10a}. LANGER und seine Mitarbeiter nutzten die Methode um eine große Anzahl von funktionalisierten Arenen herzustellen (siehe Kapitel 4). CHAN *et al.* berichtete weiterhin über die Synthese von 2-(Phenylthio)benzoaten **65** durch [3+3]-Cyclisierung von 3-(Silyloxy)alk-2-en-1-onen **52i** mit 1-Silyloxy-1-methoxy-3-phenylthio-1,3-butadien (**66**) (Abbildung 30).⁶⁷

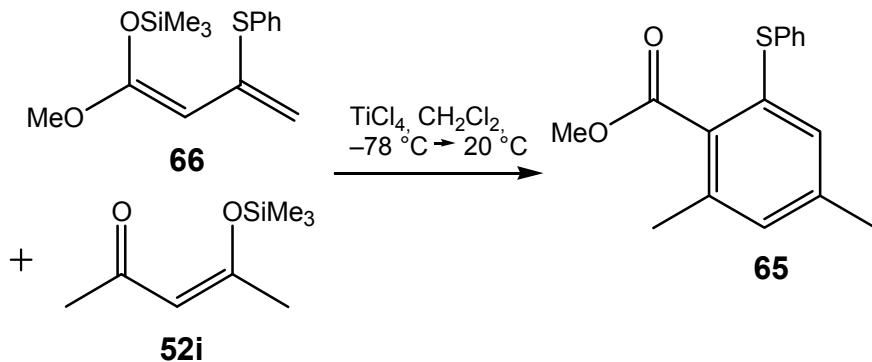


Abbildung 30 Synthese der 2-(Phenylthio)benzoate

Inspiriert von dieser Arbeit wurde die formale [3+3]-Cyclisierung von 3-Alkoxy- und 3-Aryloxy-1-siloxy-1,3-butadienen sowie weitere Arbeiten^{68,69} der Arbeitsgruppe Langer erstellt. Hierzu musste zuerst eine Synthese der Edukte konzipiert werden..

Die Edukte der 1,3-Dialkoxy-1-silyloxybuta-1,3-diene **67**, als auch 1-Alkoxy-3-aryloxy-1-silyloxybuta-1,3-diene **68** können durch eine Phosphorpentachlorid vermittelte Chlorierung von β -Ketoestern **69** zu den Chlorcrotonsäurealkylestern **70** gewonnen werden. Durch Substitution des Chlorids durch eine Alkoxy- bzw. Aryloxygruppe **71**, **72** ergeben sich die Alkyl- bzw. Aryloxycrotonsäurealkylester, die durch anschließende Silylierung zu den gewünschten Edukten führt (Abbildung 31).

Eine andere Methode zur Gewinnung der Alkoxycrotonsäurealkylester über Reaktion der Ketoester mit Orthoestern wie Trimethylorthoformiat hat sich als nicht praktikabel erwiesen. Es entstanden untrennbare Produkt-Eduktgemische. 1,3-Dimethoxy-1-siloxybuta-1,3-dien ist auch unter dem Trivialnamen Brassard's Dien (**67a**) bekannt.

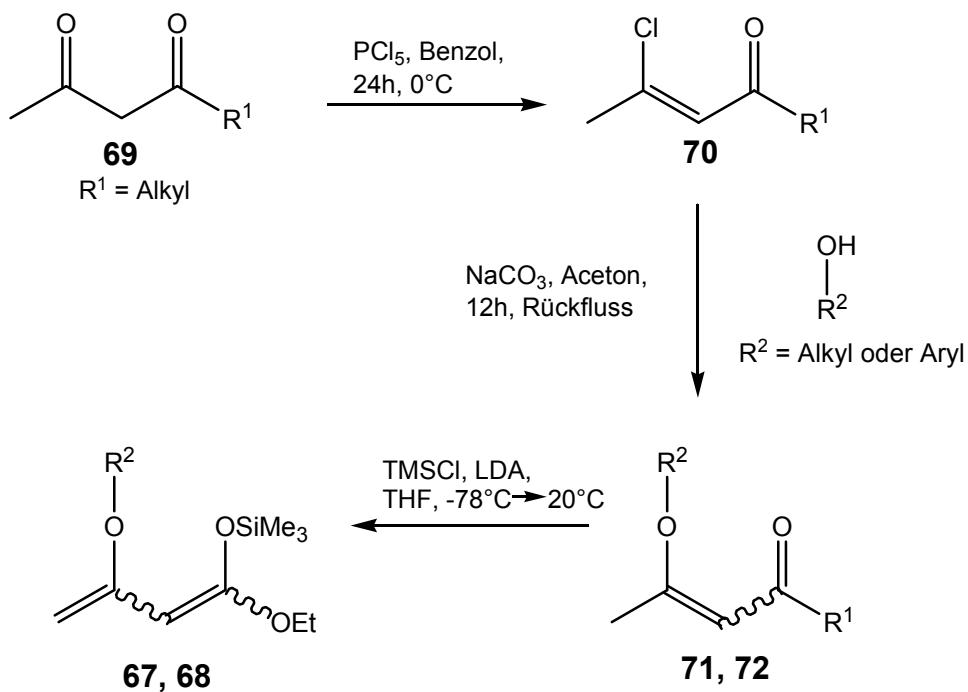


Abbildung 31 Synthese der 1,3-Dialkoxy-1-silyloxybuta-1,3-diene und 1-Alkoxy-3-aryloxy-1-silyloxybuta-1,3-diene

Ein anfänglicher Versuch einer TiCl₄-vermittelten Reaktion von 3-Methoxy-1-methoxy-1-siloxy-1,3-butadien (**67a**) mit 1,1,3,3-Tetramethoxypropan (**10**) um an Arbeiten von CHAN oder MAMAT anzuknüpfen, erwies sich zwar als durchführbar, jedoch waren die Ausbeuten von Methyl 2-methoxybenzoat (**11**) nur mäßig.

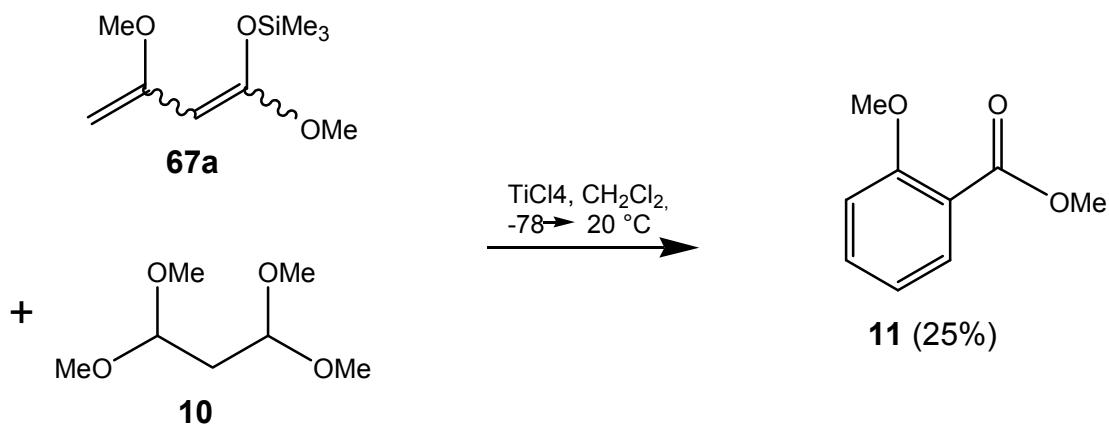


Abbildung 32 Synthese von Methyl 2-methoxybenzoat

Die TiCl_4 -vermittelte Synthese von **67a** mit 3-(Siloxy)alk-2-en-1-on (**52a**) ergab 2-Methoxy-4,5,6-trimethylbenzoat (**69a**). Die Entstehung von **69a** kann in Analogie zu der entsprechenden Reaktion der 1,3-Bis-Silylenolether durch konjugierte Addition des terminalen Kohlenstoffatoms von **67a** auf **52a**, Cyclisierung und Aromatisierung (Abbildung 33) erklärt werden. Während der Optimierungsversuche erwiesen sich die Menge der Lewis-Säure, Konzentration der Verbindungen und die Aufarbeitung als wichtige Parameter. Als ein Nebenprodukt ergab sich Methyl-2-hydroxy-4,5,6-trimethylbenzoat durch teilweise hydrolytische Abspaltung der Methoxygruppe. Die Verunreinigung konnte aber entfernt werden durch konsequentes Ausschütteln mit NaOH-Lösung (1M).

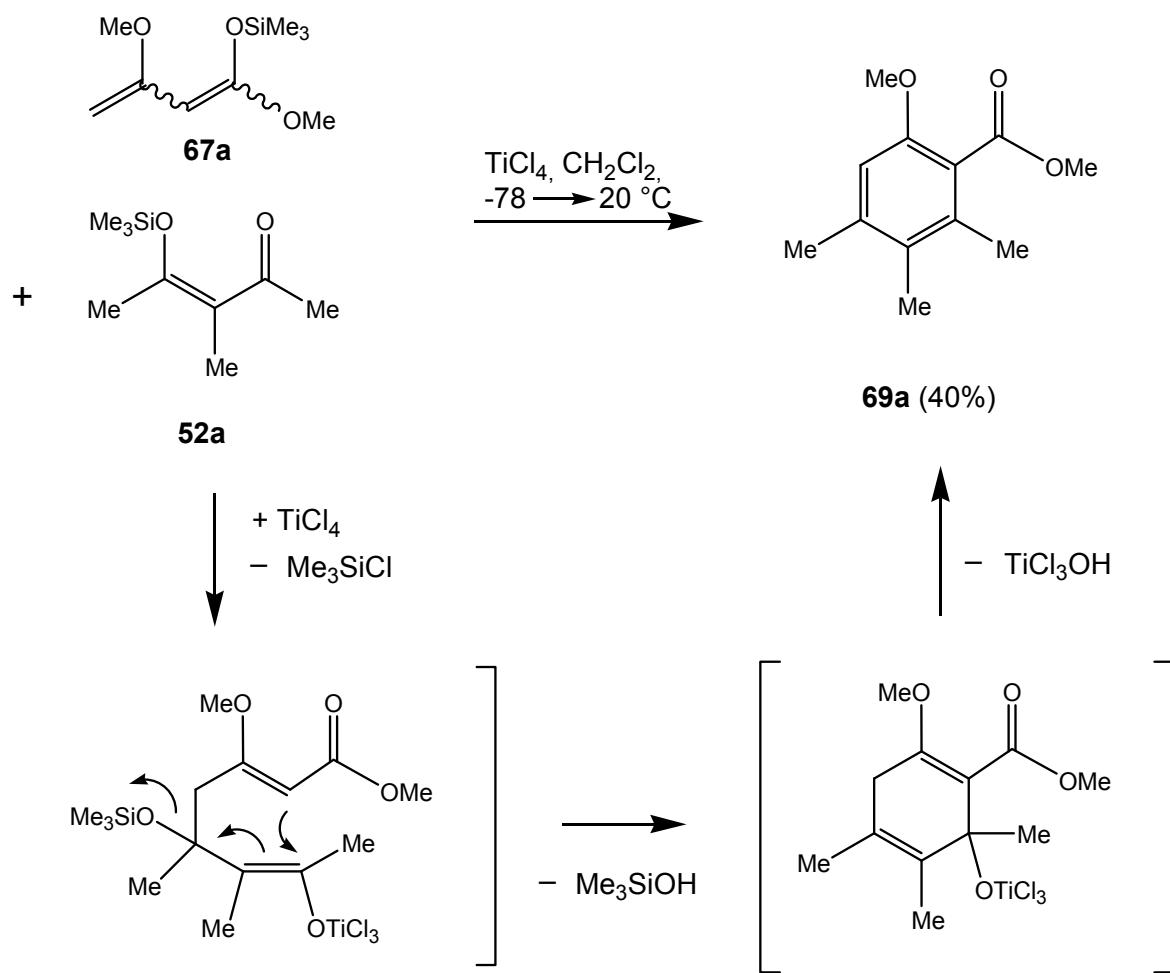
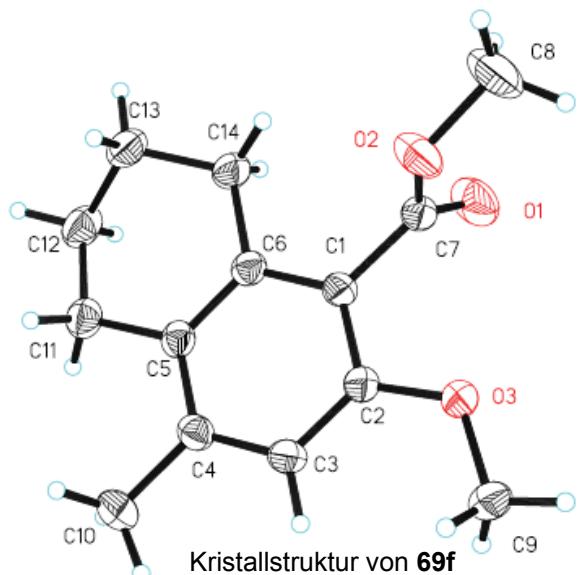


Abbildung 33 Synthese von **69a**

Die Untersuchung der präparativen Bandbreite der Cyclisierung von 1-Alkoxy-3-siloxy-1,3-butadienen **67a-c** mit 3-(Siloxy)alk-2-en-1-onen **52a-d** ergab die 2-Alkoxybenzoate **69a-f** (Abbildung 34). Von **69f** konnte eine Röntgenkristallstruktur erstellt werden.

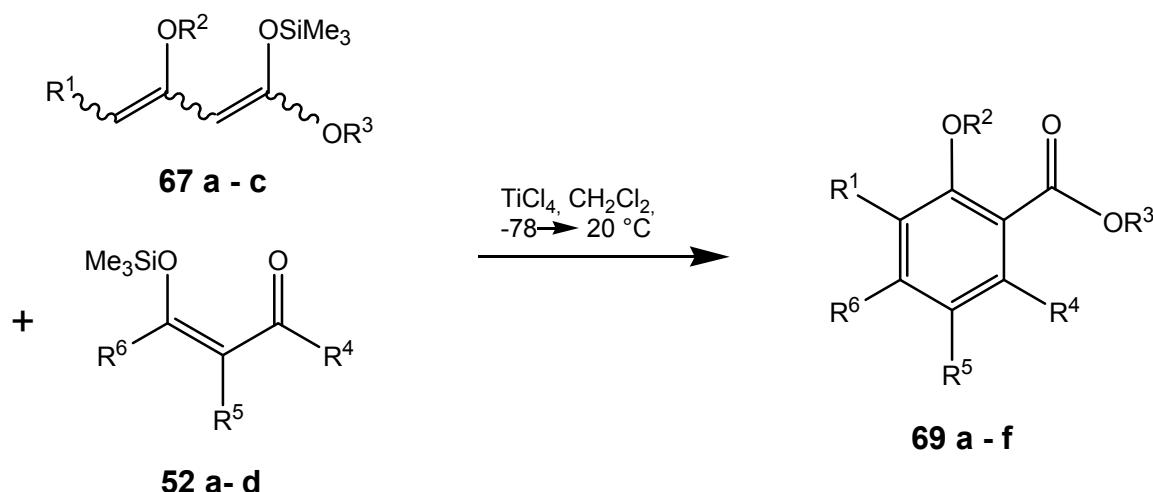


Abbildung 34 Synthese von **69 a – f**

4.1 TABELLE 1. PRODUKTE UND AUSBEUTEN

| 67 | 52 | 69 | R^1 | R^2 | R^3 | R^4 | R^5 | R^6 | % (69) ^a |
|-----------|-----------|-----------|--------------|--------------|--------------|-----------------------|--------------|--------------|------------------------------|
| a | a | a | H | Me | Me | Me | Me | Me | 40 |
| b | b | b | H | Et | Et | Me | H | Me | 48 |
| b | a | c | H | Et | Et | Me | Me | Me | 34 |
| c | a | d | Et | Et | Et | Me | Me | Me | 36 |
| a | c | e | H | Me | Me | Ph | H | Me | 43 |
| a | d | f | H | Me | Me | – $(\text{CH}_2)_4$ – | Me | Me | 28 |

^a Ausbeute an isoliertem Produkt

So konnte erstmals über die Präparation von 1-Aryloxy-3-alkoxy-3-siloxy-1,3-butadienen berichtet werden.⁷⁰ Die 1-Aryloxy-3-siloxy-1,3-butadiene **68a-f** wurden mit der oben beschriebenen Methode aus den entsprechenden 3-Chlorcrotonaten über 3-(Aryloxy)crotonate synthetisiert.

Die Cyclisierung von **68a-e** mit 3-(Siloxy)alk-2-en-1-onen **52a-c,e,f** ergab die Diarylether **70a-k** (Abbildung 35). Die Reaktion von **70c**, **70f** und **70h** erfolgte mit sehr guter Regioselektivität. Die besten Ausbeuten ergaben sich mit den alkylsubstituierten 3-(Siloxy)alk-2-en-1-onen **52a** und **52b**. Von Verbindung **70b** konnte eine Röntgenstruktur erstellt werden (Abbildung 35b)

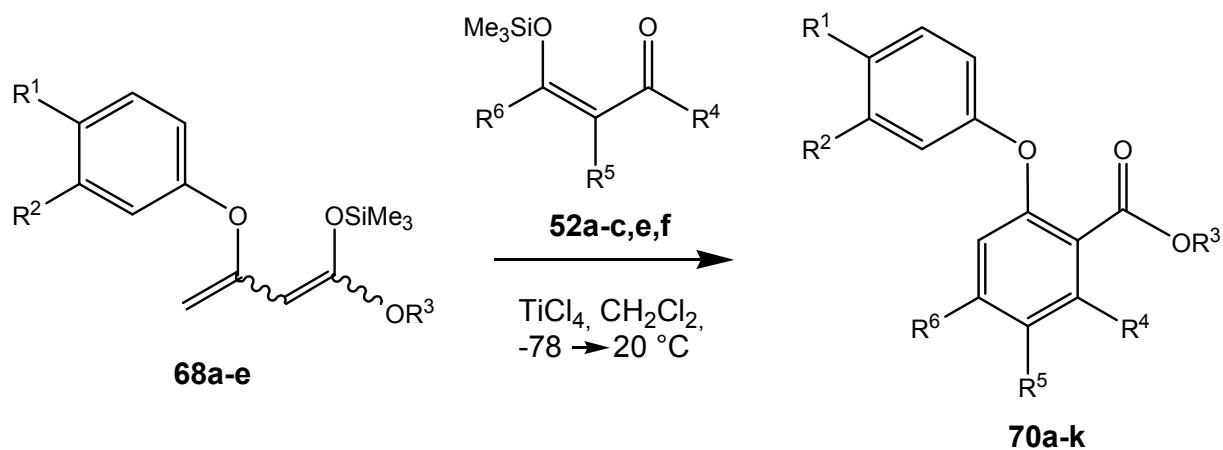


Abbildung 35 Synthese der Diarylether **70a-i**

4.2 TABELLE 2. PRODUKTE UND AUSBEUTEN

| 52 | 68 | 70 | R¹ | R² | R³ | R⁴ | R⁵ | R⁶ | % (70) ^a |
|-----------|-----------|-----------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|------------------------------|
| b | a | a | H | H | Et | Me | H | Me | 63 |
| a | a | b | H | H | Et | Me | Me | Me | 44 |
| c | a | c | H | H | Et | Ph | H | Me | 37 |
| e | b | d | H | Me | Me | Me | Cl | Me | 20 |
| a | c | e | Me | H | Me | Me | Me | Me | 56 |
| c | c | f | Me | H | Me | Ph | H | Me | 22 |
| a | d | g | Cl | H | Me | Me | Me | Me | 47 |
| c | d | h | Cl | H | Me | Ph | H | Me | 30 |
| b | e | i | OMe | H | Me | Et | H | Et | 15 |
| a | e | j | OMe | H | Me | Me | Me | Me | 20 |
| f | e | k | OMe | H | Me | Me | OPh-p-Et | Me | 20 |

^a Ausbeute an isoliertem Produkt

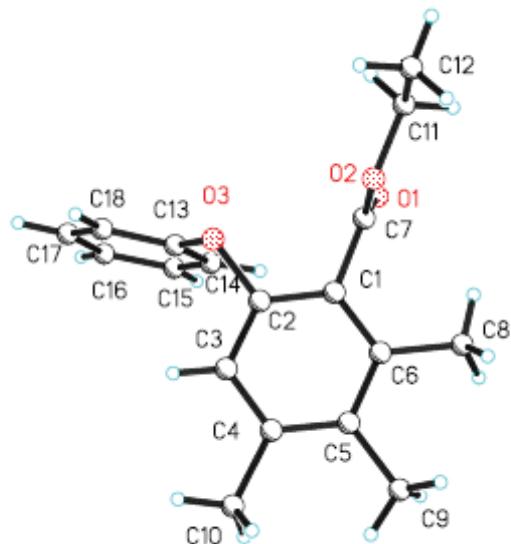


Abbildung 35b Röntgenkristallstruktur von **70b**

4.3 ANMERKUNGEN UND EMPIRIK

Reaktionen, in denen die 3-(Siloxy)alk-2-en-1-one **52** Ketoester darstellten, scheiterten völlig. Diese Art der Verbindung erwies sich als nicht reaktiv genug um die Cyclisierung zu vollführen.

Reaktionen von 1,3-Dialkoxy-1-silyloxybuta-1,3-dien **67** mit 1-Diacylcyclopropanen **58** die der Chemie von BOSE nachempfunden werden sollten, resultierten stets in der Bildung untrennbarer Gemische aus der offenkettigen chlorierten Form und einer Form in welcher der Cyclopropanring erhalten blieb.

Die Erstellung von para-fluor- als auch chlorsubstituierten Aryloxycrotonsäurealkylester **72** ergab zwar das gewünschte Edukt, scheiterte jedoch an der weiteren Silylierung.

Auch der Versuch einer Umsetzung von 1,3-Dialkoxy-1-silyloxybuta-1,3-dien **67** mit 2-Chlor-3-silyloxy-2-en-1-on **46** blieb ohne Erfolg.

Die Umsetzung von 1,3-Dialkoxy-1-silyloxybuta-1,3-dien **67** mit Oxalylchlorid (**27**) ergab zwar ein definiertes Produkt, jedoch in so geringem Umfang (5%), dass diese Thematik nicht weiter untersucht wurde.

4.4 ANWENDUNG: ÜBERFÜHRUNG IN DIE XANTHONE

Wie schon in Kapitel 2 und 3 gesehen, stellen Silylenolether gute Instrumente zur Synthese von Naturstoffen dar. Die oben erwähnten Fluorenone **43** aus 1,3-Bis-Silylenolether **3** mit 4-Phenyl-4-(trimethylsilyloxy)but-3-en-2-on (**41**) über Bildung von 6-Phenylsalicylaten **42** oder Benzo[*c*]chromen-6-one **54** aus den entsprechenden Salicylaten **11**, sind nur zwei von vielen Beispielen der Anwendung.

Ein neues aufregendes Beispiel stellen die aus den Diarylthern **70** gewonnenen Xanthone **71a-f** dar.

Xanthone leiten sich vom Ringsystem des Xanthens ab und sind „sekundäre“ Pflanzenstoffe, die als Farb-, Duft- und Geschmacksstoffe in Pflanzen vorkommen.

Neben ihrer Bedeutung als Farbstoffe und Antibiotika werden einige Xanthone z. B. das Mangostin **71g** als sogenannte Phyto-Nutrients (Pflanzennährstoffe) eingesetzt.

Das einfachste unter ihnen das 9H-Xanthon **71h** wird als selektiv wirkendes Insektizid gegen Mottenlarven eingesetzt.

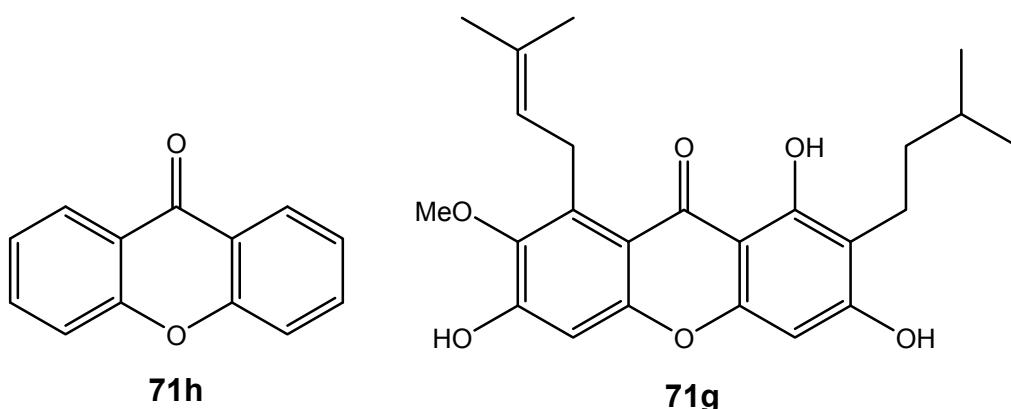
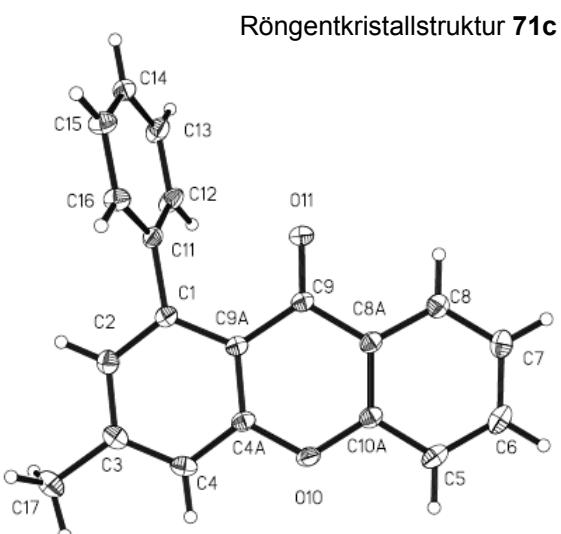


Abbildung 36 9HXanthon 71h und Mangostin 71g

Seit den 70er Jahren bereits werden Xanthone in asiatischen und amerikanischen Instituten untersucht. Bestimmte Xanthone wirken im Körper antioxidativ. Weiterhin wurden antibakterielle, antibiotische, anti-hepatotoxische, anti-allergische und antimykotische Eigenschaften festgestellt.⁷¹

Die Darstellung der Xanthone **71a-f** aus den Diarylethern **70a-c,e-g** erfolgte wie bei den Fluorenonen durch Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure. Es gelang die Aufnahme von Röntgenkristallstrukturen der Verbindungen **71b** und **71c** (s.o.).

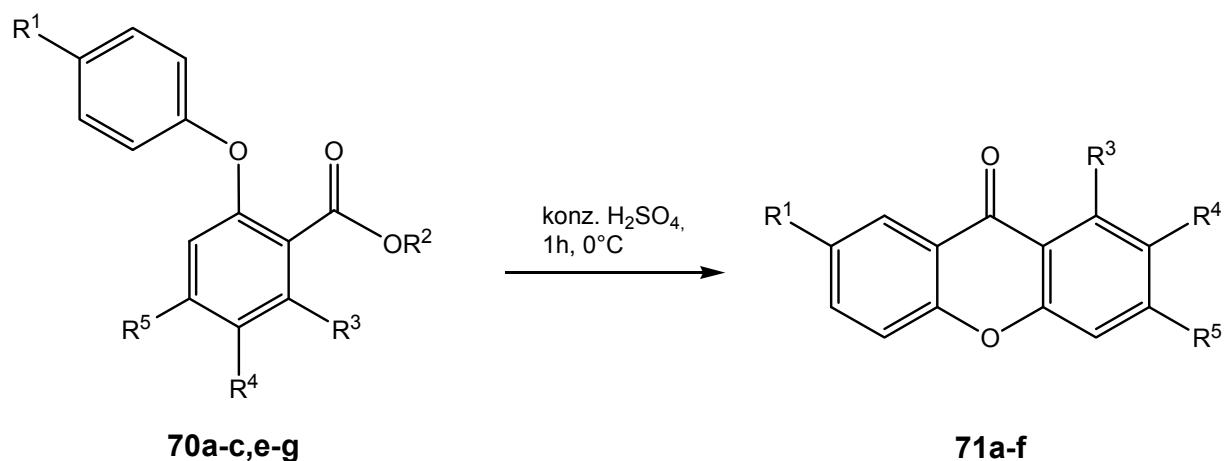


Abbildung 37 Synthese des Xanthone **71a-f** aus Diarylthern

4.5 TABELLE 3. PRODUKTE UND AUSBEUTEN

| 70 | 71 | R^1 | R^3 | R^4 | R^5 | $\%$ (71) ^a |
|-----------|-----------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------------------------|
| a | a | H | Me | H | Me | 95 |
| b | b | H | Me | Me | Me | 83 |
| c | c | H | Me | H | Ph | 88 |
| e | d | Me | Me | Me | Me | 95 |
| f | e | Me | Ph | H | Me | 93 |
| g | f | Cl | Me | Me | Me | 96 |

Verbindung **71e** zeigt, dass die Bildung eines Xanthones aus **70f** gegenüber dem Fluorenon bevorzugt wird (**Abbildung 38**).

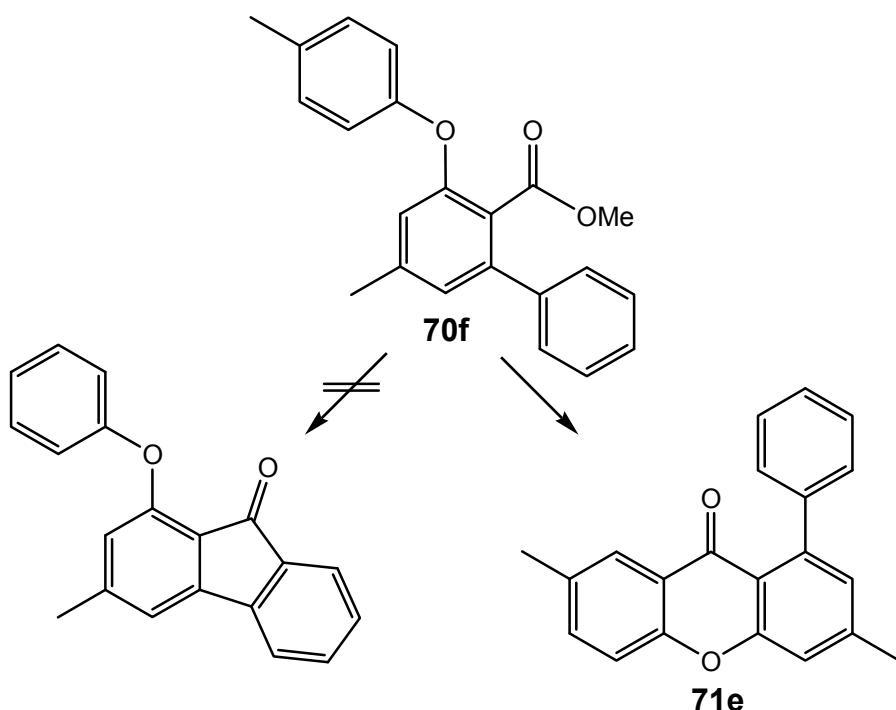


Abbildung 38 Bevorzugung der Xanthonkonfiguration

Die Reaktion mit Schwefelsäure lässt sich ebenfalls mit den Alkylarylethern durchführen, was in der Bildung eines Fluorenons resultiert, so geschehen mit **69e** zum Fluorenon **72**, wenn entsprechende Substituenten vorliegen (**Abbildung 39**, Röntgenkristallstruktur).

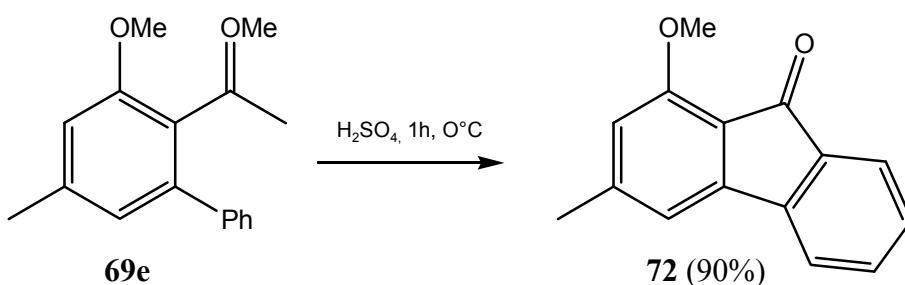
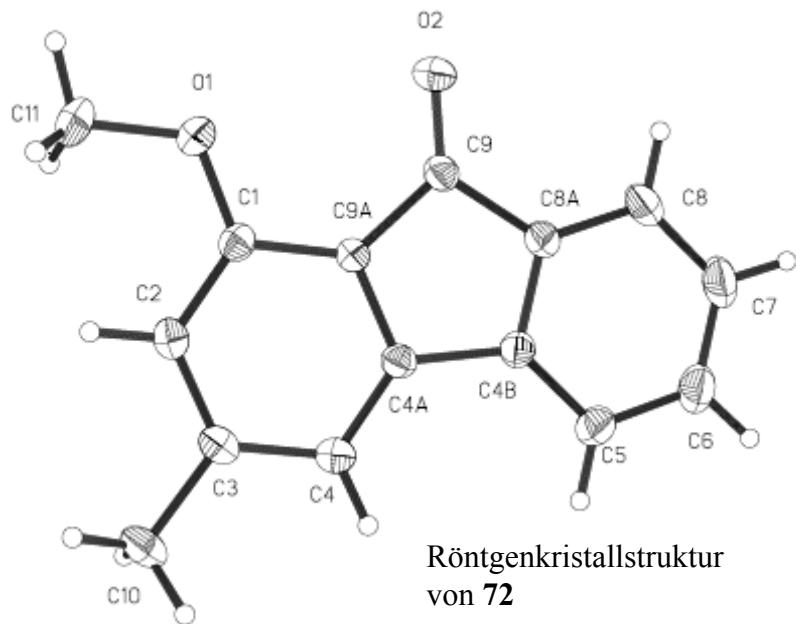


Abbildung 39 Synthese von Fluorenon **72** aus Alkylarlyether **69e**



4.6 ANMERKUNGEN UND EMPIRIK

Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass erst zum Schluss dieser Doktorarbeit die besten Bedingungen für die Synthese der Xanthone und auch Fluorenone gefunden, aber nicht weiter untersucht werden konnten. Die Verbindungen sind äußerst stabil in Schwefelsäure. Diarylether, die nicht zum Xanthon umgesetzt werden konnten, unterlagen nicht einer Zersetzung, sondern hatten meist nicht oder nur unvollständig zu untrennbaren Gemischen reagiert. In Zukunft sollten diese Reaktionen eher 12h – 24h bei nur 10°C durchgeführt werden, was den entstandenen Xanthonen kaum schadet und eine vollständige Reaktion verspricht. In manchen Fällen kann sogar eine Reaktionszeit über 24h hinaus angebracht sein.

4.7 KAPITELZUSAMMENFASSUNG

Zusammenfassend bleibt zu sagen, dass funktionalisierte Alkylaryl- und Diarylether erfolgreich mittels [3+3]-Cyclisierung von 3-Alkoxy- und 3-Aryloxy-1-siloxy-1,3-butadienen mit 3-(Silyloxy)alk-2-en-1-onen synthetisiert und charakterisiert wurden. Anschließend gelang es diese mit konzentrierter Schwefelsäure in die Xanthone bzw. in einem Fall in das entsprechende Fluorenon zu überführen. In einigen Fällen konnte die Röntgenkristallstruktur der Verbindungen ermittelt werden.

5 SYNTHESE VON FUNKTIONALISIERTEN BIARYLEN BASIEREND AUF EINER „HECK CROSS-COUPING / [3+3]-CYCLISIERUNG“ STRATEGIE

Funktionalisierte Biaryle mit einer 6-Arylsalicylatstruktur tauchen in Variationen von pharmakologisch relevanten Naturstoffen auf. Dies schließt cytotoxische und hepatoprotektive Glycosidester (Amaroswerin)⁷², cancerostatische Benzo[1,2-c]phenanthridin-14-one (Sanguinarinon und Oxysanguinarin)⁷³, Dibenzo[b,d]-pyran-6-on (antitumor-aktive Graphislactone),⁷⁴ einfache Biaryle,⁷⁵ komplexe Macrocylen (Sanguin),⁷⁶ Dibenzoorthochinone (Murayachinon),⁷⁷ 9,10-Dihydrophenanthrene (Juncunon),⁷⁸ und Cynandion, das eine bemerkenswerte in vitro Aktivität gegen Hepatozyten, menschliche Blasentumor T-24 Zellen, Epidermoide Krebs KB Zellen, und menschliche Hepatom PLC/PRF/5 Zellen zeigt, ein.⁷⁹

Die wichtigsten Synthesen um Biaryle zu gewinnen stellen Kupfer- und Palladium(0)-katalysierte cross-coupling Reaktionen dar. Obwohl diese Methoden weitestgehend verwendet werden können, bleibt die Synthese von sterisch gehinderten Produkten schwierig oder sogar unmöglich.

Zusätzlich kann sich die Synthese der benötigten Ausgangsstoffe, funktionalierte Arene, als schwierige Aufgabe herausstellen. Eine alternative Strategie entwickelte CHAN *et al.* einige Jahre zuvor³ in Form seiner [3+3]-Cylisierung von 1,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadienen mit 3-Trimethylsilyloxy-2-en-1-onen zu Salicylaten.

Im Laufe dieser Doktorarbeit wurde 2007 eine effiziente Synthese von 6-Arylsalicylaten durch eine kombinierte Anwendung von Heck und formaler [3+3]-Cylisierungen veröffentlicht⁸⁰, ebenfalls enthalten war ein Bericht über die Synthese bromierter Arene durch [3+3]-Cylisierungen. Die dort veröffentlichten sterisch gehinderten, funktionalierten Biaryle sind im Moment nach unserem Wissen nicht durch andere Methoden zu synthetisieren.

Die Heckreaktion der Benzoylchloride **73a-f** mit Ethylvinylether **74** ergab 1-Aryl-3-ethoxyprop-2-en-1-one **75a-f** (Abbildung 40, Tabelle 4.). Die $TiCl_4$ -vermittelte Cyclisierung von **75a-f** mit 1,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadienen **3a,b,g-o** ergaben die entsprechenden 6-Arylsalicylate **76a-t** (Abbildung 40, Tabelle 4.).

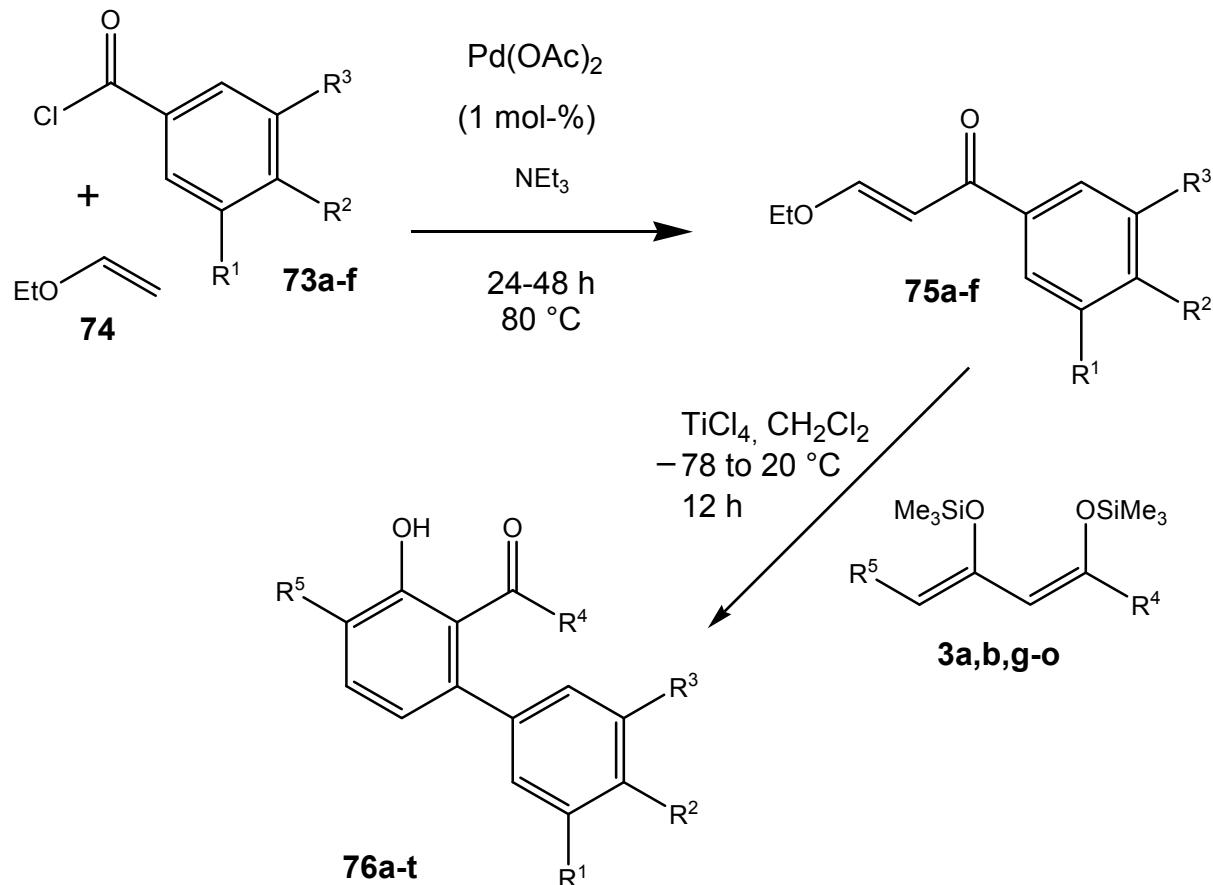


Abbildung 40 Biaryle durch „Heck cross coupling / [3+3] Cyclisierung

Die besten Ausbeuten von **76** wurden erzielt, wenn man einen Überschuss an 1,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadienen **3** von 1.5 Äquivalenten in hoher Konzentration einsetzte. Die geringen Ausbeuten von **76o** lassen sich durch die generell beobachtet niedrigere Reaktivität der 1,3-Diketon abgeleiteten Bis-Silylenolethern erklären.

Die regioselektive Bildung von **76a-t** könnte durch die $TiCl_4$ -vermittelte konjugierte Addition des terminalen Kohlenstoffatoms von **3** an **75** (Intermediat **A**), Cyclisierung durch Angriff auf das zentrale Kohlenstoffatom des 1,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadien auf die Carbonylgruppe (Intermediat **B**) und anschließende Aromatisierung durch wässrige Aufarbeitung erklärt werden (**Abbildung 41**).

Von den Verbindungen **76c,d,m,s** konnten außerdem die Röntgenkristallstrukturen aufgenommen werden (**76m** siehe unten).

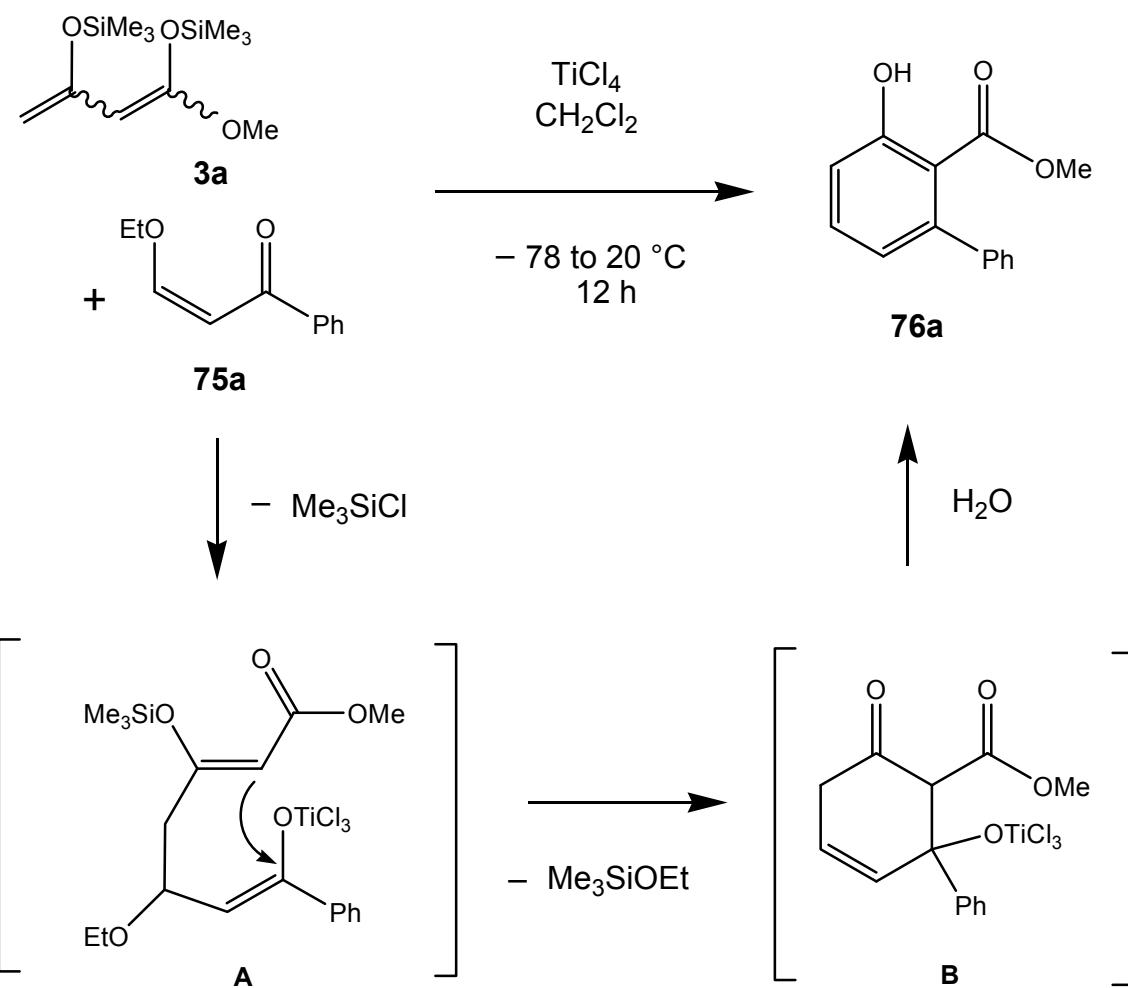
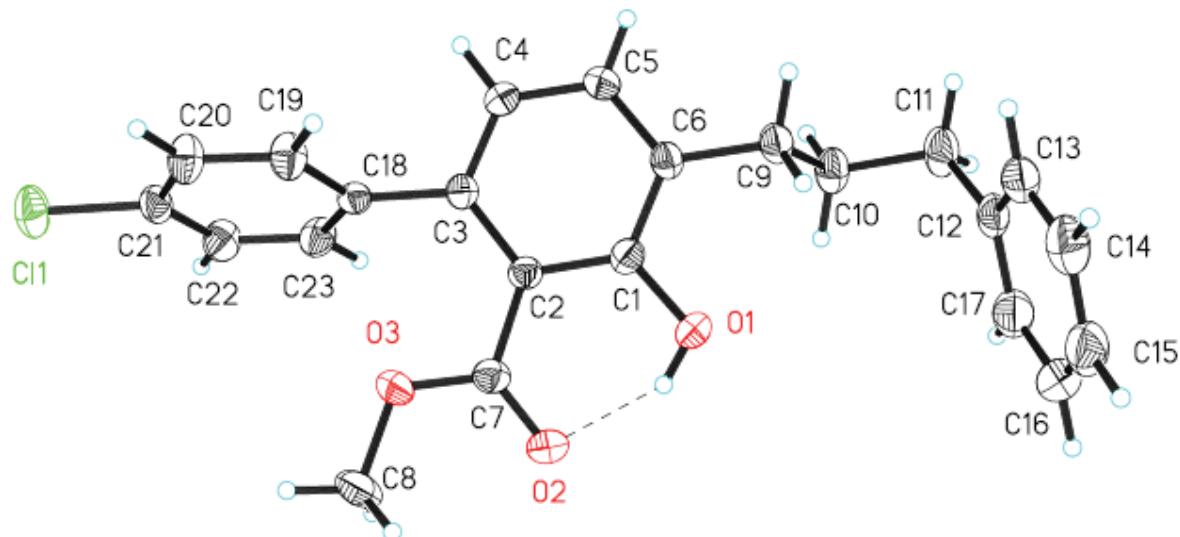


Abbildung 41 Regioselektivität der Cyclisierung von **3a** mit **75a**



Röntgenkristallstruktur von **76m**

5.1 TABELLE 4. PRODUKTE UND AUSBEUTEN

| 75 | 3 | 76 | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | R ⁵ | %(75) ^a | %(76) ^a |
|----------|----------|----------|----------------|-----------------|----------------|--------------------------------------|------------------------------------|--------------------|--------------------|
| a | a | a | H | H | H | OMe | H | 49 | 36 |
| b | a | b | H | Cl | H | OMe | H | 51 | 35 |
| c | a | c | H | NO ₂ | H | OMe | H | 22 | 30 |
| d | g | d | OMe | OMe | OMe | O <i>i</i> Bu | H | 54 | 30 |
| e | b | e | H | OMe | H | OMe | Me | 32 | 48 |
| a | h | f | H | H | Ph | OEt | Et | 49 | 43 |
| a | i | g | H | H | H | OMe | <i>n</i> Pr | 49 | 56 |
| e | i | h | H | OMe | H | OMe | <i>n</i> Pr | 32 | 86 |
| f | j | i | OMe | H | H | OMe | <i>n</i> Hex | 30 | 30 |
| a | k | j | H | H | Ph | OMe | <i>n</i> Oct | 49 | 70 |
| d | l | k | OMe | OMe | OMe | OMe | (CH ₂) ₃ Ph | 54 | 37 |
| a | l | l | H | H | Ph | OMe | (CH ₂) ₃ Ph | 49 | 32 |
| b | l | m | H | Cl | H | OMe | (CH ₂) ₃ Ph | 51 | 33 |
| b | m | n | H | Cl | H | OMe | OMe | 51 | 30 |
| d | n | o | OMe | OMe | OMe | Et | Me | 54 | 12 |
| a | m | p | H | H | H | OMe | OMe | 49 | 18 |
| a | o | q | H | H | H | O(CH ₂) ₂ OMe | H | 49 | 30 |
| f | a | r | OMe | H | H | OMe | H | 30 | 16 |
| b | h | s | H | Cl | H | OEt | Et | 51 | 25 |
| e | b | t | H | OMe | H | OMe | Me | 32 | 70 |

^a Ausbeute an isoliertem Produkt

5.2 ANWENDUNGEN DER BIARYLE

Auch die so gewonnenen Biaryle können natürlich weitere Anwendung erfahren. Z. B. durch eine Suzuki-Kupplung an der Hydroxylgruppe. Dieses wurde durchgeführt mit **76a** und ergab nach Überführung in das Triflat die tricyclische Verbindung **77** (**Abbildung 42**). Von den farblosen Kristallen des sehr leicht aufzureinigenden Produktes konnte ebenfalls eine Kristallstruktur angefertigt werden (siehe unten).

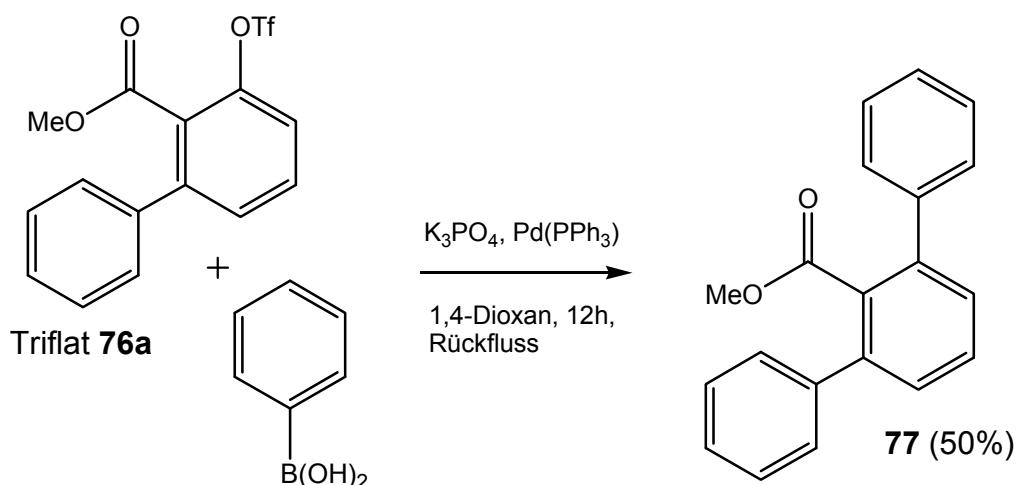
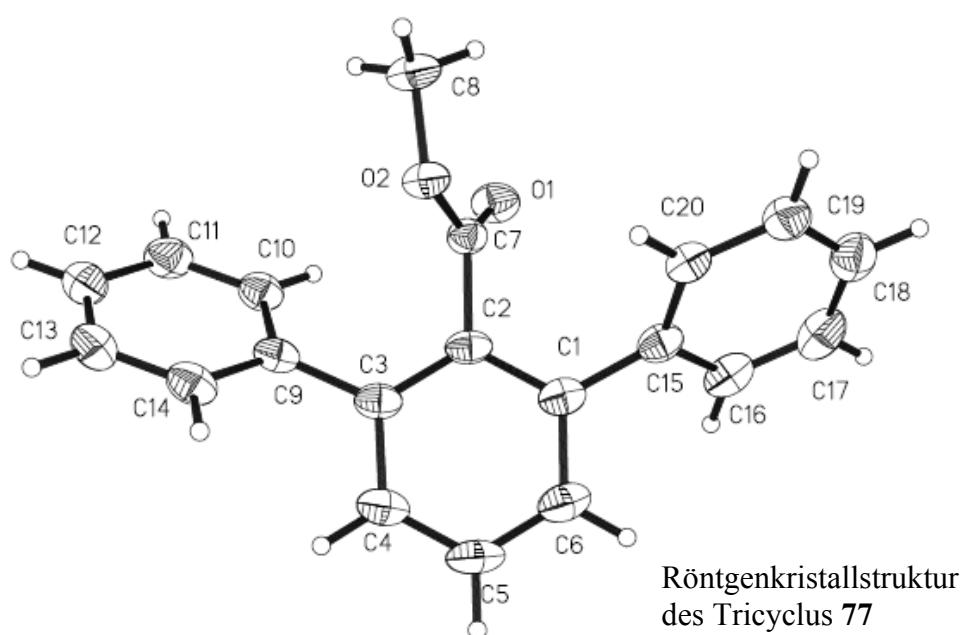


Abbildung 42 Suzuki-Kupplung mit dem Triflat von **75a**



Weiterhin können die Biaryle ähnlich der Diarylether, die in Xanthone überführt wurden, in Fluorenone auf dem zuvor genutzten einfachen Syntheseweg mit konzentrierter Schwefelsäure überführt werden. Dies geschah mit den Beispielen **76a,h,j,n** zu den Verbindungen **78a-d (Abbildung 43)**.

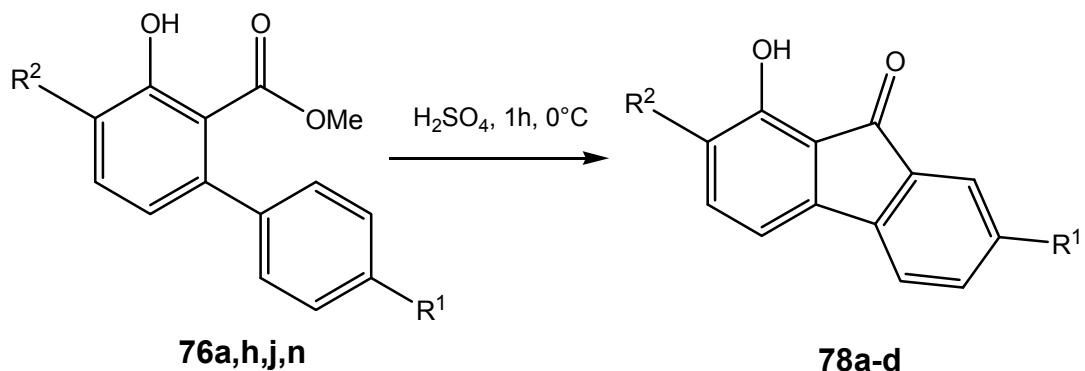


Abbildung 43 Fluorenone aus Biarylen

5.3 TABELLE 5. FLUORENONE AUS BIARYLEN

| 76 | 80 | R ¹ | R ² | % (80) ^a |
|----|----|----------------|----------------|---------------------|
| a | a | H | H | 81 |
| j | b | H | nOct | 84 |
| h | c | H | Pr | 96 |
| n | d | Cl | OMe | 96 |

5.4 ANMERKUNGEN UND EMPIRIK

Zur Synthese der Enolether vom Typ **75** sei vermerkt, dass die Heck-Reaktionen mit Furan und Thiophen substituierten Strukturen zwar funktionierte, aber die Cyclisierung mit 1,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadienen **3** jedoch erfolglos blieb. Das gleiche Schicksal erfuhrten die Naphthalen-substituierten Heck-Produkte.

5.5 BROMSALICYLATE

Die Bromierung von **75a** und **75e** ergab **79a** und **79b** (Abbildung 44, Tabelle 6.). Die anschließende TiCl_4 -vermittelte Reaktion von **76a** mit **76b** mit den 1,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadienen **3a,d,h** ergab die 6-Aryl-5-bromsalicylate **80a-d**. Diese Reaktionen waren zum Zeitpunkt der Veröffentlichung die ersten [3+3]-Cyclisierungen von Brom enthaltenden Substraten. Eine solch reaktives Bromatom ist natürlich von synthetischem Nutzen und kann z. B. weiter funktionalisiert werden durch Palladium(0) katalysierte cross-coupling Reaktionen. **80a** konnte als Röntgenstruktur bestätigt werden (siehe unten).

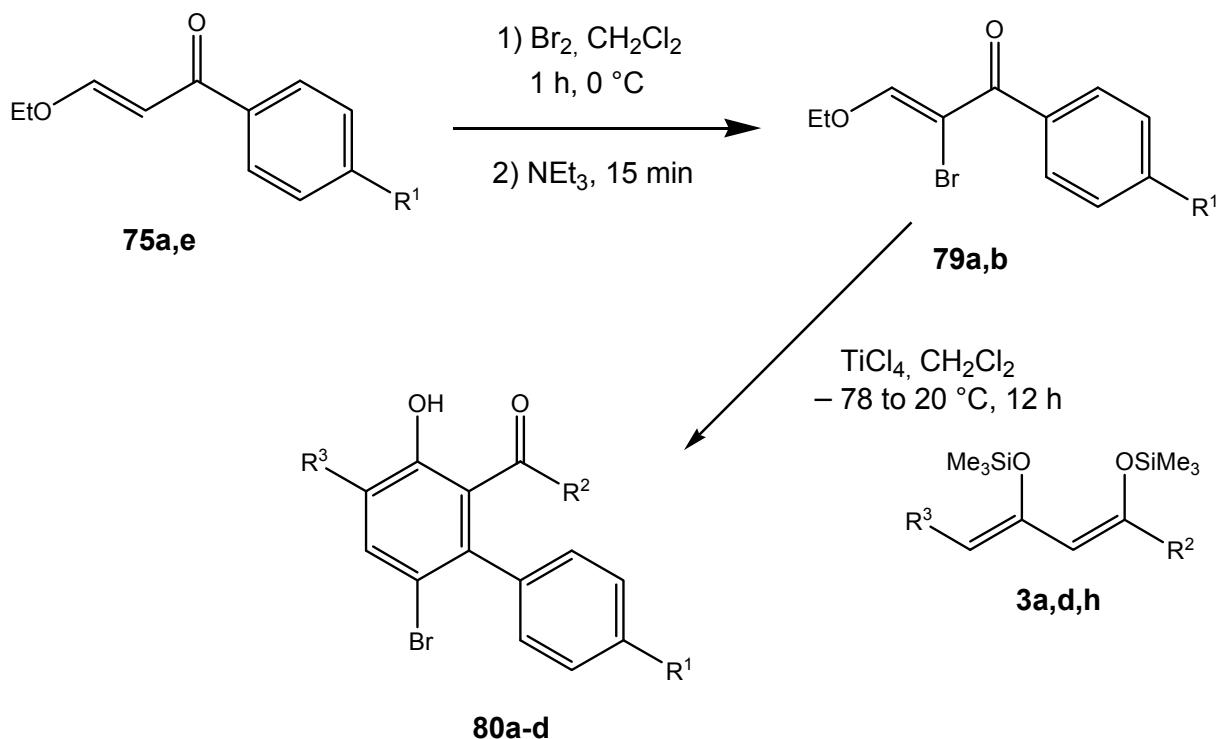
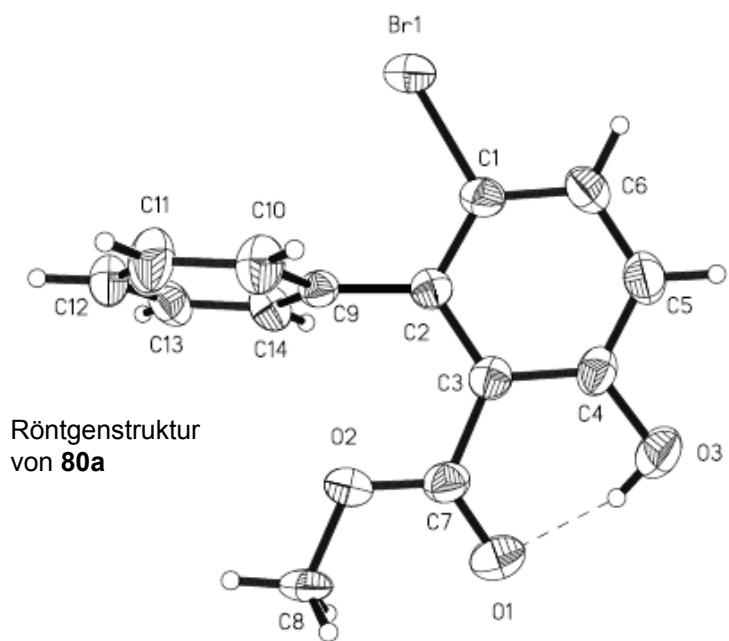


Abbildung 44 Synthese der 5-Brom-6-arylsalicylate **77a-c**

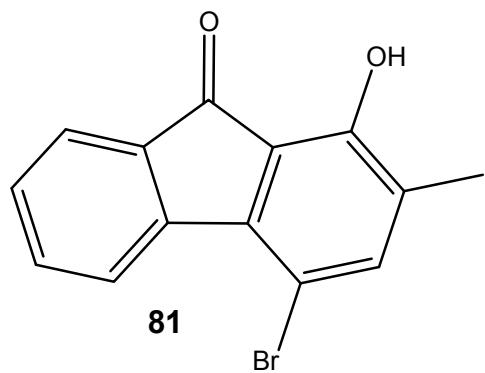
5.5.1 TABELLE 6. PRODUKTE UND AUSBEUTEN

| 75 | 79 | 3 | 80 | R¹ | R² | R³ | % (79)^a | % (80)^a |
|-----------|-----------|----------|-----------|----------------------|----------------------|----------------------|---------------------------|---------------------------|
| a | a | a | a | H | OMe | H | 61 | 50 |
| e | b | d | b | MeO | OEt | H | 36 | 22 |
| a | a | h | c | H | OMe | Me | 61 | 52 |
| e | b | h | d | MeO | OMe | Me | 36 | 48 |

^a Ausbeute an isoliertem Produkt



Im Anschluss ist es auch bei den Bromarylsalicylaten in einem Fall gelungen die Verbindung **80c** in ein bromiertes Fluorenonderivat **81** zu überführen. Die Bedingungen unterscheiden sich nicht von denen der zuvor erstellten Xanthone oder Fluorenone aus den Biarylen.



5.6 SALICYLATE UND ALKYLARYLE AUS ENOLETHERN UND 1,3-KETOACETALEN

Auch die verhältnismäßig einfachen Strukturen der Benzoesäurederivate oder Alkylaryle spielen, vielleicht auch gerade wegen ihrer Einfachheit eine Rolle als Edukte in vielen Synthesen⁸¹ und Naturstoffen (z.B. Fumagillin)⁸². Eine Synthese funktionalisierter Moleküle dieser Art bleibt somit auch in Zukunft von Interesse.

Auf demselben Mechanismus zur Erstellung der Biarylsysteme **76a-t** oder der von CHAN durchgeführten Versuche⁴⁴ beruht auch die Überlegung der TiCl_4 -vermittelten Reaktion von 1,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadienen **3b,j,m,o-q** mit einfachen, teilweise käuflichen Alkylenolethern **38a-c**, was zu den Verbindungen **82a-h** führte (Abbildung 45, links; Tabelle 7.). Diese Reaktion funktionierte ebenfalls mit den 1,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadienen **3d,m,p,r,n** und den entsprechenden Acetalen **83a,b** zu den Verbindungen **84a-f** (Abbildung 45, rechts; Tabelle 8.). Bei beiden Reaktionstypen können jedoch säulenchromatographisch untrennbare Gemische der Regioisomere entstehen. Eine Trennung mittels HPLC wäre eventuell möglich, stand jedoch nicht zur Verfügung. Allein die Reaktionen mit 4-Methoxy-but-3-en-2-on **38a** führten in keinem Fall zur Bildung der Regioisomere und den besten Ausbeuten. Es ist nicht sicher zu sagen, ob die Entstehung der Isomere an einer nicht identifizierbaren Verunreinigung der Edukte oder den Reaktionsbedingungen selbst liegt. Hervorgehoben sei aber, dass die Bildung der Alkylaryl-Verbindungen auch mit reaktionsträgeren Bis-Silylenolethern aus den Diketonen in zufriedenstellenden Ausbeuten möglich war.

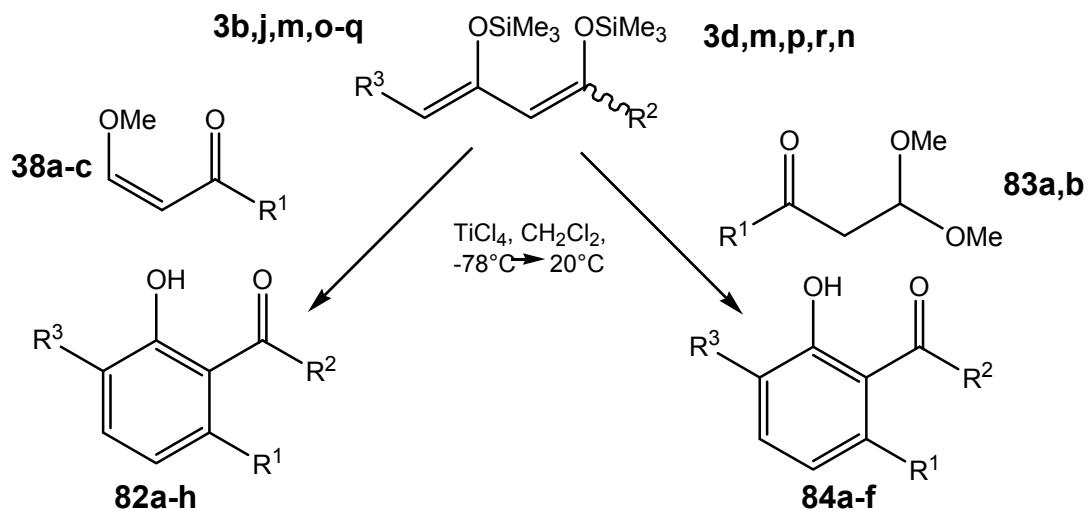


Abbildung 45 Alkylaryle aus Enolethern und Acetalen

5.6.1 TABELLE 7. PRODUKTE UND AUSBEUTEN (ENOETHER)

| 38 | 3 | 82 | R ¹ | R ² | R ³ | % (82) ^a | rs ^b |
|----|---|----|----------------|--------------------------------------|----------------|---------------------|-----------------|
| a | b | a | Me | OMe | Me | 40 | --- |
| a | m | b | Me | OMe | OMe | 38 | --- |
| a | p | c | Me | Me | H | 33 | --- |
| a | o | d | Me | O(CH ₂) ₂ OMe | H | 24 | --- |
| a | q | e | Me | OEt | Cl | 15 | --- |
| a | j | f | Me | OMe | nHex | 55 | --- |
| b | b | g | Et | OMe | Me | 30 | 4 : 1 |
| c | b | h | Pr | OMe | Me | 18 | --- |

^a Ausbeute an isoliertem Produkt; ^b rs: Regioselektivität (zugunsten des gezeigten Regioisomers)

5.6.2 TABELLE 8. PRODUKTE UND AUSBEUTEN (ACETALE)

| 83 | 3 | 84 | R ¹ | R ² | R ³ | % (84) ^a | rs ^b |
|----|---|----|----------------|----------------|----------------|---------------------|-----------------|
| a | d | a | Et | OEt | H | 56 | 6 : 1 |
| a | p | b | Et | Me | H | 46 | 4 : 1 |
| a | r | c | Et | Ph | H | 72 | 4 : 1 |
| a | n | d | Et | Et | Me | 34 | 4 : 1 |
| b | d | e | Pr | OEt | H | 32 | 10 : 1 |
| b | m | f | Pr | OMe | OMe | 28 | 8 : 1 |

^a Ausbeute an isoliertem Produkt; ^b rs: Regioselektivität (zugunsten des gezeigten Regioisomers)

5.7 KAPITELZUSAMMENFASSUNG

Dieses Kapitel hat sich mit der Synthese von Arylsalicylaten und Alkylarylen aus Enolethern, sowie synthetisch äquivalenten Acetalen beschäftigt. In einer formalen [3+3]-Cyclisierung von 1,3-Bis-Silyloxy-1,3-butadienen mit 1-Aryl-3-ethoxyprop-2-en-1-onen, die aus einer Heckreaktion stammen, wurden Biaryle hergestellt. Die Biaryle konnten teilweise zu den Fluorenonen umgesetzt werden.

Es gelang, einige der 1-Aryl-3-ethoxyprop-2-en-1-one zu bromieren und ebenfalls mit 1,3-Bis-Silyloxy-1,3-butadienen zu cyclisieren. Aus den einfachen Alkylolen und Ketoacetalen gelang es weiterhin Alkylarylverbindungen zu synthetisieren, die teilweise einer Regioisomerisierung unterlagen.

6 4,5-DIMETHOXY-O-CHINONE DURCH [4+2]-CYCLISIERUNG VON 2,3-DIMETHOXY-1,3-BUTADIENEN MIT OXALYLCHLORID

Ortho-Chinone repräsentieren einen wichtigen Synthesebaustein. Über die erste Synthese von 4,5-Dimethoxy-*o*-chinon **85** berichtet EL'TSHOV basierend auf einer Teuber-Oxidation von 4-Hydroxyveratrol.⁸³ WANZLICK und JAHNKE berichten über die Synthese von 4,5-Dimethoxy-*o*-chinon durch PbO₂ vermittelte Dehydrogenierung von 1,2-Dihydroxybenzol in Gegenwart von MeOH/NaOMe.⁸⁴ Diese klassischen Methoden zur Synthese von **85** haben allerdings einige Nachteile: Geringe Chemo- und Regioselektivität, der Gebrauch von giftigen Reaktanden (Schwermetalle) und die Entstehung von Produktgemischen. Außerdem entstehen bei der Säure katalysierten Reaktion von *in situ* generierten *o*-Chinonen mit MeOH *p*-Chinonderivate.⁸⁵

4,5-Dimethoxy-*o*-chinon (**85**) repräsentiert wie gesagt einen vielseitigen Baustein in der organischen Synthese. Die Reaktion von **85** mit KOH/H₂O zum Beispiel ergibt wie berichtet 2,5-Dihydroxy-*p*-chinon in hohen Ausbeuten. Weiterhin ergibt die Reaktion von **85** mit MeOH in Gegenwart von katalytischen Mengen Säure 2,5-Dimethoxy-*p*-chinon in quantitativer Ausbeute.⁸⁴ 4,5-Dimethoxy-*o*-chinon (**85**) reagiert zusammen mit 1,2-Diaminobenzol zu Fluorindin.⁸⁴ **85** und verwandte Strukturen wurden in der Synthese von Naturstoffen wie Xylerithin und seiner Analoga verwendet⁸⁶ und viele weitere Anwendungen sind bekannt.

Oxalylchlorid (**27**), eine weithin genutzte Chemikalie, ebenfalls ein wichtiger Baustein in der Synthesekemie der Arbeitsgruppe Langer (siehe Kapitel 2. und 3.) wurde in dieser neuen und effizienten Synthese mit 2,3-Dimethoxy-1,3-butadien (**86**) zu 4,5-Dimethoxy-*o*-chinon (**85**) verwendet (**Abbildung 46**).

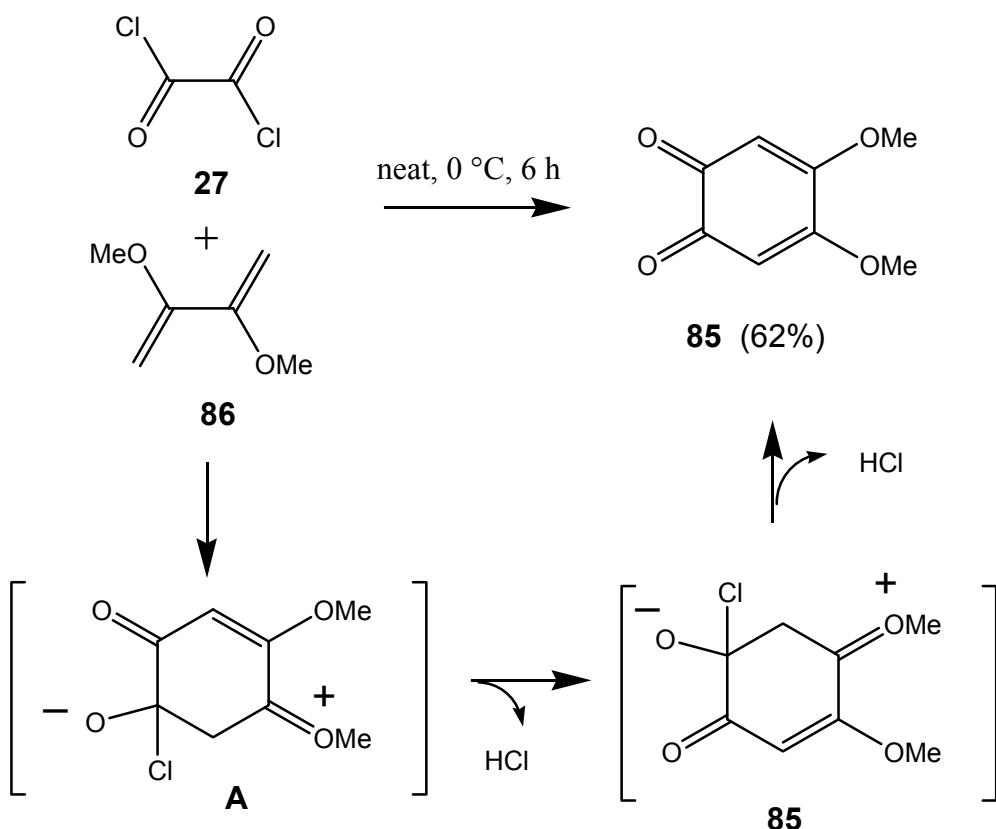


Abbildung 46 Synthese von 4,5-Dimethoxy-*o*-chinon **85**

Die erste Reaktion einer CH_2Cl_2 -Lösung (10 mL) aus Oxalylchlorid (**27**) (1.0 mmol) mit käuflichem 2,3-Dimethoxy-1,3-butadien (**86**) (1.0 mmol) bei 20°C ergab 4,5-Dimethoxy-*o*-chinon (**85**) in einer niedrigen Ausbeute von 7%. Diese konnte auf 18% erhöht werden, als die Reaktion bei -78°C durchgeführt wurde. Nach einiger Zeit des Experimentierens wurden schließlich optimale Bedingungen gefunden. 1 mmol von **27** reagierte mit 2.5 mmol von **86** bei 0°C ohne Lösungsmittel (neat) und ergab **85** mit einer Ausbeute von bis zu 51%. Weiterhin erwähnenswert ist die Tatsache, dass die Ausbeute sich noch auf 62% erhöhen ließ, als die Reaktion im 20-mmol-Maßstab durchgeführt wurde.

Die Entstehung von **85** kann durch den Angriff des Enolethers **86** auf **27** über Intermediat **A**, Abspaltung von HCl (nachweisbar), anschließende Cyclisierung (Intermediat **B**) und Abspaltung eines zweiten Moleküls HCl erklärt werden.

7 ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden funktionalisierte Arylalkyl- **69a-f** und Diarylether **70a-k** durch formale [3+3]-Cyclisierungen von 1,3-Dialkoxy-1-silyloxybuta-1,3-dienen **67** und 1-Alkoxy-3-aryloxy-1-silyloxybuta-1,3-dienen **68** mit Mono-Silylenolethern **52** dargestellt. Durch weitere Umsetzung der Diarylether konnten verschiedene Xanthone **71a-f** erstmals auf diesem Weg gewonnen werden. (Abbildung 47).

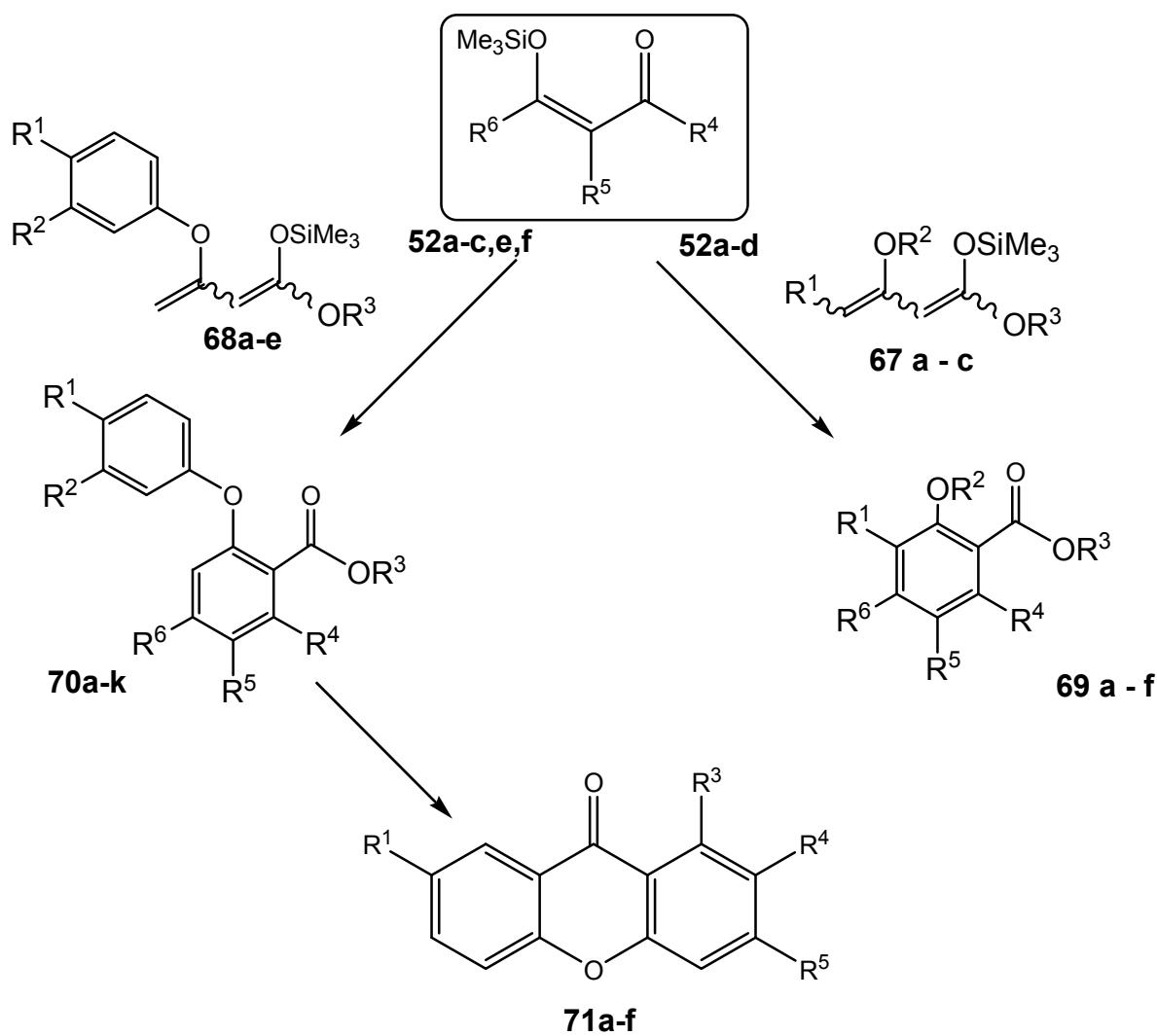


Abbildung 47 Synthese der Arylalkyl- und Diarylether und die Überführung der Diarylether in die Xanthone

Weiterhin wurden funktionalierte 6-Arylsalicylate **76a-t** aus 1-Aryl-3-ethoxyprop-2-en-1-onen **75a-f** gewonnen. Mittels einer Bromierung, der 1-Aryl-3-ethoxyprop-2-en-1-one, welche aus einer Heck-Reaktion stammen, konnten erstmals bromierte Biaryle **80a-d** dargestellt werden. Die baldige Fluorierung und Chlorierung dürfte nur noch eine Frage der Zeit sein. Die Biaryle konnten ebenfalls ähnlich den Xanthonen in die entsprechenden Fluorenone **78a-d** umgewandelt werden (**Abbildung 48**).

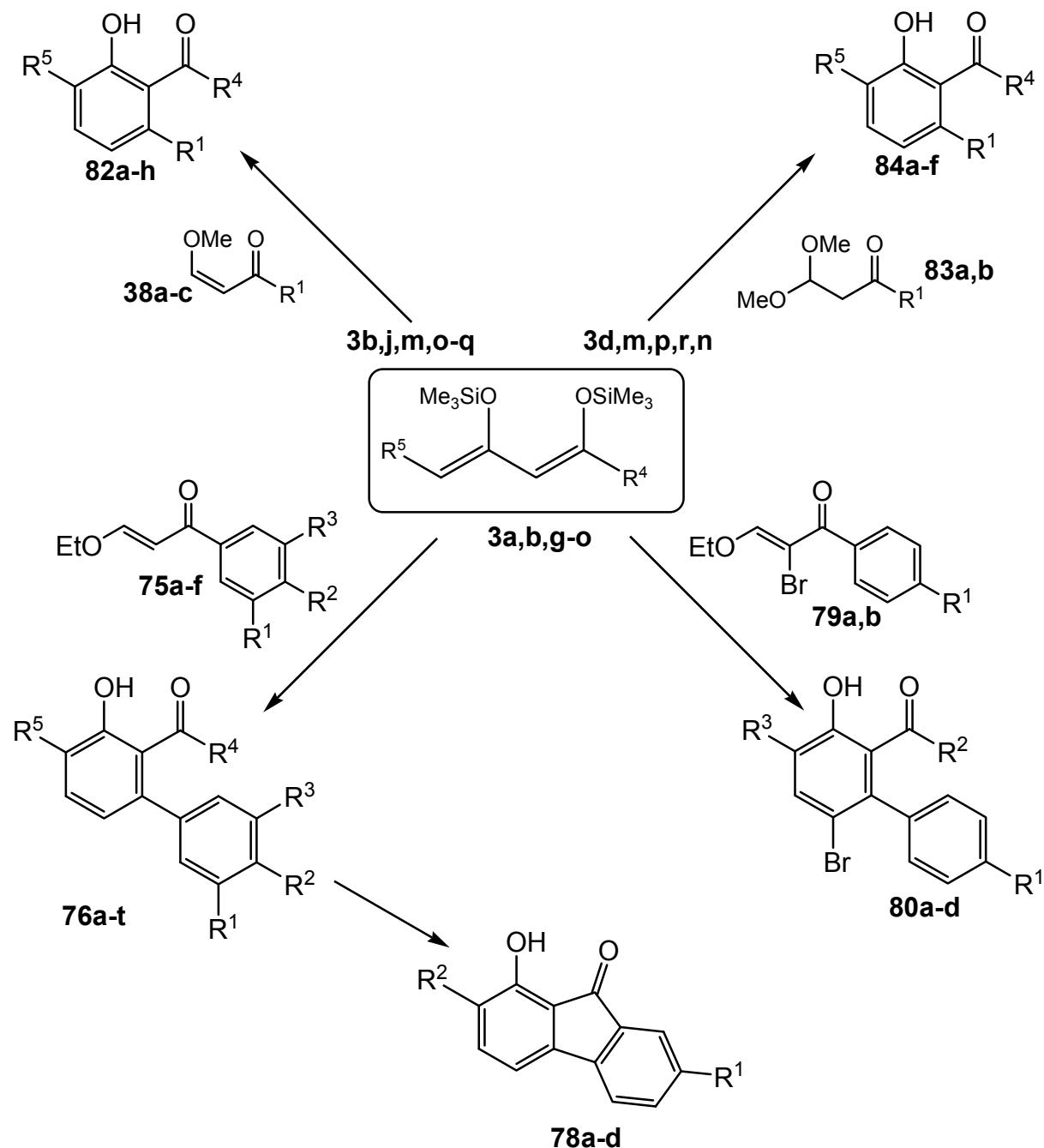


Abbildung 48 Synthesen der funktionalisierten Biaryle und deren Umwandlung in Fluorenone, sowie Darstellung der Salicylate und Alkyarylare

Auf einfachstem Wege wurde versucht funktionalisierte Salicylate und Alkylaryle aus Enolethern **38a-c** und 1,3-Ketoacetalen **83a,b** darzustellen (**Abbildung 48**). Dies gelang teilweise, allerdings entstanden bei einigen Verbindungen Regiosomere. Sobald dieser Sachverhalt geklärt ist, könnten auch bedeutend längere Alkylketten eingesetzt werden.

8 EXPERIMENTELLER TEIL

8.1 ALLGEMEINES

¹H NMR-Spektroskopie: Geräte der Firma Bruker: AM 250, Avance 250, AC 250 (250 MHz); ARX 300, Avance 300 (300 MHz); Varian VXR 500 S, Avance 500 (500 MHz). Angabe der chemischen Verschiebung in ppm. Kalibrierung der Spektren: δ = 0.00 ppm für Tetramethylsilan, δ = 7.25 ppm für Deuterochloroform, 2.50 ppm für d_6 -DMSO. Charakterisierung der Signalaufspaltungen: s = Singulett, d = Dublett, dd = doppeltes Dublett, ddd = Dublett eines doppelten Dubletts, t = Triplet, „t“ = Pseudotriplet (dd mit zwei gleich großen Kopplungskonstanten), q = Quartett, sext = Sextett, sept = Septett, m = Multiplett, br = breit. Spektren wurden nach erster Ordnung ausgewertet. Abkürzungen für Signalzuordnungen: Ph = Phenyl, Ar = Aromat, Hetar = Heteroaromat.

¹³C NMR-Spektroskopie: Geräte der Firma Bruker: AM 250, Avance 250, AC 250 (250 MHz); ARX 300, Avance 300 (300 MHz); Varian VXR 500 S, Avance 500 (500 MHz). Angabe der chemischen Verschiebung in ppm. Kalibrierung der Spektren: δ = 77.0 ppm für Deuterochloroform, 39.7 ppm für d_6 -DMSO. Charakterisierung der Signalaufspaltungen: q = Quartett. Abkürzungen für Signalzuordnungen: Ar = Aromat, Ph = Phenyl, Hetar = Heteroaromat.

Massenspektrometrie: AMD MS40, AMD 402 (AMD Intectra), Varian MAT CH 7, MAT 731.

Hochauflösende Massenspektrometrie (HRMS): Finnigan MAT 95 oder Varian MAT 311; Bruker FT CIR, AMD 402 (AMD Intectra).

Infrarot-Spektroskopie: Bruker IFS 66 (FT IR), Nicolet 205 FT IR; Nicolet Protege 460, Nicolet 360 Smart Orbit (ATR); KBr, Nujol, kapillar und ATR; Abkürzungen für Signalzuordnungen: w (weak) = schwach, m (middle) = mittel, s (strong) = stark, br (broad) = breit.

Elementaranalysen: LECO CHNS-932, Thermoquest Flash EA 1112.

Röntgenkristallstrukturanalyse: Bruker X8Apex Diffraktometer mit CCD-Kamera (Mo-K_α und Graphit Monochromator, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Die Bestimmung der Raumzelle erfolgt mit Hilfe des Bruker Programms XPREP und die Lösung der Struktur erfolgte über die Routine des SHELX-97 Programm Paketes. Verfeinerungen von Strukturen erfolgten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate des Bruker SHELX Programms (Vers. 5.10, Bruker analytical X-ray systems, 1997).

Schmelzpunkte: Mikroheiztisch HMK 67/1825 Küstner; Leitz Laborlux 12 POL S mit Heiztisch Mettler FP 90, Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Säulenchromatographie: Chromatographische Trennung erfolgte an Merck Kieselgel 60 (0.063 - 0.200 mm, 70 – 230 mesh) als Normal- bzw. Flash-Chromatographie. Alle Laufmittel wurden destilliert verwendet.

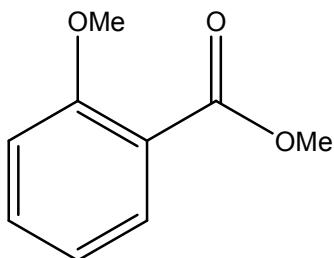
Dünnschichtchromatographie: Merck DC-Fertigfolien Kieselgel 60 F₂₅₄ auf Aluminiumfolie und Macherey-Nagel Fertigfolien Alugram[®] Sil G/UV₂₅₄. Detektion unter UV-Licht bei 254 nm und/oder 366 nm ohne Tauchreagenz, sowie mit Anisaldehyd-Schwefelsäure-Tauchreagenz (1 mL Anisaldehyd in 100 mL Stammlösung bestehend aus 85% Methanol, 14% Essigsäure und 1% Schwefelsäure) bzw. mit Vanillin-Schwefelsäure-Tauchreagenz (1 g Vanillin in 100 mL Stammlösung bestehend aus 85% Methanol, 14% Essigsäure und 1% Schwefelsäure) und anschließender Wärmebehandlung.

Chemikalien und Arbeitstechniken: Wasserfreie Lösungsmittel wurden, soweit nicht kommerziell erworben, nach üblichen Laboratoriumsmethoden gewonnen. Alle Reaktionen wurden, soweit nicht anders erwähnt, unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss (Argonatmosphäre) in Schlenk-Kolben durchgeführt, die vorher evakuiert, ausgeheizt und mit trockenem Argon gespült wurden.

8.2 SYNTHESE DER DIARYLEETHER

Typische Vorgehensweise zur Synthese Arylalkyl- und Diarylethern (AV1): Die Synthese wurde in sekurierten Reaktionsgefäßen unter Schutzgas vorgenommen. Zu einer Dichlormethanlösung (9 mL) von **67/68** (2.0 mmol) und von **52** (3.0 mmol) wurde eine Dichlormethanlösung (1 mL) von TiCl_4 (0.23 mL, 2.0 mmol) bei -78°C gegeben. Man ließ die Lösung innerhalb von 14 Stunden Raumtemperatur erreichen. Die Lösung wurde zu 25 mL Dichlormethan und 30 mL Salzsäure (10%) gegeben und gut durchgerührt. Die organische und wässrige Phase wurden voneinander getrennt und letzteres wurde mit Dichlormethan (3 x 15 mL) extrahiert. Die vereinigten Fraktionen wurden mit einer wässrigen Natriumhydroxidlösung (1 M) gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und abfiltriert. Das Filtrat wurde im Vakuum aufkonzentriert und der verbleibende Rest durch Säulenchromatographie aufgereinigt (Kieselgel, $\text{EtOAc} / n\text{-Heptan} = 1:20$, Länge = 30 cm, Durchmesser = 4 cm).

2-Methoxybenzoësäuremethylester (68)



(AV1): Ausgehend von 1,1,3,3-Tetramethoxypropan (0.164 g, 1.00 mmol) und (1,3-Dimethoxybuta-1,3-dienyloxy)-trimethylsilan (0.202 g, 1.00 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde **68** als farbloses Öl erhalten (0.045 g, 25%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.89$ (s, 6H, OCH_3), $6.94 - 7.01$ (m, 2H, CH, Ar), $7.43 - 7.50$ (m, 1H, CH, Ar), 7.79 (d, $^3J = 7.8\text{Hz}$, 1H, CH, Ar).

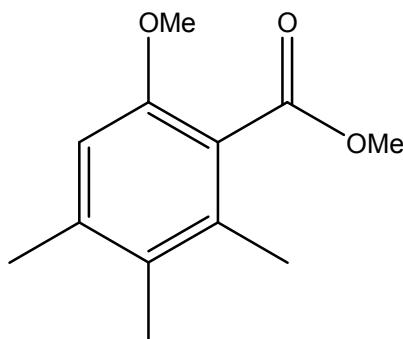
^{13}C NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 51.9, 55.9$ (OCH_3), 111.0 (C, Ar), $120.0, 120.1, 131.7, 133.5$ (CH, Ar), 159.0 (C, Ar), 166.9 (C=O).

IR (kap., cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3003$ (w), 2951 (w), 2840 (w), 1728 (s), 1600 (m), 1583 (w), 1492 (m), 1436 (m), 1304 (m), 1254 (s) 1182 (w), 1130 (w), 1085 (m), 1023 (w).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 166 (M^+ , 33), 135 (100), 133 (45), 105 (19).

HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$ (M^+) 166.0624, gefunden 166.0627.

6-Methoxy-2,3,4-trimethylbenzoësäuremethylester (69a)



(AV1): Ausgehend von 3-Methyl-4-trimethylsilyloxypent-3-en-2-on (0.186 g, 1.00 mmol) und (1,3-Dimethoxybuta-1,3-dienyloxy)-trimethylsilan (0.202 g, 1.00 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde **69a** als farbloses Öl erhalten (0.092 g, 44%).

^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 2.11 (s, 3H, CH_3), 2.17 (s, 3H, CH_3), 2.29 (s, 3H, CH_3), 3.78 (s, 3H, OCH_3), 3.90 (s, 3H, OCH_3), 6.60 (s, 1H, CH , Ar).

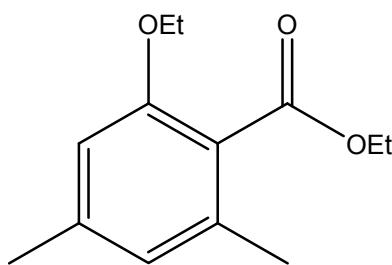
^{13}C NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 14.7, 17.2, 21.3 (CH_3), 52.1, 55.8 (OCH_3), 110.4 (CH, Ar), 122.1, 127.4, 134.0, 138.6, 153.6 (C, Ar), 169.6 (C=O).

IR (kap., cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3435 (w), 2948 (m), 2838 (w), 1726 (s), 1598 (m), 1463 (m), 1432 (m), 1409 (m), 1312 (m), 1263 (s), 1228 (m), 1190 (m), 1154 (s), 1098 (s), 1076 (m), 1046 (s), 1005 (m).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 208 (M^+ , 56), 177 (100), 176 (32), 119 (24), 118 (35), 91 (23).

HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (M^+) 208.1094, gefunden 208.1088.

2-Ethoxy-4,6-dimethylbenzoësäureethylester (69b)



(AV1): Ausgehend von 4-Trimethylsilyloxypent-3-en-2-on (0.344 g, 2.00 mmol) und (1,3-Diethoxybuta-1,3-dienyloxy)-trimethylsilan (0.460 g, 2.00 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde **69b** als farbloses, viskoses Öl erhalten (0.650 g, 48%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.36 (t, ³J = 7.1 Hz, 6H, OCH₂CH₃), 2.25 (s, 3H, CH₃), 2.29 (s, 3H, CH₃), 4.02 (q, ³J = 6.9 Hz, 2H, OCH₂CH₃), 4.37 (q, ³J = 7.1 Hz, 2H, OCH₂CH₃), 6.54 (s, 1H, Ar), 6.59 (s, 1H, Ar).

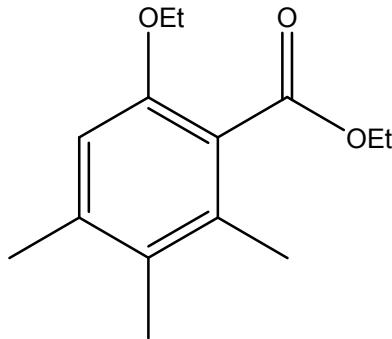
¹³C NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 14.2, 14.6 (CH₃), 19.0, 21.5 (CH₂CH₃), 60.7, 64.1 (CH₂CH₃), 110.4, 121.5, 122.9 (CH, Ar), 136.0, 140.2, 155.8 (C, Ar), 168.5 (C=O).

IR (kap., cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2980 (m), 2930 (w), 1727 (s), 1612 (m), 1581 (m), 1446 (m), 1393 (w), 1317 (s), 1267 (s), 1173 (s), 1115 (m), 1086 (s).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 222 (M⁺, 80), 178 (12), 177 (74), 176 (57), 175 (16), 149 (51), 148 (100), 120 (26), 91 (26).

HRMS (EI): Berechnet für C₁₃H₁₈O₃ (M⁺) 222.1250, gefunden 222.1242.

6-Ethoxy-2,3,4-trimethylbenzoësäureethylester (69c)



(AV1): Ausgehend von 3-Methyl-4-trimethylsilyloxypent-3-en-2-on (0.372 g, 2.00 mmol) und (1,3-Diethoxybuta-1,3-dienyloxy)-trimethylsilan (0.460 g, 2.00 mmol) in CH₂Cl₂ (5 mL) wurde **69c** als leicht gelbliches, viskoses Öl erhalten (0.160 g, 34%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.34 (t, ³J = 6.9 Hz, 3H, OCH₂CH₃), 1.36 (t, ³J = 7.1 Hz, 3H, OCH₂CH₃), 2.09 (s, 3H, CH₃), 2.18 (s, 3H, CH₃), 2.26 (s, 3H, CH₃), 4.01 (q, ³J = 6.9 Hz, 2H, OCH₂CH₃), 4.37 (q, ³J = 7.1 Hz, 2H, OCH₂CH₃), 6.58 (s, 1H, Ar).

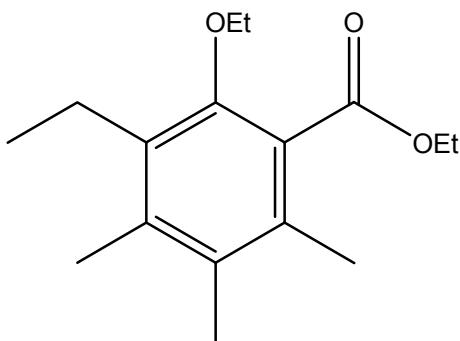
¹³C NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 14.3, 14.7, 14.8 (CH₃), 17.1, 21.2 (OCH₂CH₃), 60.8, 64.3 (OCH₂CH₃), 111.8, 122.2, (CH, Ar), 127.4, 133.8, 138.4, 153.0 (C, Ar), 169.2 (C=O).

IR (kap., cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2979 (m), 2903 (w), 1728 (s), 1599 (m), 1472 (m), 1415 (w), 1393 (w), 1314 (s), 1265 (s), 1158 (s), 1116 (m), 1094 (s), 1048 (m) 1010 (w).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 236 (M⁺, 27), 191 (42), 190 (25), 163 (33) 162 (100), 134 (31), 119 (24), 105 (16).

HRMS (EI): Berechnet für C₁₄H₂₀O₃ (M⁺) 236.1407, gefunden 236.1404.

2-Ethoxy-3-ethyl-4,5,6-trimethylbenzoësäureethylester (69d)



(AV1): Ausgehend von 3-Methyl-4-trimethylsilyloxypent-3-en-2-on (0.372 g, 2.00 mmol) und (1,3-Diethoxyhexa-1,3-dienyloxy)-trimethylsilan (0.516 g, 2.00 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde **69d** als gelbliches Öl erhalten (0.093 g, 36%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.12 (t, 3J = 7.4 Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.38 (tt, 6H, OCH_2CH_3), 2.14 (s, 3H, CH_3), 2.17 (s, 3H, CH_3), 2.23 (s, 3H, CH_3), 3.90 (q, 3J = 7.0 Hz, 2H, CH_2CH_3), 4.38 (q, 3J = 7.1 Hz, 2H, OCH_2CH_3), 4.41 (q, 3J = 7.1 Hz, 2H, OCH_2CH_3).

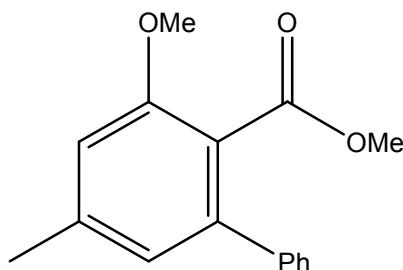
^{13}C NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 14.0, 14.6, 15.0 (CH_3), 16.5, 17.0 (OCH_2CH_3), 17.6 (CH_2CH_3), 61.4, 61.7 (OCH_2CH_3), 71.6 (CH_2CH_3), 112.3, 128.5, 131.1, 131.9, 133.9, 157.4 (C, Ar), 169.0 (C=O).

IR (kap., cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2975 (s), 2932 (m), 2874 (m), 1727 (s), 1652 (m), 1598 (w), 1573 (w), 1445 (m), 1390 (m), 1373 (m), 1311 (m), 1273 (s), 1241 (w), 1189 (s), 1104 (m), 1036 (m).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 264 (M^+ , 47), 236 (20), 219 (44), 218 (19), 191 (33), 190 (99), 189 (23), 176 (23), 175 (21), 163 (18), 162 (100), 148 (35), 147 (30).

HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_3$ (M^+) 264.1720, gefunden 264.1721.

3-Methoxy-5-methylbiphenyl-2-carboxylsäuremethylester (69e)



(AV1): Ausgehend von 4-Phenyl-4-trimethylsilyloxybut-3-en-2-on (0.468 g, 2.00 mmol) und (1,3-Dimethoxybuta-1,3-dienyloxy)trimethylsilan (0.404 g, 2.00 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde **69e** als gelbliches Öl erhalten (0.220 g, 43%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.40 (s, 3H, CH_3), 3.59 (s, 3H, OCH_3), 3.86 (s, 3H, OCH_3), 6.75 (s, 1H, CH , Ar), 6.80 (q, 4J = 0.7 Hz, 1H, CH , Ar), 7.31 – 7.38 (m, 5H, CH , Ar).

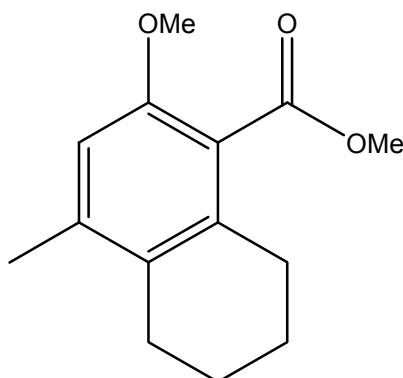
^{13}C NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 21.8 (CH_3), 52.0, 56.0 (OCH_3), 110.7 (CH , Ar), 118.2 (C, Ar), 122.7, 127.7, 128.1, 128.2 (CH , Ar), 140.3, 140.8, 141.4, 156.0 (C, Ar), 169.2 (C=O).

IR (kap., cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3058 (w), 3927 (w), 3001 (w), 2948 (m), 2840 (w), 1732 (s), 1606 (s), 1571 (s), 1498 (m), 1461 (s), 1429 (m), 1409 (m), 1334 (s), 1264 (s), 1188 (m), 1150 (s), 1089 (s) 1048 (s) 1028 (m).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 256 (M^+ , 33), 226 (17), 225 (100), 210 (10), 182 (15), 180 (15), 165 (30), 153 (25), 152 (34).

HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (M^+) 256.1094, gefunden 256.1092.

2-Methoxy-4-methyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalen-1-carboxylsäuremethylester (69f)



(AV1): Ausgehend von 1-(2-Trimethylsilyloxy)cyclohex-1-enyl)-ethanon (0.424 g, 2.00 mmol) und (1,3-Dimethoxybuta-1,3-dienyloxy)-trimethylsilan (0.404 g, 2.00 mmol) in

CH_2Cl_2 (5 mL) wurde **69f** als weißer Feststoff (Schmelzpunkt $49^\circ - 51^\circ\text{C}$) erhalten (0.125 g, 28%).

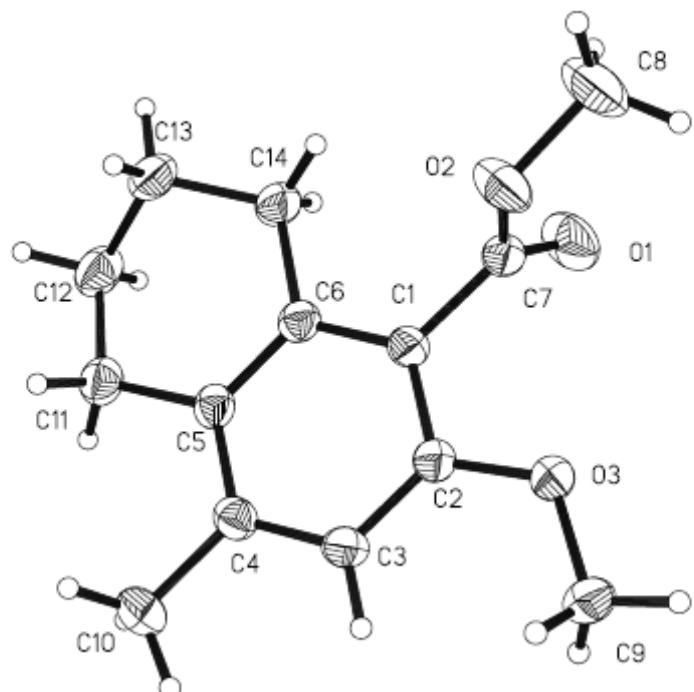
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.71 - 1.80$ (m, 4H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 2.21 (s, 3H, CH_3), 2.55 (t , $^3J = 6.0$ Hz, 2H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 2.66 (t , $^3J = 6.0$ Hz, 2H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 3.78 (s, 3H, OCH_3), 3.88 (s, 3H, OCH_3), 6.60 (s, 1H, Ar).

^{13}C NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.1$ (CH_3), 22.3, 22.8, 26.2, 27.1 (CH_2), 55.7, 55.8 (OCH_3), 110.5 (CH, Ar), 121.0, 127.9, 134.8, 139.0, 153.5 (C, Ar), 169.2 (C=O).

IR (kap., cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3448$ (b), 2944 (s), 2930 (s), 2861 (m), 2836 (w), 1735 (s), 1598 (s), 1585 (m), 1479 (m), 1466 (s), 1429 (m), 1335 (w), 1304 (s), 1255 (s), 1211 (m), 1194 (m), 1154 (s), 1095 (s), 1075 (m).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 234 (M^+ , 39), 203 (35), 202 (100), 201 (16), 144 (11).

EA berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3$: C 71.77%, H 7.74%. Gefunden: C 71.56%, H 7.78%.



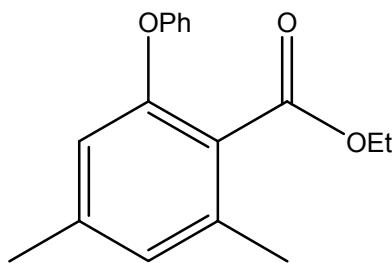
Röntgenkristallstruktur von **69f**

Kristalldaten von **69f**

| | |
|-------------------|----------------------------------------|
| Empirical formula | $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3$ |
| Formula weight | 234.28 |

| | |
|----------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Temperature | 173(2) K |
| Wavelength | 0.71073 Å |
| Crystal system | Triclinic |
| Space group (H.-M.) | P $\bar{1}$ |
| Space group (Hall) | -P 1 |
| Unit cell dimensions | $a = 7.9703(3)$ Å $\alpha = 90.160(2)^\circ$. $b = 8.6230(3)$ Å $\beta = 98.339(2)^\circ$. $c = 9.2035(3)$ Å $\gamma = 92.349(2)^\circ$. |
| Volume | 625.30(4) Å ³ |
| Z | 2 |
| Density (calculated) | 1.244 Mg/m ³ |
| Absorption coefficient | 0.086 mm ⁻¹ |
| F(000) | 252 |
| Crystal size | 0.46 x 0.21 x 0.20 mm ³ |
| Θ range for data collection | 2.59 to 29.99°. |
| Index ranges | -11≤h≤11, -12≤k≤11, -12≤l≤12 |
| Reflections collected | 12928 |
| Independent reflections | 3590 [R(int) = 0.0180] |
| Completeness to $\Theta = 29.99^\circ$ | 98.5 % |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents |
| Max. and min. transmission | 0.9830 and 0.9614 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 3590 / 0 / 157 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.024 |
| Final R indices [I>2σ(I)] | R1 = 0.0444, wR2 = 0.1242 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0537, wR2 = 0.1348 |
| Largest diff. peak and hole | 0.383 and -0.201 e.Å ⁻³ |

2,4-Dimethyl-6-phenoxybenzoësäureethylester (70a)



(AV1): Ausgehend von 4-Trimethylsilyloxypent-3-en-2-on (0.344 g, 2.00 mmol) und (1-Ethoxy-3-phenoxy-buta-1,3-dienyloxy)-trimethylsilan (0.556 g, 2.00 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde **70a** als gelbliches Öl erhalten (0.170 g, 63%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.20 (t, 3J = 7.1 Hz, 3H, OCH_2CH_3), 2.25 (s, 3H, CH_3), 2.34 (s, 3H, CH_3), 4.26 (q, 3J = 7.1 Hz, 2H, OCH_2CH_3), 6.57 (s, 1H, CH, Ar), 6.80 (s, 1H, CH, Ar), 6.94 – 7.10 (m, 3H, CH, Ph), 7.27 – 7.33 (m, 2H, CH, Ph).

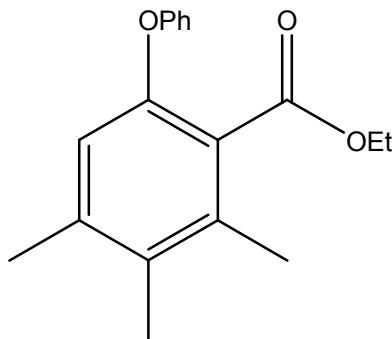
^{13}C NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 14.0 (OCH_2CH_3), 19.3, 21.2 (CH_3), 61.0 (OCH_2CH_3), 117.4, 118.3, 118.8, 122.9 (CH, Ar, Ph), 123.9 (C, Ar), 129.5 (CH, Ph), 137.1, 140.9, 157.2 157.6 (C, Ar), 167.5 (C=O).

IR (kap., cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3064 (w) 3039 (w), 2980 (w), 2925 (w), 2870 (w), 1728 (s), 1616 (m), 1590 (m), 1575 (m), 1489 (s), 1455 (m), 1412 (w), 1365 (w), 1303 (s), 1270 (s), 1216 (s), 1159 (m), 1068 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 270 (M^+ , 88), 225 (100), 223 (73), 181 (15), 170 (98), 169 (18), 149 (33), 148 (44), 142 (39), 141 (57).

EA berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_3$: C 25.03%, H 6.76%. Gefunden: C 25.08%, H 6.57%.

2,3,4-Trimethyl-6-phenoxybenzoësäureethylester (70b)



(AV1): Ausgehend von 3-Methyl-4-trimethylsilyloxypent-3-en-2-on (0.372 g, 2.00 mmol) und (1-Ethoxy-3-phenoxy-buta-1,3-dienyloxy)-trimethylsilan (0.556 g, 2.00 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde **70b** als gelblicher Feststoff (Schmelzpunkt 136° - 139°C) erhalten (0.252 g, 44%).

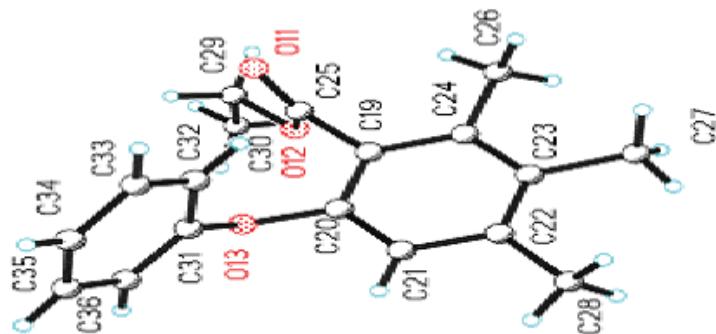
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.19 (t, 3J = 7.1 Hz, 3H, OCH_2CH_3), 2.15 (s, 3H, CH_3), 2.22 (s, 3H, CH_3), 2.26 (s, 3H, CH_3), 4.26 (q, 3J = 7.1 Hz, 2H, OCH_2CH_3), 6.62 (s, 1H, CH, Ar), 6.94 – 7.07 (m, 3H, CH, Ph), 7.24 – 7.31 (m, 2H, CH, Ph).

^{13}C NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 14.0 (OCH_2CH_3), 15.1, 17.2, 20.9 (CH_3), 61.1 (OCH_2CH_3), 118.0, 118.6, 122.6 (CH, Ar, Ph), 126.4 (C, Ar), 129.4 (CH, Ph), 134.9, 139.1, 148.5, 151.4, 157.5 (C, Ar), 168.2 (C=O).

IR (kap., cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3064 (w) 3039 (w), 2980 (w), 2930 (w), 2871 (w), 1728 (s), 1653 (w), 1589 (m), 1489 (s), 1470 (m), 1412 (m), 1386 (w), 1300 (s), 1268 (s), 1217 (s), 1154 (m), 1050 (s).

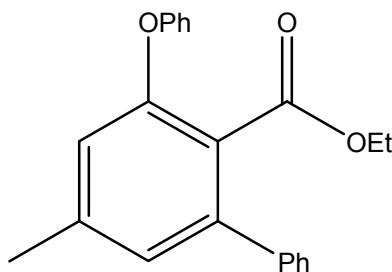
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 284 (M^+ , 95), 240 (26), 239 (100), 238 (46), 237 (98), 224 (15), 223 (21), 195 (22), 163 (49), 162 (55).

HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (M^+) 284.1407, gefunden 284.1400.



Röntgenkristallstruktur von **70b**

5-Methyl-3-phenoxybiphenyl-2-carboxylsäureethylester (70c)



(AV1): Ausgehend von 4-Phenyl-4-trimethylsilyloxybut-3-en-2-on (0.468 g, 2.00 mmol) und (1-Ethoxy-3-phenoxy-buta-1,3-dienyloxy)-trimethylsilan (0.556 g, 2.00 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde **70c** als gelbliches Öl erhalten (0.244 g, 37%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.92 (t, 3J = 7.1 Hz, 3H, OCH_2CH_3), 2.32 (s, 3H, CH_3), 4.03 (q, 3J = 7.1 Hz, 2H, OCH_2CH_3), 6.72 (q, 4J = 0.7 Hz, 1H, CH, Ar), 6.96 (q, 4J = 0.7 Hz, 1H, CH, Ar), 7.04 – 7.14 (m, 3H, CH, Ph), 7.31 – 7.43 (m, 7H, CH, Ph).

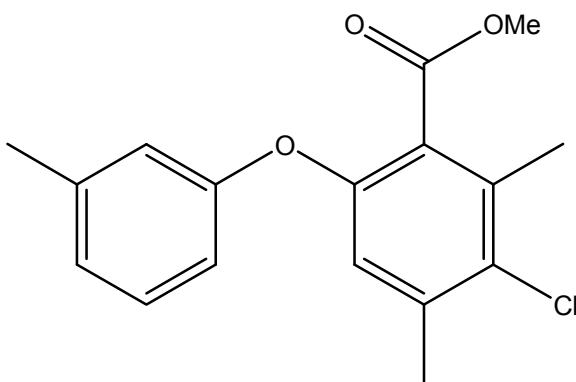
^{13}C NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 14.0 (OCH_2CH_3), 21.8 (CH_3), 61.4 (OCH_2CH_3), 118.6, 119.3, 123.7, 125.9 (CH, Ar, Ph), 126.0 (C, Ar), 127.8, 128.6, 128.7, 130.0 (CH, Ph), 141.2, 142.2, 143.5, 154.7, 158.0 (C, Ar), 168.3 (C=O).

IR (kap., cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3059 (w), 3031 (w), 2981 (w), 2926 (w), 2871 (w), 1731 (s), 1659 (w), 1610 (m), 1568 (m), 1490 (s), 1454 (m), 1408 (m), 1324 (w), 1264 (s), 1236 (m), 1214 (s), 1165 (m), 1129 (m), 1081 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 332 (M^+ , 4), 256 (24), 211 (17), 210 (100), 182 (38), 153 (13).

HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (M^+) 332.1407, gefunden 332.1405.

3-Chlor-2,4-dimethyl-6-m-tolyloxybenzoësäuremethylester (70d)



(AV1): Ausgehend von 3-Chlor-4-trimethylsilyloxypent-3-en-2-on (0.206 g, 1.00 mmol) und (1,3-Methoxy-3-m-tolyloxybuta-1,3-dienyloxy)-trimethylsilan (0.278 g, 1.00 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde **70d** als farbloses Öl erhalten (0.060 g, 20%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.30 (s, 3H, CH_3), 2.32 (s, 3H, CH_3), 2.37 (s, 3H, CH_3), 3.83 (s, 3H, OCH_3), 6.62 (s, 1H, CH , Ar), 6.78 (d, 3J = 8.0 Hz, 2H, CH , Ar), 6.90 (d, 3J = 7.5 Hz, 1H, CH , Ar), 7.19 (dd, 3J = 7.6 Hz, 1H, CH , Ar).

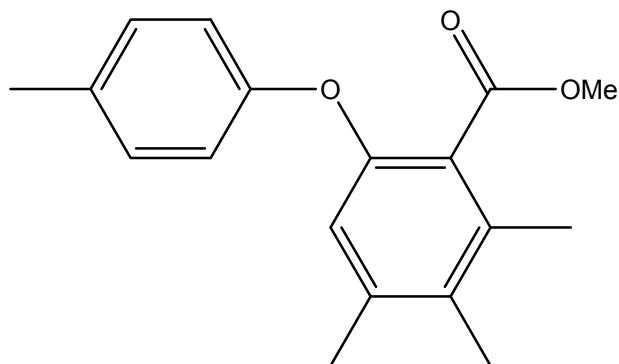
^{13}C NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 13.0, 20.3, 20.8 (CH_3), 51.3 (OCH_3), 114.0, 117.5, 118.5, 123.4 (CH , Ar), 124.6 (C, Ar), 128.3 (CH , Ar), 128.4, 133.7, 137.9, 138.9, 151.0, 155.9 (C, Ar), 166.5 (C=O).

IR (kap., cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2953 (w), 2924 (m), 2854 (w), 1736 (s), 1603 (w), 1568 (w), 1486 (m), 1451 (m), 1438 (m), 1393 (m), 1313 (m), 1259 (s), 1196 (m), 1149 (m), 1103 (s), 1053 (m), 1012 (m).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 306 (M^+ , ^{37}Cl , (34)) 304 (M^+ , ^{35}Cl , 100), 275 (20), 273 (80), 272 (17), 271 (63), 259 (27), 258 (14), 257 (81).

HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{Cl} (\text{M}^+)$ 304.0860, gefunden 304.0868.

2,3,4-Trimethyl-6-p-tolyloxybenzoësäuremethylester (70e)



(AV1): Ausgehend von 3-Methyl-4-trimethylsilyloxypent-3-en-2-on (0.186 g, 1.00 mmol) und (1-Methoxy-3-p-tolyloxybuta-1,3-dienyloxy)-trimethylsilan (0.278 g, 1.00 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde **70e** als gelbliches Öl erhalten (0.160 g, 56%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.14 (s, 3H, CH_3), 2.20 (s, 3H, CH_3), 2.24 (s, 3H, CH_3), 2.31 (s, 3H, CH_3), 3.82 (s, 3H, OCH_3), 6.56 (s, 1H, CH , Ar), 6.88 (d, 3J = 8.5 Hz, 2H, CH , Ar), 7.09 (d, 3J = 8.5 Hz, 2H, CH , Ar).

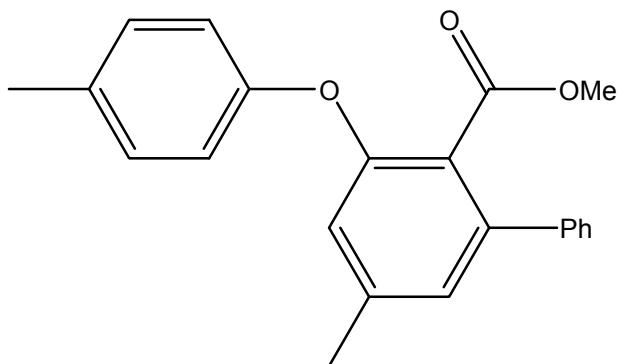
^{13}C NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 14.0, 16.3, 19.6, 19.9 (CH_3), 51.1 (OCH_3), 116.8, 117.5 (CH , Ar), 123.7 (C, Ar), 128.9 (CH , Ar), 129.4, 131.4, 133.5, 138.1, 150.5, 154.4 (C, Ar), 167.9 (C=O).

IR (kap., cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3028 (w), 2949 (m), 2924 (m), 2865 (w), 1733 (s), 1602 (m), 1582 (m), 1506 (s), 1457 (m), 1435 (m), 1410 (m), 1380 (w), 1267 (s), 1219 (s), 1154 (s), 1104 (w), 1050 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 284 (M^+ , 100), 254 (14), 253 (75), 252 (18), 237 (48), 162 (28).

HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (M^+) 284.1407, gefunden 284.1403.

5-Methyl-3-p-tolyloxybiphenyl-2-carboxylsäuremethylester (70f)



(AV1): Ausgehend von 3-Methyl-4-trimethylsilyloxypent-3-en-2-on (0.234 g, 1.00 mmol) und (1-Methoxy-3-p-tolyloxybuta-1,3-dienyloxy)trimethylsilan (0.278 g, 1.00 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde **70f** als farbloses Öl erhalten (0.072 g, 22%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.30 (s, 3H, CH_3), 2.34 (s, 3H, CH_3), 3.59 (s, 3H, OCH_3), 6.67 (s, 1H, CH , Ar), 6.93 (s, 1H, CH , Ar), 6.97 (d , 3J = 8.5 Hz, 2H, CH , Ar), 7.15 (s, 3J = 8.0 Hz, 2H, CH , Ar), 7.35 – 7.45 (m, 5H, CH , Ar).

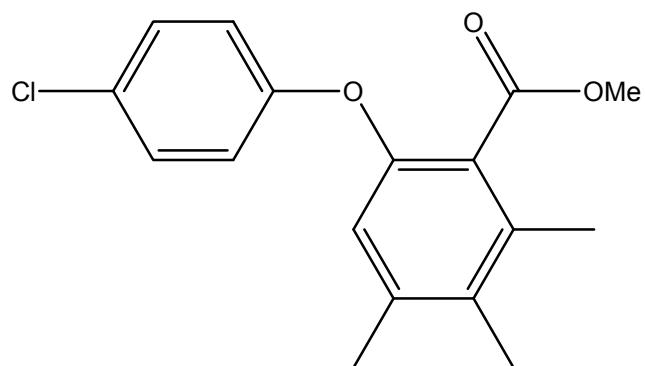
^{13}C NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 20.7, 21.4 (CH_3), 52.1 (OCH_3), 117.4, 119.3 (CH , Ar), 123.2 (C, Ar), 125.1, 127.6, 128.2, 128.3, 130.2 (CH , Ar), 133.2, 140.0, 140.9, 141.2, 149.8, 155.0 (C, Ar), 168.5 (C=O).

IR (kap., cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3058 (w), 3029 (w), 2994 (w), 2948 (w), 2923 (w), 2857 (w), 1733 (s), 1609 (m), 1570 (m), 1505 (s), 1455 (m), 1430 (m), 1408 (m), 1326 (s), 1265 (s), 1236 (s), 1216 (s), 1167 (m), 1129 (m), 1082 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 332 (M^+ , 88), 302 (22), 301 (100), 210 (36), 165 (10).

HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (M^+) 332.1407, gefunden 332.1407.

6-(4-Chlorphenoxy)-2,3,4-trimethyl-benzoësäuremethylester (70g)



(AV1): Ausgehend von 3-Methyl-4-trimethylsilyloxypent-3-en-2-on (0.186 g, 1.00 mmol) und [3-(4-Chlorphenoxy)-1-methoxy-buta-1,3-dienyloxy]-trimethylsilan (0.298 g, 1.00 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde **70g** als farbloses Öl erhalten (0.144 g, 47%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.16 (s, 3H, CH_3), 2.22 (s, 3H, CH_3), 2.23 (s, 3H, CH_3), 3.78 (s, 3H, OCH_3), 6.58 (s, 1H, CH , Ar), 6.88 (d, 3J = 9.0 Hz, 2H, CH , Ar), 7.23 (d, 3J = 9.0 Hz, 2H, CH , Ar).

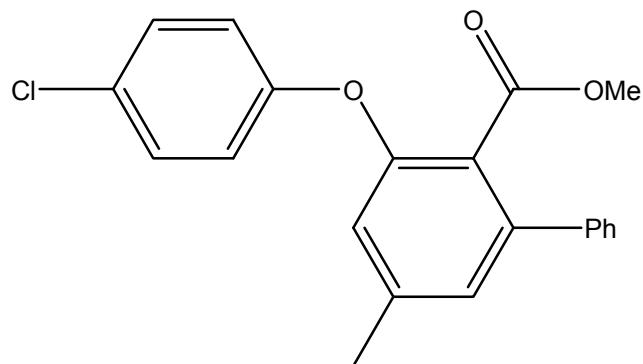
^{13}C NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 15.1, 17.4, 21.0 (CH_3), 52.2 (OCH_3), 118.6, 119.4 (CH , Ar), 125.5, 128.2 (C, Ar), 129.4 (CH , Ar), 132.4, 135.7, 139.8, 151.2, 154.4 (C, Ar), 168.5 (C=O).

IR (kap., cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2950 (w), 2925 (w), 2856 (w), 1733 (s), 1603 (w), 1580 (m), 1486 (s), 1435 (m), 1409 (w), 1302 (m), 1270 (s), 1224 (s), 1154 (m), 1094 (m).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 306 (M^+ , ^{37}Cl , (33)), 304 (M^+ , ^{35}Cl , (93)), 275 (28), 274 (18), 273 (100), 272 (15), 271 (64), 237 (20), 162 (55).

EA berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ClO}_3$: C 67.00%, H 5.62%. Gefunden: C 67.25%, H 5.88%.

3-(4-Chlorphenoxy)-5-methylbiphenyl-2-carboxysäuremethylester (70h)



(AV1): Ausgehend von 4-Phenyl-4-trimethylsilyloxybut-3-en-2-on (0.187 g, 0.80 mmol) und [3-(4-Chlorphenoxy)-1-methoxy-buta-1,3-dienyloxy]-trimethylsilan (0.238 g, 0.80 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde **70h** als farbloses Öl erhalten (0.085 g, 30%).

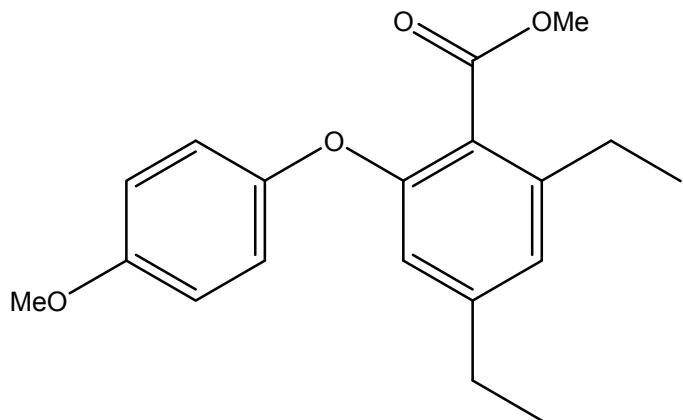
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.33 (s, 3H, CH_3), 3.55 (s, 3H, OCH_3), 6.70 (s, 1H, CH , Ar), 6.97 – 7.00 (m, 5H, CH , Ar), 6.57 (s, 1H, CH , Ar), 6.88 (d, 3J = 9.0 Hz, 2H, CH , Ar), 7.24 (d, 3J = 9.0 Hz, 2H, CH , Ar).

^{13}C NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 21.3 (CH_3), 52.2 (OCH_3), 118.6, 119.2 (CH , Ar), 125.1 (CH , Ar), 125.5 (C, Ar), 127.3, 128.2 (CH , Ar), 128.2 (C, Ar), 128.3, 129.4 (CH , Ar), 132.6, 135.7, 139.9, 151.5, 154.4 (C, Ar), 168.6 (C=O).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 354 (M^+ , ^{37}Cl , (27)), 352 (M^+ , ^{35}Cl , (78)), 323 (34), 322 (22), 321 (100), 285 (12), 210 (68).

HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{Cl} (\text{M}^+)$ 352.0860, gefunden 352.0860.

2,4-Diethyl-6-(p-methoxyphenoxy)-benzoësäuremethylester (70i)



(AV1): Ausgehend von 5-Trimethylsilyloxyhept-4-en-3-on (0.200 g, 1.00 mmol) und [1-Methoxy-3-(p-methoxyphenoxy)-buta-1,3-dienyloxy]-trimethylsilan (0.294 g, 1.00 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde **70i** als farbloses Öl erhalten (0.045 g, 15%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.14 (t, 3J = 7.6 Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.23 (t, 3J = 7.5 Hz, 3H, CH_2CH_3), 2.52 (q, 3J = 7.6 Hz, 2H, CH_2CH_3), 2.64 (q, 3J = 7.6 Hz, 2H, CH_2CH_3), 3.79 (s, 3H, OCH_3), 3.84 (s, 3H, OCH_3), 6.48 (s, 1H, CH, Ar), 6.78 (s, 1H, CH, Ar), 6.85 (d, 3J = 9.2 Hz, 2H, CH, Ar), 6.97 (d, 3J = 9.2 Hz, 2H, CH, Ar).

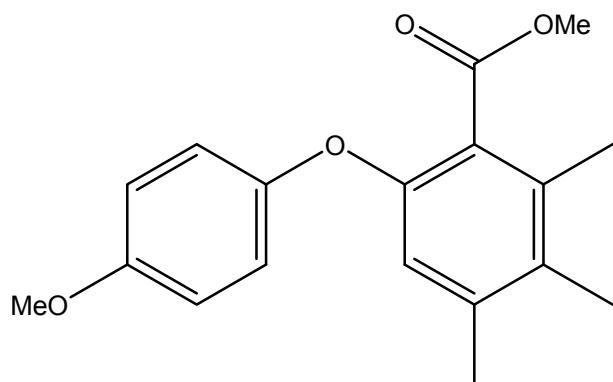
^{13}C NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 14.2, 15.1 (CH_2CH_3), 25.6, 27.8 (CH_2CH_3), 51.1, 54.6 (OCH_3), 113.5, 113.6, 119.5 (CH, Ar), 121.0 (C, Ar), 121.5 (CH, Ar), 142.1, 146.3, 149.5, 154.2, 154.7 (C, Ar), 167.5 (C=O).

IR (kap., cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2965 (m), 2934 (m), 2874 (m), 2837 (w), 1732 (s), 1660 (w), 1612 (m), 1575 (m), 1504 (s), 1462 (m), 1426 (m), 1375 (w), 1334 (w), 1278 (s), 1249 (s), 1208 (s), 1155 (m), 1090 (s), 1035 (m), 1006 (m).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 314 (M^+ , 100), 283 (33), 281 (50), 267 (56).

HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (M^+) 314.1512, gefunden 314.1514.

6-(p-Methoxyphenoxy)-2,3,4-trimethylbenzoësäuremethylester (70j)



(AV1): Ausgehend von 3-Methyl-4-trimethylsilyloxypent-3-en-2-on (0.186 g, 1.00 mmol) und [1-Methoxy-3-(p-methoxyphenoxy)-buta-1,3-dienyloxy]-trimethylsilan (0.294 g, 1.00 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde **70j** als farbloses Öl erhalten (0.060 g, 20%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.13 (s, 3H, CH_3), 2.19 (s, 3H, CH_3), 2.23 (s, 3H, CH_3), 3.61 (s, 3H, OCH_3), 3.84 (s, 3H, OCH_3), 6.50 (s, 1H, CH , Ar), 6.77 – 6.99 (m, 4H, CH , Ar).

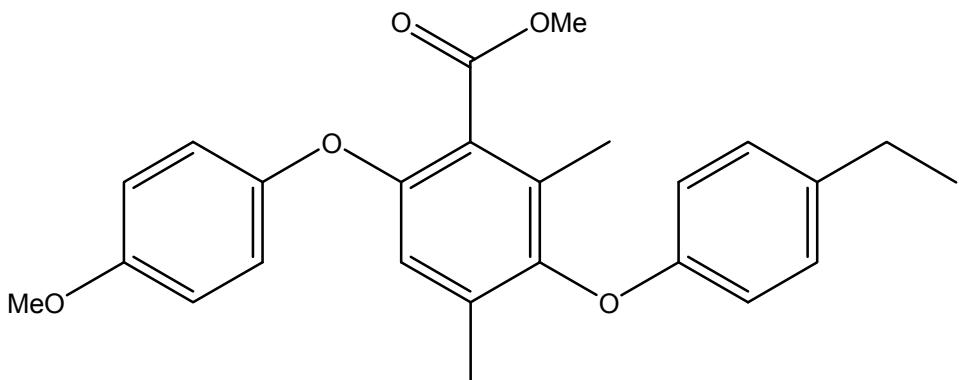
^{13}C NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 13.9, 16.3, 20.0 (CH_3), 51.3, 54.7 (OCH_3), 113.7, 114.9, 119.2 (CH, Ar), 120.2, 123.2, 129.0, 133.4, 149.9, 151.2, 154.4 (C, Ar), 168.0 (C=O).

IR (kap., cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2957 (m), 2928 (m) 2854 (w), 1733 (m), 1719 (m), 1635(w), 1603 (w), 1504 (s), 1463 (m), 1439 (m), 1389 (w), 1378 (w), 1266 (s), 1207 (s), 1153 (s), 1132 (s), 1100 (m), 1040 (s), 1009 (m).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 300 (M^+ , 100), 269 (37), 253 (24), 138 (22), 123 (22).

HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (M^+) 300.1356, gefunden 300.1360.

3-(p-Ethylphenoxy)-6-(p-methoxyphenoxy)-2,4-dimethylbenzoësäuremethylester (70k)



(AV1): Ausgehend von 3-(p-Ethylphenoxy)-4-trimethylsilyloxypent-3-en-2-on (0.291 g, 1.00 mmol) und [1-Methoxy-3-(p-methoxyphenoxy)-buta-1,3-dienyloxy]trimethylsilan (0.294 g, 1.00 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde **70k** als gelbes Öl erhalten (0.081 g, 20%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.21 (t, 3J = 7.6 Hz, 3H, CH_2CH_3), 2.03 (s, 3H, CH_3), 2.12 (s, 3H, CH_3), 2.69 (q, 3J = 7.6 Hz, 2H, CH_2CH_3), 3.80 (s, 3H, OCH_3), 3.85 (s, 3H, OCH_3), 6.56 (s, 1H, CH, Ar), 6.68 (d, 3J = 8.7 Hz, 2H, CH, Ar), 6.87 (d, 3J = 9.2 Hz, 2H, CH, Ar), 7.00 (d, 3J = 9.2 Hz, 2H, CH, Ar), 7.07 (d, 3J = 8.7 Hz, 2H, CH, Ar).

^{13}C NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 12.5, 14.6 (CH_3), 15.7 (CH_2CH_3), 26.9 (CH_2CH_3), 51.3, 54.6 (OCH_3), 113.3, 113.7, 116.8, 119.4 (CH, Ar), 123.8 (C, Ar), 127.9 (CH, Ar), 129.6, 133.5, 136.2, 145.3, 149.6, 150.7, 154.6, 154.8 (C, Ar), 166.7 (C=O).

IR (kap., cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2997 (w), 2961 (m), 2930 (m), 2871 (w), 2836 (w), 1734 (s), 1610 (m), 1504 (s), 1440 (m), 1410 (m), 1319 (m), 1266 (s), 1209 (s), 1101 (m), 1055 (s), 1036 (s).

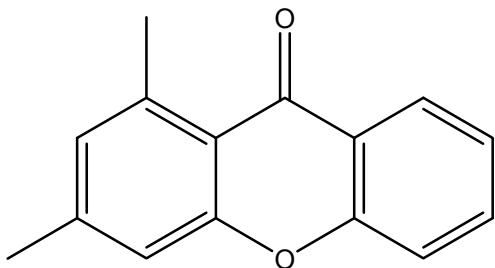
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 406 (M^+ , 100), 268 (41), 123 (10).

HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{O}_5$ (M^+) 406.1774, gefunden 406.1776.

8.3 SYNTHESE DER XANTHONE UND FLUORENONE

Typische Vorgehensweise zur Synthese der Xanthone aus Diarylethern. Synthese sämtlicher Fluorenone erfolgt analog (AV2): 3mL konzentrierte Schwefelsäure werden zu 0.25 mmol **70** bei 0°C gegeben und eine bis 24 Stunden intensiv gerührt (Verfolgung per DC). Das braune Reaktionsgemisch wird auf 50 mL Eiswasser gegossen und anschließend mit Dichlormethan (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten Fraktionen wurden mit Natriumsulfat getrocknet und abfiltriert. Das Filtrat wurde im Vakuum aufkonzentriert und der verbleibende Rest, falls nötig, durch Säulenchromatographie aufgereinigt (Kieselgel, EtOAc / *n*-Heptan = 1:5, Länge = 5 cm, Durchmesser = 1 cm).

1,3-Dimethyl-xanth-9-on (71a)



(AV2): Ausgehend von 2,4-Dimethyl-6-phenoxybenzoësäureethylester (0.050 g, 0.18 mmol) wurde **71a** als brauner Feststoff (Schmelzpunkt 81° – 82°C) erhalten (0.038 g, 95%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.44 (s, 3H, CH₃), 2.89 (s, 3H, CH₃), 6.94 (s, 1H, CH, Ar), 7.14 (s, 1H, CH, Ar), 7.26 – 7.70 (m, 3H, CH, Ar), 8.27 (d, ³J = 7.9 Hz, 1H, CH, Ar).

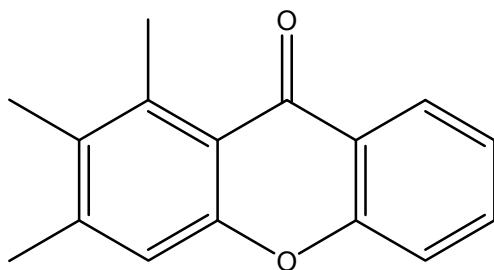
¹³C NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 21.6, 23.1 (CH₃), 115.8, 117.3 (CH, Ar), 122.8 (C, Ar), 123.5, 126.6, 129.5, (CH, Ar), 129.5 (C, Ar), 134.1 (CH, Ar), 141.7, 144.9, 155.2, 157.6 (C, Ar), 178.6 (C=O).

IR (kap., cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3030 (w), 2967 (w), 2952 (w), 2915 (w), 2849 (w), 2729 (w), 1725 (w), 1649 (s), 1620 (m), 1605 (s), 1479 (s), 1461 (s), 1446 (s), 1404 (m), 1371 (m), 1351 (s), 1336 (m), 1304 (s), 1336 (m), 1304 (s), 1274 (s), 1304 (s), 1274 (s), 1231 (s), 1212 (s), 1174 (s), 1135 (s), 1086 (m), 1054 (m), 1031 (m), 1026 (m).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 224 (M⁺, (100)), 223 (53).

HRMS (EI): Berechnet für C₁₅H₁₂O₂ (M⁺) 224.0831, gefunden 224.0828.

1,2,3-Trimethyl-xanth-9-on (71b)



(AV2): Ausgehend von 2,3,4-Trimethyl-6-phenoxybenzoësäureethylester (0.180 g, 0.63 mmol) wurde **71b** als weißer Feststoff (Schmelzpunkt 124° – 126°C) erhalten (0.125 g, 83%).

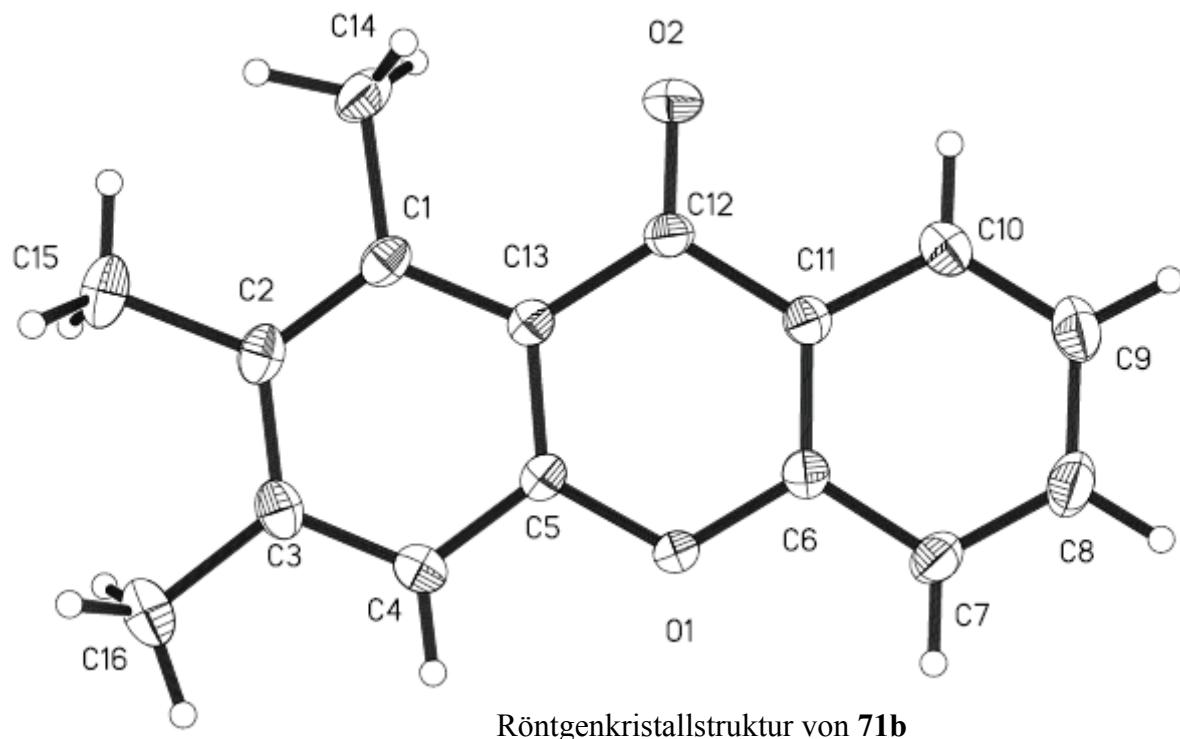
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.27 (s, 3H, CH₃), 2.42 (s, 3H, CH₃), 2.91 (s, 3H, CH₃), 7.15 (s, 1H, CH, Ar), 7.28 – 7.40 (m, 2H, CH, Ar), 7.61 – 7.68 (m, 1H, CH, Ar), 8.27 (d, ³J = 8.0 Hz, 1H, CH, Ar).

¹³C NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 15.2, 17.7, 21.8 (CH₃), 116.2, 117.1 (CH, Ar), 118.3 (C, Ar), 123.2, 126.8 (CH, Ar), 129.4, 131.9 (C, Ar), 133.8 (CH, Ar), 139.3, 144.2, 155.0, 155.5 (C, Ar), 178.9 (C=O).

IR (kap., cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3282 (w), 3072 (w), 3044 (w), 2970 (w), 2946 (w), 2917 (w), 2859 (w), 2726 (w), 1726 (w), 1644 (s), 1599 (s), 1462 (s), 1454 (s), 1410 (s), 1371 (s), 1340 (m), 1326 (m), 1297 (s), 1267 (s), 1229 (m), 1214 (m), 1202 (m), 1187 (m), 1187 (m), 1148 (m), 1118 (m), 1109 (m), 1083 (m), 1048 (s), 1023 (s), 1003 (s).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 238 (M⁺, (100)), 223 (64).

HRMS (EI): Berechnet für C₁₆H₁₄O₂ (M⁺) 238.0988, gefunden 238.0986.

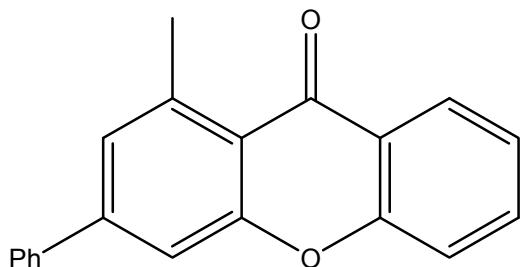


Kristalldaten von **71b**

| | | |
|------------------------------------|--------------------------------------------------------------|----------------------------|
| Empirical formula | $C_{16}H_{14}O_2$ | |
| Formula weight | 238.27 | |
| Temperature | 173(2) K | |
| Wavelength | 0.71073 Å | |
| Crystal system | Triclinic | |
| Space group (H.-M.) | $P\bar{1}$ | |
| Space group (Hall) | -P 1 | |
| Unit cell dimensions | $a = 7.3864(3)$ Å | $\alpha = 97.739(2)^\circ$ |
| | $b = 7.8659(3)$ Å | $\beta = 104.132(2)^\circ$ |
| | $c = 10.6663(4)$ Å | $\gamma = 96.926(2)^\circ$ |
| Volume | $587.85(4)$ Å ³ | |
| Z | 2 | |
| Density (calculated) | 1.346 Mg/m ³ | |
| Absorption coefficient | 0.088 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 252 | |
| Crystal size | $0.43 \times 0.23 \times 0.03$ mm ³ | |
| Θ range for data collection | 2.65 to 30.00° | |
| Index ranges | $-10 \leq h \leq 10, -11 \leq k \leq 11, -14 \leq l \leq 14$ | |
| Reflections collected | 13447 | |
| Independent reflections | 3376 [R(int) = 0.0373] | |

| | |
|----------------------------------------|---------------------------------------|
| Completeness to $\Theta = 30.00^\circ$ | 98.5 % |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents |
| Max. and min. transmission | 0.9974 and 0.9633 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F^2 |
| Data / restraints / parameters | 3376 / 0 / 163 |
| Goodness-of-fit on F^2 | 1.047 |
| Final R indices [$I > 2\sigma(I)$] | $R_1 = 0.0568$, $wR_2 = 0.1517$ |
| R indices (all data) | $R_1 = 0.0927$, $wR_2 = 0.1786$ |
| Largest diff. peak and hole | 0.481 and -0.338 e. \AA^{-3} |

1-Methyl-3-phenylxanth-9-on (71c)



(AV 2): Ausgehend von 5-Methyl-3-phenoxybiphenyl-2-carboxylsäureethylester (0.110 g, 0.33 mmol) wurde **71c** als gelber Feststoff (Schmelzpunkt 106° – 108°C) erhalten (0.083 g, 88%).

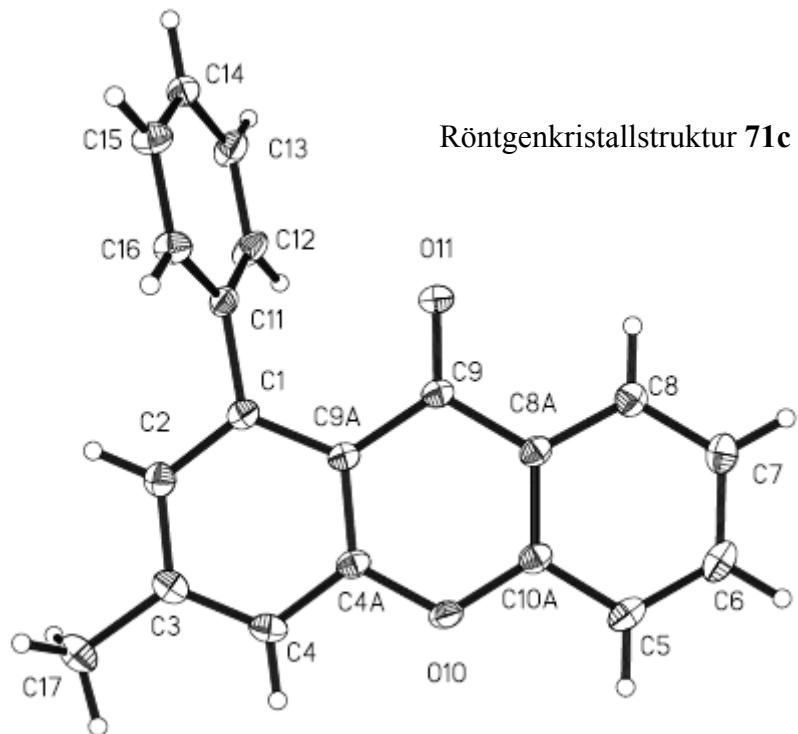
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.43 (s, 3H, CH₃), 6.92 (s, 1H, CH, Ar), 7.21 – 7.41 (m, 8H, CH, Ar), 7.53 – 7.63 (m, 1H, CH, Ar), 8.11 (d, ³J = 8.2 Hz, 1H, CH, Ar).

¹³C NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 21.7 (CH₃), 114.2 (C, Ar), 117.3, 117.4 (CH, Ar), 122.7 (C, Ar), 123.6, 126.8, 126.9, 127.5, 128.3, 128.7, 134.2 (CH, Ar), 141.9, 143.9, 144.7, 155.3, 157.3 (C, Ar), 176.6 (C=O).

IR (kap., cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3316 (w), 3103 (w), 3075 (m), 3058 (m), 3023(m), 2951 (m), 2920 (m), 2851 (m), 1660 (s), 1603 (s), 1563 (s), 1537 (m), 1494 (m), 1469 (s), 1462 (s), 1440 (s), 1402 (m), 1351 (s), 1335 (m), 1324 (m), 1306 (s), 1297 (s), 1229 (s), 1215 (m), 1173 (m), 1142 (m), 1114 (m), 1103 (m), 1070 (m), 1029 (m), 1013 (m).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 285 (M⁺, (100)).

HRMS (EI): Berechnet für C₂₀H₁₄O₂ (M⁺) 285.0910, gefunden 285.0906.



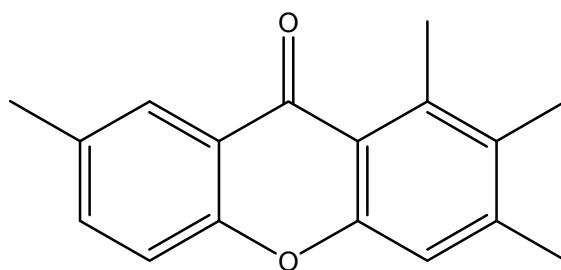
Röntgenkristallstruktur 71c

Kristalldaten für 71c

| | | |
|----------------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| Empirical formula | $C_{20}H_{14}O_2$ | |
| Formula weight | 286.31 | |
| Temperature | 100(2) K | |
| Wavelength | 0.71073 Å | |
| Crystal system | Triclinic | |
| Space group (H.-M.) | $P\bar{1}$ | |
| Space group (Hall) | -P 1 | |
| Unit cell dimensions | $a = 5.4607(2)$ Å | $\alpha = 113.105(2)^\circ$. |
| | $b = 11.6287(5)$ Å | $\beta = 93.260(2)^\circ$. |
| | $c = 12.1401(5)$ Å | $\gamma = 94.316(2)^\circ$. |
| Volume | $703.91(5)$ Å ³ | |
| Z | 2 | |
| Density (calculated) | 1.351 Mg/m ³ | |
| Absorption coefficient | 0.086 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 300 | |
| Crystal size | 0.99 x 0.27 x 0.19 mm ³ | |
| Θ range for data collection | 4.02 to 30.06°. | |
| Index ranges | $-7 \leq h \leq 6, -16 \leq k \leq 16, -17 \leq l \leq 16$ | |
| Reflections collected | 10312 | |
| Independent reflections | 4069 [R(int) = 0.0202] | |
| Completeness to $\Theta = 30.06^\circ$ | 98.2 % | |

| | |
|--------------------------------------|---------------------------------------|
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents |
| Max. and min. transmission | 0.9838 and 0.9194 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F^2 |
| Data / restraints / parameters | 4069 / 0 / 200 |
| Goodness-of-fit on F^2 | 1.049 |
| Final R indices [$I > 2\sigma(I)$] | $R_1 = 0.0437$, $wR_2 = 0.1255$ |
| R indices (all data) | $R_1 = 0.0480$, $wR_2 = 0.1306$ |
| Largest diff. peak and hole | 0.424 and -0.267 e. \AA^{-3} |

1,2,3,7-Tetramethyl-xanth-9-on (71d)



(AV2): Ausgehend von 2,3,4-Trimethyl-6-p-tolyloxybenzoësäuremethylester (0.120 g, 0.42 mmol) wurde **71d** als gelber Feststoff (Schmelzpunkt 143° – 145°C) erhalten (0.101 g, 95%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.27$ (s, 3H, CH_3), 2.41 (s, 3H, CH_3), 2.44 (s, 3H, CH_3), 2.91 (s, 3H, CH_3), 7.14 (s, 1H, CH , Ar), 7.29 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 1H, CH , Ar), 7.45 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1H, CH , Ar), 8.06 (d, $^4J = 1.4$ Hz, 1H, CH , Ar).

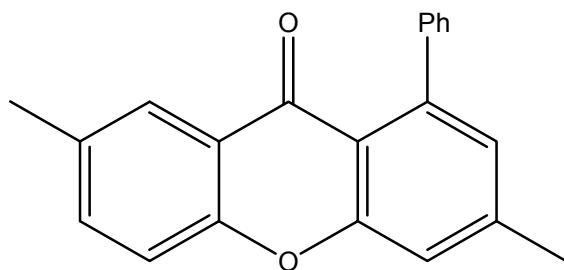
^{13}C NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 15.2$, 17.8, 20.8, 21.8 (CH_3), 116.2, 116.9 (CH , Ar), 118.3, 122.7 (C, Ar), 126.1 (CH , Ar), 131.6, 132.8 (C, Ar), 135.0 (CH , Ar), 139.3, 144.0, 153.2, 155.5, (C, Ar), 179.0 (C=O).

IR (kap., cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3027$ (w), 2920 (w), 2859 (w), 2738 (w), 1644 (s), 1604 (s), 1592 (s), 1557 (m), 1489 (s), 1456 (s), 1428 (s), 1375 (m), 13229 (m), 1288 (s), 1268 (m), 1228 (s), 1268 (m), 1228 (s), 1195 (m), 1154 (m), 1136 (m), 1078 (w), 1047 (w), 1005 (w).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 252 (M^+ , (100)), 251 (29), 237 (55).

HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (M^+) 252.1144, gefunden 252.1147.

3,7-Dimethyl-1-phenylxanth-9-on (71e)



(AV2): Ausgehend von 5-Methyl-3-p-tolyloxybiphenyl-2-carboxylsäuremethylester (0.030 g, 0.09 mmol) wurde **71e** als gelber Feststoff (Schmelzpunkt 117° – 119°C) erhalten (0.025 g, 93%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.32 (s, 3H, CH₃), 2.42 (s, 3H, CH₃), 6.90 (s, 1H, CH, Ar), 7.30 – 7.50 (m, 7H, CH, Ar), 7.95 (s, 1H, CH, Ar).

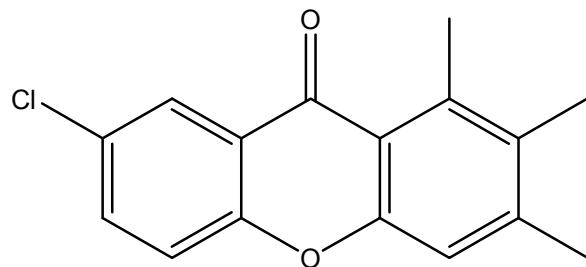
¹³C NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 20.7, 21.7 (CH₃), 116.9 (C, Ar), 117.1, 117.4 (CH, Ar), 122.3 (C, Ar), 126.2, 126.9, 127.5, 128.3, 128.5 (CH, Ar), 133.3 (C, Ar), 135.4 (CH, Ar), 141.9, 143.8, 144.5, 153.5, 157.3 (C, Ar), 176.7 (C=O).

IR (kap., cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3303 (w), 3079 (w), 3056 (w), 3028 (w), 2922 (w), 2854 (w), 1655 (s), 1608 (s), 1563 (m), 1482 (s), 1468 (s), 1441 (s), 1423 (s), 1402 (m), 1343 (s), 1288 (s), 1231 (m), 1218 (m), 1201 (m), 1168 (m), 1132 (m), 1121 (s), 1071 (m), 1029 (w), 1012 (w).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 300 (M⁺, (38)), 299 (100).

HRMS (EI): Berechnet für C₂₁H₁₅O₂ (M⁺) 299.1066, gefunden 299.1069.

7-Chlor-1,2,3-trimethylxanth-9-on (71f)



(AV2): Ausgehend von 6-(4-Chlorphenoxy)-2,3,4-trimethyl-benzoësäuremethylester (0.065 g, 0.21 mmol) wurde **71f** als gelber Feststoff (Schmelzpunkt 164° – 166°C) erhalten (0.056 g, 96%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 2.26 (s, 3H, CH₃), 2.42 (s, 3H, CH₃), 2.88 (s, 3H, CH₃), 7.13 (s, 1H, CH, Ar), 7.34 (d, ³J = 8.9 Hz, 1H, CH, Ar), 7.56 (d, ³J = 8.9 Hz, 1H, CH, Ar), 8.22 (d, ⁴J = 2.6 Hz, 1H, CH, Ar).

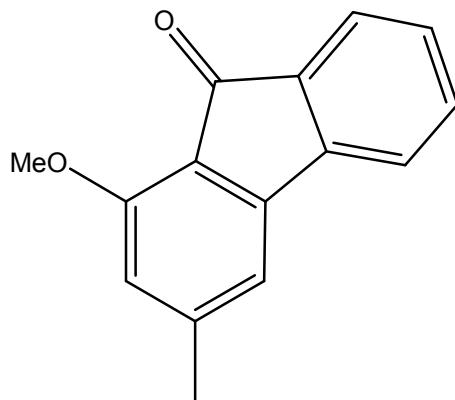
¹³C NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 16.2, 17.7, 21.8 (CH₃), 116.2 (CH, Ar), 117.9 (C, Ar), 118.9 (CH, Ar), 123.9 (C, Ar), 126.1 (CH, Ar), 128.9, 132.3 (C, Ar), 133.9 (CH, Ar), 139.4, 144.6, 153.3, 155.3 (C, Ar), 177.6 (C=O).

IR (kap., cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3094 (w), 3071 (w), 3030 (w), 2958 (w), 2921 (w), 2852 (w), 2730 (w), 1644 (s), 1599 (s), 1557 (m), 1470 (m), 1455 (s), 1429 (s), 1373 (m), 1326 (m), 1276 (s), 1265 (s), 1224 (m), 1184 (m), 1130 (m), 1057 (m), 1045 (m), 1006 (m).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 274 (M⁺, ³⁷Cl, (34)), 272 (M⁺, ³⁵Cl, (100)), 271 (23), 257 (53).

HRMS (EI): Berechnet für C₁₆H₁₃O₂Cl (M⁺) 272.0598, gefunden 272.0598.

1-Methoxy-3-methylfluoren-9-on (72)



(AV2): Ausgehend von 5-Methoxy-3-methylbiphenyl-4-carboxylsäuremethylester (0.151 g, 0.58 mmol) wurde **72** als gelber Feststoff? (Schmelzpunkt 130°) erhalten (0.120 g, 90%).

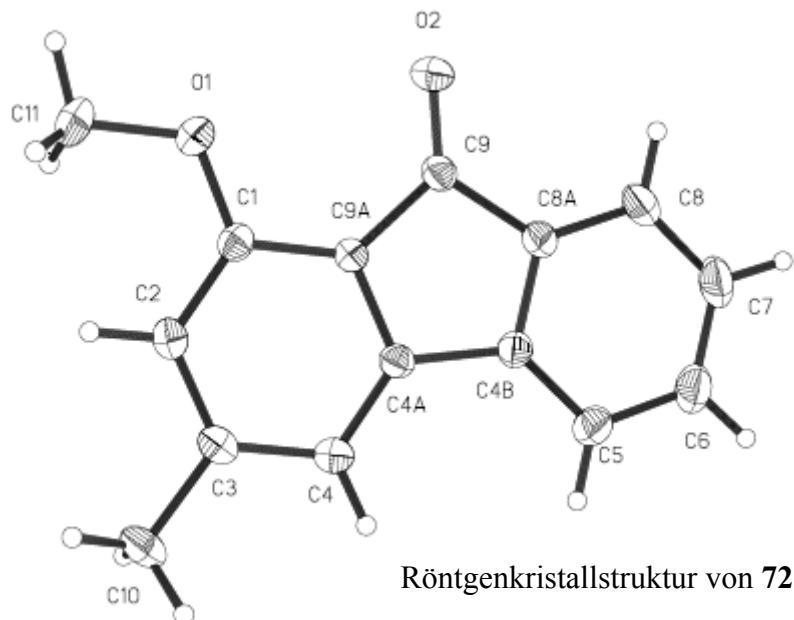
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.40 (s, 3H, CH₃), 3.96 (s, 3H, OCH₃), 6.62 (s, 1H, CH, Ar), 6.95 (s, 1H, CH, Ar), 7.24 – 7.48 (m, 3H, CH, Ar), 7.63 (d, ³J = 7.2 Hz, 1H, CH, Ar).

¹³C NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 22.4 (CH₃), 55.7 (OCH₃), 113.3, 114.0 (CH, Ar), 117.8 (C, Ar), 119.9, 123.6, 129.0, 133.5 (CH, Ar), 135.0, 143.0, 146.5, 148.3, 158.2 (C, Ar), 191.4 (C=O).

IR (kap., cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3040 (w), 3006 (w), 2969 (w), 2940 (w), 2846 (w), 1730 (w), 1693 (s), 1600 (s), 1581 (s), 1485 (m), 1454 (s), 1415 (s), 1377 (m), 1334 (m), 1303 (s), 1275 (s), 1239 (s), 1185 (s), 1172 (s), 1155 (m), 1131 (s), 1087 (m), 1038 (s), 1011 (m).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 224 (M^+ , (86)), 209 (24), 195 (100), 181 (21), 166 (18), 165 (96), 152 (33).

HRMS (EI): Berechnet für $C_{15}H_{12}O_2 (M^+)$ 224.0831, gefunden 224.0831.

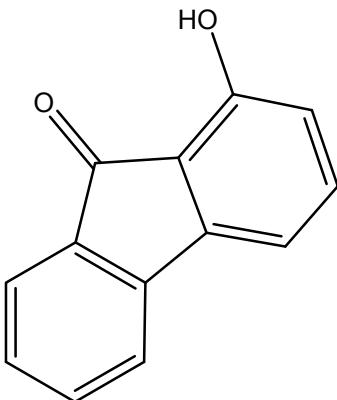


Kristalldaten von 72

| | | |
|------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| Empirical formula | $C_{15} H_{12} O_2$ | |
| Formula weight | 224.25 | |
| Temperature | 173(2) K | |
| Wavelength | 0.71073 Å | |
| Crystal system | Monoclinic | |
| Space group (H.-M.) | Pn | |
| Space group (Hall) | P -2yac | |
| Unit cell dimensions | $a = 7.9847(2) \text{ Å}$ | $\alpha = 90^\circ$ |
| | $b = 11.0399(3) \text{ Å}$ | $\beta = 92.3180(10)^\circ$ |
| | $c = 12.7268(3) \text{ Å}$ | $\gamma = 90^\circ$ |
| Volume | $1120.95(5) \text{ Å}^3$ | |
| Z | 4 | |
| Density (calculated) | 1.329 Mg/m ³ | |
| Absorption coefficient | 0.087 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 472 | |
| Crystal size | $0.90 \times 0.54 \times 0.46 \text{ mm}^3$ | |
| Θ range for data collection | 2.44 to 31.00° | |
| Index ranges | $-11 \leq h \leq 9, -16 \leq k \leq 13, -14 \leq l \leq 18$ | |
| Reflections collected | 13782 | |

| | |
|----------------------------------------|---------------------------------------|
| Independent reflections | 5483 [R(int) = 0.0176] |
| Completeness to $\Theta = 31.00^\circ$ | 99.9 % |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents |
| Max. and min. transmission | 0.9609 and 0.9255 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F^2 |
| Data / restraints / parameters | 5483 / 2 / 311 |
| Goodness-of-fit on F^2 | 1.041 |
| Final R indices [$I > 2\sigma(I)$] | $R_1 = 0.0381$, $wR_2 = 0.0988$ |
| R indices (all data) | $R_1 = 0.0404$, $wR_2 = 0.1012$ |
| Absolute structure parameter | 1.1(6) |
| Largest diff. peak and hole | 0.378 and -0.345 e. \AA^{-3} |

1-Hydroxy-fluoren-9-on (78a)



(AV2): Ausgehend von 3-Hydroxybiphenyl-2-carboxylsäuremethylester (0.060 g, 0.26 mmol) wurde **78a** als brauner Feststoff (Schmelzpunkt 100° – 105°C) erhalten (0.041 g, 81%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 6.75 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H, CH, Ar), 7.02 (d, ³J = 7.1 Hz, 1H, CH, Ar), 7.26 – 7.38 (m, 2H, Ar), 7.47 – 7.51 (m, 2H, Ar), 7.62 (d, ³J = 7.3 Hz, 1H, CH, Ar).

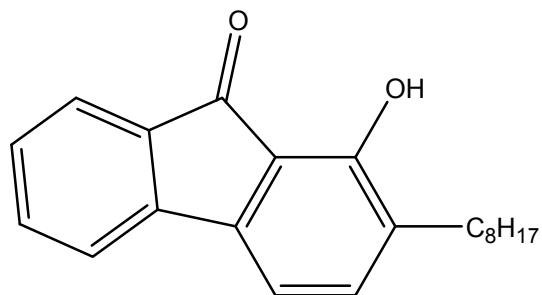
¹³C NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 112.8 (CH, Ar), 117.4 (C, Ar), 118.1, 121.0, 124.0, 129.0 (CH, Ar), 134.2 (C, Ar), 134.6, 137.4 (CH, Ar), 143.8, 144.1, 157.3 (C, Ar), 196.3 (C=O).

IR (kap., cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3354 (br), 3044 (w), 2956 (w), 2920 (w), 2850 (w), 1952 (w), 1926 (w), 1895 (w), 1861 (w), 1823 (w), 1682 (s), 1615 (m), 1595 (s), 1587 (s), 1482 (w), 1467 (s), 1453 (s), 1436 (s), 1381 (w), 1321 (m), 1306 (m), 1282 (s), 1203 (s), 1168 (s), 1161 (s), 1129 (s), 1107 (s), 1073 (s), 1037 (s).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 196 (M⁺, (100)), 168 (52), 139 (42).

HRMS (EI): Berechnet für C₁₃H₈O₂ (M⁺) 196.0518, gefunden 196.0522.

1-Hydroxy-2-octylfluoren-9-on (78b)



(AV2): Ausgehend von 3-Hydroxy-4-octyl-biphenyl-2-carboxylsäuremethylester (0.274 g, 0.80 mmol) wurde **78b** als oranger Feststoff (Schmelzpunkt 18°C -22°C) erhalten (0.210 g, 84%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.87 (t, ³J = 6.8 Hz, 3H, CH₂(CH₂)₆CH₃), 1.17- 1.63 (m, 12H, CH₂(CH₂)₆CH₃), 2.59 (t, ³J = 7.6 Hz, 2H, CH₂(CH₂)₆CH₃), 6.94 (d, ³J = 7.2 Hz, 1H, CH, Ar), 7.16 – 7.27 (m, 2H, CH, Ar), 7.45 (d, ³J = 3.8 Hz, 2H, CH, Ar), 7.60 (d, ³J = 7.3 Hz, 1H, CH, Ar).

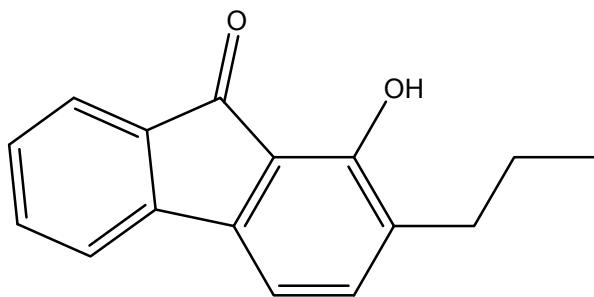
¹³C NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 14.0 (CH₃), 22.6, 27.4, 29.2, 29.7, 31.7, 31.8, 30.9 (CH₂), 112.5 (CH, Ar), 117.2 (C, Ar), 120.6, 123.9, 128.5, (CH, Ar), 132.8 (C, Ar), 134.5, 137.1 (CH, Ar), 141.3, 144.4, 155.9, 196.8 (C, Ar), 213.6 (C=O).

IR (kap., cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3367 (w), 2921 (s), 2852 (s), 1712 (m), 1685 (s), 1651 (w), 1622 (m), 1600 (m), 1576 (w), 1466 (s), 1455 (s), 1435 (m), 1371 (m), 1348 (m), 1318 (m), 277 (m), 1171 (s), 1125 (m), 1108 (m), 1038 (s).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 308 (M⁺, (33)), 290 (20), 210 (78), 209 (100).

HRMS (EI): Berechnet für C₂₁H₂₄O₂ (M⁺) 308.1770, gefunden 308.1764.

1-Hydroxy-2-propylfluoren-9-on (78c)



(AV2): Ausgehend von 3-Hydroxy-4-propylbiphenyl-2-carboxylsäuremethylester (0.260 g, 0.96 mmol) wurde **78c** als gelber Feststoff (Schmelzpunkt 50° – 52°C) erhalten (0.220 g, 96%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.98 (t, ³J = 7.3 Hz, 3H, CH₂CH₂CH₃), 1.65 (sext, ³J = 7.6 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₃), 2.59 (t, ³J = 7.2 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₃), 6.95 (d, ³J = 7.2 Hz, 1H, CH, Ar), 7.17 – 7.28 (m, 2H, CH, Ar), 7.45 (d, ³J = 4.6 Hz, 2H, CH, Ar), 7.61 (d, ³J = 7.3 Hz, 1H, CH, Ar).

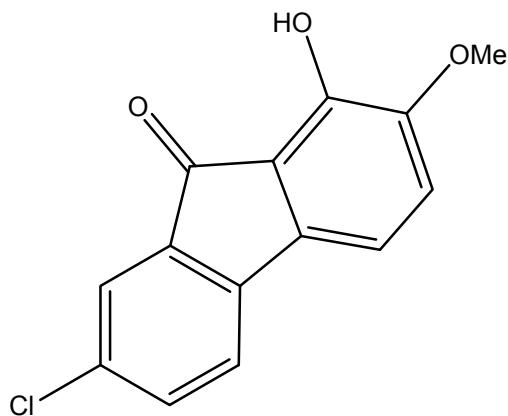
¹³C NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 13.8 (CH₃), 22.7, 30.9 (CH₂), 112.5 (CH, Ar), 117.1 (C, Ar), 120.6, 123.9, 128.5, (CH, Ar), 132.5, 134.3 (C, Ar), 134.5, 137.1 (CH, Ar), 141.3, 144.3, 155.8 (C, Ar), 196.7 (C=O).

IR (kap., cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3341 (w), 3054 (w), 2949 (m), 2927 (s), 2927 (m), 2902 (m), 2865 (m), 1677 (s), 1625 (m), 1598 (s), 1556 (w), 1537 (w), 1495 (w), 1467 (m), 1453 (m), 1431 (s), 1345 (s), 1293 (m), 1293 (m), 1262 (m), 1238 (m), 1197 (s), 1168 (s), 1160 (m), 1146 (m), 1104 (m), 1073 (m), 1013 (w).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 238 (M⁺, (34)), 210 (19), 209 (100), 152 (29).

HRMS (EI): Berechnet für C₁₆H₁₄O₂ (M⁺) 238.0988, gefunden 238.0991.

7-Chlor-1-hydroxy-2-methoxyfluoren-9-on (78d)



(AV2): Ausgehend von p-Chlor-3-hydroxy-4-methoxybiphenyl-2-carboxysäuremethylester (0.060 g, 0.20 mmol) wurde **78d** als roter Feststoff (Schmelzpunkt 150° – 180°C) erhalten (0.050 g, 96%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.84 (s, 3H, OCH₃), 6.77 (d, ³J = 7.8 Hz, 1H, CH, Ar), 6.86 (d, ³J = 7.8 Hz, 1H, CH, Ar), 7.28 (d, ³J = 8.0 Hz, 1H, CH, Ar), 7.34 (d, ³J = 8.0 Hz, 1H, CH, Ar), 7.49 (d, ⁴J = 1.8 Hz, 1H, CH, Ar).

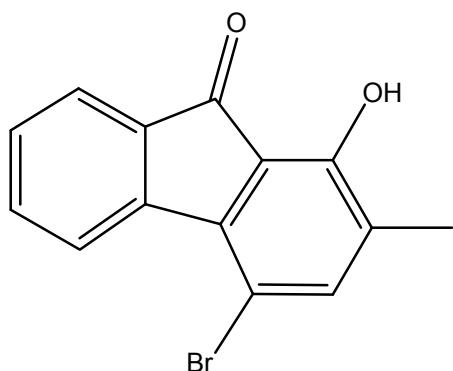
¹³C NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 55.4 (OCH₃), 112.8, 116.6 (CH, Ar), 118.1 (C, Ar), 121.3, 124.3 (CH, Ar), 133.8, 133.8 (C, Ar), 134.2 (CH, Ar), 136.0, 142.6, 147.5, 149.6, (C, Ar), 194.2 (C=O).

IR (kap., cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3408 (m), 3093 (w), 2945 (w), 2919 (w), 2849 (w), 2832 (w), 1731 (w), 1681 (s), 1651 (m), 1621 (m), 1593 (m), 1557 (w), 1497 (m), 1463 (s), 1456 (s), 1438 (s), 1423 (s), 1360 (w), 1320 (w), 1296 (s), 1280 (s), 1239 (s), 1212 (s), 1193 (s), 1166 (s), 1116 (s), 1086 (s), 1073 (s), 1055 (s), 1012 (s).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 262 (M⁺, ³⁷Cl, (33)), 260 (M⁺, ³⁵Cl, (98)), 231 (38), 219 (34), 217 (100), 214 (29), 126 (35).

HRMS (EI): Berechnet für C₁₄H₉O₃Cl (M⁺) 260.0234, gefunden 260.0232.

4-Brom-1-hydroxy-2-methylfluoren-9-on (81)



(AV2): Ausgehend von 6-Brom-3-hydroxy-4-methyl-biphenyl-2-carboxylsäuremethylester (0.120 g, 0.38 mmol) wurde **81** als gelber Feststoff (Schmelzpunkt 130°C – 140°C) erhalten (0.090 g, 82%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.21 (s, 3H, CH₃), 7.26 – 7.34 (m, 2H, CH, Ar), 7.52 (dd, ³J = 7.6 Hz, 1H, CH, Ar), 7.64 (d, ³J = 7.8 Hz, 1H, CH, Ar), 8.2 (d, ³J = 7.6 Hz, 1H, CH, Ar).

¹³C NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 14.4 (CH₃), 107.2, 118.6 (C, Ar), 123.3, 124.0, 128.9 (CH, Ar), 130.4, 134.1 (C, Ar), 134.7 (CH, Ar), 138.6 (C, Ar), 141.4 (CH, Ar), 143.3, 155.4, (C, Ar), 195.6 (C=O).

IR (kap., cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3316 (m), 3064 (w), 3050 (w), 2947 (w), 2929 (m), 2853 (w), 2731 (m), 1679 (s), 1620 (s), 1600 (s), 1583 (s), 1557 (w), 1485 (m), 1464 (s), 1444 (s), 1419 (s), 1377 (w), 1351 (s), 1309 (m), 1276 (s), 1236 (s), 1197 (m), 1168 (s), 1112 (s), 1078 (m), 1032 (s), 1012 (m)-.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 290 (M⁺, ⁸¹Br, (97)), 288 (M⁺, ⁷⁹Br, (100)), (98)), 209 (81), 152 (31).

HRMS (EI): Berechnet für C₁₄H₉O₂Br (M⁺) 287.9780, gefunden 287.9773.

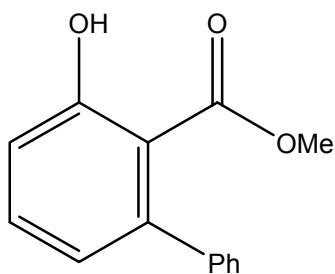
8.4 SYNTHESE DER BIARYLE

Allgemeine Vorschrift für die Heck-Reaktion von Ethylvinylethern mit Säurechloriden (AV3):

Zu einem Gemisch aus Ethylvinylether (2.90 g, 40.0 mmol) und Triethylamin (1.20 g, 12.0 mmol) in einem Druckrohr wurde Palladium(II)acetat (20 mg, 0.1 mmol) unter Argon gegeben. Das Gemisch wurde kurz gerührt bis eine klare gelbe Lösung entstand. Zu dem Gemisch wurde Benzoylchlorid (1.20 g, 10.0 mmol) gegeben und für 24 Stunden bei 80°C gerührt. Das dunkelbraune Gemisch wurde in Ether (50 mL) gegossen und das feste Triethylammoniumhydrochlorid abfiltriert. Das Filtrat wurde im Vakuum eingeengt und der Rest mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (Kieselgel, Heptan /EtOAc = 10:1 → 5:1).

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Salicylate: Die Synthese wurde in sekurierten Reaktionsgefäßen unter Schutzgas vorgenommen. Zu einer Dichlormethanlösung (1 mL) von **3** (3.0 mmol) und **75** (2.0 mmol) wurde eine Dichlormethanlösung (1 mL) von TiCl_4 (0.24 mL, 2.0 mmol) bei -78°C gegeben. Über 14 Stunden ließ man die Lösung auf Raumtemperatur erwärmen. Anschließend wurde das Gemisch mit Dichlormethan (10 mL) verdünnt und mit Salzsäure (10 mL, 10%) versetzt. Die organische und die wässrige Phase wurden voneinander getrennt und mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Fraktionen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Filtrat im Vakuum eingeengt. Der verbleibende Rest wurde mittels Säulenchromatografie gereinigt (Heptan/EtOAc = 10:1).

3-Hydroxybiphenyl-2-carboxylsäuremethylester (**76a**)



(AV3): Ausgehend von 3-Ethoxy-1-phenylpropenon (0.176 g, 1.00 mmol) und 1-Methoxy-1,3-bistrimethylsilyloxybuta-1,3-dien (0.260 g, 1.00 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde **76a** als rötliches Öl erhalten (0.073 g, 36%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.35 (s, 3H, OCH_3), 6.68 (d, 3J = 7.5 Hz, 1H, CH, Ar), 6.87 (d, 3J = 8.3 Hz, 1H, CH, Ar), 7.08 – 7.30 (m, 6H, CH, Ar), 10.49 (s, 1H, OH).

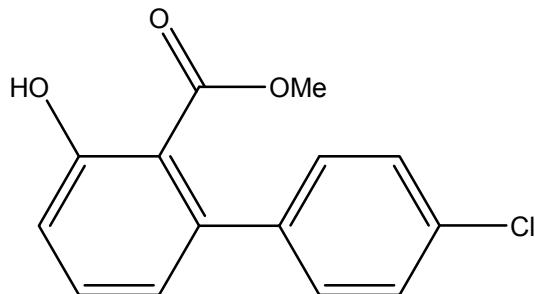
¹³C NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 52.0 (OCH₃), 112.5 (C, Ar), 117.0, 123.0, 127.2, 128.0, 128.5, 134.0 (CH, Ar), 143.0, 145.2, 161.7 (C, Ar), 171.7 (C=O).

IR (kap., cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3059 (w), 3028 (w), 2952 (w), 2851 (w), 1735 (w), 1667 (s), 1601 (m), 1571 (m), 1501 (w), 1439 (s), 1343 (m), 1270 (m), 1220 (s), 1172 (m), 1124 (m), 1097 (m), 1065 (w).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 228 (M⁺, 36), 196 (100), 168 (53), 139 (33).

HRMS (EI): Berechnet für C₁₄H₁₂O₃ (M⁺) 228.0781, gefunden 228.0786.

4-Chlor-3-hydroxybiphenyl-2-carboxylsäuremethylester (76b)



(AV3): Ausgehend von 1-p-Chlorphenyl-3-ethoxypropenon (0.209 g, 1.00 mmol) und 1-Methoxy-1,3-bistrimethylsilyloxybuta-1,3-dien (0.260 g, 1.00 mmol) in CH₂Cl₂ (5 mL) wurde **76b** als gelbes Öl erhalten (0.090 g, 35%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.46 (s, 3H, OCH₃), 6.69 (d, ³J = 7.5 Hz, 1H, CH, Ar), 6.95 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H, CH, Ar), 7.15 (d, ³J = 8.4 Hz, 2H, CH, Ar), 7.33 (d, ³J = 8.4 Hz, 2H, CH, Ar), 7.40 (dd, ³J = 7.6 Hz, 1H, CH, Ar), 10.65 (s, 1H, OH).

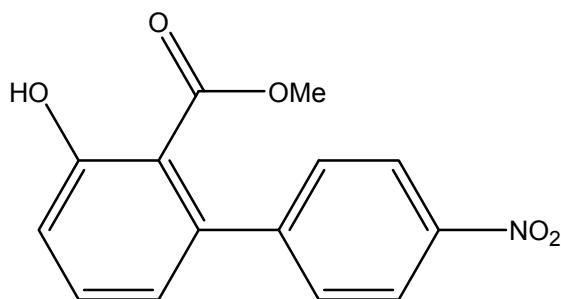
¹³C NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 51.8 (OCH₃), 118.8 (C, Ar), 117.0, 122.4, 127.7, 129.3 (CH, Ar), 132.8 (C, Ar), 133.8 (CH, Ar), 141.2, 143.5, 161.6 (C, Ar), 171.0 (C=O).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 264 (M⁺, ³⁷Cl, (12)), 262 (M⁺, ³⁵Cl, 33), 232 (33), 230 (100), 202 (36), 139 (44).

HRMS (EI): Berechnet für C₁₄H₁₁O₃ (M⁺) 262.0391, gefunden 262.0396.

EA berechnet für C₁₄H₁₁ClO₃: C 64.01%, H 4.22%. Gefunden: C 63.66%, H 4.27%.

3-Hydroxynitrobiphenyl-2-carboxylsäuremethylester (76c)



(AV3): Ausgehend von 3-Ethoxy-1-p-nitro-phenylpropenon (0.209 g, 1.00 mmol) und 1-Methoxy-1,3-bistrimethylsilyloxybuta-1,3-dien (0.260 g, 1.00 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde **76c** als gelbes Öl erhalten (0.077 g, 30%).

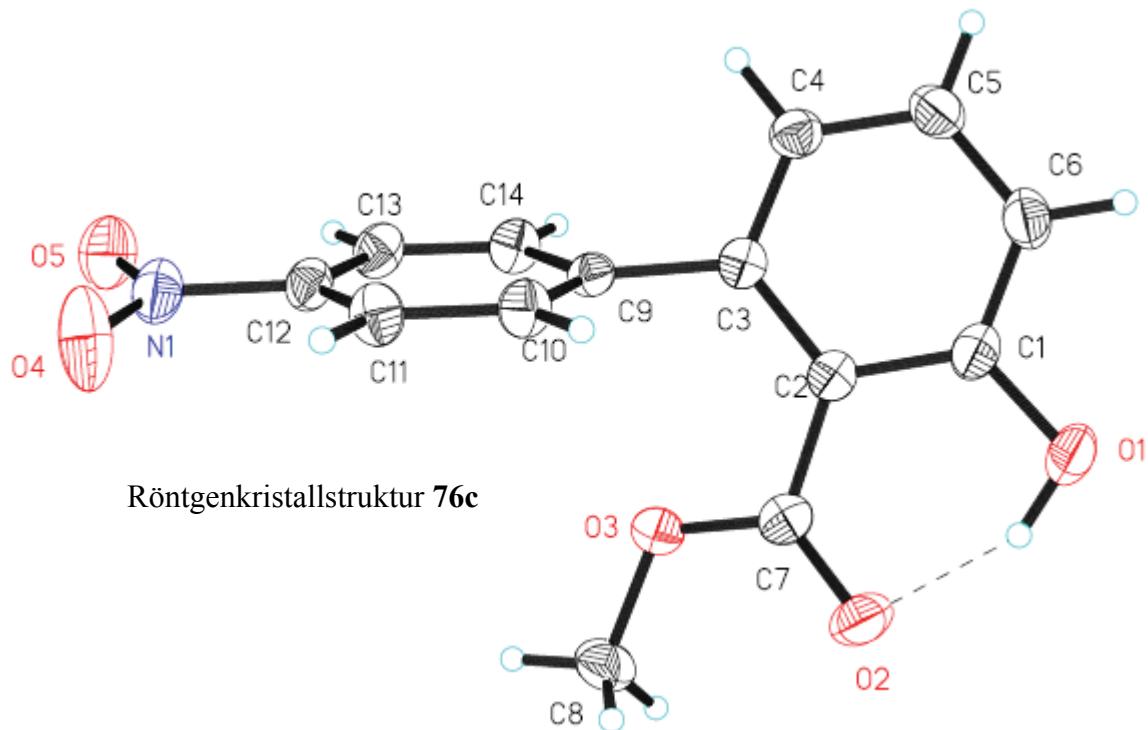
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.50 (s, 3H, OCH_3), 6.75 (d, 3J = 7.5 Hz, 1H, CH, Ar), 7.08 (d, 3J = 8.4 Hz, 1H, CH, Ar), 7.39 (d, 3J = 8.8 Hz, 2H, CH, Ar), 7.46 (dd, 3J = 8.2 Hz, 1H, CH, Ar), 8.24 (d, 3J = 8.8 Hz, 2H, CH, Ar), 10.86 (s, 1H, OH).

^{13}C NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 51.9 (OCH_3), 111.2 (C, Ar), 118.1, 122.1, 122.8, 129.0, 134.1 (CH, Ar), 142.3, 146.8, 149.6, 162.0 (C, Ar), 170.5 (C=O).

IR (kap., cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3106 8m), 2959 (w), 2849 (w), 1664 8s), 1603 (s), 1573 (m), 1445 (s), 1439 (s), 1347 (s), 1276, 1216 (s), 1174 (s), 1126 (m), 1108 (m), 1065 (w).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 273 (M^+ , 35), 241 (100), 213 (20), 139 (41).

HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$ (M^+) 273.0631, gefunden 273.0631.



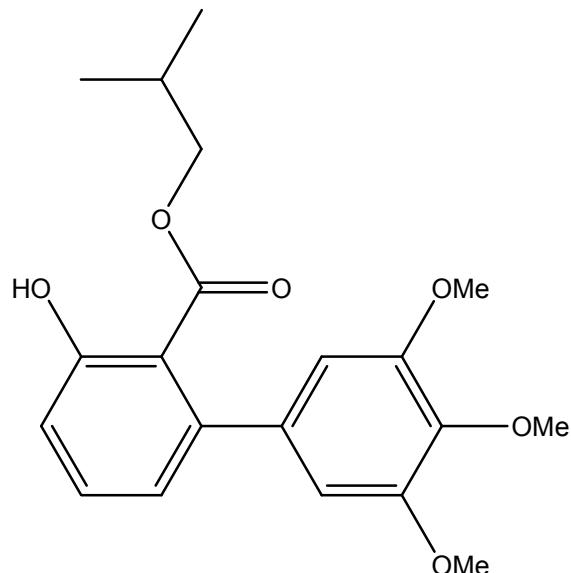
Kristalldaten für 76c

Table 1. Crystal data and structure refinement for gm258.

| | | | |
|-----------------------------|--------------------------------------------------------------|-----------------------------|--|
| Empirical formula | $C_{14}H_{11}NO_5$ | | |
| Formula weight | 273.24 | | |
| Temperature | 173(2) K | | |
| Wavelength | 0.71073 Å | | |
| Crystal system | Monoclinic | | |
| Space group (H.-M.) | $P2_1/c$ | | |
| Space group (Hall) | -P 2ybc | | |
| Unit cell dimensions | $a = 12.8240(3)$ Å | $\alpha = 90^\circ$. | |
| | $b = 12.7229(3)$ Å | $\beta = 96.499(2)^\circ$. | |
| | $c = 7.7473(2)$ Å | $\gamma = 90^\circ$. | |
| Volume | $1255.91(5)$ Å ³ | | |
| Z | 4 | | |
| Density (calculated) | 1.445 Mg/m ³ | | |
| Absorption coefficient | 0.111 mm ⁻¹ | | |
| F(000) | 568 | | |
| Crystal size | $0.25 \times 0.15 \times 0.13$ mm ³ | | |
| Θ range for data collection | 1.60 to 30.00°. | | |
| Index ranges | $-18 \leq h \leq 18, -16 \leq k \leq 17, -10 \leq l \leq 10$ | | |
| Reflections collected | 19057 | | |

| | |
|----------------------------------------|---------------------------------------|
| Independent reflections | 3652 [R(int) = 0.0375] |
| Completeness to $\Theta = 30.00^\circ$ | 100.0 % |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents |
| Max. and min. transmission | 0.9857 and 0.9727 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F^2 |
| Data / restraints / parameters | 3652 / 0 / 186 |
| Goodness-of-fit on F^2 | 1.018 |
| Final R indices [$I > 2\sigma(I)$] | $R_1 = 0.0418$, $wR_2 = 0.0931$ |
| R indices (all data) | $R_1 = 0.0704$, $wR_2 = 0.1083$ |
| Largest diff. peak and hole | 0.291 and -0.213 e. \AA^{-3} |

3-Hydroxy-3,4,5-methoxybiphenyl-2-carboxylsäureisobutylester (76d)



(AV3): Ausgehend von 3-Ethoxy-1-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-propenon (0.266 g, 1.00 mmol) und 1-Isobutoxy-1,3-bistrimethylsilyloxybuta-1,3-dien (0.302 g, 1.00 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde **76d** als weißer Feststoff (Schmelzpunkt 90° - 92°C) erhalten (0.093 g, 31%).

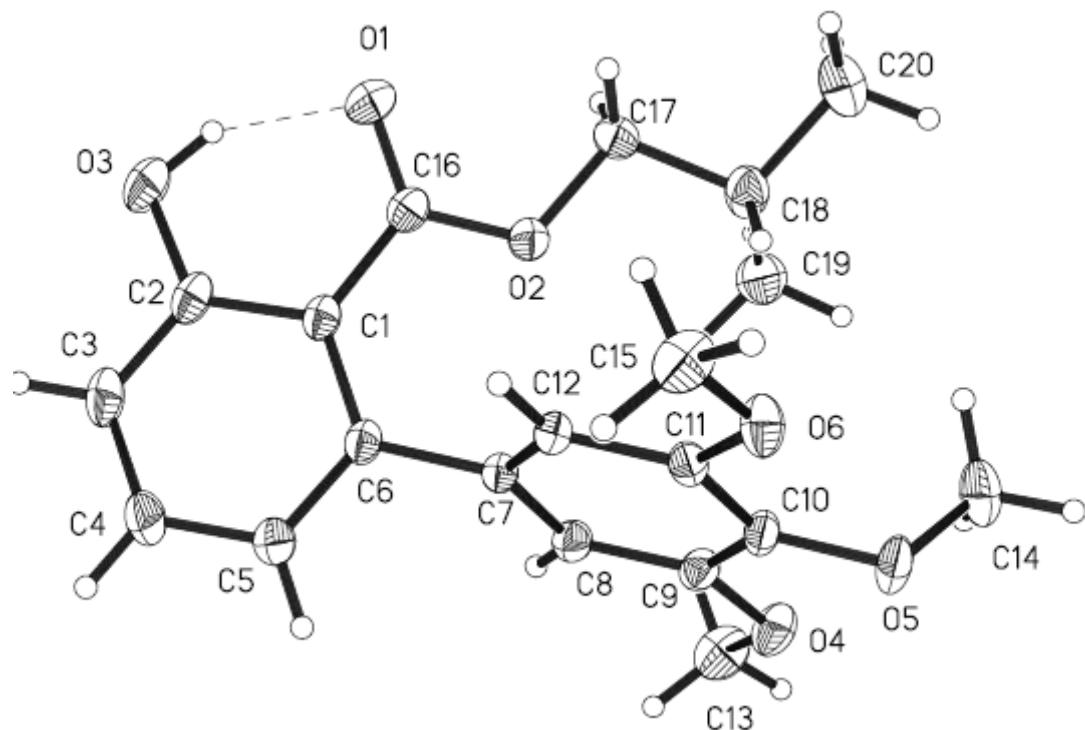
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.62$ (d, $^3J = 6.7$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.45 (tq, $^3J = 6.7$ Hz, 1H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.80 (d, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.83 (s, 6H, OCH_3), 3.80 (s, 3H, OCH_3), 6.46 (s, 2H, CH, Ar), 6.80 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 1H, CH, Ar), 7.00 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1H, CH, Ar), 7.39 (dd, $^3J = 7.6$ Hz, 1H, CH, Ar), 10.77 (s, 1H, OH).

^{13}C NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 18.8$ ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 27.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 56.1, 60.7 (OCH_3), 71.8 ($\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 105.6 (CH, Ar), 112.3 (C, Ar), 117.7, 122.4, 133.4 (CH, Ar), 137.1, 138.7, 144.5, 152.7, 161.4 (C, Ar), 171.1 (C=O).

IR (kap., cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2996$ (w), 2961 (w), 2937 (w), 2874 (w), 2837 (w), 1644 (m), 1599 (w), 1582 (m), 1510 (w), 1462 (m), 1446 (m), 1432 (w), 1410 (m), 1380 (m), 1354 (m), 1310 (w), 1288 (m), 1250 (s), 1237 (s), 1212 (m), 1179 (m), 1123 (s), 1107 (s), 1063 (w), 1044 (w).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 360 (M^+ , 95), 286 (100), 177 (45).

HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6$ (M^+) 360.1567, gefunden 360.1562.



Röntgenkristallstruktur von **76d**

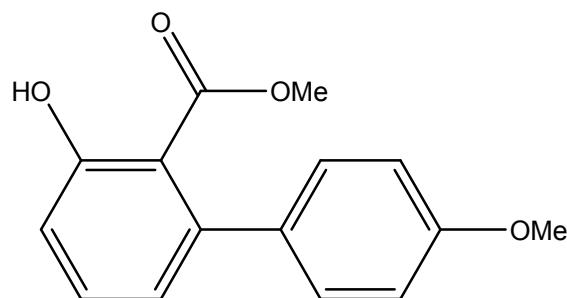
Kristalldaten von **76d**

Table 1. Crystal data and structure refinement for gm278.

| | |
|----------------------|------------------------------------------------|
| Identification code | gm278 |
| Empirical formula | $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6$ |
| Formula weight | 360.39 |
| Temperature | 173(2) K |
| Wavelength | 0.71073 Å |
| Crystal system | Triclinic |
| Space group (H.-M.) | $\bar{P}1$ |
| Space group (Hall) | -P 1 |
| Unit cell dimensions | $a = 8.2625(3)$ Å $\alpha = 85.622(2)^\circ$. |

| | | |
|----------------------------------------|--------------------------------------------------------------|----------------------------|
| | $b = 10.0951(4) \text{ \AA}$ | $\beta = 89.600(2)^\circ$ |
| | $c = 11.3747(4) \text{ \AA}$ | $\gamma = 82.069(2)^\circ$ |
| Volume | $936.95(6) \text{ \AA}^3$ | |
| Z | 2 | |
| Density (calculated) | 1.277 Mg/m^3 | |
| Absorption coefficient | 0.094 mm^{-1} | |
| F(000) | 384 | |
| Crystal size | $0.71 \times 0.65 \times 0.06 \text{ mm}^3$ | |
| Θ range for data collection | 2.49 to 30.00°. | |
| Index ranges | $-10 \leq h \leq 11, -14 \leq k \leq 14, -16 \leq l \leq 16$ | |
| Reflections collected | 18788 | |
| Independent reflections | 5437 [$R(\text{int}) = 0.0215$] | |
| Completeness to $\Theta = 30.00^\circ$ | 99.4 % | |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents | |
| Max. and min. transmission | 0.9944 and 0.9363 | |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F^2 | |
| Data / restraints / parameters | 5437 / 0 / 244 | |
| Goodness-of-fit on F^2 | 1.030 | |
| Final R indices [$I > 2\sigma(I)$] | $R_1 = 0.0406, wR_2 = 0.1040$ | |
| R indices (all data) | $R_1 = 0.0543, wR_2 = 0.1162$ | |
| Largest diff. peak and hole | 0.358 and -0.203 e. \AA^{-3} | |

3-Hydroxy-p-methoxybiphenyl-2-carboxylsäuremethylester (76e)



(AV3): Ausgehend von 1-p-Methoxyphenyl-3-ethoxypropenon (0.206 g, 1.00 mmol) und 1-Methoxy-1,3-bistrimethylsilyloxybuta-1,3-dien (0.260 g, 1.00 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde **76e** als gelbes Öl erhalten (0.080 g, 32%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.53$ (s, 3H, OCH_3), 3.85 (s, 3H, OCH_3), 6.79 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 1H, CH, Ar), 6.90 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H, CH, Ar), 6.97 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1H, CH, Ar), 7.16 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H, CH, Ar), 7.38 (dd, $^3J = 8.8$ Hz, 1H, CH, Ar), 10.53 (s, 1H, OH).

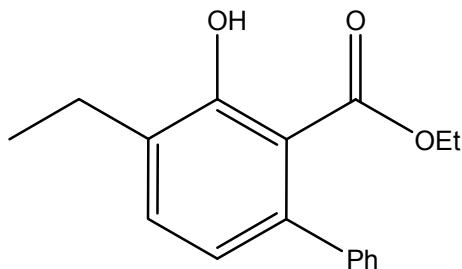
¹³C NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 51.7, 55.2 (OCH₃), 112.1 (C, Ar), 113.1, 116.2, 122.6, 129.2, 133.5 (CH, Ar), 135.0, 144.4, 158.7, 161.2 (C, Ar), 171.5 (C=O).

IR (kap., cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3172 (w), 3067 (w), 3035 (w), 3010 (w), 2957 (w), 2840 (w), 1709 (w), 1663 (s), 1606 (m), 1570 (m), 1512 (m), 1474 (m), 1434 (s), 1335 (m), 1309 (m), 1261 (m), 1235 (s), 1210 (s), 1176 (s), 1166 (s), 1120 (s), 1095 (m), 1061 (m), 1020 (s).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 258 (M⁺, 43), 227 (17), 226 (100), 198 (30), 183 (22).

HRMS (EI): Berechnet für C₁₅H₁₄O₄ (M⁺) 258.0886, gefunden 258.0886.

4-Ethyl-3-hydroxybiphenyl-2-carboxylsäureethylester (76f)



(AV3): Ausgehend von 3-Ethoxy-1-phenylpropenon (0.176 g, 1.00 mmol) und 1-Ethoxy-1,3-bistrimethylsilyloxyhexa-1,3-dien (0.302 g, 1.00 mmol) in CH₂Cl₂ (5 mL) wurde **76f** als weißer Feststoff (Schmelzpunkt 49° - 51°) erhalten (0.109 g, 43%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.61 (t, ³J = 7.1 Hz, 3H, OCH₂CH₃), 1.13 (t, ³J = 7.6 Hz, 3H, CH₂CH₃), 2.60 (q, ³J = 7.6 Hz, 2H, CH₂CH₃), 3.84 (q, ³J = 7.1 Hz, 2H, OCH₂CH₃), 6.61 (d, ³J = 7.6 Hz, 1H, CH, Ar), 7.06 – 7.20 (m, 6H, CH, Ar), 10.86 (s, 1H, OH).

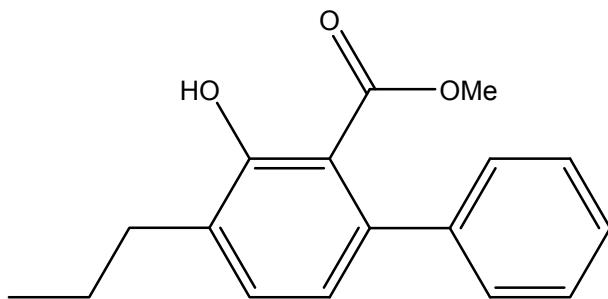
¹³C NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 12.9 (OCH₂CH₃), 13.6 (CH₂CH₃), 22.9 (CH₂CH₃), 60.9 (OCH₂CH₃), 111.6 (C, Ar), 121.7, 126.4, 127.5, 128.2 (CH, Ar), 131.4 (C, Ar), 132.7 (CH, Ar), 142.3, 143.3, 159.3 (C, Ar), 171.4 (C=O).

IR (kap., cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3049 (w), 3022 (w), 2991 (w), 2963 (w), 2931 (w), 2873 (w), 1646 (s), 1615 (w), 1601 (w), 1567 (w), 1498 (w), 1470 (w), 1456 (w), 1440 (w), 1417 (m), 1398 (m), 1372 (s), 1340 (m), 1303 (w), 1288 (s), 1240 (s), 1193 (m), 1166 (s), 1150 (w), 1110 (w), 1101 (m), 1063 (w), 1017 (m).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 270 (M⁺, 57), 225 (16), 224 (76), 223 (20), 209 (42), 207 (18), 206 (100), 181 (24), 178 (16), 165 (18), 153 (209), 152 (40).

HRMS (EI): Berechnet für C₁₇H₁₈O₃ (M⁺) 270.1250, gefunden 270.1253.

3-Hydroxy-4-propylbiphenyl-2-carboxylsäuremethylester (76g)



(AV3): Ausgehend von 3-Ethoxy-1-phenylpropenon (0.352 g, 2.00 mmol) und 1-Methoxy-1,3-bistrimethylsilyloxyhepta-1,3-dien (0.906 g, 3.00 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde **76g** als gelbes Öl erhalten (0.300 g, 56%).

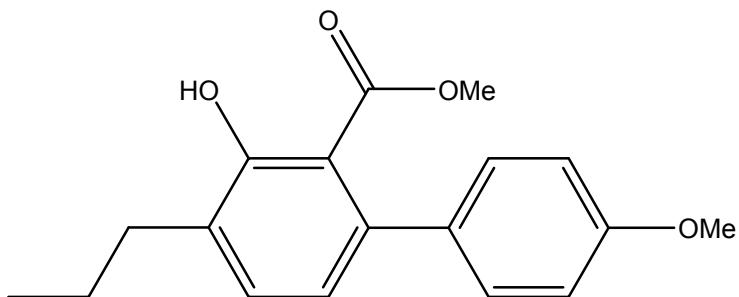
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.99 (t, 3J = 7.3 Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.68 (sext, 3J = 7.6 Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.67 (t, 3J = 7.3 Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.47 (s, 3H, OCH_3), 6.73 (d, 3J = 7.6 Hz, 1H, CH, Ar), 7.19 – 7.36 (m, 6H, Ar), 10.79 (s, 1H, OH).

^{13}C NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 14.0 (CH_3), 22.5, 31.9 (CH_2), 51.6 (OCH_3), 111.5 (C, Ar), 121.8, 126.5, 127.5, 128.1 (CH, Ar), 129.9 (C, Ar), 133.8 (CH, Ar), 142.2, 142.9, 159.2 (C, Ar), 171.8 (C=O).

IR (kap., cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3057 (w), 3026 (w), 2955 (m), 2931 (m), 2870 (w), 1661 (s), 1610 (m), 1600 (m), 1567 (m), 1436 (s), 1413 (s), 1343 (m), 1268 (s), 1236 (s), 1195 (s), 1144 (s), 1105 (m), 1073 (w).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 270 (M^+ , 71), 238 (69), 237 (23), 221 (59), 210 (83), 209 (100), 196 (22), 181 (21), 165 (19), 153 (25), 152 (77), 151 (17).

3-Hydroxy-p-methoxy-4-propylbiphenyl-2-carboxylsäuremethylester (76h)



(AV3): Ausgehend von 3-Ethoxy-1-p-methoxyphenyl-propenon (0.412 g, 2.00 mmol) und 1-Methoxy-1,3-bistrimethylsilyloxyhepta-1,3-dien (0.906 g, 3.00 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde **76h** als gelber Feststoff erhalten (0.520 g, 86%).

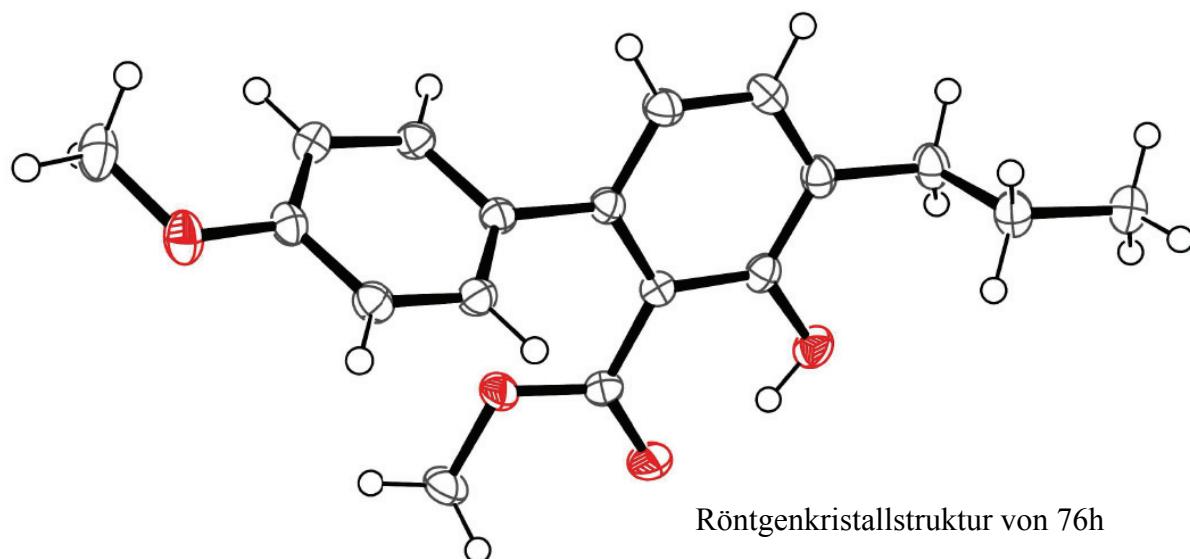
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.99 (t, ³J = 7.4 Hz, 3H, CH₂CH₂CH₃), 1.67 (sext, ³J = 7.6 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₃), 2.66 (t, ³J = 7.8 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₃), 3.51 (s, 3H, OCH₃), 3.84 (s, 3H, OCH₃), 6.72 (d, ³J = 7.6 Hz, 1H, CH, Ar), 6.89 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H, CH, Ar), 7.14 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H, CH, Ar), 7.25 (d, ³J = 7.6 Hz, 1H, CH, Ar), 10.72 (s, 1H, OH).

¹³C NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 14.0 (CH₃), 22.5, 31.9 (CH₂), 51.7, 55.2 (OCH₃), 111.6 (C, Ar), 113.0, 121.8, 129.2 (CH, Ar), 129.5 (C, Ar), 133.7 (CH, Ar), 135.4, 141.8, 158.4, 159.1 (C, Ar), 172.0 (C=O).

IR (kap., cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3008 (w), 2955 (s), 2867 (w), 2839 (w), 1650 (s), 1607 (m), 1577 (w), 1565 (w), 1513 (w), 1433 (s), 1418 (s), 1344 (s), 1301 (m), 1272 (s), 1245 (s), 1218 (s), 1192 (s), 1171 (s), 1147 (s), 1108 (m), 1101 (m), 1071 (w).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 300 (M⁺, (80)), 268 (76), 240 (56), 239 (100), 237 (35), 139 (18).

HRMS (EI): Berechnet für C₁₈H₂₀O₄ (M⁺) 300.1356, gefunden 300.1352.



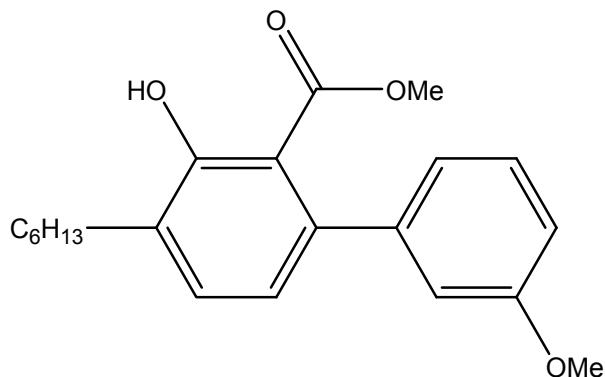
Kristalldaten zu 76h:

Table 1. Crystal data and structure refinement for gm450.

| | |
|---------------------|------------------------------------------------|
| Identification code | gm450 |
| Empirical formula | C ₁₈ H ₂₀ O ₄ |
| Formula weight | 300.34 |
| Temperature | 173(2) K |
| Wavelength | 0.71073 Å |
| Crystal system | Monoclinic |

| | |
|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Space group (H.-M.) | P-1 |
| Space group (Hall) | -P 1 |
| Unit cell dimensions | $a = 8.7430(17) \text{ \AA}$ $\alpha = 113.82(3)^\circ$. $b = 10.383(2) \text{ \AA}$ $\beta = 113.34(3)^\circ$. $c = 10.397(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 94.39(3)^\circ$. |
| Volume | 760.7(3) \AA^3 |
| Z | 2 |
| Density (calculated) | 1.311 Mg/m^3 |
| Absorption coefficient | 0.092 mm^{-1} |
| F(000) | 320 |
| Crystal size | 0.38 x 0.33 x 0.17 mm^3 |
| Θ range for data collection | 2.39 to 30.00 $^\circ$. |
| Index ranges | -12 \leq h \leq 12, -14 \leq k \leq 14, -14 \leq l \leq 14 |
| Reflections collected | 19256 |
| Independent reflections | 4400 [R(int) = 0.0181] |
| Completeness to $\Theta = 30.00^\circ$ | 99.1 % |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents |
| Max. and min. transmission | 0.9845 and 0.9659 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F^2 |
| Data / restraints / parameters | 4400 / 0 / 205 |
| Goodness-of-fit on F^2 | 1.018 |
| Final R indices [I \geq 2 σ (I)] | R1 = 0.0378, wR2 = 0.1053 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0432, wR2 = 0.1115 |
| Largest diff. peak and hole | 0.402 and -0.201 e.\AA^{-3} |

4-Hexyl-3-hydroxy-3-methoxybiphenyl-2-carboxylsäuremethylester (76i)



(AV3): Ausgehend von 3-Ethoxy-1-m-methoxyphenylpropenon (0.206 g, 1.00 mmol) und 1-Methoxy-1,3-bistrimethylsilyloxydeca-1,3-dien (0.344 g, 1.00 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde **76i** als gelbes Öl erhalten (0.095 g, 28%).

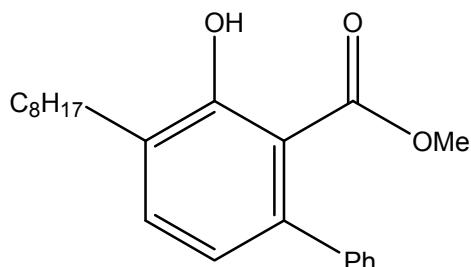
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.77 (t, ³J = 6.9 Hz, 3H, CH₃), 1.05 – 1.56 (m, 8H, CH₂), 2.55 (t, ³J = 7.5 Hz, 2H, CH₂), 3.37 (s, 3H, OCH₃), 3.69 (s, 3H, OCH₃), 6.60 – 6.74 (m, 5H, CH, Ar), 7.12 (dd, ³J = 8.2 Hz, 1H, CH, Ar), 10.62 (s, 1H, OH).

¹³C NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 14.1 (CH₃), 22.6, 29.2, 29.3, 29.8, 31.7 (CH₂), 51.6, 55.2 (OCH₃), 111.5 (C, Ar), 112.1, 113.6, 120.9, 121.6, 128.4 (CH, Ar), 130.3 (C, Ar), 133.6, (CH, Ar), 141.9, 144.3, 159.0, 159.1 (C, Ar), 171.8 (C=O).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 342 (M⁺, 31), 240 (100).

HRMS (EI): Berechnet für C₂₁H₂₆O₄ (M⁺) 342.1825, gefunden 342.1831.

3-Hydroxy-4-octylbiphenyl-2-carboxylsäuremethylester (76j)



(AV3): Ausgehend von 3-Methoxy-1-phenylpropan-1-on (0.328 g, 2.00 mmol) und 1-Methoxy-1,3-bistrimethylsilyloxydodeca-1,3-dien (1.117 g, 3.00 mmol) in CH₂Cl₂ (5 mL) wurde **76j** als gelbes Öl erhalten (0.476 g, 70%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.87 (t, ³J = 6.7 Hz, 3H, CH₂(CH₂)₆CH₃), 1.25 – 1.67 (m, 12H, CH₂(CH₂)₆CH₃), 2.68 (t, ³J = 7.6 Hz, 2H, CH₂(CH₂)₆CH₃), 3.73 (s, 3H, OCH₃), 6.73 (d, ³J = 7.6 Hz, 1H, CH, Ar), 7.19 – 7.38 (m, 6H, CH, Ar), 10.78 (s, 1H, OH).

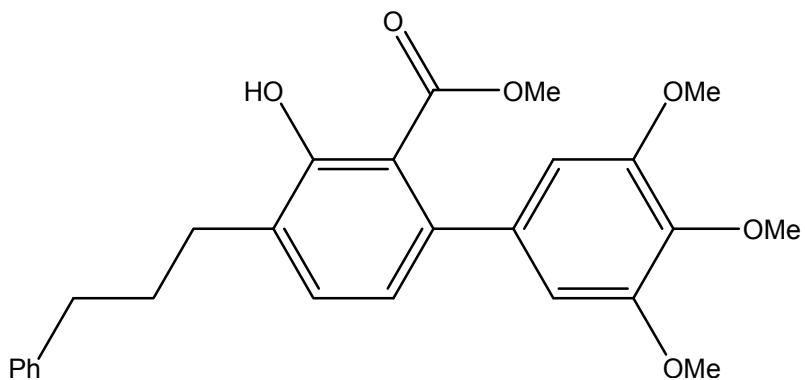
¹³C NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 14.0 (CH₃), 22.6, 27.2, 29.2, 29.3, 29.6, 31.2, 31.8 (CH₂), 51.6 (OCH₃), 111.5 (C, Ar), 121.8, 126.5, 127.5, 128.1 (CH, Ar), 130.2 (C, Ar), 133.7 (CH, Ar), 142.9, 159.2, 171.8 (C, Ar), 206.4 (C=O).

IR (kap., cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3026 (w), 2952 (m), 2922 (s), 2853 (s), 1751 (w), 1714 (w), 1662 (s), 1623 (m), 1601 (w), 1569 (w), 1437 (s), 1414 (m), 1376 (m), 1342 (m), 1312 (m), 1268 (m), 1233 (s), 1196 (m), 1145 (s), 1109 (w), 1072 (w).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 340 (M⁺, (39)), 210 (100), 209 (71), 180 (15), 153 (15), 152 (38).

HRMS (ESI): Berechnet für C₂₂H₂₈O₃ (M + H⁺) 341.2111, gefunden 341.2109.

**3-Hydroxy-3,4,5-trimethoxy-4-(3-phenylpropyl)-biphenyl-2-carboxylsäuremethylester
(76k)**



(AV3): Ausgehend von 3-Ethoxy-1-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-propenon (0.266 g, 1.00 mmol) und (7-Methoxy-5,7-bis(trimethylsilyloxyhepta-4,6-dienyl)-benzol (0.378 g, 1.00 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde **76k** als gelbes Öl erhalten (0.160 g, 37%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.99 (tt, 2H, CH_2), 2.73 (tt, 4H, CH_2), 3.54 (s, 3H, OCH_3), 3.84 (s, 6H, OCH_3), 3.89 (s, 3H, OCH_3), 6.44 (s, 2H, CH , Ar), 6.76 (d, 3J = 7.6 Hz, 1H, CH , Ar), 7.16 – 7.32 (m, 6H, CH , Ar), 10.70 (s, 1H, OH).

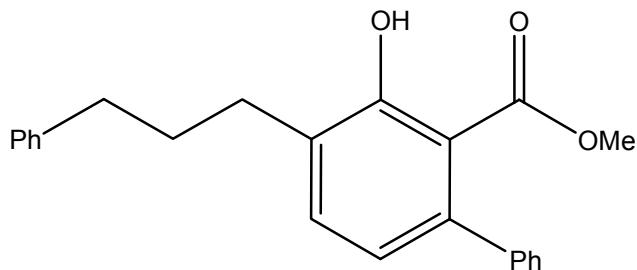
^{13}C NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 30.0, 31.2, 36.0 (CH_2), 52.2, 56.5, 61.3 (OCH_3), 105.9 (CH , Ar), 112.2 (C, Ar), 122.0, 126.1, 128.6, 128.8 (CH , Ar), 130.1 (C, Ar), 134.1 (CH , Ar), 137.3, 139.0, 142.6, 142.7, 153.0, 159.5 (C, Ar), 172.2 (C=O).

IR (kap., cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3060 (w), 3025 (w), 2999 (m), 2936 (m), 2858 (w), 2836 (w), 1663 (s), 1585 (s), 1510 (m), 1496 (m), 1437 (s), 1409 (s), 1351 (s), 1285 (m), 1252 (s), 1195 (m), 1168 (m), 1127 (s) 1008 (m).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 436 (M^+ , 100), 300 (91), 269 (87).

HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_6$ (M^+) 436.1880, gefunden 436.1879.

3-Hydroxy-4-(3-phenylpropyl)-biphenyl-2-carboxylsäuremethylester (76l)



(AV3): Ausgehend von 3-Ethoxy-1-phenyl-propenon (0.176 g, 1.00 mmol) und (7-Methoxy-5,7-bis-trimethylsilyloxyhepta-4,6-dienyl)-benzol (0.378 g, 1.00 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde **76l** als gelbes Öl erhalten (0.112 g, 32%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.87 (tt, 2H, CH_2), 2.60 (tt, 4H, CH_2), 3.34 (s, 3H, OCH_3), 6.61 (d, 3J = 7.6 Hz, 1H, CH , Ar), 7.02 – 7.25 (m, 11H, CH , Ar), 10.69 (s, 1H, OH).

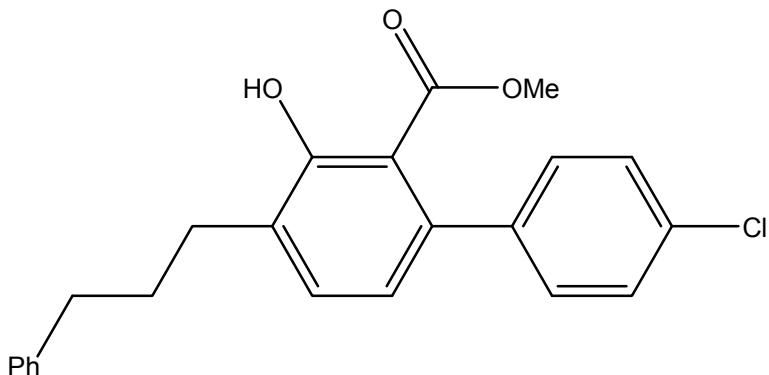
^{13}C NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 29.6, 30.8, 35.7 (CH_2), 51.6 (OCH_3), 111.6 (C, Ar), 121.8, 125.6, 126.6, 127.5, 128.1, 128.2, 128.4 (CH, Ar), 129.6 (C, Ar), 133.7 (CH, Ar), 142.3, 142.4, 142.9, 159.3 (C, Ar), 171.8 ($\text{C}=\text{O}$).

IR (kap., cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3083 (w), 3059 (w), 3026 (m), 2949 (m), 2858 (w), 1663 (s), 1601 (m), 1568 (w), 1496 (m), 1437 (s), 1416 (s), 1345 (s), 1270 (s), 1240 (s), 1197 (s), 1151 (s) 1101 (w) 1075 (w).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 346 (M^+ , 29), 211 (15), 210 (100), 209 (18).

HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (M^+) 346.1563, gefunden 346.1567.

4-Chlor-3-hydroxy-4-(3-phenylpropyl)-biphenyl-2-carboxylsäuremethylester (76m)



(AV3): Ausgehend von 1-p-Chlorphenyl-3-ethoxypropenon (0.210 g, 1.00 mmol) und (7-Methoxy-5,7-bis-trimethylsilyloxyhepta-4,6-dienyl)-benzol (0.378 g, 1.00 mmol) in

CH_2Cl_2 (5 mL) wurde **76m** als gelber Feststoff (Schmelzpunkt 65° - 67°C) erhalten (0.127 g, 33%).

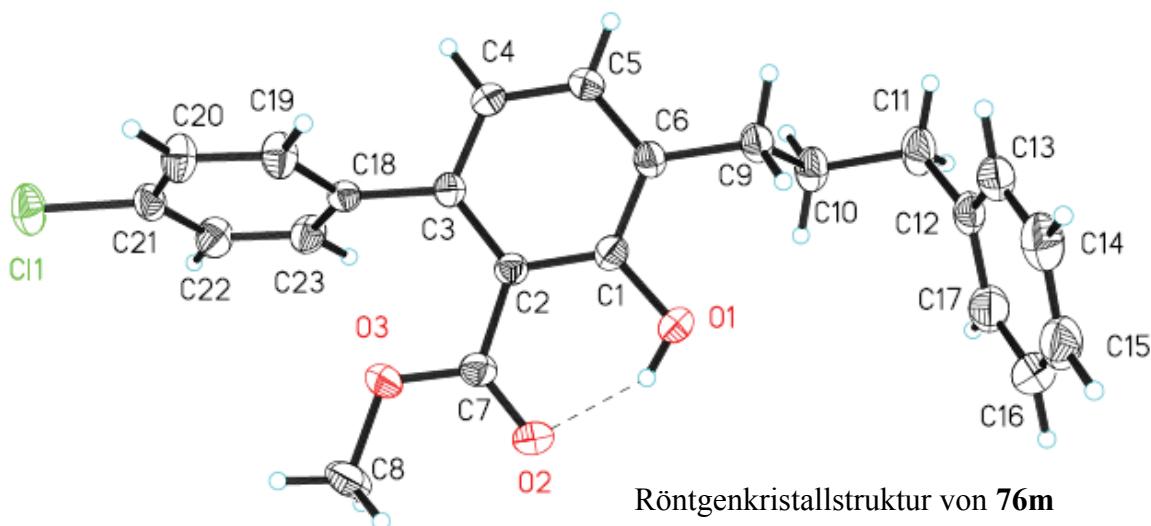
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.86 (tt, 2H, CH_2), 2.60 (tt, 4H, CH_2), 3.38 (s, 3H, OCH_3), 6.38 (s, 1H, CH , Ar), 6.55 (d, 3J = 7.6 Hz, 1H, CH , Ar), 7.00 – 7.20 (m, 9H, CH , Ar), 10.79 (s, 1H, OH).

^{13}C NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 29.6, 30.8, 35.6 (CH_2), 51.7 (OCH_3), 111.3 (C, Ar), 121.7, 125.6, 127.7, 128.2, 128.4, 129.4, 130.1 (CH , Ar), 132.6 (C, Ar), 133.8 (CH , Ar), 141.0, 141.4, 142.3, 159.6 (C, Ar), 171.5 (C=O).

IR (kap., cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3078 (w), 3057 (w), 3024(w), 2939(w), 2917 (w), 2855 (w), 1656 (s), 1612 (w), 1600 (w), 1576 (w), 1493 (m), 1436 (m), 1421 (s), 1396(w), 1348 (s), 1299 (w), 1279 (s), 1268 (m), 1245 (s), 1201 (m), 1160 (m), 1135 (w), 1100 (w), 1085 (m), 1049 (w), 1025 (w) 1016 (w).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 382 (M^+ , ^{37}Cl , (9)) 380 (M^+ , ^{35}Cl , (29)), 244 (35), 209 (100), 97 (23).

HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Cl}$ (M^+) 380.1173, gefunden 380.1177.

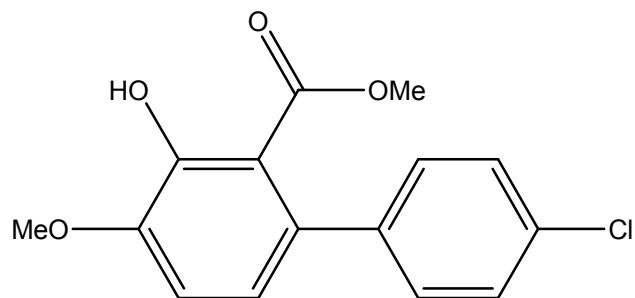


Kristalldaten von **76m**

| | |
|-------------------|------------------------------------------|
| Empirical formula | $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{ClO}_3$ |
| Formula weight | 380.85 |
| Temperature | 173(2) K |
| Wavelength | 0.71073 Å |

| | | |
|----------------------------------------|------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| Crystal system | Monoclinic | |
| Space group (H.-M.) | P2 ₁ /n | |
| Space group (Hall) | -P 2yn | |
| Unit cell dimensions | $a = 6.0980(2) \text{ \AA}$ | $\alpha = 90^\circ$. |
| | $b = 15.5422(5) \text{ \AA}$ | $\beta = 97.883(2)^\circ$. |
| | $c = 20.8511(6) \text{ \AA}$ | $\gamma = 90^\circ$. |
| Volume | $1957.52(11) \text{ \AA}^3$ | |
| Z | 4 | |
| Density (calculated) | 1.292 Mg/m ³ | |
| Absorption coefficient | 0.215 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 800 | |
| Crystal size | 0.29 x 0.24 x 0.20 mm ³ | |
| Θ range for data collection | 2.62 to 30.00°. | |
| Index ranges | $-8 \leq h \leq 8, -21 \leq k \leq 21, -29 \leq l \leq 29$ | |
| Reflections collected | 17912 | |
| Independent reflections | 5653 [R(int) = 0.0330] | |
| Completeness to $\Theta = 30.00^\circ$ | 98.8 % | |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents | |
| Max. and min. transmission | 0.9582 and 0.9402 | |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Data / restraints / parameters | 5653 / 0 / 246 | |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.022 | |
| Final R indices [I>2σ(I)] | R1 = 0.0430, wR2 = 0.0995 | |
| R indices (all data) | R1 = 0.0677, wR2 = 0.1143 | |
| Largest diff. peak and hole | 0.374 and -0.274 e.Å ⁻³ | |

p-Chlor-3-hydroxy-4-methoxybiphenyl-2-carboxysäuremethylester (76n)



(AV3): Ausgehend von 1-p-Chlorphenyl-3-ethoxypropenon (0.210 g, 1.00 mmol) und 1,4-Dimethoxy-1,3-bistrimethylsilyloxybuta-1,3-dien (0.290 g, 1.00 mmol) in CH₂Cl₂ (5 mL) wurde **76n** als gelbes Öl erhalten (0.070 g, 24%).

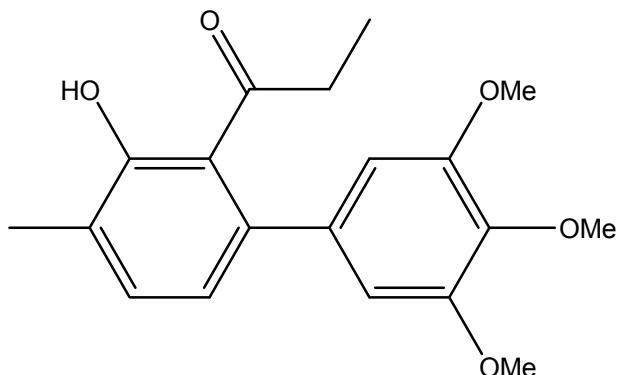
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.54 (s, 3H, OCH₃), 3.92 (s, 3H, OCH₃), 6.71 (d, ³J = 8.3 Hz, 1H, CH, Ar), 7.00 (d, ³J = 8.3 Hz, 1H, CH, Ar), 7.16 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, CH, Ar), 7.32 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, CH, Ar), 10.20 (s, 1H, OH).

¹³C NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 51.9, 56.1 (OCH₃), 113.1 (C, Ar), 114.2, 121.4, 127.7, 129.6 (CH, Ar), 132.5, 134.1, 140.7, 147.8, 150.5 (C, Ar), 170.6 (C=O).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 294 (M⁺, ³⁷Cl, (15)), 292 (M⁺, ³⁵Cl, (45)), 262 (433), 261 (26), 260 (100), 231 (25), 225 (56), 217 (22), 197 (19).

HRMS (EI): Berechnet für C₁₅H₁₃O₄Cl (M⁺) 292.0496, gefunden 292.0500.

1-(3-Hydroxy-3,4,5-trimethoxy-4-methylbiphenyl-2-yl)-propan-1-on (76o)



(AV3): Ausgehend von 3-Ethoxy-1-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-propenon (0.266 g, 1.00 mmol) und 3,5-Bistrimethylsilyloxyhepta-2,4-dien (0.272 g, 1.00 mmol) in CH₂Cl₂ (5 mL) wurde **76o** als bräunlicher Feststoff (Schmelzpunkt 68° - 70°C) erhalten (0.040 g, 12%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.90 (t, ³J = 7.6 Hz, 3H, CH₂CH₃), 2.18 (q, ³J = 7.6 Hz, 2H, CH₂CH₃), 2.29 (s, 3H, CH₃), 3.86 (s, 6H, OCH₃), 3.89 (s, 3H, OCH₃), 6.51 (s, 2H, CH, Ar), 6.80 (d, ³J = 7.6 Hz, 1H, CH, Ar), 7.14 (d, ³J = 7.6 Hz, 1H, CH, Ar), 11.02 (s, 1H, OH).

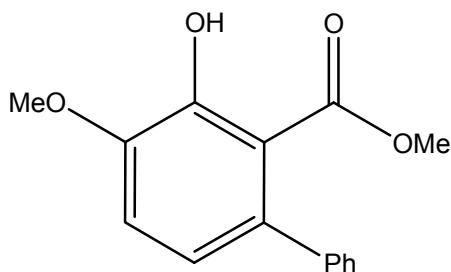
¹³C NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 9.5 (CH₂CH₃), 15.8 (CH₃), 36.2 (CH₂CH₃), 56.1, 61.0 (OCH₃), 106.1, 121.0 (CH, Ar), 126.1 (C, Ar), 134.1 (CH, Ar), 137.7, 137.8, 141.3, 153.3, 158.0 (C, Ar), 211.2 (C=O).

IR (kap., cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3443 (b), 2938 (s), 2837 (w), 1628 (s), 1584 (s), 1508 (s), 1462 (s), 1379 (m), 1351 (m), 1267 (s), 1238 (s), 1183 (w), 1166 (m), 1128 (s), 1049 (m), 1007 (m).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 330 (M⁺, 100), 301 (38), 299 (21), 286 (15), 271 (16), 270 (58).

HRMS (EI): Berechnet für C₁₉H₂₂O₅ (M⁺) 330.1461, gefunden 330.1461.

3-Hydroxy-4-methoxybiphenyl-2-carboxylsäuremethylester (76p)



(AV3): Ausgehend von 3-Ethoxy-1-phenyl-propenon (0.176 g, 1.00 mmol) und 1,4-Dimethoxy-1,3-bistrimethylsilyloxybuta-1,3-dien (0.290 g, 1.00 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde **76p** als gelbes Öl erhalten (0.046 g, 18%).

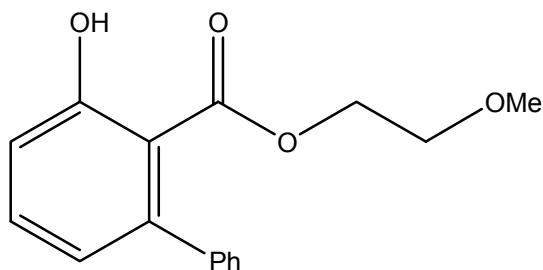
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.52 (s, 3H, OCH_3), 3.94 (s, 3H, OCH_3), 6.78 (d, 3J = 8.2 Hz, 1H, CH, Ar), 7.01 (d, 3J = 8.3 Hz, 1H, CH, Ar), 7.21 – 7.35 (m, 5H, CH, Ar), 10.06 (s, 1H, OH).

^{13}C NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 51.8, 56.2 (OCH_3), 113.5 (C, Ar), 114.2, 121.5, 126.6, 127.6, 128.2 (CH, Ar), 135.6, 142.1, 147.5, 150.1 (C, Ar), 170.8 (C=O).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 258 (M^+ , 49), 227 (22), 226 (100), 225 (23), 180 (18), 139 (18), 127 (37).

HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (M^+) 258.0886, gefunden 258.0892.

3-Hydroxybiphenyl-2-carboxylsäure-2-methoxyethylester (76q)



(AV3): Ausgehend von 3-Ethoxy-1-phenylpropenon (0.352 g, 2.00 mmol) und 1-(2-Methoxyethoxy)-1,3-bistrimethylsilyloxybuta-1,3-dien (0.912 g, 3.00 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde **76q** als gelbes Öl erhalten (0.082 g, 30%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.95 (t, 3J = 4.8 Hz, 2H, CH_2), 3.06 (s, 3H, OCH_3), 4.02 (t, 3J = 4.8 Hz, 2H, CH_2), 6.71 (d, 3J = 7.4 Hz, 1H, CH, Ar), 6.91 (d, 3J = 8.3 Hz, 1H, CH, Ar), 7.15 – 7.35 (m, 6H, CH, Ar), 10.51 (s, 1H, OH).

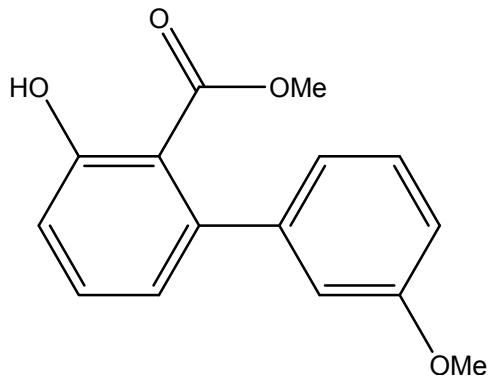
¹³C NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 58.6 (OCH₃), 63.8, 69.1 (CH₂), 112.1 (C, Ar), 116.6, 122.5, 126.6, 127.5, 128.2, 133.6, (CH, Ar), 142.9, 144.9, 161.3 (C, Ar), 170.6 (C=O).

IR (kap., cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3057 (w), 3026 (w), 2982 (w), 2927 (w), 2881 (w), 2840 (w), 2819 (w), 1732 (w), 1659 (s), 1598 (m), 1570 (m), 1500 (w), 1449 (m), 1437 (m), 1406 (w), 1375 (m), 1312 (m), 1268 (s), 1215 (s), 1172 (s), 1120 (s), 1094 (s), 1063 (m), 1024 (m).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 272 (M⁺, 27), 197 (25), 196 (100), 168 (33), 139 (17).

HRMS (EI): Berechnet für C₁₆H₁₆O₄ (M⁺) 272.1043, gefunden 272.1040.

3-Hydroxy-m-methoxybiphenyl-2-carboxylsäuremethylester (76r)



(AV3): Ausgehend von 1-m-Methoxyphenyl-3-ethoxypropenon (0.206 g, 1.00 mmol) und 1-Methoxy-1,3-bistrimethylsilyloxybuta-1,3-dien (0.260 g, 1.00 mmol) in CH₂Cl₂ (5 mL) wurde **76r** als gelbes Öl erhalten (0.040 g, 16%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.51 (s, 3H, OCH₃), 3.82 (s, 3H, OCH₃), 6.78 – 6.89 (m, 4H, CH, Ar), 7.00 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 1H, CH, Ar), 7.26 (dd, ³*J* = 7.0 Hz, 1H, CH, Ar), 7.40 (dd, ³*J* = 7.8 Hz, 1H, CH, Ar), 10.57 (s, 1H, OH).

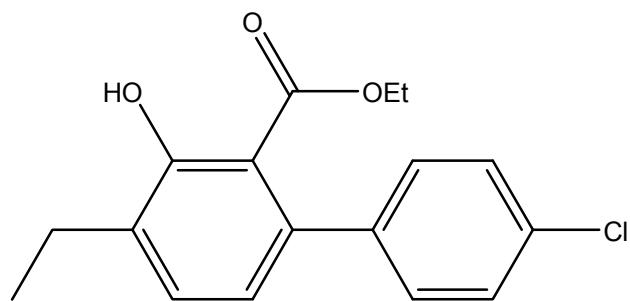
¹³C NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 51.7, 55.2 (OCH₃), 112.1 (C, Ar), 112.4, 113.6, 116.7, 120.8, 122.4, 128.5, 133.6 (CH, Ar), 144.0, 144.6, 159.0, 161.2 (C, Ar), 171.3 (C=O).

IR (kap., cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3053 (w), 2999 (w), 2950 (w), 2834 (w), 1733 (w), 1663 (m), 1598 (m), 1571 (m), 1437 (m), 1337 (m), 1321 (m), 1307 (m), 1278 (m), 1225 (s), 1164 (s), 1120 (m), 1101 (m), 1063 (w), 1039 (m).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 258 (M⁺, 41), 227 (18), 226 (100), 198 (40).

HRMS (EI): Berechnet für C₁₅H₁₄O₄ (M⁺) 258.0886, gefunden 258.0881.

p-Chlor-4-ethyl-3-hydroxybiphenyl-2-carboxylsäureethylester (76s)



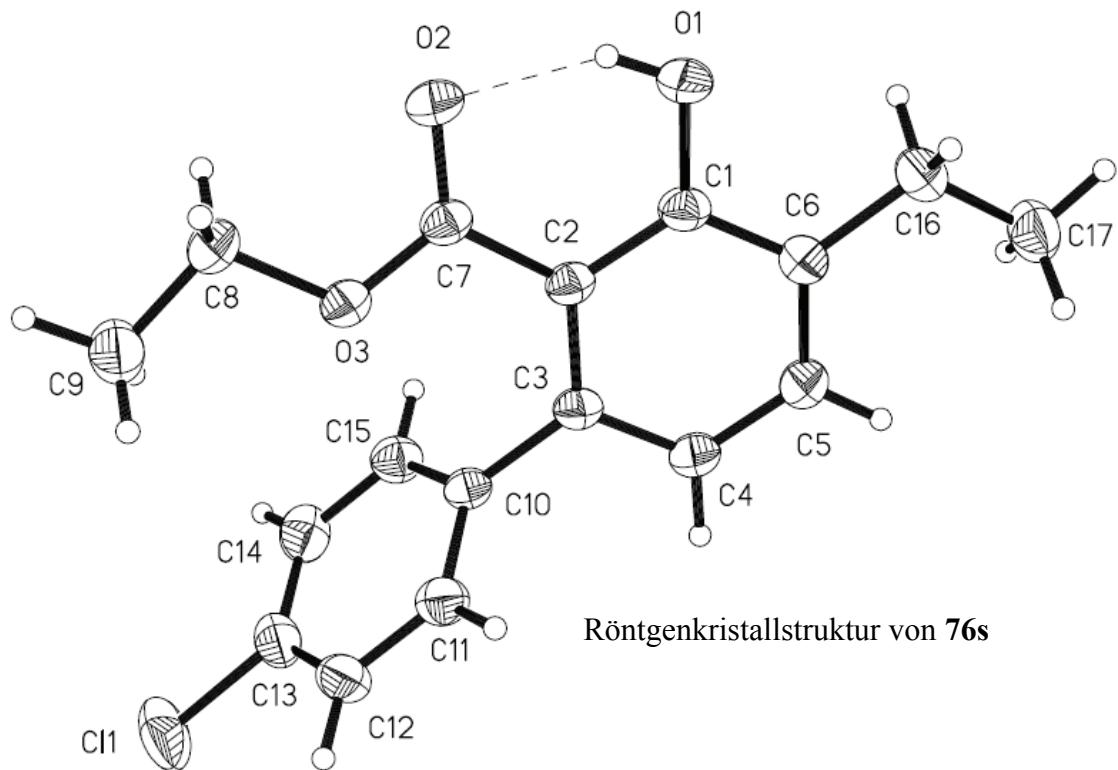
(AV3): Ausgehend von 1-(p-Chlorphenyl)-3-ethoxypropenon (0.420 g, 2.00 mmol) und 1-Ethoxy-1,3-bistrimethylsilyloxyhexa-1,3-dien (0.906 g, 3.00 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde **76s** als gelbes Öl erhalten (0.150 g, 25%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.81 (t, 3J = 7.1 Hz, 3H, OCH_2CH_3), 1.25 (t, 3J = 7.5 Hz, 3H, CH_2CH_3), 2.72 (q, 3J = 7.5 Hz, 2H, CH_2CH_3), 4.01 (q, 3J = 7.1 Hz, 2H, OCH_2CH_3), 6.68 (d, 3J = 7.6 Hz, 1H, CH, Ar), 7.13 – 7.41 (m, 5H, CH, Ar), 11.08 (s, 1H, OH).

^{13}C NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 13.0 (OCH_2CH_3), 13.6 (CH_2CH_3), 22.9 (CH_2CH_3), 61.1 (OCH_2CH_3), 111.2 (C, Ar), 121.6, 127.6 (CH, Ar), 128.2 (C, Ar), 129.5 (CH, Ar), 131.9 (C, Ar), 132.8 (CH, Ar), 140.9, 141.8, 159.6 (C, Ar), 171.1 (C=O).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 306 (M^+ , ^{37}Cl , (24)), 304 (M^+ , ^{35}Cl , (69)), 259 (49), 258 (43), 257 (100), 230 (18), 223 (79), 195 (21), 165 (33), 152 (38).

HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{Cl} (\text{M}^+)$ 304.0860, gefunden 304.0864.

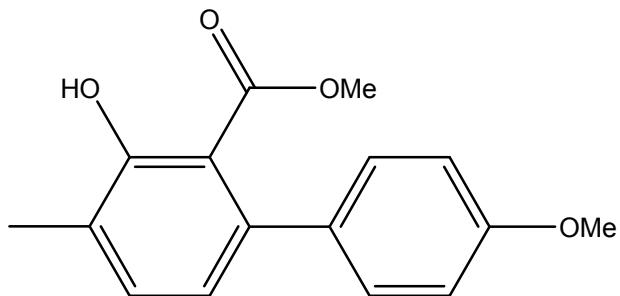


Kristalldaten von 76s

| | | | |
|-----------------------------|---------------------------------------------------|------------------------------|--|
| Empirical formula | C ₁₇ H ₁₇ Cl O ₃ | | |
| Formula weight | 304.76 | | |
| Temperature | 173(2) K | | |
| Wavelength | 0.71073 Å | | |
| Crystal system | Triclinic | | |
| Space group (H.-M.) | P $\bar{1}$ | | |
| Space group (Hall) | -P 1 | | |
| Unit cell dimensions | a = 7.6839(2) Å | $\alpha = 78.2820(10)^\circ$ | |
| | b = 8.8164(3) Å | $\beta = 78.3060(10)^\circ$ | |
| | c = 12.0001(4) Å | | |
| Volume | 755.94(4) Å ³ | $\gamma = 74.039(2)^\circ$ | |
| Z | 2 | | |
| Density (calculated) | 1.339 Mg/m ³ | | |
| Absorption coefficient | 0.260 mm ⁻¹ | | |
| F(000) | 320 | | |
| Crystal size | 0.66 x 0.60 x 0.54 mm ³ | | |
| Θ range for data collection | 2.43 to 29.99° | | |
| Index ranges | -10 ≤ h ≤ 10, -11 ≤ k ≤ 12, -16 ≤ l ≤ 16 | | |
| Reflections collected | 13286 | | |
| Independent reflections | 4278 [R(int) = 0.0203] | | |

| | |
|----------------------------------------|---------------------------------------|
| Completeness to $\Theta = 29.99^\circ$ | 97.0 % |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents |
| Max. and min. transmission | 0.8725 and 0.8473 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F^2 |
| Data / restraints / parameters | 4278 / 0 / 196 |
| Goodness-of-fit on F^2 | 1.045 |
| Final R indices [$I > 2\sigma(I)$] | $R_1 = 0.0359$, $wR_2 = 0.0968$ |
| R indices (all data) | $R_1 = 0.0425$, $wR_2 = 0.1038$ |
| Largest diff. peak and hole | 0.354 and -0.344 e. \AA^{-3} |

3-Hydroxy-p-methoxy-4-methylbiphenyl-2-carboxylsäuremethylester (76t)



(AV3): Ausgehend von 3-Ethoxy-1-p-methoxyphenylpropenon (0.412 g, 2.00 mmol) und 1-Methoxy-1,3-bistrimethylsilyloxpenta-1,3-dien (0.822 g, 3.00 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde **76t** als gelbes Öl erhalten (0.260 g, 48%).

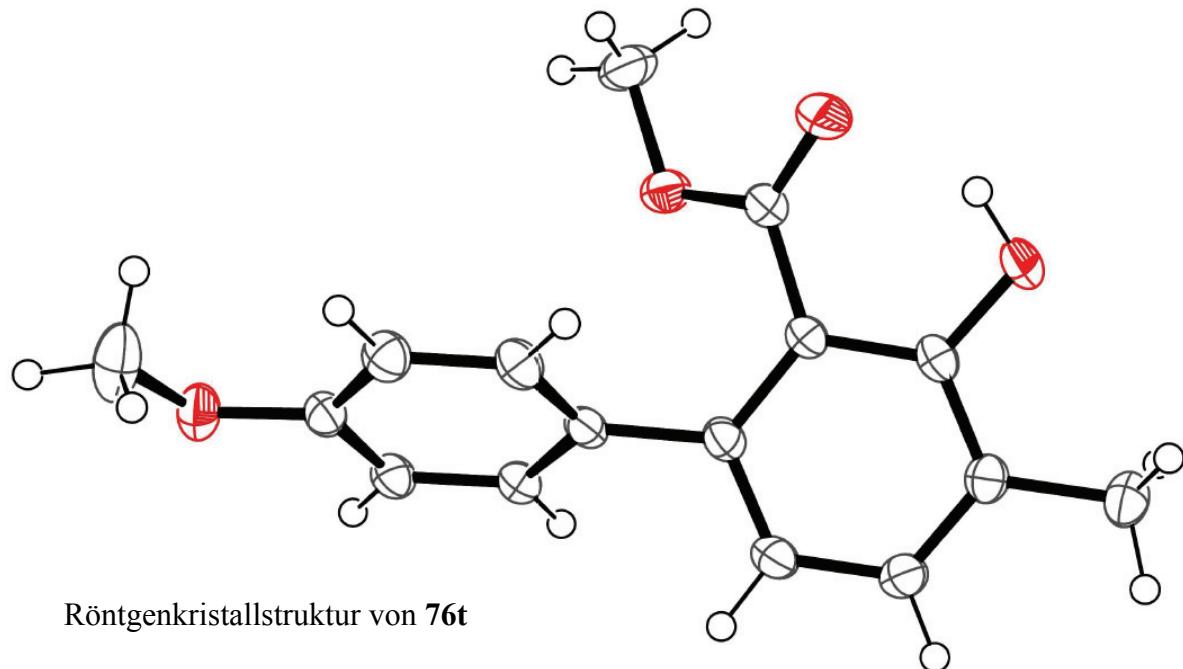
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.29$ (s, 3H, CH_3), 3.52 (s, 3H, OCH_3), 3.84 (s, 3H, OCH_3), 6.70 (d, $^3J = 7.6$ Hz, 1H, CH, Ar), 6.89 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H, CH, Ar), 7.14 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H, CH, Ar), 7.26 (d, $^3J = 7.6$ Hz, 1H, CH, Ar), 10.77 (s, 1H, OH).

^{13}C NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 15.8$ (CH_3), 51.7, 55.2 (OCH_3), 111.4 (C, Ar), 113.0, 121.8 (CH, Ar), 125.2 (C, Ar), 129.2, 134.4 (CH, Ar), 135.3, 141.8, 158.4, 159.4 (C, Ar), 171.9 (C=O).

IR (kap., cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3028$ (w), 2995 (w), 2953 (w), 2934 (w), 2836 (w), 1722 (w), 1662 (s), 1609 (m), 1565 (w), 1517 (m), 1482 (w), 1457 (m), 1436 (s), 1405 (m), 1311 (m), 1298 (m), 1286 (m), 1263 (s), 1237 (s), 1191 (m), 1175 (m), 1142 (m), 1112 (m), 1102 (m).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 340 (M^+ , (100)), 241 (16), 239 (83), 212 (49), 209 (43), 197 (48), 169 (20), 141 (18), 115 (22).

HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (M^+) 272.1043, gefunden 272.1039.



Kristalldaten zu 76t:

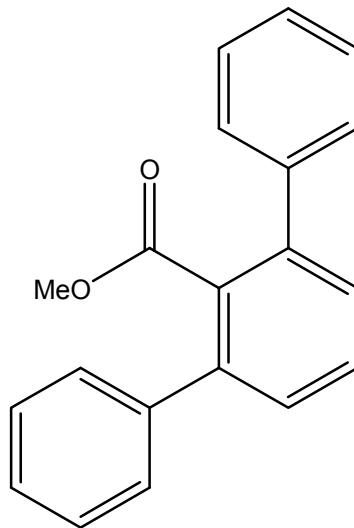
| | | |
|----------------------------------------|--------------------------------------------------------------|----------------------------|
| Empirical formula | $C_{16} H_{16} O_4$ | |
| Formula weight | 272.29 | |
| Temperature | 173(2) K | |
| Wavelength | 0.71073 Å | |
| Crystal system | Monoclinic | |
| Space group (H.-M.) | C2/c | |
| Space group (Hall) | -C 2yc | |
| Unit cell dimensions | $a = 19.356(4) \text{ \AA}$ | $\alpha = 90^\circ$. |
| | $b = 8.2600(17) \text{ \AA}$ | $\beta = 97.18(3)^\circ$. |
| | $c = 17.395(4) \text{ \AA}$ | $\gamma = 90^\circ$. |
| Volume | $2759.3(10) \text{ \AA}^3$ | |
| Z | 8 | |
| Density (calculated) | 1.311 Mg/m ³ | |
| Absorption coefficient | 0.094 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 1152 | |
| Crystal size | 0.50 x 0.28 x 0.27 mm ³ | |
| Θ range for data collection | 2.36 to 30.00°. | |
| Index ranges | $-25 \leq h \leq 27, -11 \leq k \leq 11, -24 \leq l \leq 22$ | |
| Reflections collected | 17855 | |
| Independent reflections | 4024 [R(int) = 0.0183] | |
| Completeness to $\Theta = 30.00^\circ$ | 99.9 % | |

| | |
|--------------------------------------|---------------------------------------|
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents |
| Max. and min. transmission | 0.9751 and 0.9545 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F^2 |
| Data / restraints / parameters | 4024 / 0 / 188 |
| Goodness-of-fit on F^2 | 1.047 |
| Final R indices [$I > 2\sigma(I)$] | $R_1 = 0.0431$, $wR_2 = 0.1193$ |
| R indices (all data) | $R_1 = 0.0526$, $wR_2 = 0.1275$ |
| Largest diff. peak and hole | 0.381 and -0.197 e. \AA^{-3} |

8.4.1 VORSCHRIFT FÜR DIE SYNTHESE VON 77:

(AV4): 0.6 mmol **76a** wurden in 6 mL Dichlormethan unter Argon bei -78°C gekühlt. Es erfolgt die Zugabe von trockenem Pyridin und tropfenweise 0,72 mmol Tf₂O. Nach 4 Stunden wird sofort säulenchromatographisch aufgearbeitet. 0,57 mmol des Triflates von **76a** werden zusammen mit 0.74 mmol C₆H₅B(OH)₂, 0.91 mmol K₃PO₄ (trocken), und 0,02 mmol Pd(PPh₃) für 14 h im Druckrohr bei 60°C erhitzt. Anschließende Extraktion erfolgt mit NH₄Cl und Ether (3 x 10 mL). Säulenchromatographische Aufreinigung mit Heptan/ Essigester (20:1)

[1,1';3',1"]Terphenyl-2-carboxylsäuremethylester (77)



(AV4): Ausgehend von 3-Hydroxy-biphenyl-2-carboxylsäuremethylester (0.070 g, 0.30 mmol) in 1,4-Dioxan (5 mL) wurde **77** als weißer Feststoff (Schmelzpunkt 140°C – 150°C) erhalten (0.043 g, 50%).

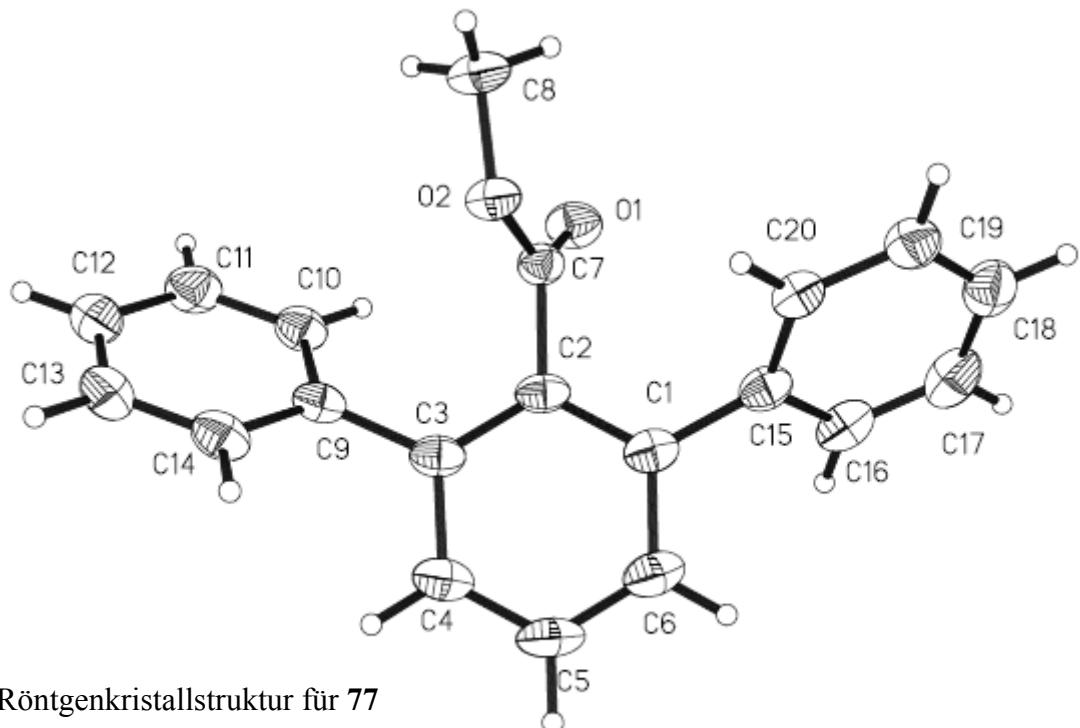
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.29 (s, 3H, CH₃), 3.52 (s, 3H, OCH₃), 3.84 (s, 3H, OCH₃), 6.70 (d, ³J = 7.6 Hz, 1H, CH, Ar), 6.89 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H, CH, Ar), 7.14 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H, CH, Ar), 7.26 (d, ³J = 7.6 Hz, 1H, CH, Ar), 10.77 (s, 1H, OH).

¹³C NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 51.7 (OCH₃), 127.5, 128.2, 128.3, 128.8, 129.3 (CH, Ar), 132.8, 140.3, 140.5 (C, Ar), 169.8 (C=O).

IR (kap., cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3062 (w), 3028 (w), 2995 (w), 2947 (w), 2877 (w), 2851 (w), 2824 (w), 1724 (s), 1583 (w), 1570 (w), 1555 (w), 1494 (w), 1454 (m), 1440 (m), 1428 (w), 1416 (m), 1280 (m), 1257 (s), 1181 (m), 1115 (s), 1074 (m), 1064 (s), 1028 (m).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 288 (M⁺, (52)), 258 (20), 257 (100), 228 (28), 226 (16).

HRMS (EI): Berechnet für C₂₀H₁₆O₂ (M⁺) 288.1144, gefunden 288.1141.



Kristalldaten für 77

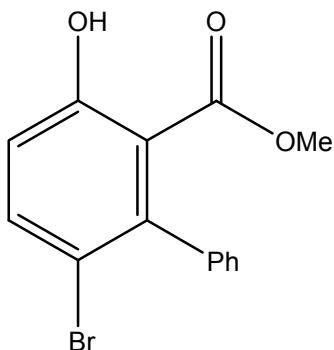
| | | |
|----------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Empirical formula | $C_{20}H_{16}O_2$ | |
| Formula weight | 288.33 | |
| Temperature | 173(2) K | |
| Wavelength | 0.71073 Å | |
| Crystal system | Orthorhombic | |
| Space group (H.-M.) | Pca ₂ ₁ | |
| Space group (Hall) | P 2c -2ac | |
| Unit cell dimensions | $a = 9.8760(13)$ Å | $\alpha = 90^\circ$. |
| | $b = 10.2029(13)$ Å | $\beta = 90^\circ$. |
| | $c = 15.090(2)$ Å | $\gamma = 90^\circ$. |
| Volume | $1520.5(3)$ Å ³ | |
| Z | 4 | |
| Density (calculated) | 1.260 Mg/m ³ | |
| Absorption coefficient | 0.080 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 608 | |
| Crystal size | 0.39 x 0.35 x 0.14 mm ³ | |
| Θ range for data collection | 2.00 to 30.99°. | |
| Index ranges | $-14 \leq h \leq 14, -10 \leq k \leq 14, -21 \leq l \leq 20$ | |
| Reflections collected | 10458 | |
| Independent reflections | 2498 [R(int) = 0.0479] | |
| Completeness to $\Theta = 30.99^\circ$ | 99.6 % | |

| | |
|--------------------------------------|---------------------------------------|
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents |
| Max. and min. transmission | 0.9889 and 0.9694 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F^2 |
| Data / restraints / parameters | 2498 / 1 / 200 |
| Goodness-of-fit on F^2 | 1.042 |
| Final R indices [$I > 2\sigma(I)$] | $R_1 = 0.0369$, $wR_2 = 0.0822$ |
| R indices (all data) | $R_1 = 0.0581$, $wR_2 = 0.0912$ |
| Absolute structure parameter | 0(10) |
| Largest diff. peak and hole | 0.259 and -0.188 e. \AA^{-3} |

8.4.2 ALLGEMEINE VORSCHRIFT FÜR DIE BROMIERUNG DER ENOLETHER

(AV5): Möglichst unter Lichtausschluß werden in eine Lösung aus 2 mmol **75** in 5 mL Dichlormethan bei 0 °C per Tropftrichter eine Lösung aus 2 mmol Br₂ in 5 mL Dichlormethan getropft. Nach einer Stunde wird wässrig aufgearbeitet und mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Fraktionen werden mit Natriumsulfat getrocknet, eingeengt und der verbleibende Rest mittels Säulenchromatographie (Heptan/ Essigester 10:1) aufgereingt.

6-Brom-3-hydroxybiphenyl-2-carboxylsäureethylester (**80a**)



(AV5): Ausgehend von 2-Brom-3-ethoxy-1-phenylpropenon (0.253 g, 1.00 mmol) und 1-Methoxy-1,3-bis(trimethylsilyloxy)-buta-1,3-dien (0.260 g, 1.00 mmol) in CH₂Cl₂ (5 mL) wurde **80a** als gelber Feststoff (Schmelzpunkt 68° - 70°C) erhalten (0.122 g, 50%).

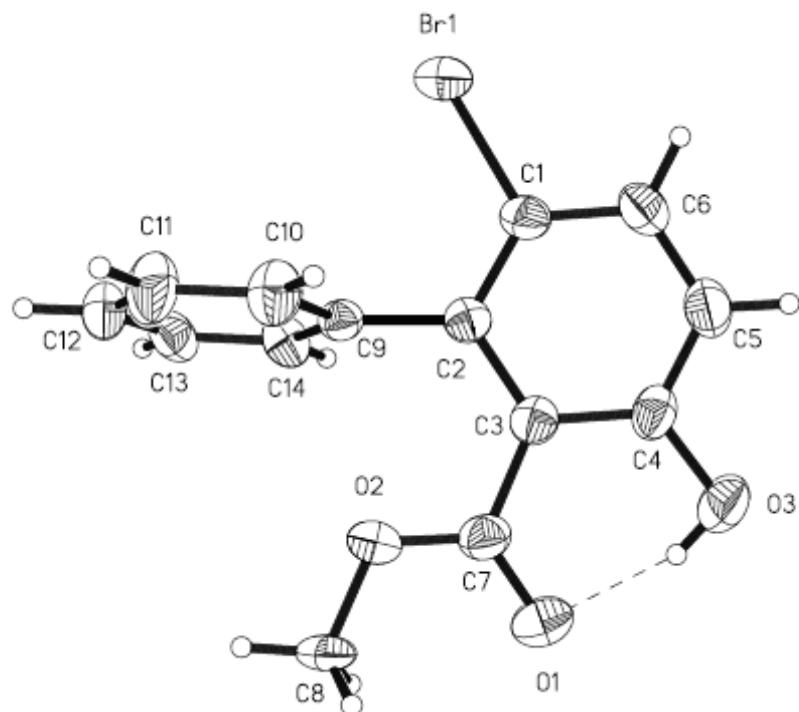
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.39 (s, 3H, OCH₃), 6.93 (d, ³J = 8.9 Hz, 1H, CH, Ar), 7.09 – 7.13 (m, 2H, CH, Ar), 7.34 – 7.43 (m, 3H, CH, Ar), 7.68 (d, ³J = 7.6 Hz, 1H, CH, Ar), 10.78 (s, 1H, OH).

¹³C NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 52.0 (OCH₃), 114.3, 114.6 (C, Ar), 118.7, 127.1, 127.6, 128.3, 138.0 (CH, Ar), 141.7, 143.6, 160.8 (C, Ar), 170.5 (C=O).

IR (kap., cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3070 (w), 3024 (w), 3000 (w), 2947 (w), 2849 (w), 1662 (s), 1589 (m), 1537 (w), 1496 (w), 1433 (s), 1332 (s), 1282 (m), 1228 (m), 1205 (s), 1134 (m), 1114 (m), 1092 (m), 1070 (m).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 308 (M⁺, ⁸¹Br, (32)), 306 (M⁺, ⁷⁹Br, (31)), 276 (100), 274 (94), 249 (20), 246 (23), 139 (64).

HRMS (EI): Berechnet für C₁₄H₁₁O₃Br (M⁺) 305.9886, gefunden 305.9889.



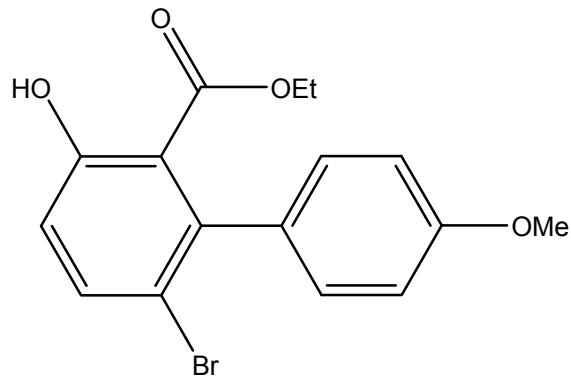
Röntgenkristallstruktur von **80a**

Kristalldaten von **80a**

| | |
|-------------------|---------------------------------------------------|
| Empirical formula | C ₁₄ H ₁₁ Br O ₃ |
| Formula weight | 307.14 |
| Temperature | 173(2) K |
| Wavelength | 0.71073 Å |
| Crystal system | Monoclinic |

| | | |
|----------------------------------------|--------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| Space group (H.-M.) | C2/c | |
| Space group (Hall) | -C 2yc | |
| Unit cell dimensions | $a = 36.033(2) \text{ \AA}$ | $\alpha = 90^\circ$. |
| | $b = 10.5766(7) \text{ \AA}$ | $\beta = 111.6270(10)^\circ$. |
| | $c = 14.5202(9) \text{ \AA}$ | $\gamma = 90^\circ$. |
| Volume | $5144.3(6) \text{ \AA}^3$ | |
| Z | 16 | |
| Density (calculated) | 1.586 Mg/m^3 | |
| Absorption coefficient | 3.193 mm^{-1} | |
| F(000) | 2464 | |
| Crystal size | $0.50 \times 0.33 \times 0.12 \text{ mm}^3$ | |
| Θ range for data collection | 2.02 to 29.79° . | |
| Index ranges | $-50 \leq h \leq 50, -14 \leq k \leq 14, -20 \leq l \leq 20$ | |
| Reflections collected | 30020 | |
| Independent reflections | 7342 [$R(\text{int}) = 0.0376$] | |
| Completeness to $\Theta = 29.79^\circ$ | 99.6 % | |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents | |
| Max. and min. transmission | 0.7006 and 0.2982 | |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F^2 | |
| Data / restraints / parameters | 7342 / 0 / 335 | |
| Goodness-of-fit on F^2 | 1.031 | |
| Final R indices [$I > 2\sigma(I)$] | $R_1 = 0.0399, wR_2 = 0.0971$ | |
| R indices (all data) | $R_1 = 0.0668, wR_2 = 0.1096$ | |
| Largest diff. peak and hole | 0.682 and $-0.741 \text{ e. \AA}^{-3}$ | |

6-Brom-3-hydroxy-p-methoxybiphenyl-2-carboxylsäureethylester (80b)



(AV5): Ausgehend von 2-Brom-3-ethoxy-1-(4-methoxy-phenyl)-propenon (0.284 g, 1.00 mmol) und 1-Ethoxy-1,3-bistrimethylsilyloxybuta-1,3-dien (0.274 g, 1.00 mmol) in

CH_2Cl_2 (5 mL) wurde **80b** als gelber Feststoff (Schmelzpunkt 96° - 98°C) erhalten (0.060 g, 22%).

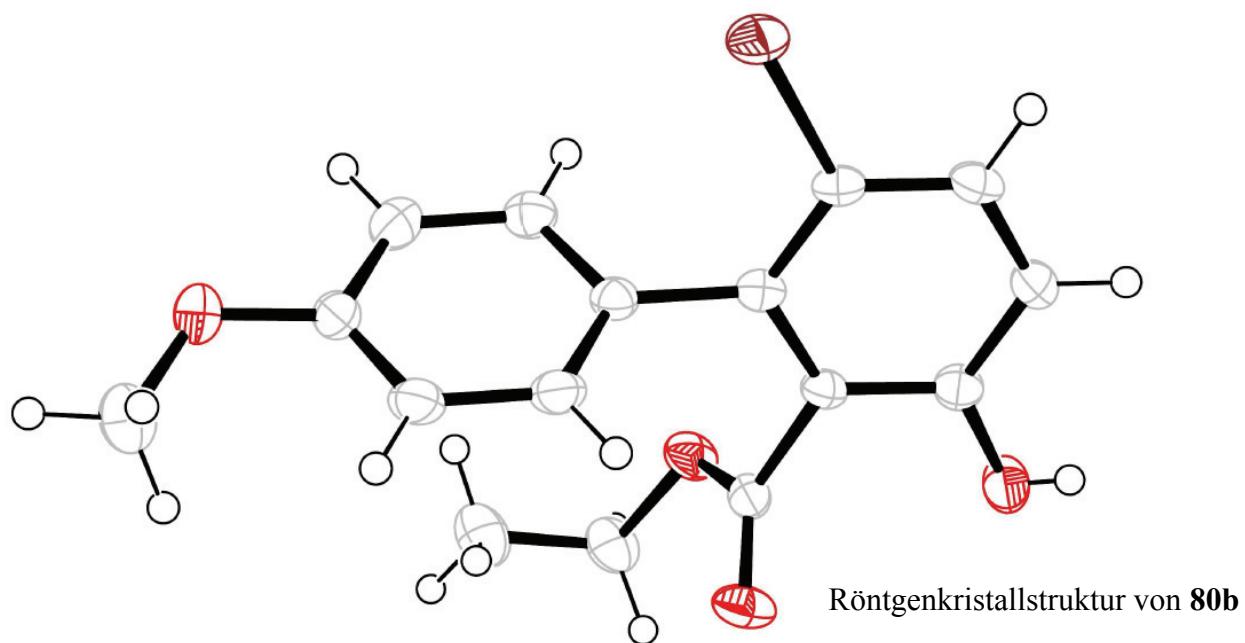
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.76 (t, 3J = 7.1 Hz, 3H, OCH_2CH_3), 3.85 (s, 3H, OCH_3), 3.91 (q, 3J = 7.1 Hz, 2H, OCH_2CH_3), 6.89 – 6.92 (m, 4H, CH, Ar), 7.04 (d, 3J = 8.8 Hz, 1H, CH, Ar), 7.66 (d, 3J = 8.9 Hz, 1H, CH, Ar), 10.86 (s, 1H, OH).

^{13}C NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 13.0 (OCH_2CH_3), 55.2 (OCH_3), 61.3 (OCH_2CH_3), 113.0 (CH, Ar), 114.8, 115.2 (C, Ar), 118.5, 129.6 (CH, Ar), 134.4 (C, Ar), 137.8 (CH, Ar), 143.4, 158.8, 160.8 (C, Ar), 170.2 (C=O).

IR (kap., cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3211 (b), 3088 (w), 3030 (w), 2997 (w), 2960 (w), 2935 (w), 2838 (w), 1892 (w), 1693 (s), 1608 (m), 1570 (m), 1514 (m), 1464 (m), 1434 (s), 1392 (m), 1370 (m), 1339 (m), 1312 (m), 1286 (s), 1225 (s), 1171 (s), 1141 (m), 1116 (m), 1104 (m), 1086 (m), 1031 (s), 1007 (m).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 352 (M^+ , ^{81}Br , (33)), 350 (M^+ , ^{79}Br , (33)), 307 (16), 306 (99), 305 (17), 304 (100), 169 (15).

HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Br}$ (M^+) 350.0148, gefunden 350.0149.

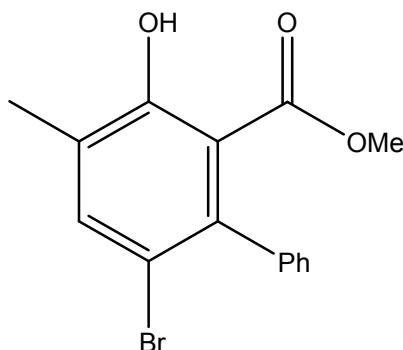


Kristalldaten zu **80b**:

| | |
|-------------------|------------------------------------------|
| Empirical formula | $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{BrO}_4$ |
| Formula weight | 351.19 |
| Temperature | 173(2) K |

| | |
|-----------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Wavelength | 0.71073 Å |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space group (H.-M.) | P2 ₁ /c |
| Space group (Hall) | -P 2ybc |
| Unit cell dimensions | $a = 14.992(3)$ Å $\alpha = 90^\circ$. $b = 8.0340(16)$ Å $\beta = 113.95(3)^\circ$. $c = 13.818(3)$ Å $\gamma = 90^\circ$. |
| Volume | 1521.1(5) Å ³ |
| Z | 4 |
| Density (calculated) | 1.534 Mg/m ³ |
| Absorption coefficient | 2.715 mm ⁻¹ |
| F(000) | 712 |
| Crystal size | 0.42 x 0.12 x 0.04 mm ³ |
| Θ range for data collection | 2.94 to 31.26°. |
| Index ranges | -21≤h≤21, -11≤k≤11, -16≤l≤20 |
| Reflections collected | 22323 |
| Independent reflections | 4836 [R(int) = 0.0426] |
| Completeness to Θ = 31.26° | 97.7 % |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents |
| Max. and min. transmission | 0.8992 and 0.3952 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 4836 / 0 / 196 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.022 |
| Final R indices [I>2σ(I)] | R1 = 0.0375, wR2 = 0.0804 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0680, wR2 = 0.0910 |
| Largest diff. peak and hole | 0.438 and -0.466 e.Å ⁻³ |

6-Brom-3-hydroxy-4-methylbiphenyl-2-carboxylsäuremethylester (80c)



(AV5): Ausgehend von 2-Brom-3-butoxy-1-phenylpropenon (0.423 g, 1.50 mmol) und 1-Methoxy-1,3-bis-trimethylsilyloxy-penta-1,3-dien (0.411 g, 1.50 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde **80c** als gelbes Öl erhalten (0.166 g, 52%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.13 (s, 3H, CH_3), 3.21 (s, 3H, OCH_3), 6.92 – 7.25 (m, 5H, CH , Ar), 7.41 (s, 1H, CH , Ar), 10.85 (s, 1H, OH).

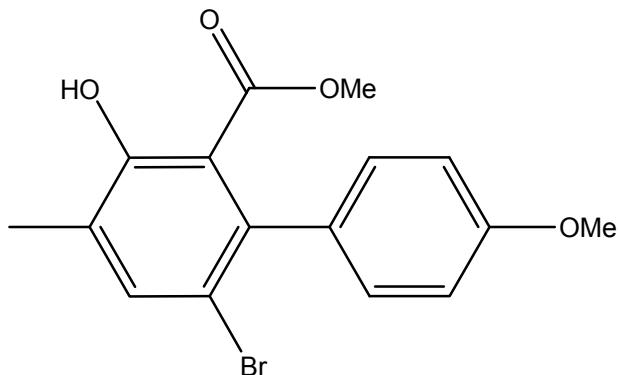
^{13}C NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 15.6 (CH_3), 51.9 (OCH_3), 113.5, 113.9 (C, Ar), 127.0, 127.5 (CH, Ar), 128.2 (C, Ar), 128.6, 138.5 (CH, Ar), 141.0, 142.0, 159.2 (C, Ar), 170.9 (C=O).

IR (kap., cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3057 (w), 3024 (w), 2950 (w), 2924 (w), 2851 (w), 1661 (s), 1599 (w), 1567 (w), 1498 (w), 1435 (m), 1402 (m), 1378 (w), 1355 (m), 1287 (m), 1235 (s), 1195 (s), 1161 (s), 1072 (w), 1016 (m).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 322 (M^+ , ^{81}Br , (33)), 320 (M^+ , ^{79}Br , (36)), 290 (80), 289 (19), 288 (81), 210 (18), 209 (100), 153 (27), 152 (51).

HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Br} (\text{M}^+)$ 320.0042, gefunden 320.0034.

6-Brom-3-hydroxy-p-methoxy-4-methylbiphenyl-2-carboxylsäuremethylester (80d)



(AV5): Ausgehend von 2-Brom-3-ethoxy-1-(4-methoxy-phenyl)-propenon (0.284 g, 1.00 mmol) und 1-Methoxy-1,3-bis-trimethylsilyloxy-penta-1,3-dien (0.274 g, 1.00 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde **80d** als gelber Feststoff (Schmelzpunkt $83^\circ - 85^\circ\text{C}$) erhalten (0.160 g, 48%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.28 (s, 3H, CH_3), 3.43 (s, 3H, OCH_3), 3.85 (s, 3H, OCH_3), 6.91 (d, 3J = 8.8 Hz, 2H, CH , Ar), 7.03 (d, 3J = 8.8 Hz, 2H, CH , Ar), 7.56 (s, 1H, CH , Ar), 10.91 (s, 1H, OH).

^{13}C NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 15.6 (CH_3), 52.1, 55.1 (OCH_3), 112.9 (CH , Ar), 113.8, 114.5, 127.9 (C, Ar), 129.7 (CH , Ar), 134.3 (C, Ar), 138.3 (CH , Ar), 140.6, 158.5, 159.0 (C, Ar), 171.1 (C=O).

IR (kap., cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3032 (w), 3003 (w), 2955 (w), 2923 (w), 2837 (w), 1713 (w), 1655 (m), 1606 (m), 1513 (m), 1462 (m), 1429 (m), 1401 (m), 1377 (m), 1337 (m), 1308 (m), 1283 (m), 1240 (s), 1228 (s), 1191 (m), 1174 (m), 1156 (m), 1145 (m), 1108 (m), 1018 (s).

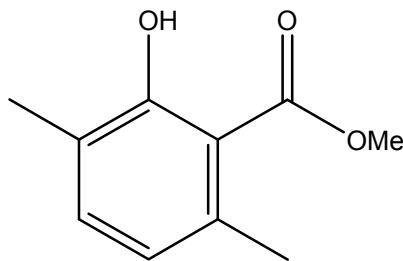
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 352 (M^+ , ^{81}Br , (47)), 350 (M^+ , ^{79}Br , (47)), 321 (16), 320 (99), 319 (22), 318 (100), 240 (19), 239 (95), 168 (16), 139 (29).

HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Br}$ (M^+) 350.0148, gefunden 350.0150.

8.5 ALLGEMEINE VORSCHRIFT ZUR SYNTHESE DER SALICYLATE/ALKYLARYLVERBINDUNGEN AUS ALYKYLENOLETHERN UND ACETALEN

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Salicylate (AV6): Die Synthese wurde in sekurierten Reaktionsgefäßen unter Schutzgas vorgenommen. Zu einer Dichlormethanlösung (1 mL) von **3** (3.0 mmol) und **38** / **83** (2.0 mmol) wurde eine Dichlormethanlösung (1 mL) von TiCl_4 (0.24 mL, 2.0 mmol) bei -78°C gegeben. Über 14 h ließ man die Lösung auf Raumtemperatur erwärmen. Anschließend wurde das Gemisch mit Dichlormethan (10 mL) verdünnt und mit Salzsäure (10 mL, 10%) versetzt. Die organische und die wässrige Phase wurden voneinander getrennt und die wässrige Phase anschließend mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Filtrat im Vakuum eingeengt. Der verbleibende Rest wurde mittels Säulenchromatografie gereinigt (Heptan/EtOAc = 10:1).

2-Hydroxy-3,6-dimethyl-benzoësäuremethylester (82a)



(AV6): Ausgehend von 4-Methoxybut-3-en-2-on (0.100 g, 1.00 mmol) und 1-Methoxy-1,3-bistrimethylsilyloxy-penta-1,3-dien (0.274 g, 1.00 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde **82a** als weißer Feststoff (Schmelzpunkt 38 ° - 41°C) (0.080 g, 40%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.21 (s, 3H, CH_3), 2.50 (s, 3H, CH_3), 3.95 (s, 3H, OCH_3), 6.55 (d, 3J = 7.5 Hz, 1H, CH, Ar), 7.08 (d, 3J = 7.5 Hz, 1H, CH, Ar), 11.55 (s, 1H, OH).

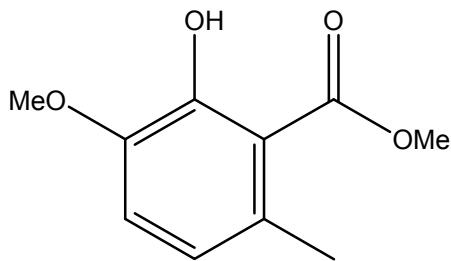
^{13}C NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 15.7, 23.8 (CH_3), 52.0 (OCH_3), 111.5 (C, Ar), 122.0 (CH, Ar), 124.1 (C, Ar), 135.0 (CH, Ar), 138.4, 161.0 (C, Ar), 172.6 (C=O).

IR (kap., cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3031 (w), 2962 (m), 2905 (w), 1667 (m), 1616 (w), 1585 (w), 1447 (w), 1411 (w), 1380 (w), 1347 (w), 1289 (w), 1259 (s), 1196 (w), 1147 (m), 1095 (s), 1054 (s), 1023 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 180 (M^+ , 47), 149, (23), 148 (91), 120 (100), 91 (50).

HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (M^+) 180.0781, gefunden 180.0785.

2-Hydroxy-3-methoxy-6-methyl-benzoësäuremethylester (82b)



(AV6): Ausgehend von 4-Methoxybut-3-en-2-on (0.100 g, 1.00 mmol) und 1,4-Dimethoxy-1,3-bistrimethylsilyloxybuta-1,3-dien (0.290 g, 1.00 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde **82b** als gelbes Öl erhalten (0.075 g, 38%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.46 (s, 3H, CH_3), 3.87 (s, 3H, OCH_3), 3.96 (s, 3H, OCH_3), 6.46 (d, 3J = 8.2 Hz, 1H, CH, Ar), 6.89 (d, 3J = 8.2 Hz, 1H, CH, Ar), 11.27 (s, 1H, OH).

¹³C NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 23.1 (CH₃), 52.1, 56.1 (OCH₃), 112.7 (C, Ar), 115.3, 121.3 (CH, Ar), 131.6, 146.6, 152.5 (C, Ar), 172.1 (C=O).

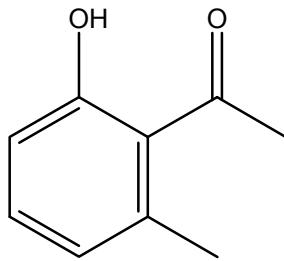
IR (kap., cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3432 (w), 3031 (w), 3000, w), 2955 (m), 2937 (m), 2837 (w), 1730 (m), 1663 (s), 1617 (w), 1583 (m), 1492 (m), 1436 (s), 1384 (w), 1351 (m), 1323 (m), 1294 (s), 1246 (s), 1201 (m), 1172 (w), 1154 (m), 1067 (s), 1047 (m).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 196 (M⁺, 60), 165 (40), 164 (100), 163 (17), 136 (90), 135 (45), 134 (29), 121 (41).

HRMS (EI): Berechnet für C₁₀H₁₂O₄ (M⁺) 196.0730, gefunden 196.0733.

EA berechnet für C₁₀H₁₂O₄: C 61.22%, H 6.16%. Gefunden: C 61.03%, H 6.34%.

1-(2-Hydroxy-6-methylphenyl)-ethanon (82c)



(AV6): Ausgehend von 4-Methoxybut-3-en-2-on (0.100 g, 1.00 mmol) und 2,4-Bistrimethylsilyloxpenta-1,3-dien (0.244 g, 1.00 mmol) in CH₂Cl₂ (5 mL) wurde **82c** als gelbes Öl erhalten (0.050 g, 33%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.60 (s, 3H, CH₃), 2.67 (s, 3H, CH₃), 6.72 (d, ³*J* = 7.7 Hz, 1H, CH, Ar), 6.84 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 1H, CH, Ar), 7.27 (t, ³*J* = 8.0 Hz, 1H, CH, Ar), 12.29 (s, 1H, OH).

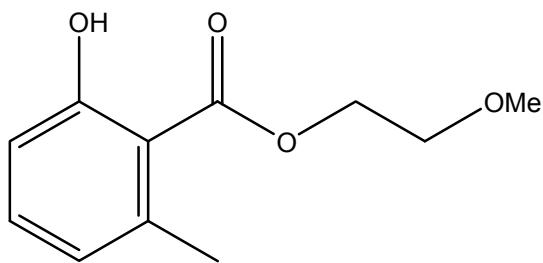
¹³C NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 24.4, 33.3 (CH₃), 116.5 (CH, Ar), 121.6, (C, Ar), 123.0, 134.6 (CH, Ar), 139.4, 162.7 (C, Ar), 206.1 (C=O).

IR (kap., cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3342 (b), 3061 (w), 2964 (w), 2929 (w), 2855 (w), 1688 (m), 1624 (s), 1606 (s), 1464 (s), 1446 (s), 1381 (m), 1361 (m), 1326 (s), 1287 (s), 1255 (s), 1213 (s), 1165 (m), 1101 (w), 1055 (w), 1034 (w).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 150 (M⁺, 35), 135 (100).

HRMS (EI): Berechnet für C₉H₁₀O₂ (M⁺) 150.0675, gefunden 150.0678.

2-Hydroxy-6-methylbenzoësäure 2-methoxyethylester (82d)



(AV6): Ausgehend von 4-Methoxybut-3-en-2-on (0.100 g, 1.00 mmol) und 1-(2-Methoxyethoxy)-1,3-bistrimethylsilyloxybuta-1,3-dien (0.304 g, 1.00 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde **82d** als gelbes Öl erhalten (0.051 g, 24%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.56 (s, 3H, CH_3), 3.42 (s, 3H, OCH_3), 3.73 (t, 3J = 4.7 Hz, 2H, CH_2), 4.51 (t, 3J = 4.7 Hz, 2H, CH_2), 6.71 (d, 3J = 8.1 Hz, 1H, CH , Ar), 6.83 (d, 3J = 8.8 Hz, 1H, CH , Ar), 7.26 (t, 3J = 3.9 Hz, 1H, CH , Ar), 11.07 (s, 1H, OH).

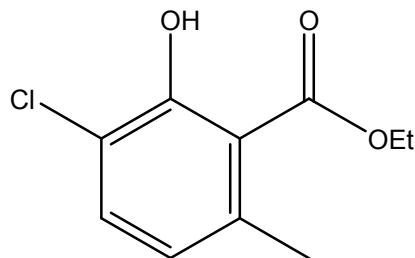
^{13}C NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 23.8 (CH_3), 58.9 (OCH_3), 64.1, 70.0 (CH_2), 112.4 (C, Ar), 115.5, 122.9, 134.2 (CH, Ar), 141.5, 162.6 (C, Ar), 171.3 (C=O).

IR (kap., cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3408 (w), 3058 (w), 2971 (m), 2933 (m), 2892 (m), 2822 (w), 1730 (w), 1661 (s), 1608 (m), 1579 (m), 1459 (m), 1445 (m), 1407 (w), 1376 (m), 1292 (m), 1253 (s), 1215 (s), 1166 (m), 1120 (s), 1079 (m), 1033 (w).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 210 (M^+ , 21), 135 (30), 134 (100).

HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (M^+) 210.0886, gefunden 210.0890.

3-Chlor-2-hydroxy-6-methylbenzoësäureethylester (82e)



(AV6): Ausgehend von 4-Methoxybut-3-en-2-on (0.100 g, 1.00 mmol) und 4-Chlor-1-ethoxy-1,3-bistrimethylsilyloxybuta-1,3-dien (0.214 g, 1.00 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde **82e** als gelber Feststoff (Schmelzpunkt 54° - 56°C) erhalten (0.032 g, 15%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.44 (t, ³J = 7.1 Hz, 3H, OCH₂CH₃), 2.63 (s, 3H, CH₃), 4.46 (t, ³J = 7.1 Hz, 2H, OCH₂CH₃), 6.67 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H, CH, Ar), 7.37 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H, CH, Ar), 11.93 (s, 1H, OH).

¹³C NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, (CH₃), 23.8 (OCH₂CH₃), 62.1 (OCH₂CH₃), 113.6, 119.9 (C, Ar), 122.8, 134.0 (CH, Ar), 140.0, 158.1 (C, Ar), 171.4 (C=O).

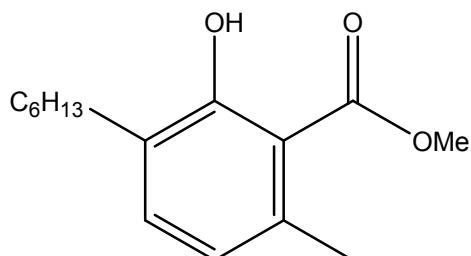
IR (kap., cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3430 (w), 3301 (w), 3065 (w), 3009 (w), 2985 (m), 2939 (m), 2870 (w), 2822 (w), 2744 (w), 2624 (w), 2586 (w), 1911 (w), 1662 (s), 1600 (m), 1564 (w), 1468 (m), 1455 (m), 1424 (s), 1374 (s), 1344 (m), 1298 (s), 1254 (s), 1209 (s), 1160 (m), 1126 (m) 1108 (m), 1020 (s).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 216(M⁺, ³⁷Cl, (8)), 214 (M⁺, ³⁵Cl, (22)), 169 (24), 168 (100).

HRMS (EI): Berechnet für C₁₀H₁₁O₃Cl (M⁺) 214.0391, gefunden 214.0391.

EA berechnet für C₁₀H₁₁O₃Cl: C 55.96%, H 5.17%. Gefunden: C 55.79%, H 5.40%.

3-Hexyl-2-hydroxy-6-methylbenzoic acid methylester (82f)



(AV6): Ausgehend von 4-Methoxybut-3-en-2-on (0.100 g, 1.00 mmol) und 1-Ethoxy-1,3-bis(trimethylsilyloxy)-deca-1,3-dien (0.344 g, 1.00 mmol) in CH₂Cl₂ (5 mL) wurde **82f** als gelbes Öl erhalten (0.138 g, 55%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, ³J = 7.1 Hz, 3H, CH₂(CH₂)₄CH₃), 1.25 – 1.60 (m, 8H, CH₂(CH₂)₄CH₃), 2.50 (s, 3H, CH₃), 2.61 (t, ³J = 7.5 Hz, 2H, CH₂(CH₂)₄CH₃), 3.96 (s, 3H, OCH₃), 6.64 (d, ³J = 7.6 Hz, 1H, CH, Ar), 7.14 (d, ³J = 7.6 Hz, 1H, CH, Ar), 11.52 (s, 1H, OH).

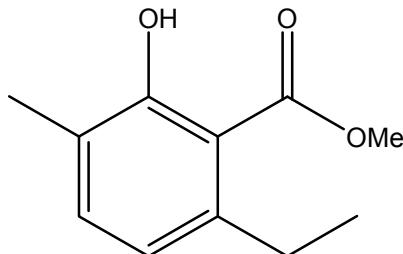
¹³C NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 22.6 (CH₃), 23.8, 29.2, 29.3, 29.7, 31.7 (CH₂), 51.9 (OCH₃), 111.6 (C, Ar), 122.0 (CH, Ar), 128.8 (C, Ar), 134.2 (CH, Ar), 138.3, 160.7 (C, Ar), 172.6 (C=O).

IR (kap., cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3094$ (w), 3034 (w), 2955 (s), 2929 (s), 2857 (s), 1751 (w), 1715 (w), 1660 (s), 1614 (m), 1582 (w), 1438 (s), 1417 (s), 1349 (s), 1288 (s), 1256 (s), 1240 (s), 1196 (m), 1146 (s), 1053 (w).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 250 (M^+ , 48), 190 (62), 161 (34), 148 (92), 147 (100), 120 (35).

HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (M^+) 250.1563, gefunden 250.1567.

6-Ethyl-2-hydroxy-3-methylbenzoësäuremethylester (82g)



(AV6): Ausgehend von 1-Methoxypent-1-en-3-on (0.228 g, 2.00 mmol) und 1-Methoxy-1,3-bistrimethylsilyloxy-penta-1,3-dien (0.822 g, 3.00 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde **82g** als Gemisch von Regioisomeren ($\text{rs} = 4:1$) erhalten (0.115 g, 30%). Die spektroskopischen Daten werden nur vom Hauptisomer angegeben.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.19$ (t, $^3J = 7.5$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 2.21 (s, 3H, CH_3), 2.65 (q, $^3J = 7.5$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 3.92 (s, 3H, OCH_3), 6.70 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1H, CH, Ar), 7.62 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1H, CH, Ar), 11.08 (s, 1H, OH).

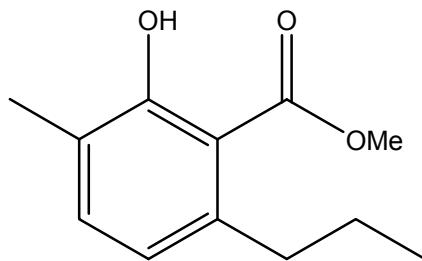
^{13}C NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.6$ (CH_3), 14.1 (CH_2CH_3), 27.0 (CH_2CH_3), 62.0 (OCH_3), 109.3 (C, Ar), 119.0 (CH, Ar), 123.9 (C, Ar), 126.7 (CH, Ar), 150.7, 159.8 (C, Ar), 171.0 (C=O).

IR (kap., cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3152$ (w), 2966 (w), 2953 (w), 2875 (w), 1728 (w), 1668 (s), 1617 (m), 1575 (w), 1497 (w), 1438 (s), 1416 (m), 1378 (m), 1438 (s), 1281 (s), 1262 (s), 1242 (s), 1233 (s), 1195 (s), 1174 (m), 1149 (s), 1102 (m), 1093 (m), 1058 (w), 1031 (m), 1010 (m).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 194 (M^+ , (38), 163 (21), 162 (100), 134 (50).

HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (M^+) 194.0937, gefunden 194.0945.

2-Hydroxy-3-methyl-6-propylbenzoësäuremethylester (82h)



(AV6): Ausgehend von 1-Ethoxyhex-1-en-3-on (0.284 g, 2.00 mmol) und 1-Methoxy-1,3-bistrimethylsilyloxy-penta-1,3-dien (0.822 g, 3.00 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde **82h** als gelbes Öl erhalten (0.080 g, 18%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.97 (t, 3J = 7.3 Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.59 (sext, 3J = 7.7 Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.20 (s, 3H, CH_3), 2.60 (t, 3J = 7.6 Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.92 (s, 3H, OCH_3), 6.68 (d, 3J = 8.2 Hz, 1H, CH, Ar), 7.60 (d, 3J = 8.2 Hz, 1H, CH, Ar), 11.08 (s, 1H, OH).

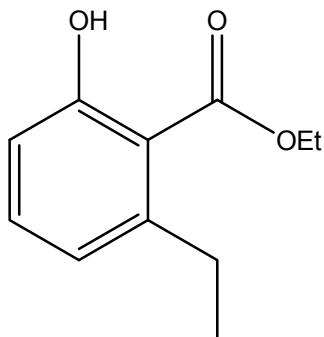
^{13}C NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 10.8 (CH_3), 14.0 (CH_2CH_3), 23.1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 36.1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 52.0 (OCH_3), 109.3 (C, Ar), 119.9 (CH, Ar), 124.2 (C, Ar), 126.4 (CH, Ar), 149.2, 159.9 (C, Ar), 171.1 (C=O).

IR (kap., cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3151 (w), 2955 (m), 2932 (w), 2817 (w), 1727 (w), 1668 (s), 1616 (m), 1575 (w), 1497 (w), 1438 (s), 1413 (m), 1378 (m), 1328 (m), 1282 (m), 1271 (m), 1247 (s), 1195 (s), 1175 (m), 1149 (s), 1106 (m), 1045 (w), 1009 (m).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 208 (M^+ , 44), 177 (20), 176 (79), 161 (100), 148 (46), 119 (20).

HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (M^+) 208.1094, gefunden 208.1093.

2-Ethyl-6-hydroxybenzoësäureethylester (84a)



(AV6): Ausgehend von 1,1-Dimethoxypentan-3-on (0.292 g, 2.00 mmol) und 1-Ethoxy-1,3-bis-trimethylsilyloxybuta-1,3-dien (0.822 g, 3.00 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL)

wurde **84a** als Gemisch von Regioisomeren ($rs = 6:1$) erhalten (0.220 g, 56%). Die spektroskopischen Daten werden nur vom Hauptisomer angegeben.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.23$ (t, $^3J = 7.5$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.40 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 3H, OCH_2CH_3), 2.63 (q, $^3J = 7.5$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 4.38 (q, $^3J = 7.1$ Hz, 2H, OCH_2CH_3), 6.69 – 6.1 (m, 2H, CH, Ar), 7.04 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 1H, CH, Ar), 10.80 (s, 1H, OH).

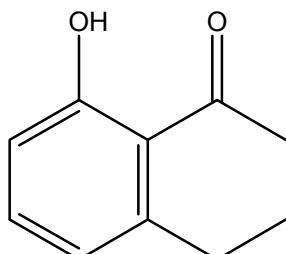
^{13}C NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.2$ (OCH_2CH_3), 14.8 (CH_2CH_3), 29.0 (CH_2CH_3), 61.1 (OCH_2CH_3), 110.2 (C, Ar), 116.4, 119.1, 129.7 (CH, Ar), 151.5, 161.6 (C, Ar), 170.1 (C=O).

IR (kap., cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3165$ (w), 2968 (w), 2935 (w), 2874 (w), 1666 (s), 1621 (m), 1572 (m), 1500 (m), 1462 (m), 1398 (m), 1371 (m), 1330 (m), 1293 (m), 1255 (s), 1212 (s), 1172 (w), 1150 (s), 1093 (s), 1069 (m), 1058 (m), 1015 (m).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 194 (M^+ , 34), 149 (22), 148 (100), 91 (25).

HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (M^+) 194.0937, gefunden 194.0938.

1-(2-Ethyl-6-hydroxyphenyl)-ethanon (84b)



(AV6): Ausgehend von 1,1-Dimethoxypentan-3-on (0.292 g, 2.00 mmol) und 2,4-Bistrimethylsilyloxpenta-1,3-dien (0.734 g, 3.00 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde **84b** als Gemisch von Regioisomeren ($rs = 4:1$) erhalten (0.152 g, 46%). Die spektroskopischen Daten werden nur vom Hauptisomer angegeben.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.23$ (t, $^3J = 7.6$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 2.59 (s, 3H, CH_3), 2.63 (q, $^3J = 7.6$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 6.71 – 6.80 (m, 2H, CH, Ar), 6.63 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1H, CH, Ar), 12.29 (s, 1H, OH).

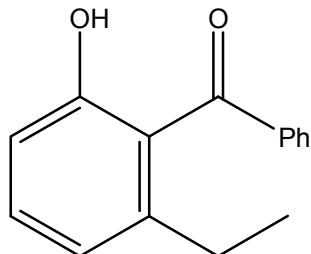
^{13}C NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.6$ (CH_2CH_3), 26.4 (CH_3), 29.0 (CH_2CH_3), 117.1 (CH, Ar), 117.6 (C, Ar), 119.0, 130.6 (CH, Ar), 154.1, 162.5 (C, Ar), 203.8 (C=O).

IR (kap., cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3033$ (w), 2967 (w), 2932 (w), 2874 (w), 2726 (w), 1636 (s), 1621 (s), 1570 (m), 1502 (m), 1453 (w), 1421 (m), 1363 (s), 1323 (s), 1301 (m), 1274 (m), 1256 (s), 1221 (s), 1193 (m), 1164 (m), 1148 (m), 1136 (w), 1057 (w).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 164 (M^+ , (47), 149 (100).

HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (M^+) 164.0831, gefunden 164.0833.

(2-Ethyl-6-hydroxyphenyl)-phenylmethanon (84c)



(AV6): Ausgehend von 1,1-Dimethoxypentan-3-on (0.292 g, 2.00 mmol) und (1,3-Bistrimethylsilyloxy-buta-1,3-dienyl)-benzol (0.919 g, 3.00 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde **84c** als Gemisch von Regioisomeren ($\text{rs} = 4:1$) erhalten (0.324 g, 72%). Die spektroskopischen Daten werden nur vom Hauptisomer angegeben.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.26$ (t, $^3J = 7.6$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 2.67 (q, $^3J = 7.6$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 6.70 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1H, CH, Ar), 6.89 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 1H, CH, Ar), 7.48 – 7.68 (m, 6H, CH, Ar), 12.14 (s, 1H, OH).

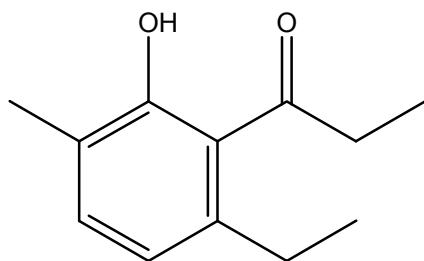
^{13}C NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.6$ (CH_2CH_3), 29.1 (CH_2CH_3), 117.0 (C, Ar), 117.2, 118.7, 128.2, 129.0, 131.6, 133.5, 138.1 (CH, Ar), 154.1, 163.5 (C, Ar), 201.0 (C=O).

IR (kap., cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3057$ (w), 3033 (w), 2966 (w), 2932 (w), 2873 (w), 1625 (s), 1598 (s), 1574 (s), 1497 (m), 1445 (m), 1414 (m), 1333 (s), 1299 (m), 1255 (s), 1225 (s), 1178 (m), 1160 (m), 1120 (m), 1096 (w), 1073 (w), 1027 (w).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 226 (M^+ , (82), 225 (100), 149 (46).

HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (M^+) 226.0910, gefunden 226.0909.

1-(6-Ethyl-2-hydroxy-3-methyl-phenyl)-propan-1-on (84d)



(AV6): Ausgehend von 1,1-Dimethoxypentan-3-on (0.292 g, 2.00 mmol) und 3,5-Bistrimethylsilyloxyhepta-2,4-dien (0.816 g, 3.00 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde **84d** als Gemisch von Regioisomeren ($rs = 4:1$) erhalten (0.130 g, 34%). Die spektroskopischen Daten werden nur vom Hauptisomer angegeben.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.19$ (t, $^3J = 7.6$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.23 (t, $^3J = 7.3$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 2.20 (s, 3H, CH_3), 2.65 (q, $^3J = 7.6$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 3.00 (q, $^3J = 7.3$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 6.71 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1H, CH, Ar), 7.55 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1H, CH, Ar), 12.79 (s, 1H, OH).

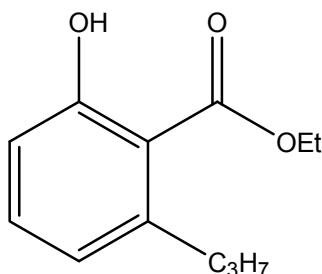
^{13}C NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.4$ (CH_2CH_3), 10.4 (CH_3), 14.1 (CH_2CH_3), 27.1, 31.3 (CH_2CH_3), 116.5 (C, Ar), 118.6 (CH, Ar), 124.7 (C, Ar), 126.9 (CH, Ar), 151.3, 160.8 (C, Ar), 206.8 (C=O).

IR (kap., cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2968$ (w), 2938 (w), 2876 (w), 1629 (s), 1574 /w), 1495 (w), 1454 (w), 1410 (m), 1373 (m), 1298 (m), 1275 (m), 1258 (m), 1230 (s), 1211 (m), 1140 (w), 1096 (m), 1051 (m), 1035 (m), 1009 (m).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 192 (M^+ , 19), 163 (100).

HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (M^+) 192.1144, gefunden 192.1143.

2-Hydroxy-6-propyl-benzoësäureethylester (84e)



(AV6): Ausgehend von 1,1-Dimethoxyhexan-3-on (0.320 g, 2.00 mmol) und 1-Ethoxy-1,3-bis-trimethylsilyloxybuta-1,3-dien (0.822 g, 3.00 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde **84e** als Gemisch von Regioisomeren ($r_s = 10:1$) erhalten (0.134 g, 32%). Die spektroskopischen Daten werden nur vom Hauptisomer angegeben.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.93$ (t, $^3J = 7.3$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.40 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 3H, OCH_2CH_3), 1.65 (sext, $^3J = 7.5$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.56 (t, $^3J = 7.3$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 4.39 (q, $^3J = 7.1$ Hz, 2H, OCH_2CH_3), 6.67 – 6.79 (m, 2H, CH, Ar), 7.74 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1H, CH, Ar), 10.79 (s, 1H, OH).

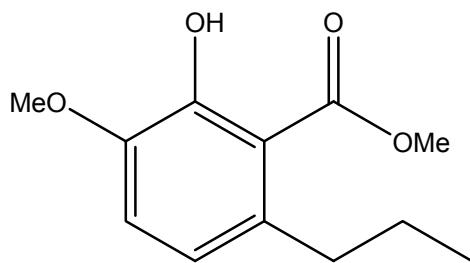
^{13}C NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.7$ (OCH_2CH_3), 14.1 (CH_2CH_3), 23.8 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 38.1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 61.1 (OCH_2CH_3), 110.2 (C, Ar), 117.0, 119.7, 129.6 (CH, Ar), 151.5, 161.6 (C, Ar), 170.1 (C=O).

IR (kap., cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3165$ (w), 2960 (w), 2932 (w), 2872 (w), 1667 (s), 1622 (m), 1573 (m), 1501 (w), 1464 (m), 1398 (w), 1371 (m), 1329 (m), 1303 (m), 1291 (m), 1277 (m), 1249 (s), 1208 (s), 1173 (w), 1150 (s), 1094 (s), 1015 (w).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 208 (M^+ , 43), 163 (27), 162 (100), 134 (92), 105 (34).

HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (M^+) 208.1094, gefunden 208.1094.

2-Hydroxy-3-methoxy-6-propylbenzoësäuremethylester (84f)



(AV6): Ausgehend von 1,1-Dimethoxyhexan-3-on (0.320 g, 2.00 mmol) und 1,4-Dimethoxy-1,3-bis-trimethylsilyloxy-buta-1,3-dien (0.870 g, 3.00 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde **84f** als Gemisch von Regioisomeren ($r_s = 8:1$) erhalten (0.167 g, 28%). Die spektroskopischen Daten werden nur vom Hauptisomer angegeben.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.95$ (t, $^3J = 7.3$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.62 (sext, $^3J = 7.5$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.63 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.88 (s, 3H, OCH_3), 3.92 (s, 3H, OCH_3), 6.68 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1H, CH, Ar), 7.49 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1H, CH, Ar), 10.89 (s, 1H, OH).

^{13}C NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.0$ (CH_2CH_3), 23.4 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 32.7 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 52.1, 60.4 (OCH_3), 111.3 (C, Ar), 119.8, 124.1 (CH, Ar), 143.2, 146.2, 155.1 (C, Ar), 170.7 (C=O).

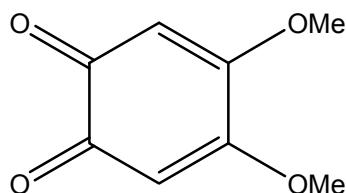
IR (kap., cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3152$ (w), 2957 (m), 2933 (w), 2871 (w), 1672 (s), 1616 (w), 1573 (w), 1498 (w), 1438 (s), 1414 (m), 1322 (s), 1292 (m), 1322 (s), 1292 (m), 1253 (s), 1199 (s), 1153 (m), 1093 (w), 1068 (w), 1045 (m), 1034 (m), 1010 (w).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 224 (M^+ , 46), 193 (20), 192 (100), 177 (75), 164 (40), 163 (16).

HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (M^+) 224.1043, gefunden 224.1039.

8.6 4,5-DIMETHOXY-[1,2]BENZOCHINON

4,5-Dimethoxy-[1,2]benzochinon (85)



Dimethoxybutadien (114 mg, 1 mmol) und Oxalylchlorid (250 mg, 2 mmol) werden bei 0 C° zusammengegeben. Anschließend wird überschüssiges Oxalylchlorid und entstandene Salzsäure unter Hochvakuum entfernt. Die entstandene dunkelbraune Masse wird mit 1 mL Dichlormethan gelöst und in Wasser (10 mL) gegeben. Nach Ausschütteln mit Dichlormethan (3 x 5 mL) werden die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt. **85** wurde als hellbrauner Feststoff erhalten (0.085 mg, 51%).

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 3.88 (s, 6H, OCH₃), 5.75 (s, 2H, CH).

¹³C NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 57.0 (OCH₃), 102.9 (CH), 163.6 (C), 178.8 (C=O).

IR (kap., cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3436 (b), 3285 (w), 3062 (w), 3025 (w), 2993 (w), 2947 (w), 2858 (w), 1672 (s), 1650 (s), 1616 (m), 1587 (s), 1580 (s), 1476 (w), 1458 (m), 1439 (w), 1397 (s), 1303 (w), 1286 (m), 1250 (s), 1179 (m), 1167 (m), 1151 (w).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 168 (M⁺, 3), 140 (100), 125 (25).

EA berechnet für C₈H₈O₄: C 57.14%, H 4.80%. Gefunden: C 57.07%, H 4.83%.

9 LITERATURVERZEICHNIS

- (1) Langer, P. *Synthesis* **2002**, 441.
- (2) Brownbridge, P. *Synthesis* **1983**, 85.
- (3) (a) Chan, T.H.; Brownbridge, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 3534.
(b) Molander, G.A., Cameron, K.O. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 830.
(c) Hagiwara, H.; Kimura, K.; Uda, H. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 860.
- (4) (a) Krägeloh, K.; Simchen, G. *Synthesis* **1981**, 30.
(b) Emde, h.; Domsch, D.; Feger, H.; Frick, H.; Götz, A.; Hergott, H.; Hofmann, K.; Kober, W., Krägeloh, K.; Oesterle, T.; Steppam, W.; West, W.; Simchen, G. *Synthesis* **1982**, 1.
- (5) ChanT.H.; Brownbridge, P. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 578.
(b) Danishefsky, S.; Harvey, D.F.; Quallich, G.; Uang, B. *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 393.
- (6) Hagiwara, H.; Kimura, K.; Uda, H. *J. Chem. Soc.; Chem. Commun.* **1986**, 860.
- (7) Enders, D; Burkamp, F.; Runsink, J. *Chem. Soc. Commun.* **1996**, 609.
- (8) (a) Evans, D. A.; Murry, J. A.; Kozlowski, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5814.
(b) Evans, D.A., Koslowski, M.C.; Murry, J.A.; Burgey, C.S.; Campos, K.R.; Connell, B.T.; Staples, R.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 669.
- (9) Brownbridge, P.; Chan, T.H. *Tetrahedron Lett.* **1980**, 3427.
- (10) (a) Kraus, G. A.; Gottschalk, P. *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 2111.
(b) Brownbridge, P.; Chan, T.H.; Brook, M. A.; Kang, G. J. *Can. J. Chem.* **1983**, 61, 688.
(c) Langer, P.; Krummel, T. *Chem.-Eur. J.* **2001**, 7, 1720.
- (11) (a) Schmidt, R. R.; Hoffmann, M. *Tetrahedron Lett.* **1982**, 409.
(b) See also: Yokoyama, Y. S.; Elmoghayar, M. R. H.; Kuwajima, I. *Tetrahedron Lett.* **1982**, 2673.
- (12) Langer, P.; Saleh, N. N. R.; Freifeld, I. *Chem. Commun.* **2002**, 168.
- (13) Langer, P.; Köhler, V. *Org. Lett.* **2000**, 1597.
- (14) Molander, G. A.; Shubert, D. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 4683.
- (15) Chan, T.H.; Brook, M.A. *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 2943.
- (16) ChanT.H.; Brownbridge, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 3534.
(b) Lee, S.D.; Chan, T.H. *Tetrahedron* **1984**, 40, 3611.
(c) See also: Kang, G.J.; Chan, T.H., *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 452.
- (17) (a) Chan, T. H.; Stössel, D. *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 2423.
(b) Chan, T. H.; Stössel, D. *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 4901.
- (18) Brownbridge, P.; Chan; T.H.; Brook, M.A.; Kang, G.J. *Can. J. Chem.* **1983**, 61, 688.

- (19) Langer, P.; Albrecht, U. *Synlett* **2001**, 526.
- (20) (a) Langer, P.; Albrecht, U.; Nguyen, T. H. V. *J. Org. Chem.* **2004**, *10*, 3417.
(b) Langer, P., Albrecht, U. *Syn. Lett.* **2001**, 526.
- (21) Lee, S. D.; Chan, T. H. *Tetrahedron* **1984**, *40*, 3611
- (22) Molander, G. A.; Cameron, K. O. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 830.
- (23) Molander, G. A.; Eastwood, P. R. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 8382.
- (24) Molander, G. A.; Carey, J. S. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4845.
- (25) Molander, G. A.; Bessières, B.; Eastwood, P. R.; Noll, B. C. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4124.
- (26) Chan, T.H.; Chaly, T.; *Tetrahedron Lett* **1982**, 2935.
- (27) Chan, T.H.; Stössel, D. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 4901.
- (28) Chan, T.H.; Stössel, D. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2423.
- (29) (a) Langer, P.; Stoll, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1803; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1919.
(b) Langer, P.; Schneider, T.; Stoll, M., *Chem.-Eur. J.* **2000**, *6*, 3204.
- (30) (a) Stork, G.; Rychnovsky, S. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1564.
(b) Marino, C.; Varela, O.; de Lederkremer, R. M. *Carbohydr. Res.* **1990**, *220*, 145.
(c) Langer, P.; Saleh, N.N.R.; Köhler, V. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1566.
- (31) Langer, P.; Saleh, N. N. R. *Org. Lett.* **2000**, 3333.
- (32) (a) Langer, P.; Eckardt, T.; Stoll, M. *Org. Lett.* **2000**, 2991.
- (33) Langer, P.; Eckardt, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4343; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4503.
- (34) (a) Langer, P.; Freifeld, I.; Holtz, E. *Synlett* **2000**, 501.
(b) Langer, P.; Freifeld, I. *Chem.-Eur. J.* **2001**, *7*, 565.
(c) Nakada, M.; Iwata, Y.; Takano, M. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 9077.
- (35) (a) Arai, H.; Miyajima, H.; Mushirosa, T.; Yamamoto, Y. *Chem. Pharm. Bull.* **1989**, *12*, 3229.
(b) Booth, P. M.; Fox, C. M. J.; Ley, S. V. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1987**, 121.
(c) Mori, K.; Sasaki, M.; Tamada, S.; Suguro, T.; Masuda, S. *Tetrahedron* **1979**, *35*, 1601.
- (36) (a) Chan, T.H.; Prasad, C. V. C. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 110.
(b) Chan, T.H.; Prasad, C. V. C. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 120.
- (37) (a) Roberge, G.; Brassard, P. *Synthesis* **1981**, 381.
(b) Krohn, K.; Ostermeyer, H.-H.; Tolkiehn, K. *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 2640.
(c) Roberge, G.; Brassard, P. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4161.

- (38) O'Malley, G. J.; Murphy, R. A. Jr.; Cava, M. P. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5533.
- (39) Review: Feist, H.; Langer, P. *Synthesis* **2007**, 327.
- (40) Chan, T.H.; Brownbridge, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 578.
- (41) Ahmed, Z.; Büttner, S.; Sher, M.; Trabhardt, T.; Langer, P.; nicht veröffentlicht
- (42) Chan, T. H.; Stössel, D. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2423.
- (43) Chan, T. H.; Stössel, D. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 4901.
- (44) Nguyen, V. T. H.; Bellur, E.; Langer, P. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 113.
- (45) (a) Nguyen, V. T. H.; Langer, P. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 815.
 (b) Nguyen, V. T. H.; Appel, B.; Langer, P. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 7674.
- (46) Chan, T.H.; Brownbridge, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3534.
- (47) Brownbridge, P.; Chan, T.-H.; Brook, M. A.; Kang, G. J. *Can. J. Chem.* **1983**, *61*, 688.
- (48) Nguyen, V. T. H.; Bellur, E.; Appel, B.; Langer, P. *Synthesis* **2006**, 1103.
- (49) Kang, G. J.; Chan, T. H. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 452.
- (50) Reim, S.; Langer, P. nicht veröffentlicht
- (51) Dede, R.; Langer, P. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 9177.
- (52) Reim, S.; Lubbe, M.; Langer, P. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 6751.
- (53) Ahmed, Z.; Langer, P. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 417.
- (54) Ahmed, Z.; Langer, P. *Synlett* **2006**, 3361.
- (55) Mamat, C.; Pundt, T.; Schmidt, A.; Langer, P. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 2183.
- (56) Lubbe, M.; Mamat, C.; Langer, P. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 413.
- (57) Nguyen, V. T. H.; Langer, P. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 1013.
- (58) Ahmed, Z.; Fischer, C.; Spannenberg, A.; Langer, P. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 4800.
- (59) Langer, P.; Bose, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4033; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4165.
- (60) (a) Bose, G.; Langer, P. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 3861.
 (b) Bose, G.; Bracht, K.; Bednarski, P. J.; Lalk, M.; Langer, P. *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, *14*, 4694.
- (61) Bose, G.; Ullah, E.; Langer, P. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6015
- (62) *Römpf Lexikon Naturstoffe* (W. Steglich, B. Fugmann, S. Lang-Fugmann, eds.), Thieme, Stuttgart: **1997**.
- (63) Geodinhydratmethylester und Methylchlorasterrat: (a) Lee, H. J.; Lee, J. H.; Hwang, B. Y.; Kim, H. S.; Lee, J. J. *J. Antibiot.* **2002**, *55*, 552;
 (b) Hargreaves, J.; Park, J.-o.; Ghisalberti, E. L.; Sivasithamparam, K.; Skelton, B. W.; White, A. H. *J. Nat. Prod.* **2002**, *65*, 7;

- (c) 1-Desgalloylsanguinin: Hussein, S. A. M.; Ayoub, N. A.; Nawwar, M. A. M. *Phytochemistry* **2003**, *63*, 905;
- (d) Dehydrotrigallische Säure: Nawwar, M. A. M.; Hussein, S. A. M.; Buddrus, J.; Linscheid, M. *Phytochemistry* **1994**, *35*, 1349;
- (e) Epiphorellische Säure: Fiedler, P.; Gambaro, V.; Garbarino, J. A.; Quilhot, W. *Phytochemistry* **1986**, *25*, 461;
- (f) Jolkianin: Lee, S.-H.; Tanaka, T.; Nonaka, G.-i.; Nishioka, I. *Chem. Pharm. Bull.* **1991**, *39*, 630;
- (g) Remurin A: Yoshida, T.; Ahmed, A. F.; Okuda, T. *Chem. Pharm. Bull.* **1993**, *41*, 672;
- (h) Micareische Säure: Elix, J. A.; Jones, A. J.; Lajide, L.; Coppins, B. J.; James, P. W. *Aust. J. Chem.* **1984**, *37*, 2349.
- (64) Moroz, A. A.; Shvartsberg, M. S. *Russ. Chem. Rev.* **1974**, *43*, 679.
- (65) Sinisi, R.; Sani, M.; Candiani, G.; Parente, R.; Pecker, F.; Bellosta, S.; Zanda, M. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 6515.
- (66) a) Taillefer, M.; Cristau, H.-J. ; Cellier, P. P.; Spindler, J.-F.; Fr 2833947-WO 0353225 (Pr. Nb. Fr 2001 16547), 2001; Taillefer, M.; Cristau, H.-J. ; Cellier, P. P.; Spindler, J.-F.; A. Ouali, Fr 2840303-WO 03101966 (Pr. Nb. Fr 2002 06717), **2002**;
- (b) Buchwald, S. L.; Klapars, A.; Antilla, J. C.; Job, G. E.; Wolter, M.; Kwong, F. Y.; Nordmann, G.; Hennessy, E. J. WO 02/085838 (Prioritynumber US **2001** 0286268), 2001.
- (67) Chan, T. H.; Prasad, C. V. C. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3012.
- (68) Rashid, M. A.; Rasool, N.; Adeel, M.; Fischer, C.; Reinke, H.; Langer, P. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 529-535.
- (69) Rashid, M. A.; Rasool, N.; Adeel, M.; Reinke, H.; Fischer, C.; Langer P. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 3782-3793.
- (70) Mroß, G.; Langer, P. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 8519.
- (71) (a) Dahanukar *et al.*, *Indian Journal of Pharmacology* **2000**, 96.
- (b) Mahabusarakam *et al.*, *33 Free Rad Res.* **2000**, 643.
- (72) (a) Kawahara, N.; Masuda, K.; Sekita, S.; Satake, M. *Chem. Pharm. Bull.* **2001**, *49*, 771.
- (b) Inouye, H.; Nakamura, Y. *Tetrahedron* **1971**, *27*, 1951.
- (c) Kanamori, H.; Sakamoto, I.; Mizuta, M.; Tanaka, O. *Chem. Pharm. Bull.* **1986**, *34*, 1663.
- (d) Lacaille-Dubois, M.-A.; Galle, K.; Wagner, H. *Planta Med.* **1996**, *62*, 365.
- (e) Kawahara, N.; Masuda, Kazuo; Sekita, S.; Satake, M. *Chem. Pharm. Bull.* **2001**, *49*, 771.

- (f) Li, J.-C.; Feng, L.; Sun, B.-H.; Ikeda, T.; Nohara, T. *Biol. Pharm. Bull.* **2005**, *28*, 534.
- (73) (a) Shamma, M.; Tomlinson, H. H. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2852.
 (b) Ishii, H.; Ishikawa, T.; Ishikawa, Y.-i.; Sakamoto, M.; Ishikawa, M.; Takahashi, T. *Chem. Pharm. Bull.* **1984**, *32*, 2984.
 (c) Matsuhashi, R.; Satou, T.; Koike, K.; Yokosuka, A.; Mimaki, Y.; Sashida, Y.; Nikaido, T. *Planta Med.* **2002**, *68*, 169.
- (74) (a) Holker, J. S. E.; O'Brien, E.; Simpson, T. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1983**, 1365.
 (b) Stinson, E. E.; Moreau, R. A. *Phytochemistry* **1986**, *25*, 2721.
 (c) Abe, H.; Nishioka, K.; Takeda, S.; Arai, M.; Takeuchi, Y.; Harayama, T. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 3197.
 (d) Zhang, H.-W.; Huang, W.-Y.; Song, Y.-C.; Chen, J.-R.; Tan, R.-X. *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 2861.
 (e) Tanahashi, T.; Kuroishi, M.; Kuwahara, A.; Nagakura, N.; Hamada, N. *Chem. Pharm. Bull.* **1997**, *45*, 1183.
- (75) (a) Kamisuki, S.; Takahashi, S.; Mizushina, Y.; Hanashima, S.; Kuramochi, K.; Kobayashi, S.; Sakaguchi, K.; Nakata, T.; Sugawara, F. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 5695.
 (b) Uchida, R.; Tomoda, H.; Dong, Y.; Omura, S. *J. Antibiot.* **1999**, *52*, 572.
 (c) Khan, K. A.; Shoeb, A. *Phytochemistry* **1984**, *23*, 765.
- (76) (a) Takechi, M.; Tanaka, Y.; Takehara, M.; Nonaka, G.-I.; Nishioka, I. *Phytochemistry* **1985**, *24*, 2245.
 (b) Tanaka, T.; Tachibana, H.; Nonaka, G.-i.; Nishioka, I.; Hsu, F.-L. *Chem. Pharm. Bull.* **1993**, *41*, 1214.
 (c) Yokozawa, T.; Chen, C. P.; Tanaka, T.; Kitani, K. *Biochem. Pharmacol.* **2002**, *63*, 853.
- (77) Gould, S. J.; Melville, C. R.; Chen, J.; *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4561.
- (78) Miles, D. H.; Randle, S.; Shakir, R.; Atwood, J. L. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2813.
- (79) Lin, Y.-L.; Wu, Y.-M.; Kuo, Y.-H. *Phytochemistry* **1997**, *45*, 1057.
- (80) Mroß, G.; Reinke, H.; Langer, P. *Synlett* **2008**, 963-966.
- (81) (a) Carter, D.; Wallace, T. W., *Synthesis* **1983**, 1000.
 (b) Tappey H. J.; Murray S.; Henry M. F.; *Syn. Commun.* **1981**, 889.
 (c) Toshiki, M.; Mitsuyuki, S.; Sachiko, S.; Takashi, Y; Tsutomu, M.; Takuya, S.; Hiroki, S.; Yuji, K.; Keiko, F.; Noriko, N.; Megumi, Y.; *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2004**; 4019.
 (d) Ollevier, T.; Desyroy, V.; Asim, M.; Brochu, M.-C.; *Syn. Lett.* **2004**; 2794.

- (82) Young, S.T; Turner, J.R.; Tarbell, D.S.; *J. Org. Chem.* **1963**, 928.
- (83) El'tshov, A. V., *J. Gen. Chem. USSR* **1963**, 33, 1952; *Chem. Abstr.* **1963**, 59, 11463.
- (84) Wanzlick, H.-W.; Jahnke, U., *Chem. Ber.* **1968**, 101, 3744.
- (85) Horner, L.; Göwecke, S., *Chem. Ber.* **1961**, 94, 1267.
- (86) review, siehe: Langer, P., *Synlett* **2006**, 3369-3381.

LEBENSLAUF

Schulbildung

09/1984 – 07/1988 Grundschule Edendorf, Itzehoe
09/1988 – 07/1998 Sophie Scholl Gymnasium (ehm. Kreisgymnasium), Itzehoe
Abschluss: Abitur (Note: 2,5)

Wehrdienst

09/1998 – 06/1999 Wehrdienstzeit im 3./ABC-Abwehrbataillon 610, Albersdorf

Studium

10/1999 – 03/2005 Studium der Biochemie an der

Ernst-Moritz-Arndt Universität Greifswald (Note: 1,9)

März 05 – Vordiplom (Note: 2,4)

Studienschwerpunkte im Hauptstudium:

- Chemisches Wahlfach: Organische Chemie
- Biologisches Wahlfach: Pharmazeutische Biologie

Diplomarbeitsthema:

„*Einsatz von maskierten Dianionen und (2,4-Dioxobutyliden) – phosphoranen in Domino-Cyclisierungen*“ (Note: 1,1)

05/2005 – *10/2008* Promotion an der Universität Rostock am Institut für Chemie, Fachbereich Organische Chemie unter Prof. Peter Langer

Praktische Erfahrungen

04/2002 – 09/2002 Arbeit als studentische Hilfskraft am Institut für Pharmazie, Universität Greifswald

02/2002 – 03/2002, 08/2002 – 09/2002 Viermonatiges Berufspraktikum bei der Firma Ganomycin, Gesellschaft für biomedizinische Forschung, Greifswald

Sonstige Kenntnisse

Sprachkenntnisse: Konversationssichere Englischkenntnisse, Latinum

EDV-Kenntnisse: Sicherer Umgang mit Microsoft-Anwendungen (Word, Excel) und Chemie-Draw *Ultra*, sowie Sci-Finder und Beilstein

Wissenschaftlicher Werdegang

10/1999 – 03/2005 Studium der Biochemie an der Universität Greifswald

03/2005 **Abschluss: Diplom-Biochemiker**

Thema der Diplomarbeit: „*Einsatz von maskierten Dianionen und (2,4-Dioxobutyliden)-phosphoranen in Domino-Cyclisierungen*“ (Note: 1,1)

Fachgebiet: Organische Chemie

Betreuer: Prof. Dr. Peter Langer

05/2005 – 10/2008 Promotion an der Universität Rostock

Titel der Dissertationsschrift: „*Synthese funktionalisierter Biaryle, Diarylether und Xanthone durch Formale [3+3] Cyclokondensationen von 1,3-Bis(silyloxy)-1,3-butadienen*“

Fachgebiet: Organische Synthesechemie

Betreuer: Prof. Dr. Peter Langer

(Publikationsliste: siehe Anhang)

Weitere Tätigkeiten im Rahmen des Studiums/der Promotion

06/2005 – 10/2008 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Arbeitskreis von Prof. Langer an den Universitäten Rostock

Betreuung von Grund- und Hauptpraktika der Organischen Chemie sowie des Seminars Chemie für Mediziner

Publikationsliste

2006 Gerson Mroß, Edith Holtz, Peter Langer: "Synthesis of Functionalized Furans based on Feist-Benary-Cyclization of (2,4-Dioxobutylidene)phosphoranes with α -Haloketones and α -Chloracetaldehyde". in *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 8045-8049.

Gerson Mroß, Peter Langer: „Synthesis of Functionalized Arylalkyl and Diaryl Ethers by [3+3] Cyclization of 3-Alkoxy- and 3-Aryloxy-1-siloxy-1,3-butadienes with 3-(Silyloxy)alk-2-en-1-ones “.in *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 8519-8521.

2008 Gerson Mroß, Helmut Reinke, Peter Langer: "Synthesis of Functionalized Biaryls based on a 'Heck Cross-Coupling / [3+3] Cyclization' Strategy" in *Synlett* **2008**, 963-966.