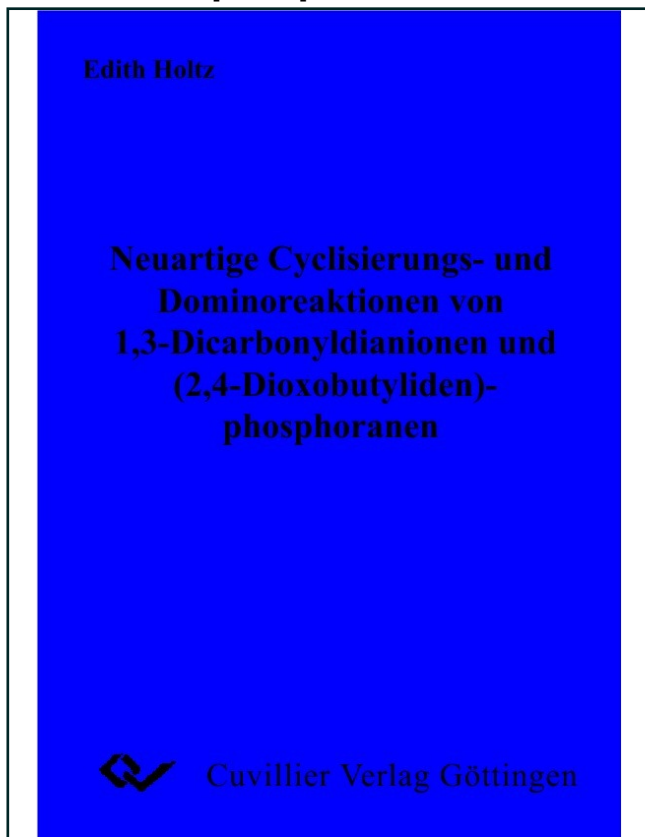




Edith Holtz (Autor)

**Neuartige Cyclisierungs- und Dominoreaktionen von  
1,3-Dicarbonyldianionen und (2,4-Dioxobutyliden)-  
phosphoranen**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2822>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,  
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

## Inhaltsverzeichnis

Kapitel	Überschrift	Seite
1	<b>Einführung und allgemeine Zielsetzung</b>	1
2	<b>Synthese und Reaktionen von Hexahydrobenzofuranen</b>	2
2.1	Einleitung	2
2.2	Darstellung der Ausgangsmaterialien	2
2.3	Darstellung einiger 2,3,3a,4,5,6-Hexahydrobenzo[ <i>b</i> ]furane	4
2.4	Weiterführende Versuche	6
2.5	Abschließende Bemerkungen	7
3	<b>Umsetzung von 1,3-Dicarbonyldianionen mit Halogenacetonitrilen</b>	7
3.1	Einleitung	7
3.2	Erste Schritte	7
3.3	Optimierungsversuche	8
3.4	Variation der Dicarbonylverbindung	10
3.5	Weitere Versuche	11
3.6	Abschließende Bemerkungen	12
4	<b>Synthese von 4-Hydroxycyclopent-2-enonen</b>	12
4.1	Einleitung	12
4.2	Erste Versuche	13
4.3	Versuche mit anderen Hexandionen	14
4.4	Variation der Edukte	15
4.5	Umsetzung eines Dianions mit Acetylaceton	17
4.6	Fazit	17
5	<b>Funktionalisierung von 2-Hydroxymethyltetrahydrofuranen</b>	18
5.1	Einleitung	18
5.2	Darstellung und Mesylierung von <i>syn</i> -2- <i>tert</i> -Butoxycarbonylmethyl-5-hydroxymethyltetrahydrofuranen	18
5.3	Die Suche nach einer geeigneten Methode	19
5.4	Variation des Nucleophils	19
5.5	Esterspaltung	20
5.6	Zusammenfassung	21

Kapitel	Überschrift	Seite
6	<b>Umsetzungen von 2-Vinylcarbonylphenol und Dihydroflavon mit Tricarbonylverbindungen</b>	21
6.1	Vorbemerkungen	21
6.2	Vorbereitende Arbeiten	21
6.3	Die Cyclisierungsreaktionen	22
6.4	Versuche der Optimierung durch nachträgliche Oxidation	24
6.5	Versuch der Umsetzung von 2-(Phenylethynylcarbonyl)phenol	26
6.6	Fazit	26
7	<b>Diels-Alder-Reaktionen von 2-Vinylcarbonylphenol mit 1,3-Bis-(trimethyl-silyloxy)buta-1,3-dienen</b>	26
7.1	Einleitung	26
7.2	Die Experimente	26
7.3	Fazit	27
8	<b>Rutheniumkatalysierte Olefinmetathese von Epoxiden</b>	28
8.1	Einleitung	28
8.2	Die Suche nach geeigneten Bedingungen	28
8.3	Versuche zur Übertragbarkeit auf verwandte Systeme	29
8.4	Versuche mit Epoxyalkylallylsilanen und 1,9-Diepoxycyclohex-5-en	30
8.5	Abschließende Bemerkungen	30
9	<b>Synthese von Dihydroxybenzophenonen</b>	31
9.1	Einleitung	31
9.2	Vorbereitende Arbeiten	31
9.3	Erste Versuche	31
9.4	Variation der Edukte	33
9.5	Röntgenstrukturanalysen	35
9.6	Zusammenfassung	37
10	<b>Darstellung und Wittig-Reaktionen von (3-Carbonyl-2-furyl)methyl-triphenylphosphoniumchloriden</b>	37
10.1	Vorbemerkungen	37
10.2	Die Cyclisierungen	38
10.3	Wittig-Reaktionen der Cyclisierungsprodukte	41
10.4	Hydrierung einiger Wittig-Produkte	44
10.5	Zusammenfassung	44

Kapitel	Überschrift	Seite
<b>11</b>	<b>Versuche zur Synthese 1-(Ethyloxycarbonyl)-2,4-dihydroxy-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin und 4-(Methyloxycarbonyl)-acetessigsäureamid</b>	45
11.1	2-(Ethyloxycarbonyl)-3-(ethyloxycarbonylmethyl)-5(2,5-dioxaspiro-[5,4]-dec-1-yl)phenol	45
11.2	4-(Methyloxycarbonyl)-2-(triphenylphosphoryliden)acetessigsäureanilid	47
<b>12</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	50
12.1	Allgemeines	50
12.2	Hexahydrobenzofurane	51
12.2.1	Darstellung der Ausgangsmaterialien	51
12.2.2	Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von 1,3-Dicarbonylverbindungen mit 1,4-Dibrombut-2-en (AV1)	53
12.2.3	Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von 1,3,5-Tricarbonylverbindungen mit 1,4-Dibrombut-2-en (AV2)	55
12.2.4	Allgemeine Vorschrift zur Umlagerung mit Pd-Katalysatoren (AV3)	58
12.2.5	Reaktionen von 2,3,3a,4,5,6-hexa-hydrobenzo[ <i>b</i> ]furanen	60
12.3	Umsetzung von 1,3-Dicarbonylverbindungen mit Bromacetonitril	63
12.3.1	Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von 1,3-Dicarbonylverbindungen mit Bromacetonitril (AV4)	63
12.3.2	Umsetzung von 5-Cyano-3-oxopentansäureethylester mit Methyljodid	68
12.4	Umsetzung von 1,3-Dicarbonylverbindungen mit 1,2-Diketonen	69
12.4.1	Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von 1,3-Dicarbonylverbindungen mit 1,2-Diketonen (AV5)	69
12.4.2	Umsetzung von Acetessigsäureethylester mit Hexan-2,5-dion	82
12.5	Umsetzung von <i>syn</i> -2- <i>tert</i> -Butoxycarbonylmethyl-5-methylsulfonyloxymethyltetrahydrofuran mit Alkoholaten und Thioalkoholaten	83
12.5.1	Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von <i>syn</i> -2- <i>tert</i> -Butoxycarbonylmethyl-5-methylsulfonyloxymethyltetrahydrofuran mit Alkoholaten und Thioalkoholaten (AV6)	83
12.5.2	Hydrolyse der Esterfunktion	91

Kapitel	Überschrift	Seite
12.6	Umsetzung von 2-Vinylcarbonylphenol und Dihydroflavon mit 1,3,5-Tri-carbonylverbindungen	92
12.6.1	Synthese von 2-Vinylcarbonylphenol	92
12.6.2	Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von 2-Vinylcarbonylphenol und Dihydroflavon mit 1,3,5-Tricarbonylverbindungen (AV7)	92
12.7	Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von 1,3-Bis(trimethylsilyloxy)-buta-1,3-dienen mit 2-Vinylcarbonylphenol (AV8)	96
12.8	Rutheniumkatalysierte Olefinmetathese	98
12.8.1	Allgemeine Vorschrift zur Rutheniumkatalysierten Olefinmetathese (AV9)	98
12.8.2	Palladiumkatalysierte Hydrierung von 1,9-Diepoxydec-5-en	103
12.9	Umsetzung von 4-(Triphenylphosphoryliden)acetessigsäurederivaten mit 3-Formylchromonen	104
12.9.1	Synthese von 4-(Triphenylphosphoryliden)acetessigsäurederivaten	104
12.9.2	Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von 4-(Triphenylphosphoryliden)-acetessigsäurederivaten mit 3-Formylchromonen (AV10)	106
12.10	Synthese und Wittig-Reaktion von 2-Furymethyltriphenylphosphoniumchloriden	117
12.10.1	Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von 2,4-Oxo-1-phosphoryliden mit Chloracetaldehyd (AV11)	117
12.10.2	Allgemeine Vorschrift zur Wittig-Reaktion von 2-Furymethyltriphenylphosphoniumchloriden (AV12)	121
12.10.3	Allgemeine Vorschrift zur palladiumkatalysierten Hydrierung von Vinylfuranen (AV13)	131
12.11	Synthese von 2-Ethyloxycarbonyl-3-etoxy-carbonylmethyl-5-(2,5-dioxaspiro[5,4]dec-1-yl)-phenol und 4-Metoxycarbonyl-2-triphenylphosphorylidenacetessigsäureanilid	133
12.11.1	Umsetzung von 1-Ethoxy-1,3-bis(trimethylsilyloxy)buta-1,3-dien mit 2,5-Dioxaspiro[5,4]decan-6-carbonsäurechlorid	133
12.11.2	Umsetzung von 4-(Triphenylphosphoryliden)acetessigsäuremethylester mit Phenylisocyanat	134
<b>13</b>	<b>Quellenverzeichnis</b>	<b>135</b>

Kapitel	Überschrift	Seite
<b>14</b>	<b>Anhang</b>	140
14.1	NMR-Spekten	140
14.2	Röntgenstrukturanalysen	152
14.2.1	Röntgenstruktur von 5-Chlor-2,4'-dihydroxy-3'-methoxycarbonyl-4-methylbenzophenon	152
14.2.2	Röntgenstruktur von 2,4'-Dihydroxy -3'-(1-pyrrolidinyl)carbonylbenzophenon	159
14.2.3	4-Methoxycarbonyl-2-triphenylphosphorylidenacetessigsäureanilid	166
	Danksagungen	176