



Juliane Grota (Autor)

**Reaktionen von Vinylcyclobutanen nach
Einelektronenoxidation Mechanistische Studien und
Anwendung in der Synthese**

Juliane Grota

**Reaktionen von Vinylcyclobutanen
nach Einelektronenoxidation**
Mechanistische Studien und
Anwendung in der Synthese



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2904>

Copyright:

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

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

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Einführung in Elektronentransferprozesse	3
2.1	Der Elektronentransfer (ET).....	3
2.2	Thermodynamik und Kinetik des Elektronentransfers	4
2.3	Der photoinduzierte Elektronentransfer (PET)	5
2.4	Die WELLER-Gleichung.....	10
2.5	Quantenausbeute und Rückelektronentransfer	11
2.6	Die STERN-VOLMER-Beziehung	14
2.7	Sensibilisierung.....	15
2.8	Cosensibilisierung.....	17
3	Einführung in die Chemie der Cyclobutane	21
3.1	Synthese und Vorkommen von Cyclobutanen.....	21
3.2	Cyclobutane in der modernen Synthese.....	25
3.3	[2+2]-Cycloreversion	28
3.4	Umlagerung und Fragmentierung von Vinylcyclobutanen.....	30
4	Kurze Einführung in die Matrixisolation	33
5	Aufgabenstellung	37
6	Ergebnisse und Diskussion	39
6.1	Darstellung der Ausgangsverbindungen	39
6.1.1	Synthesekonzept zur Darstellung tricyclischer Vinylcyclobutane.....	39
6.1.2	Darstellung von 3-Methyl-cyclohex-2-enon	42
6.1.3	[2+2]-Cycloaddition zur Darstellung tricyclischer Cyclobutanone.....	43
6.1.3.1	Darstellung von <i>cis,anti,cis</i> -Tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]decan-3-on.....	43
6.1.3.2	Darstellung der 6-Methyl-tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]decan-3-one.....	43

6.1.3.3	Darstellung der 6-Methyl-tricyclo[5.4.0.0 ^{2,6}]uncan-3-one	44
6.1.3.4	Darstellung der 7-Methyl-tricyclo[6.3.0.0 ^{2,7}]undecan-3-one	46
6.1.3.5	Darstellung der Tricyclo[6.4.0.0 ^{2,7}]dodecan-3-one und Zuordnung ihrer Stereochemie	46
6.1.4	PETERSON-Olefinierung zur Darstellung der 3-Methylen-tricyclo[m.n.0.0 ^{2,m+1}]alkane	50
6.1.5	Darstellung der 3-Methyl-tricyclo[5.n.0.0 ^{2,6}]alkan-3-ole	52
6.1.6	Umsetzung des Ketons 8a mit Isopropylmagnesiumbromid	54
6.1.7	Eliminierung der 3-Alkyl-6-methyl-tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]decan-3-ole	55
6.1.8	WAGNER-MEERWEIN-Umlagerung der Cyclobutylcarbinole	60
6.1.8.1	Umsetzung von 1 <i>S</i> *,2 <i>R</i> *,3 <i>S</i> *,6 <i>S</i> *,7 <i>R</i> *-3,6-Dimethyl-tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]decan-3-ol (25a)	60
6.1.8.2	Umsetzung der 3,6-Dimethyl-tricyclo[5.4.0.0 ^{2,6}]undecan-3-ole 26a-c	63
6.1.8.3	Aufklärung der relativen Stereochemie von 11c	65
6.2	Untersuchungen zu PET-oxidativen Umsetzungen einiger Monoterpene	67
6.3	Experimente zur Fluoreszenzlöschung durch Monoterpene	74
6.4	Experimente zur Fluoreszenzlöschung durch tricyclische Vinylcyclobutanderivate	77
6.5	Untersuchungen zu PET-oxidativen Umsetzungen tricyclischer Vinylcyclobutane	79
6.5.1	PET-oxidative Umsetzungen in Chloroform	79
6.5.1.1	Besonderheiten bei der Charakterisierung der Trichloralkene	81
6.5.2	Präparative PET-oxidative Umsetzungen	84
6.5.2.1	Präparative PET-oxidative Umsetzung von <i>cis,anti,cis</i> -6-Methyl-3-methylen-tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]decan (21a)	84
6.5.2.2	Präparative PET-oxidative Umsetzung von <i>cis,syn,cis</i> -6-Methyl-3-methylen-tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]decan (21b)	88
6.4.2.1	Präparative PET-oxidative Umsetzung von <i>cis,anti,cis</i> -7-Methyl-3-methylen-tricyclo[6.3.0.0 ^{2,7}]undecan (23b)	90
6.5.3	Analytische PET-oxidative Umsetzungen	92
6.5.3.1	Analytische Umsetzungen von <i>cis,anti,cis</i> -6-Methyl-3-methylen-tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]decan (21a)	92

6.5.3.2	Analytische Umsetzung von <i>cis,syn,cis</i> -6-Methyl-3-methylen-tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]decan (21b)	93
6.5.3.3	Analytische Umsetzung der 7-Methyl-3-methylen-tricyclo[6.3.0.0 ^{2,7}]undecane 23a und 23b	93
6.5.3.4	Analytische Umsetzung der 6-Methyl-3-methylen-tricyclo[5.4.0.0 ^{2,6}]undecane 22a, 22b und 22c	95
6.5.3.5	Analytische Umsetzung der 3-Methylen-tricyclo[6.4.0.0 ^{2,7}]dodecane ...	96
6.5.3.6	Analytische Umsetzung von <i>cis,anti,cis</i> -3-Methylen-tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]decan (20)	96
6.5.3.7	Analytische Umsetzungen von <i>cis,anti,cis</i> -3-Isopropyliden-6-methylen-tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]decan (32a)	96
6.5.3.8	Analytische Umsetzungen von <i>cis,anti,cis</i> -3,6-Dimethyl-tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]dec-3-en (29a)	97
6.6	Untersuchungen an tricyclischen Vinylcyclobutanen in Matrixisolationsexperimenten	98
6.6.1	Allgemeine Bemerkungen zur Quantenchemie und ihrer Anwendung im Rahmen dieser Arbeit	98
6.6.2	Matrixisolationsexperimente mit <i>cis,anti,cis</i> -6-Methyl-3-methylen-tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]decan (21a)	102
6.6.3	Matrixisolationsexperimente mit <i>cis,syn,cis</i> -6-Methyl-3-methylen-tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]decan (21b)	108
6.6.4	Matrixisolationsexperimente mit <i>cis,anti,cis</i> -3-Methylen-tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]decan (20)	111
6.6.5	Ergebnis der Matrixisolationsexperimente	117
6.7	Ergebnisse der quantenchemischen Untersuchungen	118
6.7.1	Berechnungen zu <i>cis,anti,cis</i> -6-Methyl-3-methylen-tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]decan (21a)	118
6.7.2	Berechnungen zu <i>cis,anti,cis</i> -3-Methylen-tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]decan (20) .	127
6.7.3	Berechnungen zu <i>cis,syn,cis</i> -6-Methyl-3-methylen-tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]decan (21b)	134
6.8	Mechanistische Betrachtung der PET-Reaktionen der tricyclischen Vinylcyclobutane 22c, 23a und 23b	146
7	Zusammenfassung	149

8	Experimenteller Teil.....	153
8.1	Allgemeine Methoden	153
8.1.1	Allgemeine Methoden der organischen Synthese und Analytik	153
8.1.2	Allgemeine Methoden der Matrixisolation	155
8.1.2.1	Theoretische Methoden.....	156
8.1.2.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Matrixdeposition	156
8.2	Synthese der Tricyclo[m.n.0.0 ^{2,m+1}]alkan-3-one	157
8.2.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift A: [2+2]-Cycloaddition.....	157
8.2.2	Synthese von <i>cis,anti,cis</i> -Tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]decan-3-on (7) ^[103]	157
8.2.3	Synthese der 6-Methyl-tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]decan-3-one 8a-b ^[101, 104]	158
8.2.3.1	<i>cis,anti,cis</i> -6-Methyl-tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]decan-3-on (8a).....	158
8.2.3.2	<i>cis,syn,cis</i> -6-Methyl-tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]decan-3-on (8b).....	159
8.2.4	Synthese der 6-Methyl-tricyclo[5.4.0.0 ^{2,6}]undecan-3-one 11a-c	160
8.2.4.1	<i>cis,syn,trans</i> -6-Methyl-tricyclo[5.4.0.0 ^{2,6}]undecan-3-on (11a)	161
8.2.4.2	<i>cis,anti,trans</i> -6-Methyl-tricyclo[5.4.0.0 ^{2,6}]undecan-3-on (11b)	162
8.2.4.3	<i>cis,anti,cis</i> -6-Methyl-tricyclo[5.4.0.0 ^{2,6}]undecan-3-on (11c).....	163
8.2.5	Synthese der 7-Methyl-tricyclo[6.3.0.0 ^{2,7}]undecan-3-one 12a-b.....	165
8.2.5.1	Synthese von 3-Methyl-cyclohex-2-enon (1) ^[102]	165
8.2.5.2	Synthese der 7-Methyl-tricyclo[6.3.0.0 ^{2,7}]undecan-3-one 12	166
8.2.5.3	Isomerisierung der 7-Methyl-tricyclo[6.3.0.0 ^{2,7}]undecan-3-one 12	166
8.2.5.4	<i>cis,syn,cis</i> -7-Methyl-tricyclo[6.3.0.0 ^{2,7}]undecan-3-on (12a)	166
8.2.5.5	<i>cis,anti,cis</i> -7-Methyl-tricyclo[6.3.0.0 ^{2,7}]undecan-3-on (12b)	167
8.2.6	Synthese der Tricyclo[6.4.0.0 ^{2,7}]dodecan-3-one 13 und Isomerisierung zu den Diastereoisomeren 13a und 13b	168
8.2.6.1	<i>cis,syn,cis</i> -Tricyclo[6.4.0.0 ^{2,7}]dodecan-3-on (13a)	168
8.2.6.2	<i>cis,anti,cis</i> -Tricyclo[6.4.0.0 ^{2,7}]dodecan-3-on (13b).....	170
8.3	Synthese der 3-Methylen-tricyclo[m.n.0.0 ^{2,m+1}]alkane.....	171
8.3.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift B: Darstellung des PETERSON-Reagenzes (Trimethylsilyl)-methylolithium	171
8.3.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift C: 1. Stufe der PETERSON-Olefinierung: Nucleophile Addition des PETERSON-Reagenzes	171
8.3.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift D: Basische Eliminierung als 2. Stufe der PETERSON-Olefinierung.....	171

8.3.4	Synthese von <i>cis,anti,cis</i> -3-Methylen-tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]decan (20)	172
8.3.4.1	Synthese von <i>cis,anti,cis</i> -3-[(Trimethylsilyl)methyl]-tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]decan-3-ol (15).....	172
8.3.4.2	Synthese von <i>cis,anti,cis</i> -3-Methylen-tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]decan (20)	173
8.3.5	Synthese von <i>cis,anti,cis</i> -6-Methyl-3-methylen-tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]decan (21a)	174
8.3.5.1	Synthese von <i>cis,anti,cis</i> -6-Methyl-3-[(trimethylsilyl)methyl]-tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]-decan-3-ol (16a)	174
8.3.5.2	Synthese von <i>cis,anti,cis</i> -6-Methyl-3-methylen-tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]decan (21a)	176
8.3.6	Synthese von <i>cis,syn,cis</i> -6-Methyl-3-methylen-tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]decan (21b)	177
8.3.6.1	Synthese von <i>cis,syn,cis</i> -6-Methyl-3-[(trimethylsilyl)methyl]-tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]-decan-3-ol (16b).....	177
8.3.6.2	Synthese von <i>cis,syn,cis</i> -6-Methyl-3-methylen-tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]decan (21b)	178
8.3.7	Synthese von <i>cis,syn,trans</i> -6-Methyl-3-methylen-tricyclo[5.4.0.0 ^{2,6}]-undecan (22a).....	179
8.3.7.1	Synthese von <i>cis,syn,trans</i> -6-Methyl-3-[(trimethylsilyl)methyl]-tricyclo[5.4.0.0 ^{2,6}]undecan-3-ol (17a)	179
8.3.7.2	Synthese von <i>cis,syn,trans</i> -6-Methyl-3-methylen-tricyclo[5.4.0.0 ^{2,6}]undecan (22a).....	181
8.3.8	Synthese von <i>cis,anti,trans</i> - und <i>cis,anti,cis</i> -6-Methyl-3-methylen-tricyclo[5.4.0.0 ^{2,6}]undecan 22b-c	182
8.3.8.1	Synthese von <i>cis,anti,trans</i> - und <i>cis,anti,cis</i> -6-Methyl-3-[(trimethylsilyl)methyl]-tricyclo[5.4.0.0 ^{2,6}]undecan-3-ol 17b-c	182
8.3.8.1.1	<i>cis,anti,trans</i> -6-Methyl-3-[(trimethylsilyl)methyl]-tricyclo[5.4.0.0 ^{2,6}]-undecan-3-ol (17b).....	182
8.3.8.1.2	<i>cis,anti,cis</i> -6-Methyl-3-[(trimethylsilyl)methyl]-tricyclo[5.4.0.0 ^{2,6}]undecan-3-ol (17c)	183
8.3.8.2	Synthese von <i>cis,anti,trans</i> - und <i>cis,anti,cis</i> -6-Methyl-3-methylen-tricyclo[5.4.0.0 ^{2,6}]undecan 22b-c	183
8.3.8.2.1	<i>cis,anti,trans</i> -6-Methyl-3-methylen-tricyclo[5.4.0.0 ^{2,6}]undecan (22b).....	184
8.3.8.2.2	<i>cis,anti,cis</i> -6-Methyl-3-methylen-tricyclo[5.4.0.0 ^{2,6}]undecan (22c) ...	185

8.3.9	Synthese von <i>cis,syn,cis</i> -7-Methyl-3-methylen-tricyclo[6.3.0.0 ^{2,7}]undecan (23a).....	186
8.3.9.1	Synthese von <i>cis,syn,cis</i> -7-Methyl-3-[(trimethylsilyl)methyl]-tricyclo[6.3.0.0 ^{2,7}]undecan-3-ol (18a)	186
8.3.9.2	Synthese von <i>cis,syn,cis</i> -7-Methyl-3-methylen-tricyclo[6.3.0.0 ^{2,7}]undecan (23a).....	186
8.3.10	Synthese von <i>cis,anti,cis</i> -7-Methyl-3-methylen-tricyclo[6.3.0.0 ^{2,7}]undecan (23b).....	188
8.3.10.1	Synthese von <i>cis,anti,cis</i> -7-Methyl-3-[(trimethylsilyl)methyl]-tricyclo[6.3.0.0 ^{2,7}]undecan-3-ol (18b)	188
8.3.10.2	Synthese von <i>cis,anti,cis</i> -7-Methyl-3-methylen-tricyclo[6.3.0.0 ^{2,7}]undecan (23b).....	188
8.3.11	Synthese von <i>cis,syn,cis</i> -3-Methylen-tricyclo[6.4.0.0 ^{2,7}]dodecan (24a) ...	190
8.3.11.1	Synthese von <i>cis,syn,cis</i> -3-[(Trimethylsilyl)methyl]-tricyclo[6.4.0.0 ^{2,7}]dodecan-3-ol (19a)	190
8.3.11.2	Darstellung von <i>cis,syn,cis</i> -3-Methylen-tricyclo[6.4.0.0 ^{2,7}]dodecan (24a).....	191
8.3.12	Synthese von <i>cis,anti,cis</i> -3-Methylen-tricyclo[6.4.0.0 ^{2,7}]dodecan (24b) ..	192
8.3.12.1	Synthese von <i>cis,anti,cis</i> -3-[(Trimethylsilyl)methyl]-tricyclo[6.4.0.0 ^{2,7}]dodecan-3-ol (19b)	192
8.3.12.2	Darstellung von <i>cis,anti,cis</i> -3-Methylen-tricyclo[6.4.0.0 ^{2,7}]dodecan (24b).....	193
8.4	Synthese der 3,6-Dimethyl-tricyclo[5.n.0.0 ^{2,6}]alkan-3-ole	194
8.4.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift E: Darstellung der 3,6-Dimethyl-tricyclo[5.n.0.0 ^{2,6}]alkan-3-ole.....	194
8.4.2	Synthese von <i>1S*,2R*,3S*,6S*,7R*</i> -3,6-Dimethyl-tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]decan-3-ol (25a).....	195
8.4.3	Synthese der 3,6-Dimethyl-tricyclo[5.4.0.0 ^{2,6}]undecan-3-ole 26a-c.....	196
8.4.3.1	<i>1R*,2R*,3S*,6S*,7R*</i> -(<i>cis,syn,trans</i>)-3,6-Dimethyl-tricyclo[5.4.0.0 ^{2,6}]undecan-3-ol (26a)	197
8.4.3.2	<i>cis.anti,trans</i> -3,6-Dimethyl-tricyclo[5.4.0.0 ^{2,6}]undecan-3-ol (26b).....	198
8.4.3.3	<i>cis,anti,cis</i> -3,6-Dimethyl-tricyclo[5.4.0.0 ^{2,6}]undecan-3-ol (26c)	199
8.5	Eliminierung von <i>1S*,2R*,3S*,6S*,7R*</i> -3,6-Dimethyl-tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]decan-3-ol (25a).....	201

8.5.1	Synthese von <i>cis,anti,cis</i> -3,6-Dimethyl-tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]dec-3-en (29a)	201
8.5.2	Synthese von 1,2,3,4,5,6-Hexahydro-4,7-dimethyl-azulen (30)	202
8.6	Synthese der (n+5)-Brom-1,(n+2)-dimethyl-tricyclo-[n.2.1.0 ^{2,n+2}]alkane	204
8.6.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift F: Nucleophile Substitution und WAGNER-MEERWEIN-Umlagerung	204
8.6.2	Synthese von 2 <i>S</i> ,6 <i>R</i> - <i>anti</i> -10-Brom-1,7-dimethyl-tricyclo[5.2.1.0 ^{2,6}]decan (35)	204
8.6.3	Synthese der 11-Brom-1,8-dimethyl-tricyclo[6.2.1.0 ^{2,7}]undecane 40a-b	205
8.6.3.1	<i>trans</i> -11-Brom-1,8-dimethyl-tricyclo[6.2.1.0 ^{2,7}]undecan (40a)	206
8.6.3.2	2 <i>S</i> ,7 <i>R</i> -11-Brom-1,8-dimethyl-tricyclo[6.2.1.0 ^{2,7}]undecan (40b)	207
8.7	Darstellung von <i>cis,anti,cis</i> -3-Isopropyliden-6-methyl-tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]decan (32a)	208
8.7.1	Darstellung von <i>cis,anti,cis</i> -3-Isopropyl-6-methyl-tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]decan-3-ol (27a)	208
8.7.1.1	<i>cis,anti,cis</i> -3-Isopropyl-6-methyl-tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]decan-3-ol (27a)	209
8.7.1.2	<i>cis,anti,cis</i> -6-Methyl-tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]decan-3-ol (28a)	210
8.7.2	Synthese von <i>cis,anti,cis</i> -3-Isopropyliden-6-methyl-tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]decan (32a)	211
8.7.2.1	<i>cis,anti,cis</i> -3-Isopropyl-6-methyl-tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]dec-3-en (31a)	211
8.7.2.2	<i>cis,anti,cis</i> -3-Isopropyliden-6-methyl-tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]decan (32a)	212
8.7.2.3	1,2,3,4,5,6-Hexahydro-7-isopropyl-4-methyl-azulen (33)	213
8.7.3	Synthese von <i>cis,anti,cis</i> -3-Isopropyliden-6-methyl-tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]decan (32a) durch WITTIG-Reaktion	214
8.8	PET-oxidative Umsetzung von <i>cis,anti,cis</i> -6-Methyl-3-methylen-tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]decan (21a) in Dichlormethan mit DCN als Sensibilisator	214
8.8.1	1-Methyl-8-methylen-tricyclo[4.4.0.0 ^{2,7}]decan (52)	215
8.9	PET-oxidative Umsetzung von <i>cis,syn,cis</i> -6-Methyl-3-methylen-tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]decan (21b) in Dichlormethan mit DCN als Sensibilisator	216
8.10	PET-oxidative Umsetzung von <i>cis,anti,cis</i> -7-Methyl-3-methylen-tricyclo[6.3.0.0 ^{2,7}]undecan (23b) in Dichlormethan mit DCN als Sensibilisator	217
8.10.1	3,7-Dimethyl-tricyclo[6.3.0.0 ^{2,7}]undec-3-en 57	218
8.11	PET-oxidative Umsetzung der 3-Methylen-tricyclo[m.n.0.0 ^{2,m+1}]alkane in Chloroform mit DCN als Sensibilisator	219

8.11.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift G: PET-Reaktion in Chloroform	219
8.11.2	Umsetzung von 21a, Darstellung von 1-[2'',2'',2''-Trichlorethyl]-3-cyclopentyl-3-methyl-cyclopent-1-en (53)	219
8.11.3	Umsetzung von 22, Darstellung von 1-[2'',2'',2''-Trichlorethyl]-3-cyclohexyl-3-methyl-cyclopent-1-en (54).....	220
8.11.4	Umsetzung von 24b, Darstellung von 1-[2'',2'',2''-Trichlorethyl]-3-cyclohexyl-cyclohex-1-en (55).....	222
8.12	Photochemische Umsetzungen im Halbmikromaßstab	223
8.12.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift H: PET-Reaktionen der Vinylcyclobutanderivate im Halbmikromaßstab	223
8.12.2	Auflistung der PET-Umsetzungen der tricyclischen Vinylcyclobutanderivate.....	224
8.12.2.1	Ergebnis der PET-Umsetzung von <i>cis,anti,cis</i> -3-Methylen-tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]decan (20)	226
8.12.2.2	Ergebnis der PET-Umsetzung von <i>cis,anti,cis</i> -6-Methyl-3-methylen-tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]decan (21a) in Dichlormethan	226
8.12.2.3	Ergebnis der PET-Umsetzung von <i>cis,anti,cis</i> -6-Methyl-3-methylen-tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]decan (21a) in Benzol	226
8.12.2.4	Ergebnis der PET-Umsetzung von <i>cis,syn,cis</i> -6-Methyl-3-methylen-tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]decan (21b)	227
8.12.2.5	Ergebnis der PET-Umsetzung von <i>cis,syn,trans</i> -6-Methyl-3-methylen-tricyclo[5.4.0.0 ^{2,6}]undecan (22a).....	227
8.12.2.6	Ergebnis der PET-Umsetzung von <i>cis,anti,trans</i> -6-Methyl-3-methylen-tricyclo[5.4.0.0 ^{2,6}]undecan (22b).....	227
8.12.2.7	Ergebnis der PET-Umsetzung von <i>cis,anti,cis</i> -6-Methyl-3-methylen-tricyclo[5.4.0.0 ^{2,6}]undecan (22c)	228
8.12.2.8	Ergebnis der PET-Umsetzung von <i>cis,syn,cis</i> -3-Methylen-tricyclo[6.4.0.0 ^{2,7}]dodecan (24a)	228
8.12.2.9	Ergebnis der PET-Umsetzung von <i>cis,anti,cis</i> -3-Methylen-tricyclo[6.4.0.0 ^{2,7}]dodecan (24b) in Dichlormethan.....	228
8.12.2.10	Ergebnis der PET-Umsetzung von <i>cis,anti,cis</i> -3-Methylen-tricyclo[6.4.0.0 ^{2,7}]dodecan (24b) in Benzol	229
8.12.2.11	Ergebnis der PET-Umsetzung von <i>cis,anti,cis</i> -3,6-Dimethyl-tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]dec-3-en (29a) in Dichlormethan mit DCN als Sensibilisator. 229	

8.12.2.12	Ergebnis der PET-Umsetzung von <i>cis,anti,cis</i> -3,6-Dimethyltricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]dec-3-en (29a) in Dichlormethan mit DCA als Sensibilisator	229
8.12.2.13	Ergebnis der PET-Umsetzung von <i>cis,anti,cis</i> -3,6-Dimethyltricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]dec-3-en (29a) in Dichlormethan/Acetonitril (1:1) mit DCN als Sensibilisator	229
8.12.2.14	Ergebnis der PET-Umsetzung von <i>cis,anti,cis</i> -3,6-Dimethyltricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]dec-3-en (29a) in Dichlormethan/Acetonitril (1:1) mit DCA als Sensibilisator	229
8.12.2.15	Ergebnis der PET-Umsetzung von <i>cis,anti,cis</i> -3-Isopropyliden-6-methyltricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]decan (32a) mit DCN als Sensibilisator	230
8.12.2.16	Ergebnis der PET-Umsetzung von <i>cis,anti,cis</i> -3-Isopropyliden-6-methyltricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]decan (32a) mit DCA als Sensibilisator	230
8.12.2.17	Ergebnis der PET-Umsetzung von <i>cis,anti,cis</i> -7-Methyl-3-methylen-tricyclo[6.3.0.0 ^{2,7}]undecan (23b) mit DCN als Sensibilisator	230
8.12.2.18	Ergebnis der PET-Umsetzung von <i>cis,syn,cis</i> -7-Methyl-3-methylen-tricyclo[6.3.0.0 ^{2,7}]undecan (23a) mit DCN als Sensibilisator	231
8.12.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift I: PET-Reaktionen der Monoterpene im Halbmikromaßstab	231
8.12.4	Auflistung der PET-Umsetzungen der Monoterpene	232
8.12.5	Charakterisierung der Produkte der PET-Umsetzungen der Monoterpene (41), (42) und (50)	232
8.12.5.1	α -Pinen (41), β -Pinen (42), Myrcen (50), Limonen (43)	232
8.12.5.2	<i>E/Z</i> -Ocimen 44	233
8.12.5.3	ψ -Limonen (49), Darstellung durch die PET-oxidative Umsetzung von β -Pinen (42)	233
8.12.5.4	2,2-Dimethyl-1-vinyl-bicyclo[2.1.1]hexan (51)	234
8.12.5.5	2,4,4,8-Tetramethyl-3-azabicyclo[3.3.1]nona-2,7-dien (45) und 2,4,4-Trimethyl-8-methylen-3-azabicyclo[3.3.1]non-2-en (47)	234
8.12.5.5.1	2,4,4,8-Tetramethyl-3-azabicyclo[3.3.1]nona-2,7-dien (45)	234
8.12.5.5.2	2,4,4-Trimethyl-8-methylen-3-azabicyclo[3.3.1]non-2-en (47)	235
8.12.6	Ergebnisse der PET-Umsetzungen von α -(+)-Pinen (41)	235
8.12.7	Ergebnisse der PET-Umsetzungen von β -(-)-Pinen (42)	236
8.12.8	Ergebnisse der PET-Umsetzungen von Myrcen (50)	236
8.13	ECAN-Inkrement-Methode nach STERNBERG ^[149]	236

9	Literaturverzeichnis	239
10	Anhang	247
10.1	Daten der Kristallstrukturanalyse von <i>cis,anti,trans</i>-6-Methyl- tricyclo[5.4.0.0^{2,6}]undecan-3-on (11b).....	247
10.2	Daten der Kristallstrukturanalyse von <i>1R*,2R*,3S*,6S*,7R*</i>-3,6-Dimethyl- tricyclo[5.4.0.0^{2,6}]undecan-3-ol (26a)	250