

**Trimethylsilylcyanid als Umpolungsreagens, XIII<sup>1)</sup>****Synthese von Acyloinen und deren intramolekulare Diels-Alder-Reaktion****Klaus Fischer<sup>2)</sup> und Siegfried Hünig\***Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 7. Juli 1986

Die Additionsprodukte **5** von Trimethylsilylcyanid an verschiedene  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde reagieren nach Deprotonierung in sehr hoher  $\alpha$ -Regioselektivität mit dem Dienal **8** zu den Addukten **11a–c**. Entschützen überführt **11a–c** in die Edukte **14a–c** für eine intramolekulare Diels-Alder-Reaktion, die z. T. bei Raumtemperatur mit hohen Ausbeuten abläuft. In der hier gewählten Modellreaktion entstehen dabei mit sehr hoher Selektivität bisher unbekannte *cis*-Octalingerüste **16a–c**. Diese besitzen zusätzlich eine Acyloinfunktion, deren Hydroxylgruppe stereospezifisch in *trans*-Stellung zu den Brückenkopfsubstituenten erscheint.

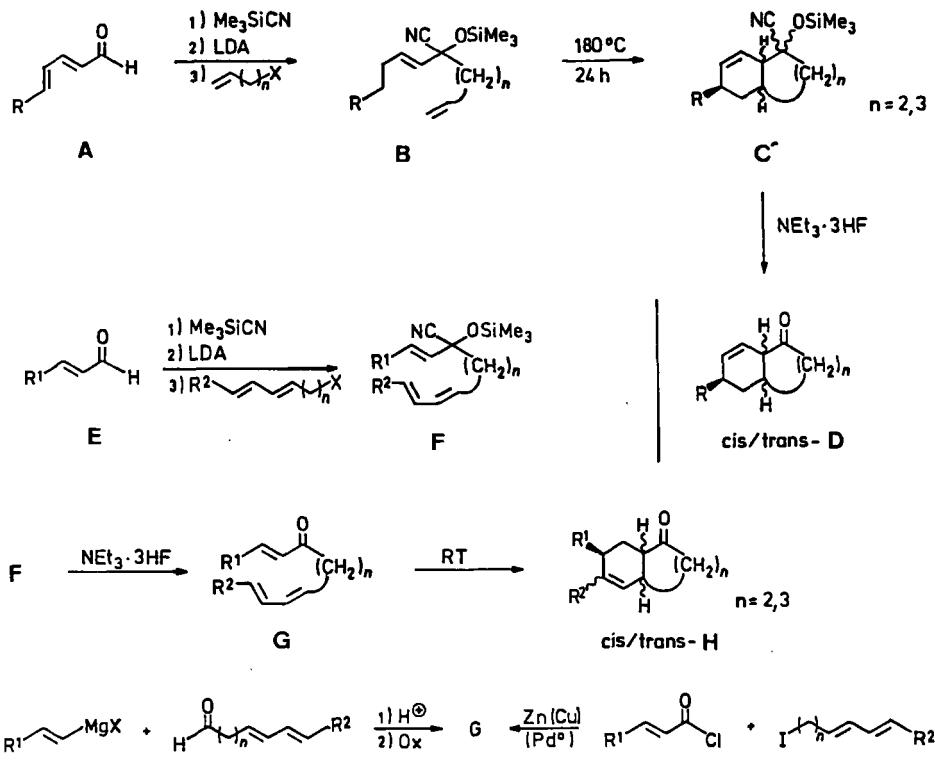
**Trimethylsilyl Cyanide – A Reagent for Umpolung, XIII<sup>1)</sup>****Syntheses of Acyloins and their Intramolecular Diels-Alder Reactions**

Addition products **5** from trimethylsilyl cyanide and some  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes after deprotection react with dienal **8** to yield adducts **11a–c**. By deprotection **11a–c** are transformed into **14a–c**, a new starting material for intramolecular Diels-Alder reactions, which partly proceed at room temperature with high yields. In this model reaction with very high stereoselectivity new *cis*-octalins **16a–c** are formed, which also carry an acyloin function. Its hydroxy group is stereospecifically located in a *trans*-position relative to the bridgehead substituents.

Die Vorzüge der intramolekularen Diels-Alder-Reaktion zum regio- und teilweise auch stereoselektiven Aufbau von bi- (und poly-)cyclischen Ringsystemen mit definiertem Substituentenmuster<sup>3)</sup> lassen sich nur voll ausschöpfen, wenn ertragbare Synthesewege für die Dien/Dienophil-Edukte zur Verfügung stehen. Als nützliche Erweiterung der bisherigen Synthesepalette wurde in der vorhergehenden Mitteilung<sup>1)</sup> ein Weg mitgeteilt, auf dem die Edukte **B** gut zugänglich sind: Das Dienal **A** lässt sich nach Addition von Trimethylsilylcyanid mit Lithium-diisopropylamid glatt deprotonieren (umpolen) und mit den passenden Alkylierungsmitteln zu **B** umsetzen (Schema 1). Dieser Weg erwies sich auch deshalb als vorteilhaft, weil für die anschließende intramolekulare Cycloaddition zu **C** ohnehin der  $sp^2$ -Charakter der desaktivierenden Carbonylgruppe durch eine geeignete Schutzfunktion aufgehoben werden muß<sup>1)</sup>. Da aus **C** die Schutz- und Umpolungs-

gruppe unter sehr milden Bedingungen abspaltbar ist, sind die bicyclischen Enone D ohne Isomerisierung der Doppelbindung auf diesem Wege gut zugänglich<sup>1)</sup>.

Schema 1



Eine grundsätzlich unterschiedliche Situation liegt vor, wenn auf dem Wege E→F der Dienophilteil umgepolt und der Dienteil als Alkylierungsmittel eingesetzt wird. Hier ist die Entfernung der Schutzgruppe aus F geboten, damit die Carbonylgruppe in G ihre aktivierende Wirkung entfalten kann. Tatsächlich tritt mit Edukten vom Typ G die intramolekulare [4+2]-Cycloaddition zu H häufig schon bei Raumtemperatur und mit erhöhter *cis*-Selektivität der Ringverknüpfung ein<sup>4)</sup>. Das Problem reduziert sich hier auf die zweckmäßigste Synthese von G. Obwohl der Umpolungsweg E→F→G<sup>5)</sup> durchaus mit dem „klassischen“ Weg I→J→G<sup>6)</sup> konkurrieren kann, dürfte die direkte Ketonsynthese aus den Säurechloriden K und den Alkylhalogeniden L vorzuziehen sein, zumal vorzügliche Ausbeuten erzielt werden<sup>7,8)</sup>.

Der Umpolungsweg zu G erscheint daher nur dann besonders attraktiv, wenn auf ihm eine weitere, sonst nicht zugängliche Funktion eingeführt werden kann.

Dies trifft für eine  $\alpha$ -Hydroxyfunktion zu. Die damit zugänglichen Acyloine<sup>9)</sup> mit einer für Folgereaktionen interessanten Funktionalität sind unseres Wissens bisher nicht für intramolekulare Diels-Alder-Reaktionen eingesetzt worden. Die vorliegende Abhandlung beschreibt diese neue Variante. Die Modellreaktion beschränkt sich auf die Synthese von  $\alpha$ -Hydroxyoctalonen, da bekannt ist, daß die Cycloaddition  $G \rightarrow H$  ( $n = 3$ ), also die Bildung von 6/6-Ringsystemen, besonders glatt und mit hoher *cis*-Stereoselektivität erfolgt<sup>10)</sup>.

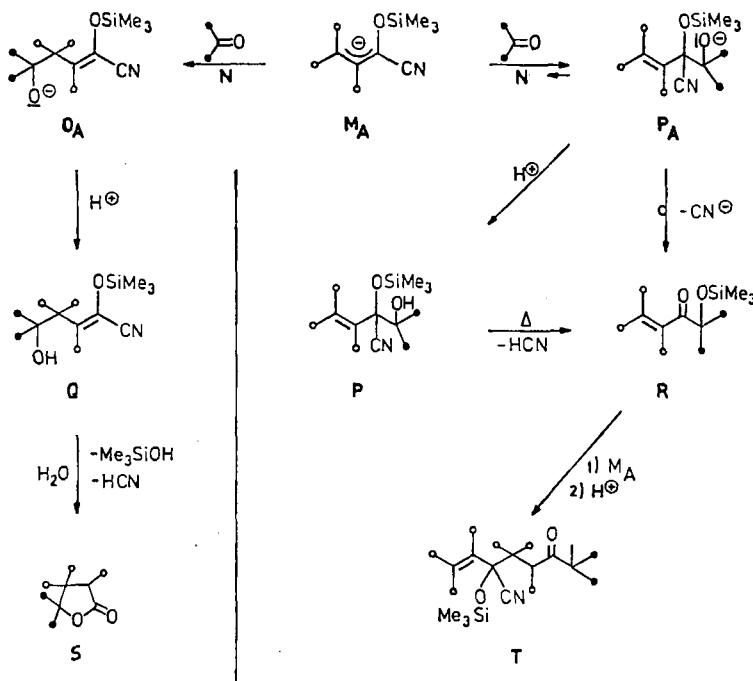
## 1. Synthese der Dien-Dienophil-Edukte und ihre intramolekulare Diels-Alder-Reaktion

### 1.1 Bisherige Befunde (Schema 2)

Die Additionsprodukte von Trimethylsilylcyanid an verschiedene  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde lassen sich glatt mit Lithium-diisopropylamid in die Anionen vom allgemeinen Typ  $M_A$  überführen<sup>9b-d)</sup>. Diese reagieren sehr rasch mit Carbonylverbindungen N, jedoch in Abhängigkeit von den Partnern und den Bedingungen zu unterschiedlichen Produkten, wie Schema 2 verdeutlicht.

Die kinetisch kontrollierte  $\alpha$ -Addition<sup>11)</sup> von N an  $M_A$  führt zu den Addukt-Anionen  $P_A$ . Diese gehen in Abhängigkeit von den Komponenten und der Temperatur entweder schon im Reaktionsmedium oder auch erst bei der Aufarbeitung zu

Schema 2. Mögliche Produktspektrum der Reaktion des ambidenten Anions  $M_A$  mit Carbonylverbindungen



unter 1,4-*O,O'*-Silylgruppenwanderung und Cyanidabspaltung leicht in das *O*-Silylacyloin **R** über<sup>9c)</sup>. In den Fällen, in denen sich das Primärraddukt **P** isolieren läßt, geht es für N = Aldehyd beim Destillieren glatt in **R** über. Setzt man ein zu **M<sub>A</sub>** verwandtes Anion ein, das statt einer *O*-Silyl- eine *O*-Ethoxyethylgruppe besitzt, so läßt sich das **P**-analoge  $\gamma$ -Produkt leichter fassen. Bei unsubstituierter  $\gamma$ -Stellung wandelt sich jedoch bei 0°C das **P<sub>A</sub>**-Analoge voll in das thermodynamisch kontrollierte **O**-Analoge um, das bei der sauren Hydrolyse schließlich in ein Lacton vom Typ **S** übergeht<sup>13)</sup>. Mit der Reaktionsfolge **M<sub>A</sub>→O<sub>A</sub>→Q→S** ist auch im vorliegenden Falle zu rechnen. Sie muß zum Aufbau der gewünschten Edukte vom Typ **P** oder **R** nach Möglichkeit genauso unterdrückt werden wie die vorzeitige Bildung von **R** in der Reaktionslösung. Dieses findet dort noch unverbrauchtes Nucleophil **M<sub>A</sub>** vor, mit dem es unter Michael-Addition zu dem hier unerwünschten 2:1-Addukt **T** weiterreagiert<sup>9c)</sup>.

## 1.2 Reaktionen mit Heptanal (2) als Modellelektronophil

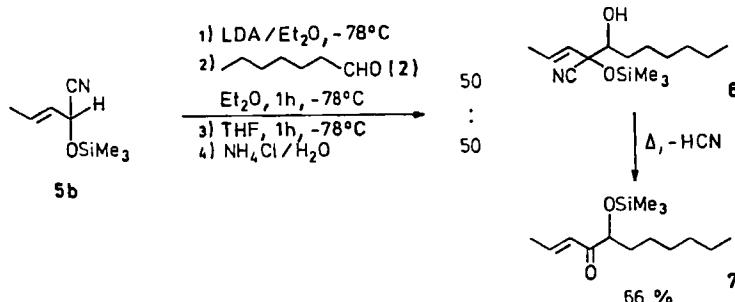
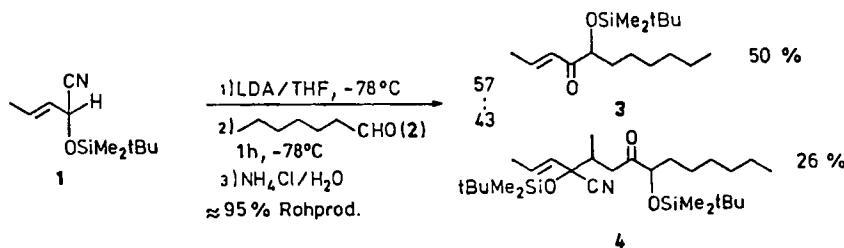
Beim Einsatz von umgepoltem Crotonaldehyd **5b** mit verschiedenen Carbonylverbindungen war bereits beobachtet worden, daß von den genannten Nebenreaktionen nur die Reaktionsfolge **P<sub>A</sub>→R→T** eine Rolle spielt<sup>9c)</sup>. Sie läßt sich unter der Bedingung unterdrücken, daß die Reaktion **P<sub>A</sub>→R** wesentlich langsamer abläuft als die vorgeschaltete Reaktion **M<sub>A</sub> + N→P<sub>A</sub>**. Umfangreiche Versuche<sup>2,12)</sup> ergaben, daß sich die unerwünschte Umlagerung **P<sub>A</sub>→R** stark verzögern läßt durch

- 1) Ersatz der Trimethyl- durch die *tert*-Butyldimethylsilylgruppe (vgl. Hydrolysegeschwindigkeit der entsprechenden Silylether<sup>14)</sup>),
- 2) Verminderung der Nucleophilie des Alkoholat-Sauerstoffs in **P<sub>A</sub>** durch stärkere Ionenpaarbildung ( $\text{Li}^+/\text{Diethylether}$  statt  $\text{Li}^+/\text{Tetrahydrofuran}$ )<sup>2,12)</sup>.

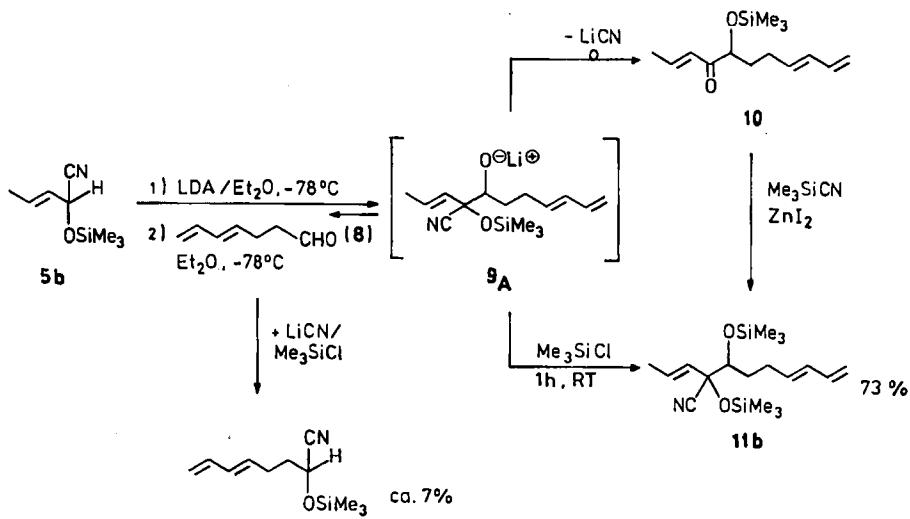
Mit Heptanal (2) als Modellelektronophil reicht die erste Maßnahme nicht aus: Das aus **1** mit LDA in Tetrahydrofuran erzeugte Anion liefert mit **2** die 1:1- und 2:1-Addukte **3** und **4** im Verhältnis 57:43. Überraschenderweise unterbleibt aber die Bildung des 2:1-Adduktes selbst in Gegenwart einer Trimethylsilylgruppe (**5b**) gänzlich, wenn in Diethylether gearbeitet wird. Dabei kann man durch nachträglichen Zusatz von Tetrahydrofuran in Verbindung mit der Aufarbeitung durchaus noch die Silylgruppenwanderung auslösen. Unter diesen Bedingungen lieferte **5b** ein 1:1-Gemisch von **6** und **7**, dessen Destillation **6** unter HCN-Abspaltung in **7** überführt.

Die Versuchsführung (**5b→6 + 7**) ist demnach für die geplante Eduktsynthese brauchbar, nicht aber die Reinigungsoperation. Die thermische Umlagerung **6→7** würde bei Anwesenheit einer Dieneinheit im Elektronophil im Produkt zu einer spontanen Diels-Alder-Reaktion bei unnötig hohen Temperaturen führen und damit wahrscheinlich deren hohe *cis*-Selektivität vermindern<sup>4)</sup>. Aus diesem Grund muß im Rohproduktgemisch sowohl die OH- als auch die CO-Funktion geschützt werden. Zu diesem Zwecke werden die folgenden Reaktionsansätze vor der Aufarbeitung zunächst mit Trimethylsilylchlorid und anschließend mit Trimethylsilylcyanid versetzt. Schema 4 illustriert den Sinn dieser Nachbehandlung am Beispiel der Komponenten **5b** und **8**.

Schema 3

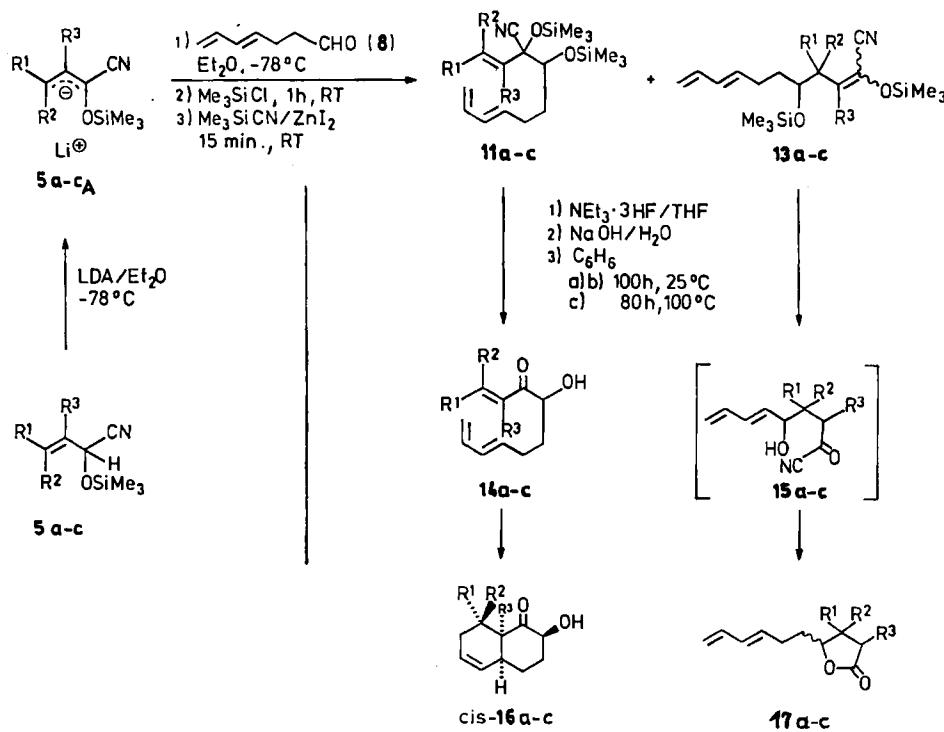


Schema 4



Das aus **5b** und **8** entstandene Addukt **9A** stabilisiert sich teilweise in der Reaktionslösung zu **10** (vgl. **5b**→**7**). Durch Zusatz von Trimethylsilylchlorid lässt sich **9A** als das gewünschte **11b** abfangen, das auch aus dem im Rohproduktgemisch enthaltenen **10** durch Nachbehandeln mit Trimethylsilylcyanid entsteht. Fraktionierende Destillation liefert schließlich 73% **11b** neben einem Gemisch von **11b** und **12** (60:40). **12** bildet sich offenbar aus nicht umgesetztem **8**. Es wurde durch authentisches Material (aus **8** und Trimethylsilylcyanid, 82%) identifiziert.

Schema 5. Synthese der Dien-Dienophil-Edukte **11a–c** und ihre intramolekulare Cycloaddition zu *cis*-**16a–c**



<b>R<sup>1</sup></b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>R<sup>3</sup></b>	<b>11</b> (% Ausb.)	Geschützte Produkte		<b>16</b> (% Ausb.)	Cyclisierungsprodukte	
				<b>11a</b> (53) <sup>a)</sup>	<b>13a</b> (53) <sup>a)</sup>		<b>16a</b> (50)	<b>17a</b> (26) <sup>b)</sup>
<b>5a</b>	H	H	Me	<b>11a</b> (53) <sup>a)</sup>	<b>13a</b> (53) <sup>a)</sup>	<b>16a</b> (50)	<b>17a</b> (26) <sup>b)</sup>	
<b>5b</b>	Me	H	H	<b>11b</b> (73)	<b>13b</b> (2) <sup>c)</sup>	<b>16b</b> (73)	<b>17b</b> (2) <sup>c)</sup>	
<b>5c</b>	Me	Me	H	<b>11c</b> — <sup>d)</sup>	<b>13c</b> (0) <sup>e)</sup>	<b>16c</b> (78) <sup>f,g)</sup>	<b>17c</b> (0) <sup>e)</sup>	

<sup>a)</sup> Ausbeute **11a** + **13a** = 53%. — <sup>b)</sup> *cis:trans* = 57:43. — <sup>c)</sup> Im Reinprodukt abgeschätzt. — <sup>d)</sup> Rohprodukt weiter verarbeitet. — <sup>e)</sup> **13c** und **15c** sind nicht nachweisbar. — <sup>f)</sup> Bezogen auf das isolierte offenkettige Acyloin. — <sup>g)</sup> Diastereomerenreinheit ca. 92%.

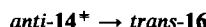
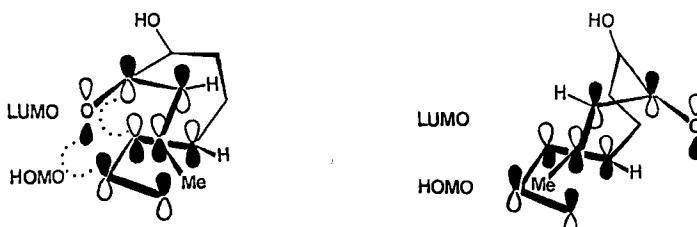
### 1.3 Reaktion der umgepolten Aldehyde **5a–c** mit 4,6-Heptadienal (**8**) und intramolekulare [4 + 2]-Cycloaddition

Mit dem entwickelten Synthesekonzept läßt sich die angestrebte intramolekulare Diels-Alder-Reaktion zu den Acyloinen *cis*-**16a–c** mit guten Ausbeuten verwirklichen (Schema 5). Allerdings zeigen dabei die umgepolten Aldehyde **5a–c** in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster charakteristische Unterschiede. So addiert infolge fehlender  $\gamma$ -Substitution das aus **5a** erzeugte ambidente Anion **5a<sub>A</sub>** den Aldehyd **8** nicht nur in  $\alpha$ -, sondern auch in  $\gamma$ -Stellung, wobei schließlich **11a** und **13a** entstehen. Bei Entfernung der Schutzgruppen geht **13a** entsprechend der Reaktionsfolge **Q** → **S** in das Lacton **17a** über, wahrscheinlich über das Acylcyanid **15a** als Zwischenstufe. Das Hydroxyketon **14a** ist nicht rein zu fassen, da es sich rasch in das gewünschte Cycloaddukt *cis*-**16a** umwandelt.

Das aus **9b** freigesetzte Acyloin **14b** zeigt bereits nach wenigen Minuten bei Raumtemperatur beginnende Cycloaddition zu *cis*-**16b** (<sup>1</sup>H-NMR, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>: 0.83 ppm, d, 3H; J = 7.50 Hz, CH<sub>3</sub>; IR: 1700 cm<sup>-1</sup>, C=O), die nach 100 Stunden beendet ist. Die Gesamtausbeute an **16b** von 53% (bezogen auf **5b**) wird auch ohne Isolierung der Zwischenstufen nahezu erreicht (48% **16b**).

Das Lacton **17b**, entstanden als Folge eines  $\gamma$ -Angriffs von **8** auf **5b<sub>A</sub>**, tritt im Destillat von **11b** nur in Spuren ( $\approx$  2%) auf. Es ist daher nicht verwunderlich, daß bei doppelter  $\gamma$ -Substitution in **5**, wie sie bei **5c** vorliegt, ein  $\gamma$ -Angriff von **8** auf **5c<sub>A</sub>** nicht mehr nachzuweisen ist. Dafür läßt sich das aus **11c** erzeugte Acyloin **14c** nach Blitzchromatographie mit 47% Ausbeute (bezogen auf **5c**) rein isolieren, da die intramolekulare Cycloaddition von **14c** zu **16c**, entsprechend den bekannten Substituenteneffekten<sup>15)</sup>, erst bei höherer Temperatur einsetzt (nach 80 Stunden bei 100°C 78% **16c**). Vermutlich ist die höhere Temperatur dafür verantwortlich, daß **16c** nur zu 92% aus dem *cis*-Ringsystem besteht (neben 8% eines nicht identifizierten weiteren Diastereomeren), während bei **16a** und **16b** ausschließlich die *cis*-Ringverknüpfung nachweisbar ist (s. u.). Die präparativ erwünschte hohe *cis*-Selektivität beruht wahrscheinlich auf dem energiearmen *syn*-Übergangszustand, dessen *endo*-Anordnung der Carbonylfunktion über dem 1,3-Dien energiensenkende sekundäre Orbitalwechselwirkungen ermöglicht<sup>16)</sup>. Diese für intermolekulare Diels-Alder-Reaktion geltende „*endo*-Regel“ ist hier anwendbar, weil die

Schema 6. Übergangszustand **14** → **16** für die Ausbildung *cis*- bzw. *trans*-verknüpfter Sechsringe am Beispiel von **14b**

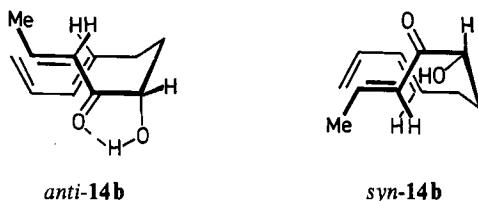


Brückenlänge  $l = 4$  die spannungsfreie Ausbildung des erforderlichen Übergangszustandes erlaubt<sup>4)</sup>.

Bemerkenswert ist die Diastereospezifität hinsichtlich der 2-OH-Gruppe: Sie tritt in **16a – c** ausschließlich in *trans*-Position zu den Substituenten (H, CH<sub>3</sub>) in 4a- und 8a-Stellung auf.

Nimmt man an, daß die bei Acyloinen üblichen Wasserstoffbrücken auch im Übergangszustand erhalten bleiben, dann kommt bei **14** nur eine *anti*-Orientierung der OH-Gruppe in bezug auf die En-Substituenten R<sup>3</sup> in Frage, aus der im entstehenden Bicyclus **16** (bei *cis*-Verknüpfung) die zur OH-Gruppe *trans*-ständigen Brückenkopfpositionen entstehen. Bei einer *syn*-Anordnung der OH-Gruppe geht, wie am Beispiel **14b** → **16b** abzulesen ist, die Wasserstoffbrücke verloren.

Schema 7. Mögliche Orientierungen der OH-Gruppe in **14b** im Übergangszustand für die *cis*-Ringverknüpfung



Die gezeigten Anordnungen benutzen für die Brückenglieder eine Wannenkonformation, die bevorzugt sein soll<sup>17)</sup>; jedoch gilt das Argument der Wasserstoffbrücke auch für eine Sesselkonformation.

## 2. Konfigurationsermittlung der Hydroxyoctalone **16a – c**

Bei den durch intramolekulare Diels-Alder-Reaktion erhaltenen Acyloinen ist zu klären: 1) Die Verknüpfung der beiden Ringe (*cis/trans*); 2) die Lage der OH-Funktion in 2-Position relativ zur Ringverknüpfung und 3) die Stellung der 8-Methylgruppe in **16b**. Aus der *E*-Konfiguration des En-Teiles der Vorstufen **11b** und **14b** folgt im Cycloaddukt **16b** die *cis*-Anordnung der 8-Methylgruppe und des 8a-Protons. Mit dieser Information lässt sich aus den voll aufgelösten <sup>1</sup>H-400-MHz-Spektren durch Doppelresonanzexperimente (Einstrahlung bei 2-H, 4a-H und 8a-H) die Konfiguration von **16b** bestimmen. Danach beträgt die Kopplungskonstante zwischen den Brückenkopfprotonen 4a-H und 8a-H 6.30 Hz. Sie liegt damit in der für *cis*-Ringverknüpfung typischen Größenordnung<sup>18)</sup>. Außerdem ist zwischen 2-H und 8a-H eine 1,3 (W)-Kopplung von 1.65 Hz nachweisbar, die eine *cis*-coplanare Anordnung der beiden Partner voraussetzt. Diese zeigt somit eine *trans*-Stellung der 2-OH-Gruppe bezüglich der Protonen 4a-H und 8a-H und somit auch der 8-Methylgruppe an. Die gleichartigen Daten weisen auch **16c** eine entsprechende Konfiguration zu.

Für **16a**, das eine angulare Methylgruppe besitzt, lässt sich die erwartete *cis*-Verknüpfung der beiden Sechsringe aus der chemischen Verschiebung des <sup>13</sup>C-

Signals der 8a-Methylgruppe ermitteln. Diese entspricht mit  $\delta = 26.5$  nahezu der in *cis*-8a-Methyl-1-decalon gefundenen von 25.5 ppm<sup>19)</sup>, während das gleiche  $^{13}\text{C}$ -Signal im *trans*-Isomeren bei 15.7 ppm<sup>20)</sup> erscheint.

Auch die Konfiguration der 2-OH-Gruppe in **16a** (*trans* bezüglich 4a-H) entspricht derjenigen in **16b** und **16c**: von den gefundenen Kopplungskonstanten für die Atome 2-H bis 4a-H im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum stimmen elf für alle drei Cycloaddukte **16** nahezu überein.

### 3. Schlußfolgerungen

Die Umpolung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Aldehyde mit Trimethylsilylcyanid und ihre Reaktion mit geeigneten Dienalen führt in glatter Reaktion zu Edukten für die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion vom Typ **11** bzw. **14**, die in Nachbarschaft zur En-Einheit eine Acyloin-Funktion besitzen. Die intramolekulare [4+2]-Cycloaddition verläuft nicht nur in hoher Ausbeute, sondern auch mit ungewöhnlich hoher Stereoselektivität: In den entstehenden Octalonen liegen die beiden Sechsringe ausschließlich (**16a**, b) oder weitgehend (**16c**) in *cis*-Verknüpfung vor. Darüber hinaus nimmt die Hydroxylgruppe ausschließlich *trans*-Stellung zu den Brückenkopfsubstituenten ein. Damit ist der sterisch einheitliche Typ **16** mit bisher unbekanntem Substituentenmuster für weitere stereoselektive Reaktionen an den drei Funktionen des Bicyclus prädestiniert.

Der vorübergehende Schutz beider Funktionalitäten im Edukt (hier **9**) ist nur erforderlich, wenn dieses, wie im vorliegenden Modellfall, isoliert werden soll. Für praktische Zwecke dürfte es genügen, das Eduktgemisch vom Typ **P** und **R** zu entschützen und die Cycloaddition im Rohprodukt ablaufen zu lassen.

Es ist zu erwarten, daß sich mit der gleichen Methode außer 6/6- auch 5/6- und 6/7-Bicyclen mit Acyloinfunktion aufbauen lassen. Da Ketone ebenfalls als Elektrophil fungieren können<sup>9c,11)</sup>, sollten sich auch bicyclische Acyloine mit tertiärer Hydroxylgruppe gewinnen lassen, so daß bei Folgereaktionen die Bildung intermediärer Endiole und damit eine Epimerisierung der OH-Gruppe ausgeschlossen ist.

Wir danken den Firmen *Hoechst AG*, Frankfurt/Main, und *Wacker-Chemie*, Burghausen, für verschiedene Chemikalien, der Firma *Riedel-de Haén*, Seelze, für die Überlassung von Triethylamin-tris(hydrofluorid). Außerdem danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen, für die Förderung dieser Untersuchung.

### Experimenteller Teil

Geräte, Solvenzien u.s.w. vgl. Lit.<sup>1)</sup>.

**AAV-1: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur nucleophilen Acylierung:** In einem im Wasserstrahlvakuum ausgeheizten und mit  $\text{N}_2$  belüfteten Einhalskolben mit Dreieggehahn und aufgesetzter Serumkappe werden 1.0 Äquivalente Diisopropylamin in absol. THF oder  $\text{Et}_2\text{O}$  vorgelegt und nach Abkühlung auf  $-78^\circ\text{C}$  mit 1.0 Äquivalenten *n*-BuLi (1.50–2.50 M in *n*-Hexan) versetzt. Nach 15 min tropft man mit Hilfe einer Einwegspritze 1.00 Moläquivalente 1 oder 5 in absol. THF oder  $\text{Et}_2\text{O}$  langsam zu (10–15 min) und läßt die gelborange bis rotbraune Lösung bzw. zitronengelbe Suspension weitere 30 min bei  $-78^\circ\text{C}$  reagieren.

Anschließend werden 1.00 Moläquivalente **2** oder **8**, gelöst in absol. THF oder Et<sub>2</sub>O, zugegeben, und die Reaktionsmischung wird die im jeweiligen Versuch angegebene Zeit bei der betreffenden Temp. nachgeführt. Die Aufarbeitung erfolgt gemäß AAV-2 oder AAV-3.

**AAV-2: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur wäßrigen Aufarbeitung nach den nucleophilen Acylierungsreaktionen:** Die Reaktionsmischung aus AAV-1 wird mit kalt gesättigter, wäßriger NH<sub>4</sub>Cl-Lösung versetzt (10 ml pro 10.0-mmol-Ansatz). Man trennt die wäßrige Phase ab, extrahiert mit 3 × 10 ml Petrolether (Sdp. 30–50°C) und wäscht die vereinigten organischen Phasen anschließend mit NH<sub>4</sub>Cl-Lösung bis zur neutralen Reaktion. Nach Trocknen mit MgSO<sub>4</sub> wird das Solvens im Rotavapor abgezogen und das – zumeist als gelboranges bis braunes Öl anfallende – Rohprodukt durch Kugelrohrdestillation im Ölpumpenvakuum gereinigt.

**AAV-3: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur wasserfreien Aufarbeitung nach den nucleophilen Acylierungsreaktionen:** Die Reaktionsmischung aus AAV-1 wird nach Erwärmung auf Raumtemp. im Rotavapor eingeengt und der Rückstand in n-Pentan aufgenommen. unlösliche Feststoffe werden abgetrennt. Die Reinigung des nach Entfernen des Solvens verbleibenden Rohprodukts erfolgt analog AAV-2 durch Kugelrohrdestillation im Ölpumpenvakuum.

**AAV-4: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Desilylierung der nucleophilen Acylierungsprodukte mit Triethylamin-tris(hydrofluorid) (NEt<sub>3</sub> · 3 HF) in THF:** 10.0 mmol des Produkts aus AAV-2 oder AAV-3 werden in etwa 10 ml absol. THF unter Rühren bei Raumtemp. mit 1.61 g (10.0 mmol) NEt<sub>3</sub> · 3 HF in 10 ml absol. THF versetzt. Man beobachtet eine spontane Gasentwicklung (Me<sub>3</sub>SiF), die nach ca. 5 min beendet ist. Nach 30–60 min gibt man etwa 10 ml H<sub>2</sub>O zu und röhrt noch 5 min bei Raumtemperatur. Nach Zusatz von 30 ml Et<sub>2</sub>O wird die wäßrige Phase abgetrennt, ihr pH-Wert sollte dabei ungefähr 4–5 betragen, anderenfalls muß nochmals mit H<sub>2</sub>O nachgewaschen werden. Die organische Phase wird mit 2 × 5 ml 1 n NaOH ausgeschüttelt. Nach Abtrennen der Natronlauge wird die organische Phase noch ein- bis zweimal mit gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung bis zur neutralen Reaktion gewaschen und mit MgSO<sub>4</sub> oder Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die Reinigung des nach Abziehen des Solvens erhältlichen Rohprodukts erfolgt durch Kugelrohrdestillation im Ölpumpenvakuum bzw. durch Blitzchromatographie an Kieselgel.

**Reaktion von (E)-2-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-3-pentennitril (**1**) mit Heptanal (**2**) zu (E)-5-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-2-undecen-4-on (**3**) und (E)-2-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-2-[4-(tert-butyldimethylsilyloxy)-1-methyl-3-oxodecyl]-3-pentennitril (**4**):** Zu der nach AAV-1 aus 443 mg (2.00 mmol) **1** mit 2.00 mmol LDA in insgesamt 3 ml absol. THF erzeugten gelben Suspension tropft man nach 30 min bei –78°C 228 mg (2.00 mmol) **2** in 1 ml absol. THF (5 min). Der Niederschlag verschwindet dabei zunächst unter Bildung einer blaßgelben Lösung, aus der sich nach etwa 15 min erneut ein – diesmal nahezu farbloser – Feststoff (LiCN) abzuscheiden beginnt. Man läßt insgesamt 1 h bei –78°C nachröhren und versetzt anschließend mit 2 ml gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung. Nach Aufarbeitung gemäß AAV-2 verbleiben 590 mg eines gelben Öls als Gemisch aus **3** und **4** im Verhältnis 57:43 (<sup>1</sup>H-NMR, 60 MHz/CDCl<sub>3</sub>), aus dem sich die niedriger siedende Komponente **3** durch Kugelrohrdestillation bei 100°C/5 · 10<sup>–2</sup> Torr abtrennen läßt (Rohausbeute 340 mg, 57%). Die anschließende Reinigung von 160 mg durch präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel (20 × 20 cm, Merck PSC-Fertigplatten SiO<sub>2</sub> F<sub>234S</sub> mit Konzentrierungszone; dreimalige Entwicklung mit CCl<sub>4</sub>; Eluieren mit Et<sub>2</sub>O) und erneute Destillation (100°C/5 · 10<sup>–2</sup> Torr) ergeben 140 mg (50%) **3**. Die Isolierung des Bisaddukts **4** erfolgt durch präp. DC von 100 mg des Rückstands der Kugelrohrdestillation (190 mg) unter Verwendung von Benzol als Laufmittel (einmalige Entwicklung; restliche Bedingungen analog **3**). Nach der

Chromatographie wird mit n-Pentan eluiert, die Lösung vom Kieselgel abfiltriert (0.2 µm PFTE-Membranfilter TE 35 der Firma Schleicher und Schüll) und das Solvens im Rotavapor abgezogen. Trocknen des Rückstands bei 25°C/2 · 10<sup>-4</sup> Torr liefert 70.0 mg **4** (26%) als farbloses, zähviskoses Öl. In den Rohproduktspektren finden sich weiterhin Hinweise auf geringe Mengen von 2-Hydroxyoctannitril (Heptanalcyanhydrin)<sup>21)</sup>. IR (Film): 3440 cm<sup>-1</sup> (OH). — <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz/CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.42 (t, 1 H, J = 6.00 Hz, CH<sub>2</sub>CH—CN).

**Reaktion von (E)-2-(Trimethylsilyloxy)-3-pentennitril (5b) mit 2 zu (E)-2-(1-Hydroxyheptyl)-2-(trimethylsilyloxy)-3-pentennitril (6) und (E)-5-(Trimethylsilyloxy)-2-undecen-4-on (7):** 1.69 g (10.0 mmol) **5b** werden gemäß AAV-1 mit 10.0 mmol LDA in 12 ml absol. Et<sub>2</sub>O metalliert und zur gelborangen Lösung nach 30 min bei -78°C 1.14 g (10.0 mmol) **2** in 2 ml absol. Et<sub>2</sub>O gegeben. Zur nunmehr blaßgelben Lösung tropft man nach 1 h bei -78°C langsam 15 ml absol. THF, lässt die unverändert vorliegende Reaktionsmischung 1 weitere h bei -78°C rühren und versetzt anschließend mit 5 ml NH<sub>4</sub>Cl-Lösung. Nach Aufarbeitung gemäß AAV-2 verbleiben 2.60 g einer orangen Flüssigkeit als Gemisch aus **6** und **7** im Verhältnis 50:50 (<sup>1</sup>H-NMR, 60 MHz/CDCl<sub>3</sub>) neben geringen Mengen **1** und 2-Hydroxyoctannitril<sup>21)</sup> (s. o.). Kugelrohrdestillation bei 90–95°C/5 · 10<sup>-1</sup> Torr liefert neben 100 mg Vorlauf (**5b**, 2-Hydroxyoctannitril) 1.70 g (66%) **7**. Die Identifizierung von **6**, das sich bei der Destillation in **7** umwandelt und daher nicht rein isoliert werden kann, erfolgt aus den Rohproduktspektren anhand folgender Daten: IR (Film): 3480 cm<sup>-1</sup> (OH). — <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz/CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.05 (s, 9 H, 2-OSiMe<sub>3</sub>), 5.38 (dq, 1 H, J = 15.75, 1.50 Hz, CH<sub>3</sub>CH=CH—CN); 6.08 (dq, 1 H, J = 15.75, 6.50 Hz, CH<sub>3</sub>CH=CH—CN).

**Reaktion von 5b mit (E)-4,6-Heptadien (8) und Chlortrimethylsilan zu (6E)-2-[(E)-1-Propenyl]-2,3-bis(trimethylsilyloxy)-6,8-nonadiennitril (11b):** 1.69 g (10.0 mmol) **5b** in 2 ml absol. Et<sub>2</sub>O werden gemäß AAV-1 mit 10.0 mmol LDA in 10 ml absol. Et<sub>2</sub>O metalliert und nach 30 min bei -78°C mit 1.10 g (10.0 mmol) **8**, gelöst in 2 ml absol. Et<sub>2</sub>O, umgesetzt. Zur blaßgelben Lösung tropft man nach weiteren 30 min bei -78°C 2.17 g (20.0 mmol) absol. Me<sub>3</sub>SiCl in 3 ml absol. Et<sub>2</sub>O, lässt nach 10 min durch Entfernen des Kältebads rasch auf 25°C auftauen und röhrt noch 1 h bei Raumtemp. Die trockene Aufarbeitung der resultierenden, gelben Suspension gemäß AAV-3 ergibt 3.35 g eines orangen Öls, das neben **11b** noch geringe Mengen der Verbindungen **10** und **12** enthält (<sup>1</sup>H-NMR, 60 MHz/CDCl<sub>3</sub>). Das Rohprodukt wird zur vollständigen Überführung von **10** in **11b** mit 100 mg (1.00 mmol) Me<sub>3</sub>SiCN unter Zusatz einiger Kristalle ZnI<sub>2</sub> 15 min bei Raumtemp. behandelt und das überschüssige Reagens anschließend im Wasserstrahlvakuum wieder abgezogen. Die Kugelrohrdestillation des Rückstands i. Öl pumpenvak. liefert zwei Fraktionen:

**Fraktion 1** (bis 60°C/1 · 10<sup>-2</sup> Torr): 290 mg (12%) **12** und **11b** im Verhältnis 40:60 (<sup>1</sup>H-NMR, 60 MHz/CDCl<sub>3</sub>).

**Fraktion 2** (85–90°C/1 · 10<sup>-2</sup> Torr): 2.55 g (73%) **11b** als farblose Flüssigkeit.

Die Identifizierung der nicht rein isolierten Verbindung (2E,8E)-5-(Trimethylsilyloxy)-2,8,10-undecatrien-4-on (**10**) erfolgt aus den Rohproduktspektren anhand folgender Signale: IR (Film): 1695 cm<sup>-1</sup> (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz/CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.98 (dq, 1 H, J = 15.50, 6.60 Hz, CH<sub>3</sub>CH=CHCO). Analytische Daten von **12** siehe Tab. 1.

**(E)-2-(Trimethylsilyloxy)-5,7-octadiennitril (12):** 220 mg (2.00 mmol) **8** werden mit 218 mg (2.20 mmol) Me<sub>3</sub>SiCN unter Zusatz einer Mikrospatelspitze ZnI<sub>2</sub> 3 h bei Raumtemp. umgesetzt (IR-spektroskopische Reaktionskontrolle anhand des Verschwindens der C=O-Bande von **8**). Die anschließende Kugelrohrdestillation bei 70°C/1 · 10<sup>-1</sup> Torr liefert 350 mg (82%) **12** als blaßgelbe Flüssigkeit.

**Desilylierung von 11b zu (2E,8E)-5-Hydroxy-2,8,10-undecatrien-4-on (14b):** 1.76 g (5.00 mmol) 11b werden nach AAV-4 umgesetzt. Es resultieren 950 mg 14b als gelborange Flüssigkeit in quantitativer Rohausbeute. 14b wurde nach Aufnahme eines IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums (laut d bei δ = 0.83 sind bereits wenige min nach Isolierung des Rohprodukts ca. 5% cis-16b gebildet) sofort zur Cyclisierung eingesetzt.

Tab. 1. Analytische Daten der Verbindungen 3, 4, 7, 11b, 14b, c und 12

Nr.	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) 90 MHz oder 400 MHz. [ppm]	Summenformel (Molmasse)		
		Analyse	C	H
		IR (Film) cm <sup>-1</sup>		
3	0.05, 0.07 (s, 6H, 5-OSiMe <sub>2</sub> ); 0.88 (s, 12H, 5-OSi-tBu, 11-H (Das Triplet von 11-H wird vom Singulett der tButylgruppe vollständig verdeckt)); 1.30-1.80 (m, 10H, 6'- bis 10-H); 1.90 (dd, 3H, J <sub>1,2</sub> = 6.60, J <sub>1,3</sub> = 1.50 Hz, 1-H); 4.07 (dd, 1H, J <sub>3,6</sub> = 6.00, 5.40 Hz, 5-H); 6.50 (dq, 1H, J <sub>3,2</sub> = 15.60 Hz, 3-H); 6.98 (dq, 1H, 2-H)	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> Si (298.5) Ber. 68.39 11.48 Gef. 68.83 10.81 3040 (=CH); 1695 (C=O); 1630.		
4	0.03, 0.05, 0.16 (s, 12H, 2-OSiMe <sub>2</sub> , 4'-OSiMe <sub>2</sub> ); 0.97, 1.02 (s, 24H, 2-OSi-tBu, 4'-OSi-tBu, 10'-H, 1'-CH <sub>3</sub> (Das Triplet von 10'-H und das Dublett der 1'-CH <sub>3</sub> -Gruppe sind von den beiden tButylsingulets verdeckt)); 1.30-1.80 (m, 10H, 5'- bis 8'-H); 1.78 (dd, 3H, J <sub>5,4</sub> = 6.50, J <sub>5,3</sub> = 1.50 Hz, 5-H); 2.25-3.12 (m, 3H, 1'-, 2'-H); 3.92-4.08 (m, 1H, 4'-H); 5.32 (dq, 1H, J <sub>3,4</sub> = 15.75 Hz, 3-H); 6.05 (dq, 1H, 4-H)	C <sub>28</sub> H <sub>55</sub> NO <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> (509.9) Ber. 65.95 10.87 2.75 Gef. 65.92 11.14 2.39 3030 (=CH); 1715 (C=O)		
7	0.12 (s, 9H, 5-OSiMe <sub>3</sub> ); 0.88 (t (breit), 3H, J <sub>11,10</sub> = 6.60 Hz, 11-H); 1.30-1.75 (m, 10H, 6'- bis 10-H); 1.90 (dd, 3H, J <sub>1,2</sub> = 6.60, J <sub>1,3</sub> = 1.50 Hz, 1-H); 4.07 (dd, 1H, J <sub>5,5</sub> = 6.60, 5.40 Hz, 5-H); 6.48 (dq, 1H, J <sub>3,2</sub> = 15.60 Hz, 3-H); 6.98 (dq, 1H, 2-H)	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> Si (256.5) Ber. 65.75 11.00 Gef. 65.39 11.29 3040 (=CH); 1695 (C=O); 1630 (C=C)		
11b <sup>a</sup> )	0.12, 0.17 <sup>d</sup> ) (s, 9H, 3-OSiMe <sub>3</sub> ); 0.19, 0.20 <sup>d</sup> ) (s, 9H, 2-OSiMe <sub>3</sub> ); 1.43-1.61, 1.67-1.85 (m, 2H, 4-H); 1.77, 1.78 (dd, 3H, 3'-H); 1.98-2.31 (m, 2H, J <sub>5,6</sub> = 7.25 Hz, 5-H); 3.62, 3.68 (dd, 1H, J <sub>3,4</sub> = 9.90, 2.65 Hz (für dd bei 3.62 ppm), J <sub>3,4</sub> = 9.95, 2.30 Hz (für dd bei 3.68 ppm), 3-H); 4.96 (d, 1H, J <sub>8,9,b</sub> = 9.95 Hz, 9-H <sub>b</sub> ); 5.09 (d, 1H, J <sub>8,9,c</sub> = 17.05 Hz, 9-H <sub>c</sub> ); 5.36, 5.44 (dq, 1H, J <sub>1,2</sub> = 15.50, J <sub>1,3</sub> = 1.70 Hz, 1'-H); 5.64, 5.67 (dt <sup>c</sup> ), 1H, J <sub>6,7</sub> = 15.00 Hz, 6-H); 6.07, 6.08 <sup>b</sup> ) (dq <sup>c,T</sup> , 1H, J <sub>2,3</sub> = 6.60 Hz, 2'-H); 6.29, 6.30 (dt <sup>c</sup> ), 1H, J <sub>7,8</sub> = 10.20 Hz, 8-H)	C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> NO <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> (351.6) Ber. 61.48 9.46 3.98 Gef. 61.62 9.57 4.04 3090, 3040, 3010 (=CH); 1650, 1600 (C=C)		
14b	1.52 (dd, 3H, J <sub>11,10</sub> = 6.75, J <sub>11,9</sub> = 1.50 Hz, 11-H); 1.52-2.02 (m, 2H, 6-H); 2.30 (mc, 2H, 5-H); 3.83 (s (breit), 1H, 7-OH); 4.28 (dd, 1H, J <sub>7,6</sub> = 7.95, 3.75 Hz, 7-H); 5.00-5.27 (m, 2H, 1-H <sub>a</sub> , 1-H <sub>b</sub> ); 5.67 (dt <sup>c</sup> ), 1H, J <sub>4,3</sub> = 15.00, J <sub>4,5</sub> = 6.75 Hz, 4-H); 5.98 (dq, 1H, J <sub>9,10</sub> = 15.75 Hz, 9-H); 6.15-6.62 (m, 2H, J <sub>2,1,a</sub> = 16.95, J <sub>2,1,b</sub> = 10.10, J <sub>2,3</sub> = 10.50 Hz, 2-, 3-H); 6.88 (dq, 1H, 10-H)	C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> NO <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> (351.6) Ber. 61.48 9.46 3.98 Gef. 61.62 9.57 4.04 3450 (-OH); 3090, 3040, 3010 (=CH); 1685, 1670 (C=O); 1625, 1600 (C=C)		

Tab. 1 (Fortsetzung)

Nr.	$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz oder 400 MHz, [ppm]	Summenformel (Molmasse)		
		Analyse	C	H
		IR (Film) $\text{cm}^{-1}$		
14c	<p>1.53 (ddd, 1H, <math>J_{6a,6b} = 13.80</math>, <math>J_{6a,7} = 9.35</math>, 5.30 Hz, 6-H<sub>a</sub>); 1.85 (dddt<sup>t</sup>, 1H, <math>J_{6b,7} = 9.50</math>, 6.75 Hz, 6-H<sub>b</sub>); 2.09–2.26 (m, 1H, <math>J_{7,8} = 6.90</math>, <math>J_{7,9} = 1.45</math> Hz, 7-H); 1.92 (d, 1H, <math>J_{1,3} = 1.25</math> Hz, 1-H); 2.18 (d, 3H, <math>J_{2-\text{CH}_3} = 1.15</math> Hz, 2-CH<sub>3</sub>); 3.73 (d, 1H, 5-OH); 4.12 (dt<sup>e</sup>), 1H, <math>J_{5,5-\text{OH}} = 3.95</math>, <math>J_{5,6a} = 8.00</math>, <math>J_{5,6b} = 3.50</math> Hz, 5-H); 4.93 (mc, 1H, 11-H<sub>b</sub>); 5.06 (mc, 1H, <math>J_{1,1a,11b} = 1.70</math> Hz, 11-H<sub>a</sub>); 5.66 (dt<sup>f</sup>), 1H, <math>J_{8,9} = 15.15</math>, <math>J_{8,10} = 0.40</math>, <math>J_{8,11a} = 0.60</math>, <math>J_{8,11b} = 0.55</math> Hz, 8-H); 6.05 (mc, 1H, 3-H); 6.05 (mc<sup>g</sup>), 1H, <math>J_{9,10} = 10.35</math>, <math>J_{9,11a} = 0.60</math>, <math>J_{9,11b} = 0.55</math> Hz, 9-H); 6.26 (dt<sup>i</sup>), 1H, <math>J_{10,11a} = 17.05</math>, <math>J_{10,11b} = 10.10</math> Hz, 10-H)</p>	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (194.3) Ber. 74.19 9.34 Gef. 73.97 9.36		
12	<p>0.22 (s, 9H, 2-OSiMe<sub>3</sub>); 1.87 (mc, 2H, 3-H); 2.27 (mc, 2H, 4-H); 4.40 (t, 1H, <math>J_{2,3} = 6.45</math> Hz, 2-H); 4.92–5.23 (m, 2H, 8-H<sub>a</sub>, 8-H<sub>b</sub>); 5.45–5.75 (m, 1H, <math>J_{5,5-\text{OH}} = 6.60</math>, <math>J_{5,6} = 15.00</math> Hz, 5-H); 5.93–6.50 (m, 2H, <math>J_{9,9a} = 16.80</math>, <math>J_{7,8b} = J_{7,6} = 10.20</math> Hz, 6-, 7-H)</p>	$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NOSi}$ (209.4) Ber. 62.92 9.34 6.93 Gef. 63.10 9.15 6.69		
		3450 (–OH), 3090, 3040, 3010 (=CH); 1680, 1670 (C=O); 1650, 1640, 1615 (C=C)		

a) Die Verbindung 11b stellt ein Gemisch der beiden möglichen Diastereomeren im Verhältnis 50:50 dar und zeigt dementsprechend im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für alle Protonen – mit Ausnahme von 9-H<sub>a</sub> und 9-H<sub>b</sub> – den doppelten Signalsatz. Eine exakte Zuordnung ist nicht möglich. b) Die Signale von 7-H sind von 2'-H-Resonanzen vollständig verdeckt. c) Bedingt durch Signalüberlagerungen sind nicht alle Linien sichtbar. d) In  $\text{C}_6\text{D}_6$ . e) Nicht alle Linien sind sichtbar; die Triplettaufspaltung beruht auf der relativ geringen Differenz  $J_{5,5-\text{OH}} = 3.95$  und  $J_{5,6b} = 3.50$  Hz. f) Bedingt durch Signalüberlagerungen werden nur 14 von 16 Linien beobachtet. g) Nur 5 Linien sind sichtbar. h) Teilweise von der 3-H-Resonanz verdeckt. i) Aufspaltung in Triplets da  $J_{9,10} = 10.35$  und  $J_{10,11b} = 10.10$  Hz.

(2S\*,4aS\*,8S\*,8aR\*)-3,4,4a,7,8,8a-Hexahydro-2-hydroxy-8-methyl-1(2H)-naphthalinon (*cis*-16b) aus 14b: Eine Lösung von 950 mg (5.32 mmol) rohem 14b in 10 ml absol. Benzol wird unter Lichtausschluß bei Raumtemp. aufbewahrt. Nach 100 h ist die Reaktion beendet (Verschwinden der olefinischen Protonensignale im parallelen  $^1\text{H-NMR}$ -Versuch). Die Reinigung des Rohprodukts (870 mg ölige Kristalle) durch Kugelrohrdestillation bei  $50^\circ\text{C}/3 \cdot 10^{-2}$  Torr liefert 690 mg (73%) *cis*-16b als farblose Kristalle vom Schmp.  $61 - 63^\circ\text{C}$ . Bei  $75^\circ\text{C}/3 \cdot 10^{-2}$  Torr können 60.0 mg einer blaßgelben Flüssigkeit als Gemisch aus weiterem *cis*-16b und dem Lacton 17b im Verhältnis 72:28 ( $^1\text{H-NMR}$ , 90 MHz/ $\text{CDCl}_3$ ) in einer Ausb. von 6% isoliert werden.

Aus dem Gemisch lassen sich für 5-[*(E*)-3,5-Hexadienyl]-4,5-dihydro-4-methyl-2(3H)-furanon (17b) die folgenden spektroskopischen Daten ermitteln: IR (Film): 3090 (=CH); 1770 (C=O); 1650, 1630, 1600  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz/ $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.28 - 4.58$  (m, 1H, 5-H); 4.93–6.50 (m, 5H, 3'- bis 6'-H). Die restlichen Signale sind von den Resonanzen von *cis*-16b verdeckt.

Synthese von *cis*-16b ohne Isolierung der Zwischenstufen 11b und 14b: Die Umsetzung von 5b mit LDA, 8 und Me<sub>3</sub>SiCl erfolgt wie oben beschrieben. 1.76 g des nach trockener Aufarbeitung (AAV-3) verbleibenden Rohprodukts (3.35 g) werden anschließend mit 807 mg

(5.00 mmol)  $\text{NEt}_3 \cdot 3\text{HF}$  in 10 ml absol. THF 1 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Aufarbeitung gemäß AAV-4 verbleiben 870 mg einer gelborangen Flüssigkeit, die in 10 ml absol. Benzol unter Lichtausschluß 6 d bei Raumtemp. aufbewahrt wird. Entfernen des Solvens i. Rotavapor und Kugelrohrdestillation des Rückstands bei  $75-80^\circ\text{C}/1 \cdot 10^{-2}$  Torr liefern 610 mg eines kristallin erstarrten Öls. Durch anschließende Blitzchromatographie von 540 mg des Destillats an Kieselgel (Säule  $30 \times 2.8$  cm;  $\text{SiO}_2$ , Woelm 32–63  $\mu\text{m}$ ; Laufmittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) lassen sich 400 mg **cis-16b** als farblose Kristalle vom Schmp.  $61-63^\circ\text{C}$  in einer Gesamtausbeute von 48%, bezogen auf **5b**, isolieren. Daneben fallen weitere 50.0 mg (9%) eines Gemischs aus **cis-16b** und dem Lacton **17b** im Verhältnis 67:33 an ( $^1\text{H-NMR}$ , 90 MHz/ $\text{CDCl}_3$ ). Die Verbindungen **cis-16b** und **17b** sind laut spektroskopischen Daten mit den oben beschriebenen Substanzen identisch.

**Reaktion von 3-Methyl-2-(trimethylsilyloxy)-3-butennitril (5a) mit 8 und Chlortrimethylsilan zu (E)-2-Isopropenyl-2,3-bis(trimethylsilyloxy)-6,8-nonadiennitril (11a) und (E)-3-Methyl-2,5-bis(trimethylsilyloxy)-2,8,10-undecatriennitril (13a):** Ansatz, Lösungsmittelmengen und Reaktionsbedingungen entsprechen der Reaktion von **5b** mit **8** (s. o.). Es werden 1.69 g (10.0 mmol) **5a** eingesetzt. Das nach trockener Aufarbeitung gemäß AAV-3 erhaltene Rohprodukt wird mit 100 mg (1.00 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiCN}$  unter Zusatz einer Mikrospatelspitze  $\text{ZnI}_2$  15 min bei Raumtemp. behandelt und das überschüssige Reagens i. Wasserstrahlvak. wieder abgezogen. Die Kugelrohrdestillation des Rückstands (3.26 g) liefert 840 mg Vorlauf (bis  $90^\circ\text{C}/2 \cdot 10^{-2}$  Torr hauptsächlich **12**) und 1.85 g (53%) eines Gemischs aus **11a** und **13a** ( $125-130^\circ\text{C}/2 \cdot 10^{-2}$  Torr), das ohne zusätzliche Reinigung zur Desilylierung und Cyclisierung weiterverwendet wurde.

Spektroskopische Daten von **11a** und **13a**: IR (Film): 3090, 3040, 3010 (=CH); 2220 ( $\text{C}=\text{N}$ ); 1655, 1645, 1640, 1630, 1600  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz/ $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.13$ , 0.18, 0.20, 0.27, 0.32 (s, 18 H (**11a**), 18 H (**13a**), OSiMe<sub>3</sub>); 1.30–2.35 (m, 4 H (**11a**), 6 H (**13a**),  $-\text{CH}_2-$ ); 1.78, 1.92 (s, 3 H (**11a**), 3 H (**10a**),  $\text{CH}_3$ ); 3.65–3.98 (m, 1 H (**11a**), 1 H (**10a**),  $\text{CH}-\text{OSiMe}_3$ ); 4.90–5.17 (m, 4 H (**11a**), 2 H (**13a**),  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$ ); 5.38–6.50 (m, 3 H (**11a**), 3 H (**13a**),  $-\text{CH}=$ ). Eine Zuordnung einzelner Signale zu **11a** bzw. **13a** ist ebensowenig möglich wie eine Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung.

**Umwandlung von 11a und 13a in (E)-4-Hydroxy-2-methyl-1,7,9-decatrien-3-on (14a), ( $3R^*,5S^*$ )-5-[(E)-3,5-Hexadienyl]-4,5-dihydro-3-methyl-2(3H)-furanon (**cis-17a**) und ( $3R^*,5R^*$ )-5-[(E)-3,5-Hexadienyl]-4,5-dihydro-3-methyl-2(3H)-furanon (**trans-17a**)**

**Intramolekulare Diels-Alder-Reaktion von 14a zu ( $2S^*,4aS^*,8aR^*$ )-3,4,4a,7,8,8a-Hexahydro-2-hydroxy-8a-methyl-1(2H)-naphthalinon (**cis-16a**):** 1.30 g (2.70 mmol) des obigen Gemisches aus **11a** und **13a** liefern nach AAV-4 650 mg (98%) einer gelborangen Flüssigkeit als Gemisch aus **14a**, **cis-17a** und **trans-17a**. Für die bei Raumtemp. nicht mehr stabile Verbindung **14a** können aus den Rohproduktspektren die folgenden Daten ermittelt werden: IR (Film): 3480 (CH); 1680  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz/ $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.83$  (s, (breit), 3 H,  $\text{CH}_3$ ); 3.57 (s, 1 H, OH); 4.72 (dd, 1 H,  $J = 7.80, 3.30$  Hz, 2-H). Die restlichen Signale fallen mit den Resonanzen von **cis-17a** zusammen.

Zur Cyclisierung des Acyloins werden 575 mg (3.19 mmol) des Rohgemisches in 7 ml absol. Benzol unter Lichtausschluß bei Raumtemp. aufbewahrt, bis eine gleichzeitig angesetzte Probe von 75.0 mg (0.42 mmol) in 0.4 ml absol.  $\text{C}_6\text{D}_6$  im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine Veränderung mehr zeigt (96 h). Die beiden Lösungen werden anschließend vereinigt, und das Solvens wird i. Rotavapor abgezogen. Als Rückstand verbleiben 630 mg gelborange Flüssigkeit als Gemisch aus **cis-16a** und **cis/trans-17a** im Verhältnis 62:38 ( $^1\text{H-NMR}$ , 90 MHz/ $\text{CDCl}_3$ ). Die Blitzchromatographie von 380 mg des Rohprodukts an Kieselgel (Säule  $30 \times 2.8$  cm;  $\text{SiO}_2$ , Woelm 32–63  $\mu\text{m}$ ; Laufmittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) liefert zwei Fraktionen, aus denen sich

Tab. 2. Analytische Daten der Verbindungen *cis*-16a–c sowie *cis/trans*-17a

NMR.	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> )		Summenformel (Molmasse)					
	400 MHz. [ppm]		Analyse C H N					
	IR (Film) cm <sup>-1</sup>	100 MHz. [ppm]	IR (Film) cm <sup>-1</sup>	IR (Film) cm <sup>-1</sup>	IR (Film) cm <sup>-1</sup>	IR (Film) cm <sup>-1</sup>	IR (Film) cm <sup>-1</sup>	
cis-16a	1.21 (s, 3H, 8a-CH <sub>3</sub> ); 1.21-1.28 (m <sup>b</sup> , 1H, J <sub>2a,x</sub> , J <sub>2a,x</sub> , 7eq = 18.00 Hz, 7-Hex); 1.55 (ddt <sup>a</sup> , 1H, J <sub>2a,x</sub> , J <sub>2a,x</sub> , 4eq = 12.50 Hz, 3-Hex); 1.63 (d <sup>q,c</sup> , 1H, J <sub>2a,x</sub> , J <sub>2a,x</sub> , 4eq = 3.40 Hz, 3-Hex); 1.63 (d <sup>q,c</sup> , 1H, J <sub>2a,x</sub> , J <sub>2a,x</sub> , 4eq = 3.05 Hz, 4-Hex); 1.93 (mc, 1H, J <sub>2a,x</sub> , 7-Hex); 2.11-2.25 (mb, 2H, J <sub>2a,x</sub> , 4eq = 3.40 Hz, J <sub>2a,x</sub> , 4eq = 14.10 Hz, 3-Hex); 2.49 (mc, 1H, J <sub>2a,x</sub> , 8-Hex); 2.45 Hz, 4a-H); 2.49 (mc, 1H, J <sub>2a,x</sub> , 8-Hex); 2.45 Hz, 4a-H); 3.67 (s, 1H, 2-OH); 4.25 (dd, 1H, J <sub>2a,x</sub> , 2-H); 5.27 (ddt <sup>a</sup> , 1H, J <sub>2a,x</sub> , 5-Ha; 2-H); 5.27 (ddt <sup>a</sup> , 1H, J <sub>2a,x</sub> , 5-Ha; 7ex = 2.25 Hz, J <sub>2a,x</sub> , 7eq = 1.85 Hz, 5-Hb); 5.70 (mc, 1H, J <sub>2a,x</sub> , 6-H) = 4.35 Hz, 6-H)	22.63 (t, C-7); 24.91(f) (t, C-4); 26.46(f) (q, 8a-CH <sub>3</sub> ); 51.36(f) (t, C-8); 51.62(f) (t, C-3); 43.98 (d, C-4a); 46.05 (s, C-8a); 72.61 (d, C-2); 129.41(s); 129.66(s) (d, C-6); 214.57 (s, C-1)	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> (180.2) Ber. 73.30 8.95 Gef. 75.42 9.31					
cis-16b	0.83 (d, 3H, 8-CH <sub>3</sub> ); 1.39 (ddt <sup>a</sup> , 1H, J <sub>2a,x</sub> , J <sub>2a,x</sub> , 3eq = 12.60 Hz, 3-Hex); 1.70 (t, C-7-Hex); 1.74 (dq <sup>a</sup> , 1H, J <sub>2a,x</sub> , 4eq = 3.50 Hz, 3-Hex); 1.83 (ddt <sup>a</sup> , 1H, J <sub>2a,x</sub> , 4eq = 1.74 (dq <sup>a</sup> , 1H, J <sub>2a,x</sub> , 4eq = 4-Hex); 1.83 (ddt <sup>a</sup> , 1H, J <sub>2a,x</sub> , 4eq = 4.60 Hz, 4-Hex); 2.06 (ddat <sup>a</sup> , 1H, J <sub>2a,x</sub> , 4eq = 3.35 Hz, 1-H); 2.30 (J <sub>2a,x</sub> , 4eq = 1.60 Hz, 3-Hex); 2.29-2.41 (m, 1H, J <sub>2a,x</sub> , 7eq = 17.65 Hz, 8a-H); 2.25 (J <sub>2a,x</sub> , 7eq = 7.50 Hz, 7-Hex, 8-H); 2.78 (mc, 1H, J <sub>4a,b</sub> , 7.5 = 1.95, J <sub>4a,b</sub> , 6 = 2.55, J <sub>4a,b</sub> , 7eq = 2.50, J <sub>2a,b</sub> , 8a = 1.95, J <sub>2a,b</sub> , 4a-H); 3.71 (s, 1H, J <sub>2a,b</sub> , 2-OH); 3.89 (ddd, 1H, J <sub>2a,b</sub> , 3ex = 12.40 Hz, J <sub>2a,b</sub> , 3eq = 6.55 Hz, J <sub>2a,b</sub> , 1.65 Hz, 2-H); 5.18 (mc, 1H, J <sub>5,a</sub> , 6 = 1.15, J <sub>5,a</sub> , 7eq = 1.65 Hz, 5-H); 5.50 (mc, 1H, J <sub>5,a</sub> , 6 = 1.15, J <sub>5,a</sub> , 7eq = 2.65, J <sub>5,a</sub> , 8a = 4.55 Hz, 6-H)	18.85 (q, 8-CH <sub>3</sub> ); 24.37 (d, C-8); 27.35 <sub>1</sub> (t, C-4); 27.86 <sub>1</sub> (t, C-7); 31.29 <sub>1</sub> (t, C-3); 32.84 (d, C-4a); 49.85 (d, C-8a); 75.50 (d, C-2); 127.61 <sup>(m)</sup> (d, C-6); 128.20 <sup>(n)</sup> (d, C-5); 210.94 (s, C-1)	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> (180.2) Ber. 73.30 8.95 Gef. 73.08 9.18					

Tab. 2 (Fortsetzung)

Nr.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl <sub>3</sub> )		Summenformel (Molmasse)		
	400 MHz, [ppm]	100 MHz, [ppm]	Analyse	C	H
cis-16n)	0.85, 1.13 (s, 3H, 8-CH <sub>3</sub> ); 1.43 (ddtP), 1H, $\text{J}_{3\text{ax}, 3\text{eq}} = 12.15$ , $\text{J}_{5\text{ax}, 4\text{ax}} = 13.90$ $\text{J}_{5\text{ax}, 4\text{eq}} = 3.75$ Hz, $\text{J}_{\text{ax}, 7\text{-Heq}} = 1.59$ (mc, 1H, 7-Heq); 1.80 (mc, 1H, $\text{J}_{4\text{eq}, 4\text{ax}} = 3.05$ Hz, 4-Heq); 1.91 (mc, 1H, $\text{J}_{4\text{ax}, 4\text{eq}} = 14.05$ Hz, $\text{J}_{4\text{ax}, 4\text{ax}} = 4.75$ Hz, 4-H <sub>x</sub> ); 2.16 (ddatq), 1H, $\text{J}_{3\text{eq}, 4\text{ax}} = 3.40$ , $\text{J}_{3\text{eq}, 4\text{eq}} = 3.30$ , $\text{J}_{3\text{ax}, 4\text{ax}} = 1.75$ Hz, $\text{J}_{3\text{-Heq}} = 2.19$ (dd, 1H, 8a- H); 2.53 (mc, 1H, $\text{J}_{7\text{ax}, 7\text{eq}} = 18.50$ Hz, 7- H <sub>ax</sub> ); 3.00 (mc, 1H, $\text{J}_{4\text{ax}, 5} = 1.95$ , $\text{J}_{4\text{ax}, 6}$ 2.30, $\text{J}_{4\text{ax}, 8\text{a}} = 6.65$ Hz, 4a-H); 3.72 (d, 1H, 2-OH); 3.95 (addo), 1H, $\text{J}_{2\text{ax}, 0\text{H}} = 4.50$ , $\text{J}_{2\text{ax}, \text{Hx}} = 12.30$ , $\text{J}_{2\text{ax}, 5\text{eq}} = 6.50$ , $\text{J}_{2\text{ax}, 8\text{a}} =$ 1.60 Hz, 2-H); 5.23 (ddtP), 1H, $\text{J}_{5\text{ax}, 6} = 10.10$ , $\text{J}_{5\text{ax}, 8\text{x}} = 2.90$ , $\text{J}_{5\text{ax}, 7\text{eq}} = 1.00$ , 5- H); 5.66 (ddtr), 1H, $\text{J}_{6\text{ax}, 7\text{eq}} = 4.60$ , $\text{J}_{6\text{ax}, 7\text{eq}} = 2.75$ Hz, 6-H)	27, 68 (q, 8-CH <sub>3</sub> ); 27, 74 (t, 4; 28.65 (q, 8-CH <sub>3</sub> ); 31.16 (s, C-8); 33.55 (t, C-3); 54, 87 (d, C-8a); 75.90 (d, C-4a); 35.47 (t, C-7); 57.50 (d, C-4a); 127.01 (t) (d, C-6); 130.22 (t) (d, C-5); 210.79 (s, C-1)	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> (194.3) Ber. 74.19 9.34 Gef. 74.38 9.64 (cis-und trans-17a)		
cis-17a	1.23 (d, 3H, 3-CH <sub>3</sub> ); 1.48 (dt, 1H, $\text{J}_{4\text{ax}, 4\text{b}} =$ 12.40, $\text{J}_{4\text{ax}, 5} = 10.45$ Hz, 4-H <sub>a</sub> ); 1.65, 1.79 (mc, 2H, 6-H); 2.14-2.34 (m, 2H, $\text{J}_{7\text{ax}, 6} = 7.30$ , $\text{J}_{7\text{ax}, 5} = 1.35$ Hz); 2.33-2.59 (m, 1H, $\text{J}_{3\text{-CH}}$ $\text{J}_{7\text{ax}, 0} = 12.25$ , $\text{J}_{3\text{-CH}, 4\text{b}} = 8.55$ Hz, 3- H); 2.46 (dd, 1H, $\text{J}_{4\text{ax}, 5} = 5.30$ Hz, 4-H <sub>b</sub> ); 4.31 (dt, 1H, $\text{J}_{5\text{ax}, 6} = 7.90$ , 5.20 Hz, 5-H); 4.97 (mc, 1H, 11-H <sub>a</sub> ); 5.09 (mc, 1H, $\text{J}_{11\text{ax}, 11\text{b}} = 1.55$ Hz, 11-H <sub>b</sub> ); 5.65 (dt, 1H, $\text{J}_{8\text{ax}, 9} = 15.70$ , $\text{J}_{8\text{ax}, 11\text{b}} =$ 0.60 Hz, 8-H); 6.06 (mc, 1H, $\text{J}_{9\text{ax}, 10} = 10.35$ , $\text{J}_{9\text{ax}, 11\text{a}} = 0.75$ , $\text{J}_{9\text{ax}, 11\text{b}} = 0.60$ Hz, 9-H); 6.27 (dt, 1H, $\text{J}_{10\text{ax}, 11\text{a}} = 16.95$ , $\text{J}_{10\text{ax}, 11\text{b}} = 10.20$ Hz, 10-H)	15.09 (q, 3-CH <sub>3</sub> ); 28.32 (t, C- 6); 35.83 (d, C-3); 35.01 (t, C-7); 37.25 (t, C-4); 77.67 (d, C-5); 115.51 (t, C-11); 132.05 (2x), 132.82, 132.92 (t, C-8, C-9 (cis-17a und trans-17a, eine eindeutige Zuordnung 1st nicht möglich); 136.74 (d, C-10); 179.20 (s, C-2)	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> (180.2) Ber. 73.30 8.95 Gef. 73.55 9.24 (cis-und trans-17a)		

Tab. 2 (Fortsetzung)

	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> )	<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> )
400 MHz, [ppm]	100 MHz, [ppm]	100 MHz, [ppm]
<b>trans-17a</b>		
1.23 (d, 3H, 3-CH <sub>3</sub> ); 1.65, 1.79 (mc, 2H, 6-H); 1.98 (dt, 1H, J <sub>4a</sub> , <sup>4b</sup> = 12.85, J <sub>4a</sub> , <sup>5</sup> = 7.60 Hz, 4- Hz, 4-H); 2.09 (ddd, 1H, J <sub>4a</sub> , <sup>5</sup> = 5.30 Hz, 4- Hz, 4-H); 2.14-2.34 (m, 2H, J <sub>7</sub> , <sup>8</sup> = 7.30 Hz, 1H, H <sub>b</sub> ); 2.31-2.59 (m, 1H, J <sub>3</sub> , <sup>5</sup> -OH = 7.30 Hz, 1H, J <sub>3</sub> , <sup>5</sup> -OH = 7.60, J <sub>3</sub> , <sup>4a</sup> = 9.00 Hz, 5- H); 4.49 (ddt, 1H, J <sub>5</sub> , <sup>6</sup> = 8.25, 5.05 Hz, 5-H); 4.97 (mc, 1H, 11-H <sub>a</sub> ); 5.09 (mc, 1H, J <sub>11</sub> , <sup>11b</sup> = 1.55 Hz, 11-H <sub>b</sub> ); 5.65 (dt, 1H, J <sub>8</sub> , <sup>9</sup> = 15.70 Hz, J <sub>8</sub> , <sup>11b</sup> = 0.60 Hz, 8-H); 6.06 (mc, 1H, J <sub>9</sub> , <sup>10</sup> = 10.35 Hz, J <sub>9</sub> , <sup>11a</sup> = 0.75, J <sub>9</sub> , <sup>11b</sup> = 0.60 Hz, 9-H); 6.27 (dd, 1H, J <sub>10</sub> , <sup>11a</sup> = 10.20 Hz, 10-H; Hz, 10-H)	15.86 (9, 3-CH <sub>3</sub> ); 28.32 (t, C- 6); 33.94 (d, C-5); 34.95 (t, (d, C-7); 35.40 (t, C-4); 77.47 (d, C-5); 115.51 (t, C-11); 132.03 (2x), 132.82, 152.92 (t, C-8, C-9 (cis-17a und trans-17a, eine eindeutige Zuordnung ist nicht möglich); 136.74 (d, C-10); 179.68 (s, C-2)	

a) Die Tripletaufspaltung beruht auf der geringen Differenz zwischen J<sub>2</sub>,<sup>3ax</sup> = 12.45 und J<sub>3</sub>,<sup>eq</sup>,<sup>3eq</sup> = 12.50 Hz. b) Das Multiplett zwischen 1.21-1.28 ppm entspricht einem Proton und das Multiplett zwischen 2.11-2.25 ppm 4 Protonen. c) Da J<sub>3ax</sub>,<sup>4eq</sup> = J<sub>3eq</sub>,<sup>4a</sup> = 3.05 Hz resultieren verbreiterte Quartette. d) Kopplungen austauschbar. e-g) Zuordnungen vertauschbar. h) Aufspaltung in Triplets, da J<sub>2</sub>,<sup>3ax</sup>,<sup>4a</sup> = 3.40 und J<sub>3ax</sub>,<sup>3eq</sup> = 3.05 Hz. i) Infolge von Signalliber-lagerungen sind nur 20 von 24 Linien sichtbar. j) Die Tripletaufspaltung beruht auf der geringen Differenz zwischen J<sub>3</sub>,<sup>4ax</sup>,<sup>4ex</sup> = 13.70 und J<sub>3ax</sub>,<sup>4eq</sup> = 13.90 Hz. k) Da J<sub>3ax</sub>,<sup>4eq</sup> = 3.50 und J<sub>3eq</sub>,<sup>4eq</sup> = 3.50 Hz, resultieren verbreiterte Quartette. l). m) Zuordnungen vertauschbar. n) Die Verbindung cis-16 enthalt laut <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum geringe Mengen eines 2; Diastereomeren mit bislang nicht bekannter relativer Konfiguration: <sup>1</sup>H-NMR: = 1.02, 1.03 (s., 3H, 8-CH<sub>3</sub>); 5.45 (ddt, 1H, J = 9.90, 2.80, 1.70 Hz, 5-H); 5.57 (ddt, 1H, J = 9.90, 5.15, 2.15 Hz, 6-H); = 41.29 (d, C-4a); 57.73 (d, C-8a); 74.69 (d, C-2); 126.30; 128.54 (d, C-5, C-6). Die übrigen Signale sind verdeckt bzw. nicht mehr auswertbar. Der Anteil des Unterproduktes löst sich über die Integration und Intensität der <sup>13</sup>C-Linien zu etwa 8 % abschätzen. o) Bedingt durch Signallüberlagerungen sind nur 13 von 16 Linien sichtbar. p) Aufspaltung in Triplets, da J<sub>2</sub>,<sup>3ax</sup> = 12.30 und J<sub>3ax</sub>,<sup>4eq</sup> = 12.45 Hz. q) Nur 16 von 24 Linien beobachtbar; die Tripletaufspaltung beruht auf der geringen Differenz zwischen J<sub>3</sub>,<sup>eq</sup>,<sup>4ax</sup> = 3.40 und J<sub>3eq</sub>,<sup>4eq</sup> = 3.50 Hz. r) Nicht alle Linien sind sichtbar.

s) Kopplungskonstanten vertauschbar. t) Zuordnung austauschbar.

die angegebenen Produkte nach Entfernen des Lösungsmittels durch Kugelrohrdestillation bei  $100^{\circ}\text{C}/1 \cdot 10^{-2}$  Torr isolieren lassen.

*Fraktion 1* ( $R_f = 0.24$ ): 90.0 mg *cis*- und *trans*-**17a** (22%) als farblose Flüssigkeit, Diastereomerenverhältnis 57:43 ( $^{13}\text{C-NMR}$ , 100 MHz/ $\text{CDCl}_3$ ).

*Fraktion 2* ( $R_f = 0.09$ ): 200 mg *cis*-**16a** (50%) als farblose Kristalle vom Schmp. 38–40°C.

*Reaktion von 4-Methyl-2-(trimethylsilyloxy)-3-pentennitril (5c) mit 8 und  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  zu (E)-2-(2-Methyl-1-propenyl)-2,3-bis(trimethylsilyloxy)-6,8-nonadiennitril (11c) und dessen Umwandlung in (E)-5-Hydroxy-2-methyl-2,8,10-undecatrien-4-on (14c): Ansatz, Lösungsmittelmengen und Reaktionsbedingungen entsprechen der Reaktion von **5b** mit **8**. Es werden 1.83 g (10.0 mmol) **5c** eingesetzt. Das nach trockener Aufarbeitung gemäß *AAV-3* erhaltene Rohprodukt wird mit 100 mg (1.00 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiCN}$  unter Zusatz einer Mikrospatel spitze  $\text{ZnI}_2$  15 min bei Raumtemp. gerührt. Das überschüssige Reagens wird i. Wasserstrahlvak. wieder abgezogen. Die Kugelrohrdestillation des Rückstands (3.40 g) liefert 600 mg Vorlauf (bis  $60^{\circ}\text{C}/1 \cdot 10^{-3}$  Torr vorwiegend **12**) und 2.08 g (57%) **11c** ( $110-115^{\circ}\text{C}/1 \times 10^{-3}$  Torr). Von diesem werden 1.70 g (4.65 mmol) nach *AAV-4* umgesetzt. Man erhält 850 mg einer orangen Flüssigkeit, aus der sich durch Blitzchromatographie an Kieselgel (Säule 40 × 2.8 cm;  $\text{SiO}_2$ , Woelm 32–63 µm; Laufmittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und anschließende Kugelrohrdestillation bei  $100^{\circ}\text{C}/1 \cdot 10^{-2}$  Torr 750 mg **14c** (83%; 47%, bezogen auf **5c**) isolieren lassen.*

*Intramolekulare Diels-Alder-Reaktion von 14c in Benzol bei  $100^{\circ}\text{C}$  zu (2S\*,4aS\*,8aS\*)-3,4a,7,8,8a-Hexahydro-2-hydroxy-8,8-dimethyl-1(2H)-naphthalinon (cis-16c):* 800 mg (4.12 mmol) **14c** werden in 4.5 ml absol. Benzol nach Vorgabe eines  $^1\text{H-NMR-Rohrversuchs}$  (97.0 mg, 0.50 mmol, **14c** in 0.5 ml absol.  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) 80 h auf  $100^{\circ}\text{C}$  erhitzt (Bombenrohr). Abziehen des Solvens im Rotavapor und Kugelrohrdestillation des Rückstands bei  $90-95^{\circ}\text{C}/1 \cdot 10^{-2}$  Torr ergeben 745 mg einer blaßgelben Flüssigkeit, aus der sich durch Blitzchromatographie an Kieselgel (Säule 20 × 2.8 cm;  $\text{SiO}_2$ , Woelm 32–63 µm; Laufmittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 625 mg *cis*-**16c** (78%) als farblose Flüssigkeit gewinnen lassen (Isomerenreinheit 92%;  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C-NMR}$  siehe Tab. 2).

#### CAS-Registry-Nummern

1: 104132-17-4 / 2: 111-71-7 / 3: 104132-18-5 / 4: 104155-49-9 / 5a: 60550-34-7 / 5b: 87089-12-1 / 5c: 60550-33-6 / 6: 104132-19-6 / 7: 104132-20-9 / 8: 79280-39-0 / 10: 104132-21-0 / 11a: 104132-27-6 / 11b: 104132-22-1 / 11c: 104132-32-3 / 12: 104132-23-2 / 13a: 104155-50-2 / 14a: 104132-28-7 / 14b: 104132-24-3 / 14c: 104132-33-4 / *cis*-**16a**: 104132-31-2 / *cis*-**16b**: 104132-25-4 / *cis*-**16c**: 104132-34-5 / *cis*-**17a**: 104132-29-8 / *trans*-**17a**: 104132-30-1 / 17b: 104132-26-5 / Trimethylsilylcyanid: 7677-24-9

<sup>1)</sup> XII. Mitteilung: *K. Fischer* und *S. Hüning*, Chem. Ber. **119**, 2590 (1986).

<sup>2)</sup> Aus der Dissertation *K. Fischer*, Univ. Würzburg 1985.

<sup>3)</sup> Vgl. die in Lit.<sup>1)</sup> angegebenen Übersichtsartikel.

<sup>4)</sup> *E. Ciganek*, Org. React. **32**, 1 (1984).

<sup>5)</sup> Beispiele finden sich in Lit.<sup>2)</sup>.

<sup>6)</sup> Vgl. z. B. *D. F. Taber*, *C. Campbell*, *B. P. Gunn* und *J-Ching Chiu*, Tetrahedron Lett. **22**, 5141 (1981); *M. E. Jung* und *K. M. Halweg*, ebenda **22**, 3929 (1981); *M. E. Jung* in Current Trends in Organic Synthesis (*H. Nozaki*), S. 66, Pergamon Press, New York 1982; *S. A. Bal* und *P. Helquist*, Tetrahedron Lett. **22**, 3933 (1981); *J. J. S. Bajorek* und *J. K. Sutherland*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** 1975, 1559.

<sup>7)</sup> *Y. Tamaru*, *H. Ochiai*, *F. Sanda* und *Z.-I. Yoshida*, Tetrahedron Lett. **26**, 5529 (1985).

<sup>8)</sup> Auf den Einsatz bestimmter Cyclopropane zur Synthese von H über intermediäres G sei verwiesen: *R. Zschiesche*, *E. L. Grimm* und *H.-U. Reißig*, Angew. Chem., im Druck.

- <sup>9) 9a)</sup> S. Hünig und G. Wehner, Chem. Ber. **112**, 2062 (1979). — <sup>9b)</sup> S. Hünig und G. Wehner, Chem. Ber. **113**, 302, 324 (1980). — <sup>9c)</sup> S. Hünig und M. Öller, Chem. Ber. **114**, 959 (1981). — <sup>9d)</sup> U. Hertenstein, S. Hünig, H. Reichelt und R. Schaller, Chem. Ber. **119**, 772 (1986).
- <sup>10)</sup> W. Oppolzer, R. L. Snowden und D. P. Simmons, Helv. Chim. Acta **64**, 2002 (1981); W. Oppolzer, R. L. Snowden und P. H. Briner, ebenda **64**, 2022 (1975); W. Oppolzer und R. L. Snowden, ebenda **64**, 2592 (1981); W. Oppolzer, S. C. Burford und F. Marazza, ebenda **63**, 555 (1980); D. F. Taber und B. P. Gunn, J. Am. Chem. Soc. **101**, 3992 (1979); J. L. Gras und M. Bertrand, Tetrahedron Lett. **1979**, 4549; J. L. Gras, J. Org. Chem. **46**, 3738 (1981); O. P. Vig, I. R. Trehan und R. Kumar, Indian J. Chem. **15B**, 319 (1977); O. P. Vig, I. R. Trehan, N. Malik und R. Kumar, ebenda **16B**, 449 (1978).
- <sup>11)</sup> Die kinetische Produktkontrolle wird in Analogie zu Lit. <sup>12)</sup> angenommen.
- <sup>12)</sup> W. Schweberg, Dissertation, Univ. Würzburg 1983.
- <sup>13) 13a)</sup> R. M. Jacobson und J. W. Clader, Tetrahedron Lett. **21**, 1205 (1980). — <sup>13b)</sup> R. M. Jacobson und G. P. Lahm, J. Org. Chem. **44**, 462 (1979). — <sup>13c)</sup> R. M. Jacobson, G. P. Lahm und J. W. Clader, J. Org. Chem. **45**, 395 (1980). Mit einer Dialkylaminonitril-Umpolungsgruppe nimmt der  $\gamma$ -Produktanteil nochmals zu (siehe Lit. <sup>13c)</sup>).
- <sup>14)</sup> M. Lalonde und T. H. Chan, Synthesis **1985**, 817.
- <sup>15)</sup> J. Sauer und R. Sustmann, Angew. Chem. **92**, 773 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 779 (1980).
- <sup>16)</sup> Vgl. Lit. <sup>15)</sup>. I. Fleming, Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen, Verlag Chemie, Weinheim 1979.
- <sup>17)</sup> D. F. Taber und S. A. Saleh, J. Am. Chem. Soc. **102**, 5085 (1980).
- <sup>18)</sup> S. V. Ley, A. J. Whittle und G. E. Hawkes, J. Chem. Res. (S) **1983**, 210.
- <sup>19)</sup> F. Fringuelli, F. Pizzo, A. Taticchhi, T. D. J. Halls und E. Wenkert, J. Org. Chem. **47**, 5056 (1982).
- <sup>20)</sup> S. H. Grover, D. H. Marr, J. B. Stothers und C. T. Tan, Can. J. Chem. **53**, 1351 (1975).
- <sup>21)</sup> Vgl. E. Grimm, Diplomarbeit, Univ. Würzburg 1984.

[139/86]