

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|---------|---|----|
| 1 | ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS | 14 |
| 2 | EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG | 15 |
| 2.1 | <u>Einleitung</u> | 15 |
| 2.2 | <u>Aufgabenstellung</u> | 21 |
| 3 | ALLGEMEINER TEIL | 23 |
| 3.1 | <u>Oxidative Derivatisierung des Epoxyazulenons 5</u> | 23 |
| 3.1.1 | Epoxidierung des Epoxyazulenons 5 | 23 |
| 3.1.2 | Oxidative Funktionalisierung der 2-Position des Epoxyazulenons 5 | 24 |
| 3.1.2.1 | Dioxolan des Epoxyazulenons 5 | 24 |
| 3.1.2.2 | Oxidation des Epoxyazulenons 5 mit Selendioxid | 25 |
| 3.1.2.3 | Bromierung des Epoxyazulenons 5 mit NBS | 26 |
| 3.1.2.4 | Austausch von Bromid gegen Acetat | 28 |
| 3.1.2.5 | Darstellung des Endions 19 | 30 |
| 3.2 | <u>Hydrierungen des Epoxyazulenons 5 und seiner Derivate</u> | 33 |
| 3.2.1 | Hydrierung des Epoxyazulenons 5 | 33 |
| 3.2.2 | Hydrierung des Endions 19 | 37 |
| 3.2.3 | Hydrierung und Reduktion des Endions 19 in sauren Medien | 45 |
| 3.2.4 | Hydrierung des β -Allylesters 18b | 46 |
| 3.2.5 | Hydrierung des α -Allylesters 18a | 48 |
| 3.2.6 | Hydrierung des α -Allylesters 18a in tert.-Butanol | 50 |
| 3.3 | <u>β-Eliminierung von 6-Hydroxyhydroazulen-4-onen unter Austritt des 6-Oxy-Substituenten</u> | 53 |
| 3.3.1 | Acetylierung der 6-OH-Gruppe der Hydrozulenone 7 und 23 | 54 |
| 3.3.2 | Gasphasenpyrolyse des Esters 29a | 55 |
| 3.3.3 | Gasphasenpyrolyse des Diesters 30 | 57 |
| 3.4 | <u>Synthese 5β-alkylsubstituierter Hydrozulenone</u> | 59 |
| 3.4.1 | Alkylierung des Epoxyazulenons 5 mit Glyoxylsäureethylester | 60 |
| 3.4.2 | Acetylierung und Essigsäure-Eliminierung der Aldole 34a und 34b | 61 |
| 3.4.3 | Hydrierung der ungesättigten Ketoester 36a/b | 62 |
| 3.4.4 | Reduktion und Hydrierung der ungesättigten Ketoester 36a/b | 64 |

| | | |
|----------|---|----|
| 3.5 | <u>Vorstellungen zur Hydrierung und Hydrogenolyse von Epoxyazulenonen</u> | 67 |
| 3.6 | <u>Versuche zur Synthese von 6,12-Norguaianoliden aus dem Ketoester 40</u> | 71 |
| 3.7 | <u>Diskussion der spektroskopischen Daten</u> | 75 |
| 3.7.1 | Epoxyazulenone und Derivate | 75 |
| 3.7.1.1 | Dioxolan 12 | 75 |
| 3.7.1.2 | Ketal 13 | 75 |
| 3.7.1.3 | 2 α - und 2 β -Bromepoxyazulenone 14a und 14b | 75 |
| 3.7.1.4 | 2 β ,7 α -Dibromepoxyazulenon 17 | 77 |
| 3.7.1.5 | 2,2-Dibromepoxyazulenon 15 | 77 |
| 3.7.1.6 | 1-Brommethyl-2 β -bromepoxyazulenon 16 | 78 |
| 3.7.1.7 | 2 α - und 2 β -Acetoxyepoxyazulenone 18a und 18b | 78 |
| 3.7.1.8 | Endion 19 | 79 |
| 3.7.1.9 | Aldole 34a und 34b | 80 |
| 3.7.1.10 | 1-Methyl-Aldole 35a und 35b | 80 |
| 3.7.1.11 | Aldolacetat 37a | 80 |
| 3.7.1.12 | (<i>E</i>)-, (<i>Z</i>)-Ketoester 36a , 36b und (<i>E</i>)-Diketoester 38 | 81 |
| 3.7.1.13 | Ketoester 39 | 81 |
| 3.7.1.14 | 8-Hydroxyepoxyazulen-2-on 25 | 82 |
| 3.7.1.15 | Epoxyazulen-2,8-dione 24a und 24b | 83 |
| 3.7.1.16 | 2 α -Acetoxyepoxyazulen-8-on 28 | 84 |
| 3.7.1.17 | ¹ H-NMR-Kriterien für die stereochemische Zuordnung 2- und 7-substituierter Epoxyazulenone | 85 |
| 3.7.2 | Hydroazulenone und Derivate | 89 |
| 3.7.2.1 | 2 β ,6-Dihydroxy- <i>cis</i> -hydroazulenon 23 | 89 |
| 3.7.2.2 | 2 α -Acetoxy-6-hydroxy- <i>cis</i> -hydroazulenon 27a | 90 |
| 3.7.2.3 | 2 α -Acetoxy-6-hydroxy- <i>trans</i> -hydroazulenon 27b | 91 |
| 3.7.2.4 | 6-Acetoxy- <i>cis</i> -hydroazulenon 29a | 92 |
| 3.7.2.5 | 6-Acetoxy- <i>trans</i> -hydroazulenon 29b | 92 |
| 3.7.2.6 | <i>cis</i> -Hydroazulen-5 β -yl-essigsäureethylester 40 | 93 |
| 3.7.2.7 | <i>cis</i> - und <i>trans</i> -Hydroazulen- <i>trans</i> -lactone 41a und 41b | 93 |
| 3.7.2.8 | Charakteristische NMR-spektroskopische Befunde für <i>cis</i> - und <i>trans</i> -verknüpfte Hydroazulenone | 94 |
| 3.7.2.9 | McLafferty-Fragmentierung bei 3-Methylhydroazulen-4-onen | 97 |
| 3.7.3 | <i>cis</i> -, <i>trans</i> -Hexahydroazulenone 32a , 32b und 33 | 99 |

| | | |
|---------|---|-----|
| 3.7.4 | Octahydroazulene | 101 |
| 3.7.4.1 | Enolester 31 | 101 |
| 3.7.4.2 | Enollacton 42 | 101 |
| 3.7.4.3 | Enlacton 43 | 102 |
| | | |
| 4 | ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK | 105 |
| | | |
| 5 | EXPERIMENTELLER TEIL | 109 |
| 5.1 | <u>Geräte, Reagentien und Lösungsmittel</u> | 109 |
| 5.2 | <u>Versuchsbeschreibungen</u> | 115 |
| 5.3 | <u>Anhang 1 (NOE-Spektren)</u> | 175 |
| 5.4 | <u>Anhang 2 (Röntgenstrukturanalysen)</u> | 177 |
| | | |
| 6 | LITERATURVERZEICHNIS | 195 |