



# Transannulare Reaktionen

---

Ein Vortrag von

Fränk Wagener

Jan Wichter

im Rahmen der Vorlesung OC6

02.07.2009



# Transannulare Reaktionen

---

Gliederung:

- 1) Einleitung
- 2) Grundlegende Beobachtungen
- 3) Moderne Anwendungen
- 4) Schlussfolgerungen



# Einleitung

---

trans (lat.) = (quer)durch, hinüber

annulus (lat.) = Ring

transannulare Effekte bedingt durch besondere Konformation, stark ausgeprägt bei mittleren Ringen



# Transannulare Reaktionen

---

Grundlegende Beobachtungen



# Grundlegende Beobachtungen

---

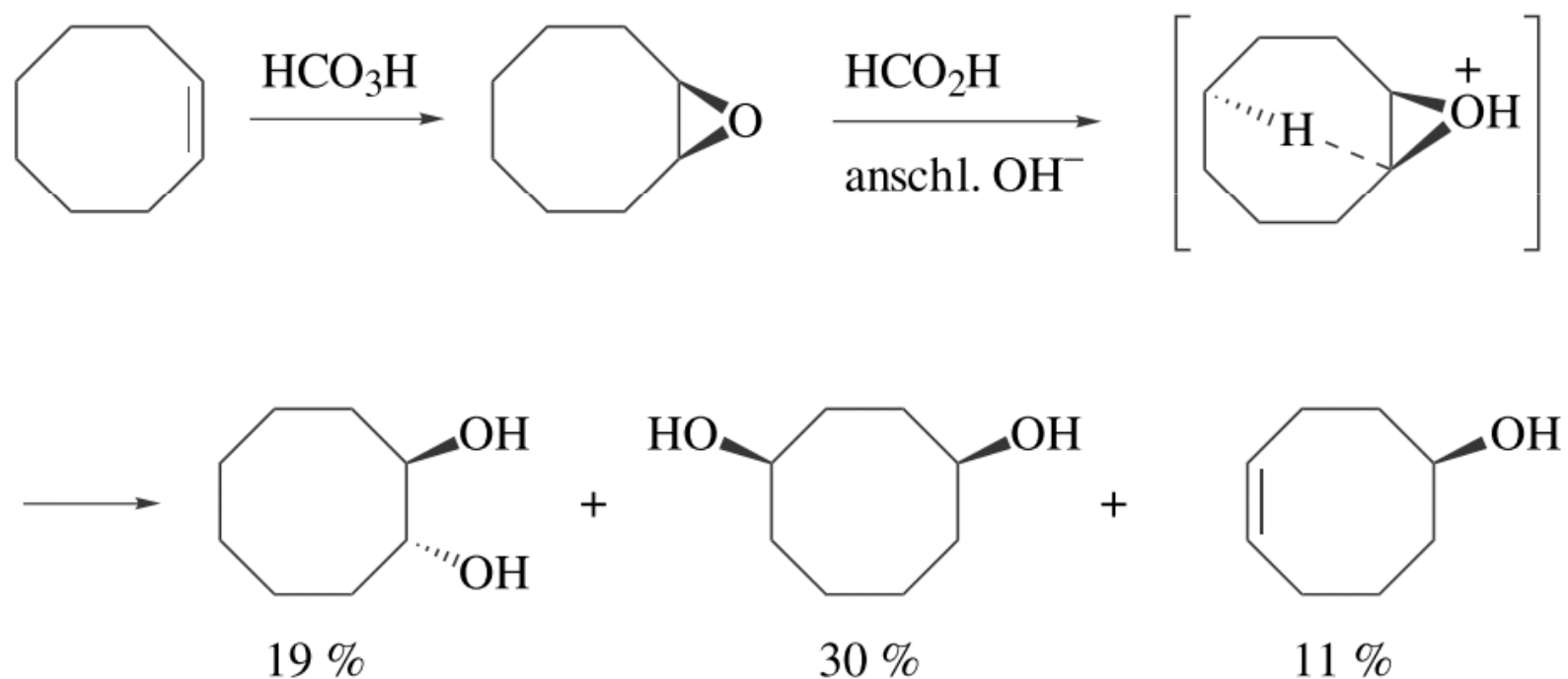
Drei grundlegende Beobachtungen:

- Hydrid-Shift
- $\pi$ -Cyclisierung
- Hetero-Cyclisierung



# Grundlegende Beobachtungen

- Hydrid-Shift:





# Grundlegende Beobachtungen

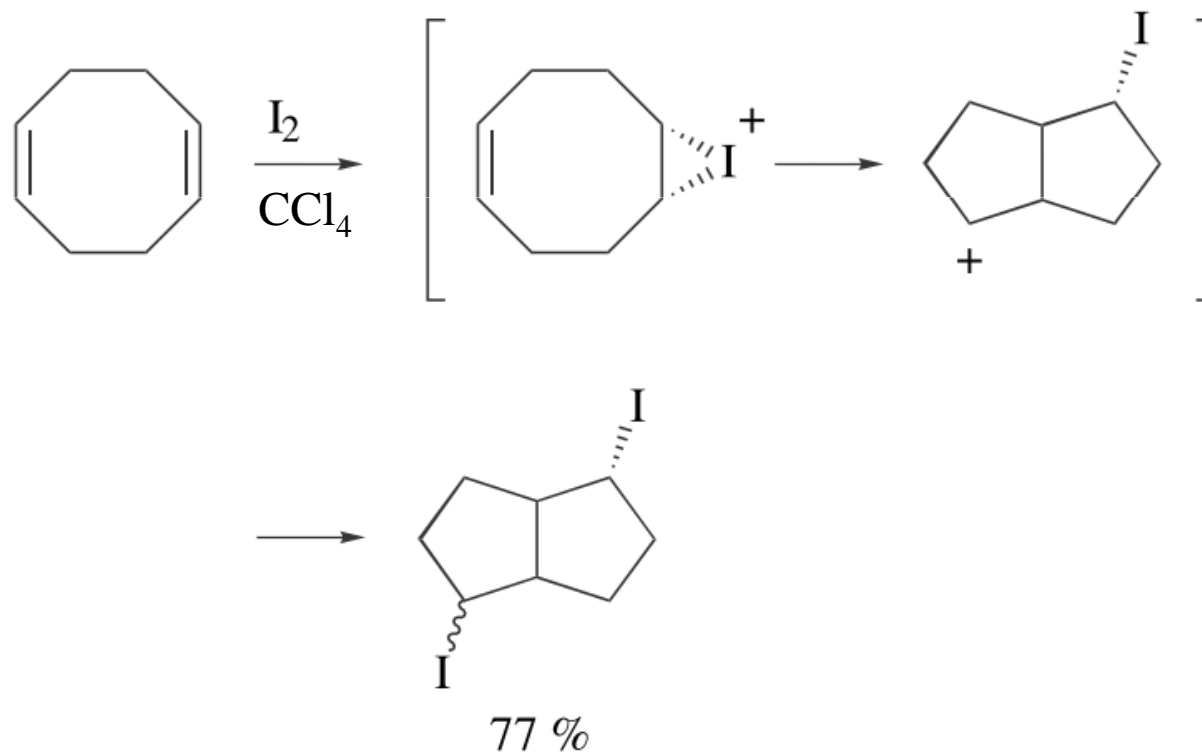
---

<b>verwendete Säure</b>	<b>Normale Reaktion</b>	<b>Transannulare Reaktion</b>
Trifluor-Essigsäure	0	100
Trichlor-Essigsäure	6	94
Ameisensäure	13	87
Essigsäure	46	54
Essigsäure mit NaOAc	76	24
Trimethyl-Essigsäure	keine Reaktion	



# Grundlegende Beobachtungen

-  $\pi$ -Cyclisierung:

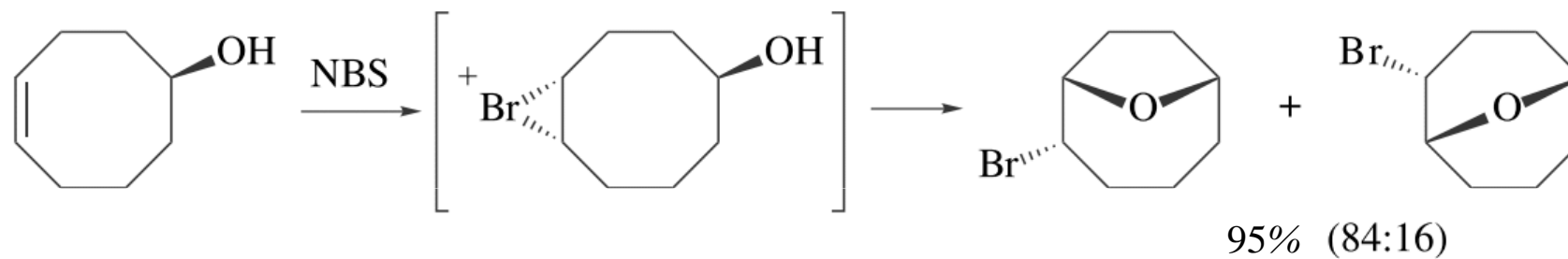






# Grundlegende Beobachtungen

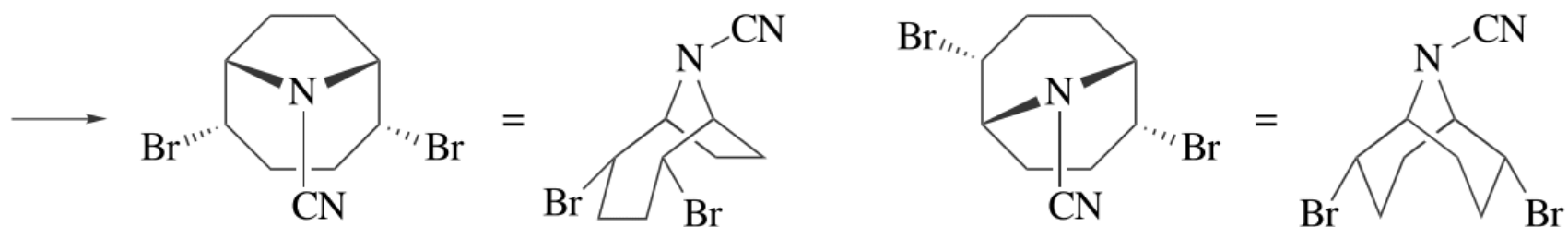
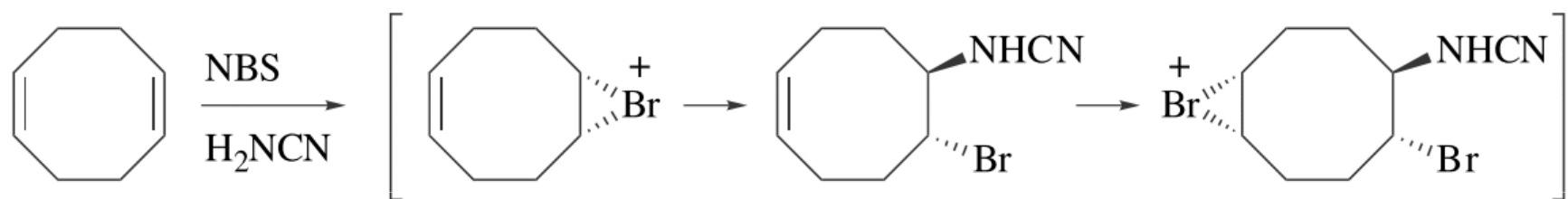
## - Hetero-Cyclisierung (1):





# Grundlegende Beobachtungen

## - Hetero-Cyclisierung (2):



80 % (1:1)



# Transannulare Reaktionen

---

Moderne Anwendungen



# Moderne Anwendungen

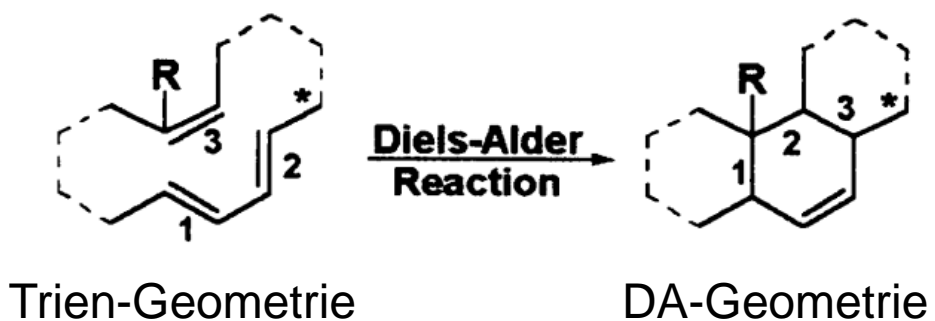
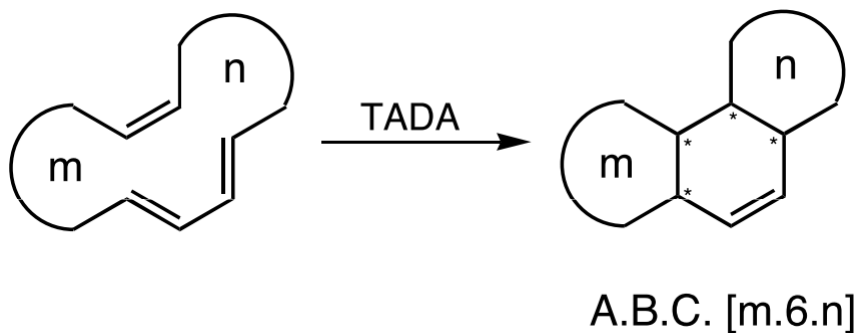
---

- Diels-Alder-Reaktion
- Aldol-Reaktion
- Anionische und kationische Cyclisierung
- Radikalische Cyclisierung
- Katalysierte transannulare Reaktionen



# Moderne Anwendungen

## - Diels-Alder-Reaktion:



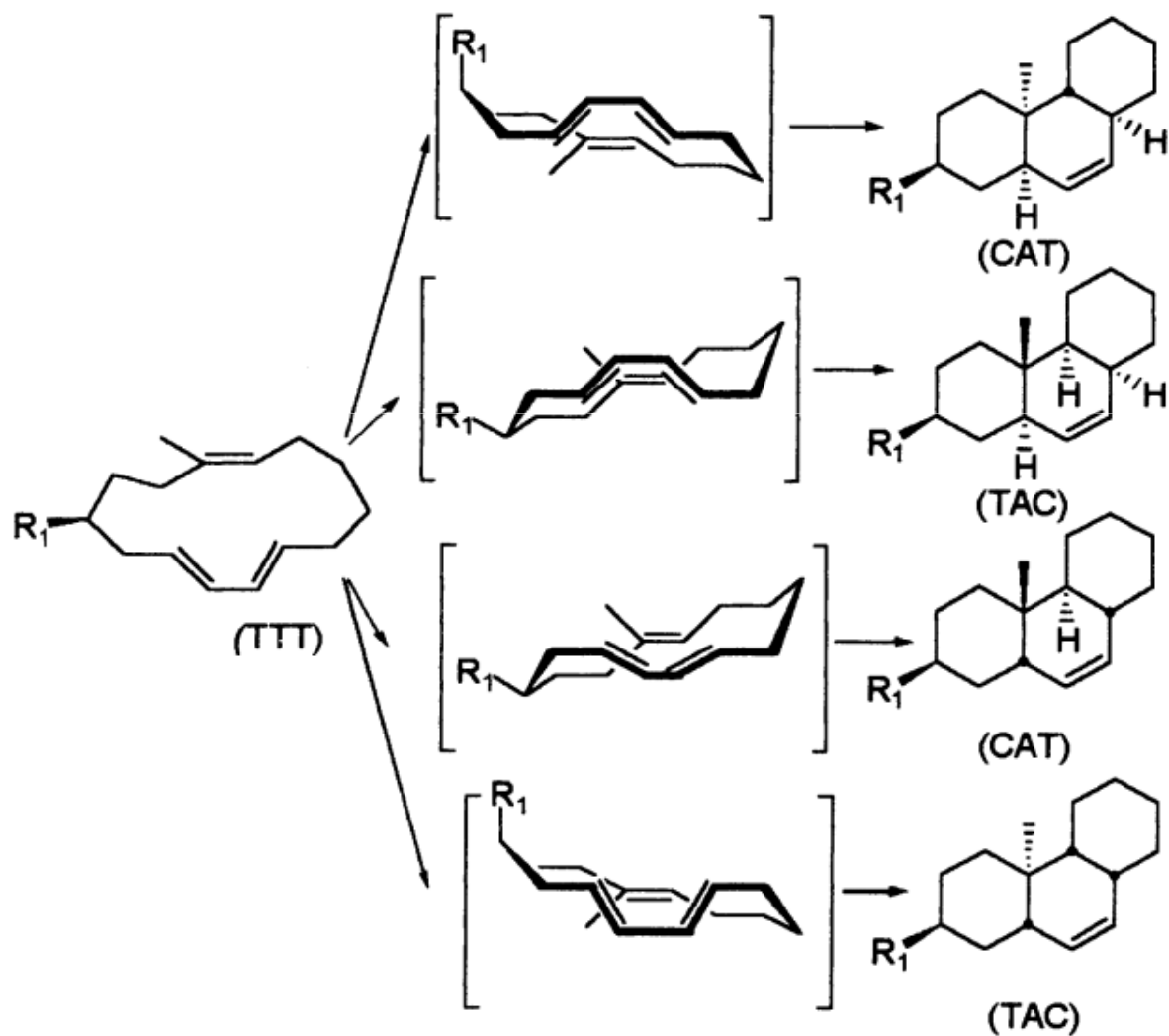
Trien-Geometrie:  
cis (C), trans (T)

DA-Geometrie:  
cis (C), trans (T), anti (A), syn (S)

Reihenfolgen wie im Schema



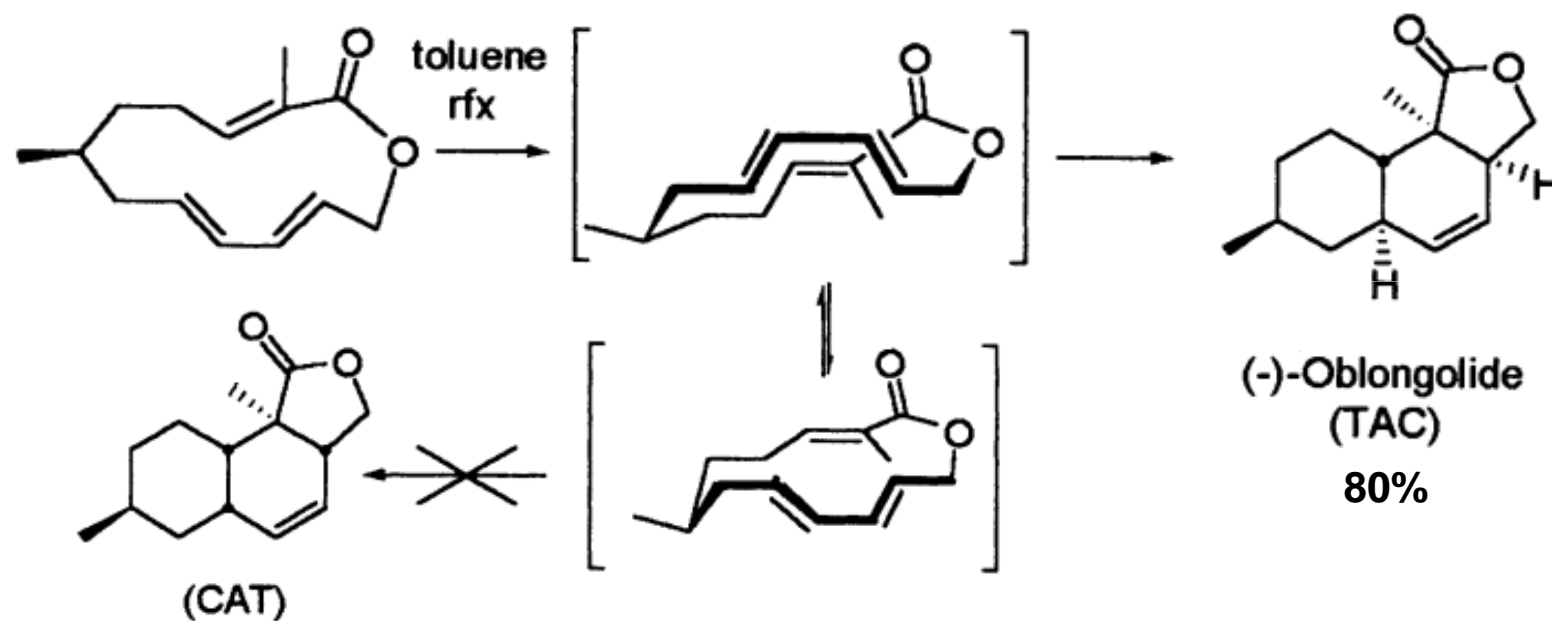
# Moderne Anwendungen





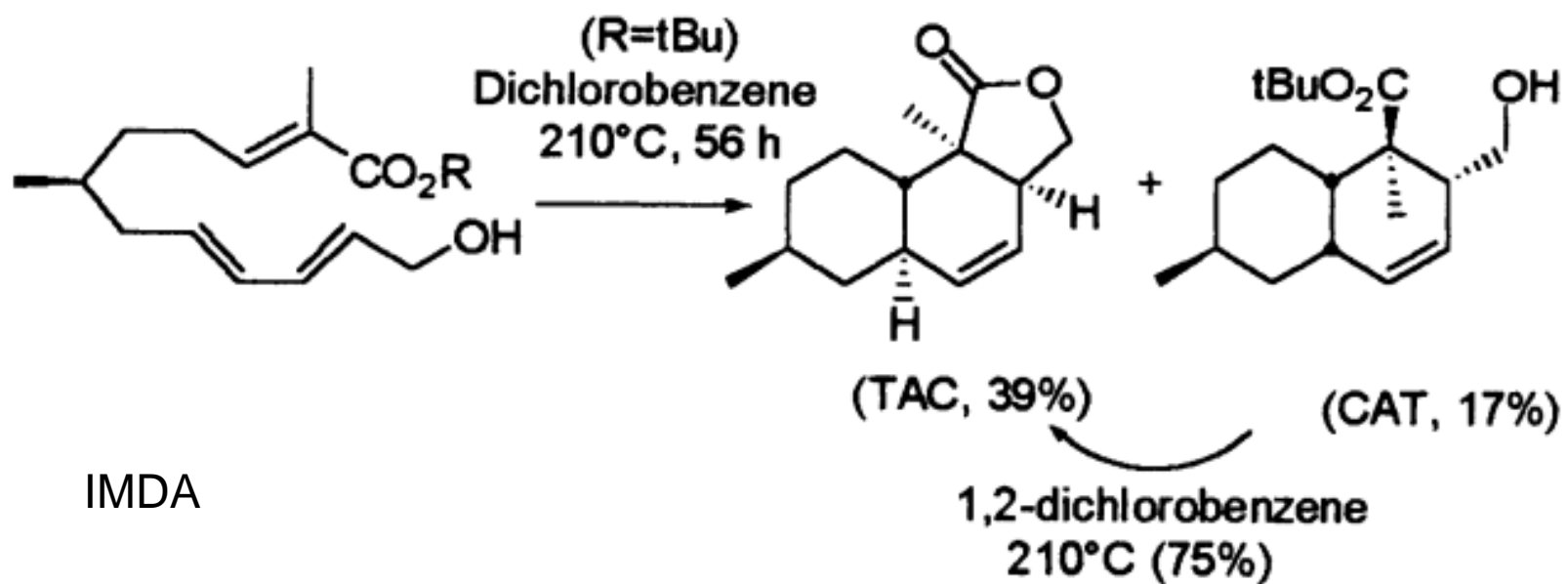
# Moderne Anwendungen

## Synthese von (-)-Oblongolid





# Moderne Anwendungen

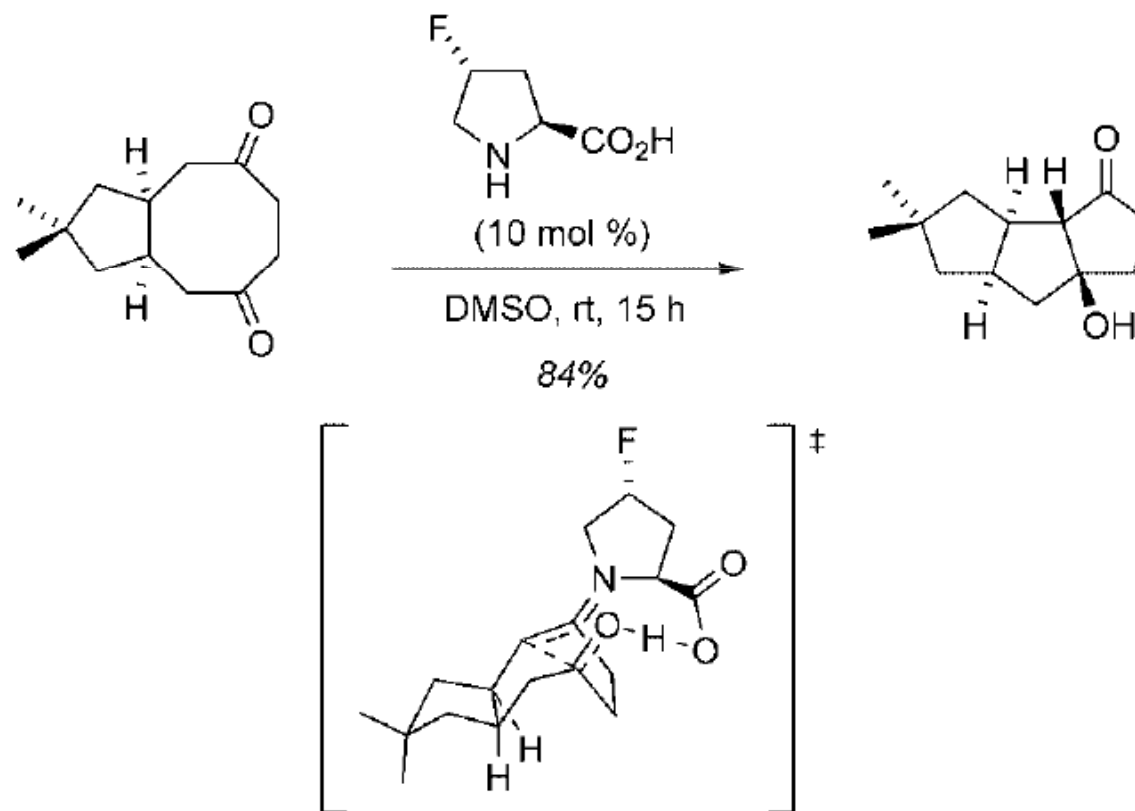






# Moderne Anwendungen

- Aldol-Reaktion:

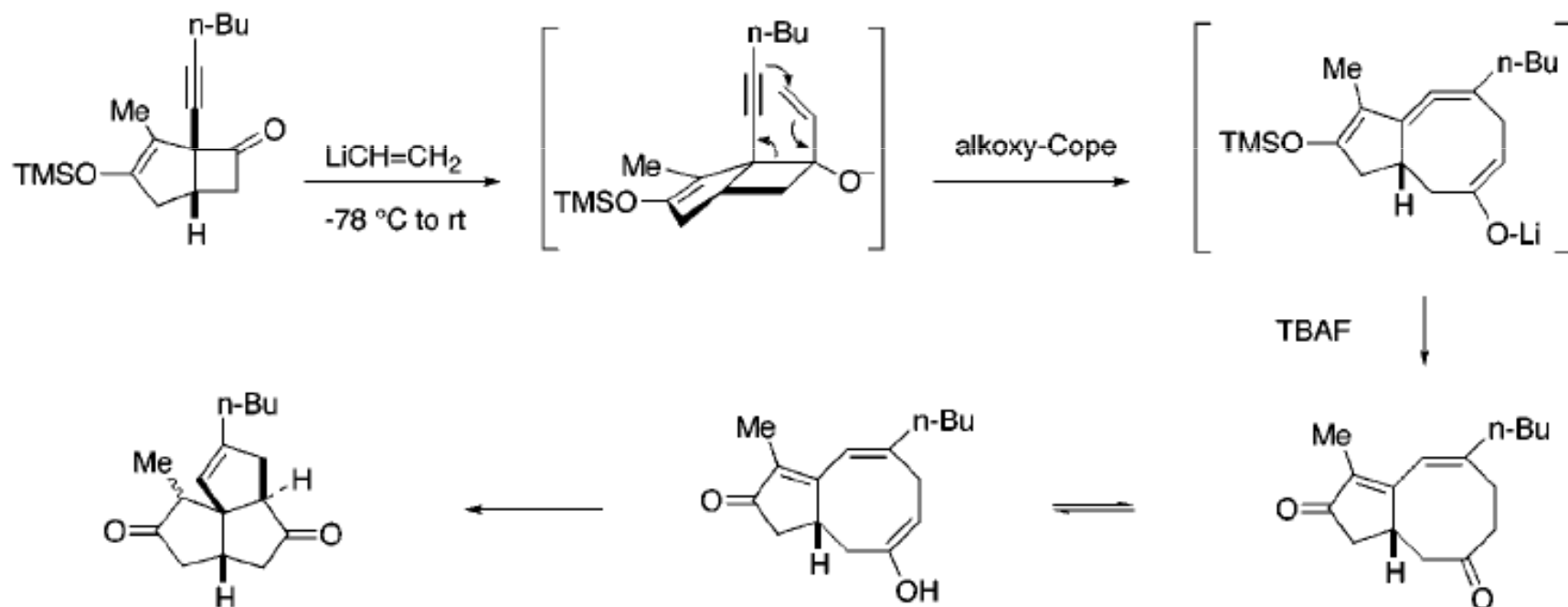




# Moderne Anwendungen

## - Anionische Cyclisierung:

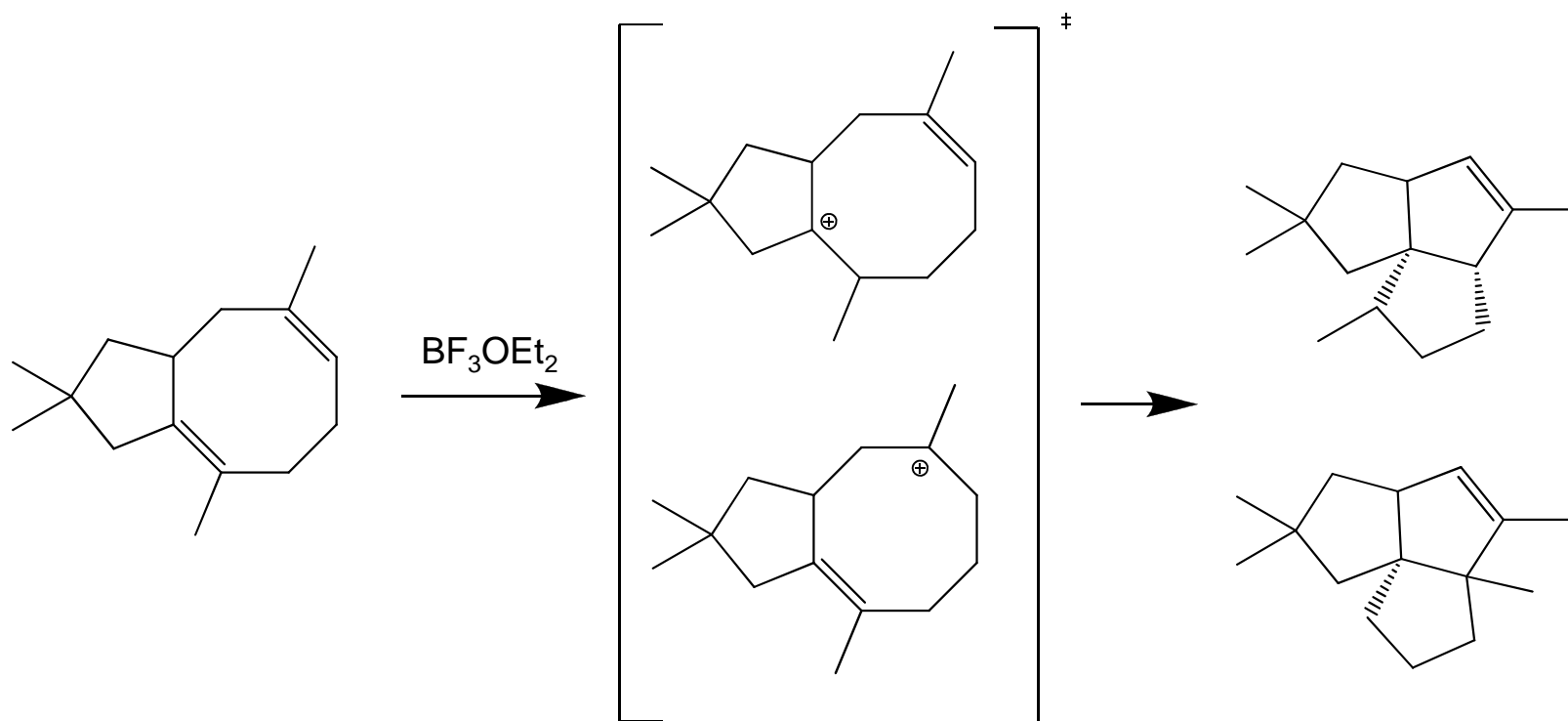
nach vorhergehender Oxy-Cope Ringerweiterung





# Moderne Anwendungen

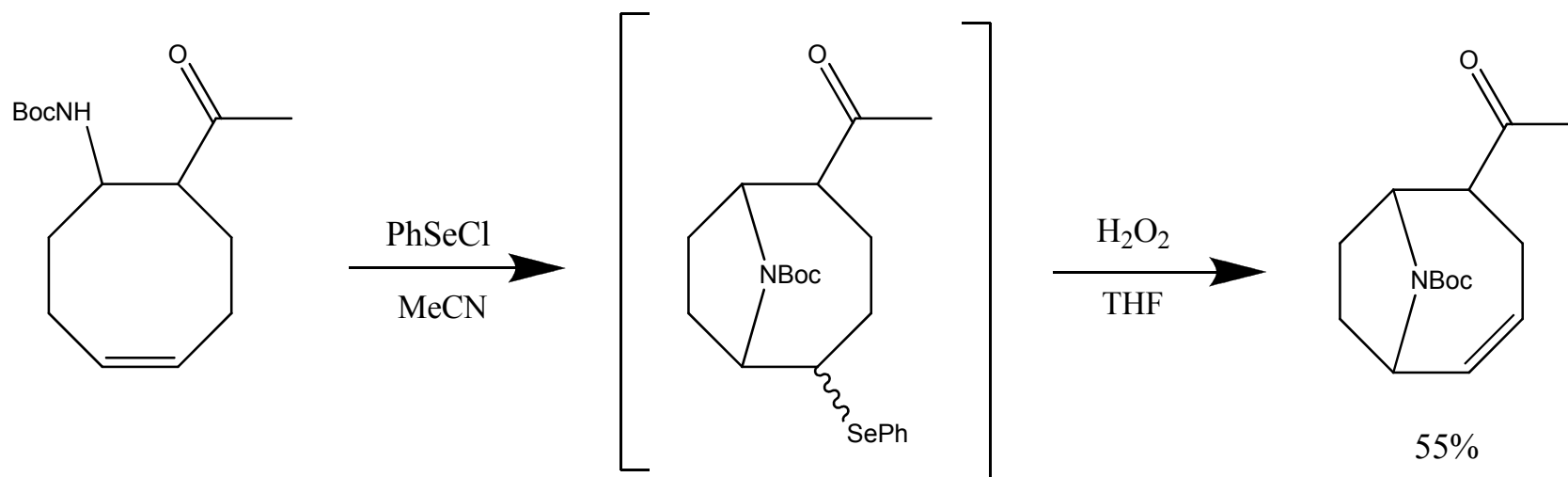
- Kationische Cyclisierung:  
Synthese von Pentalenen





# Moderne Anwendungen

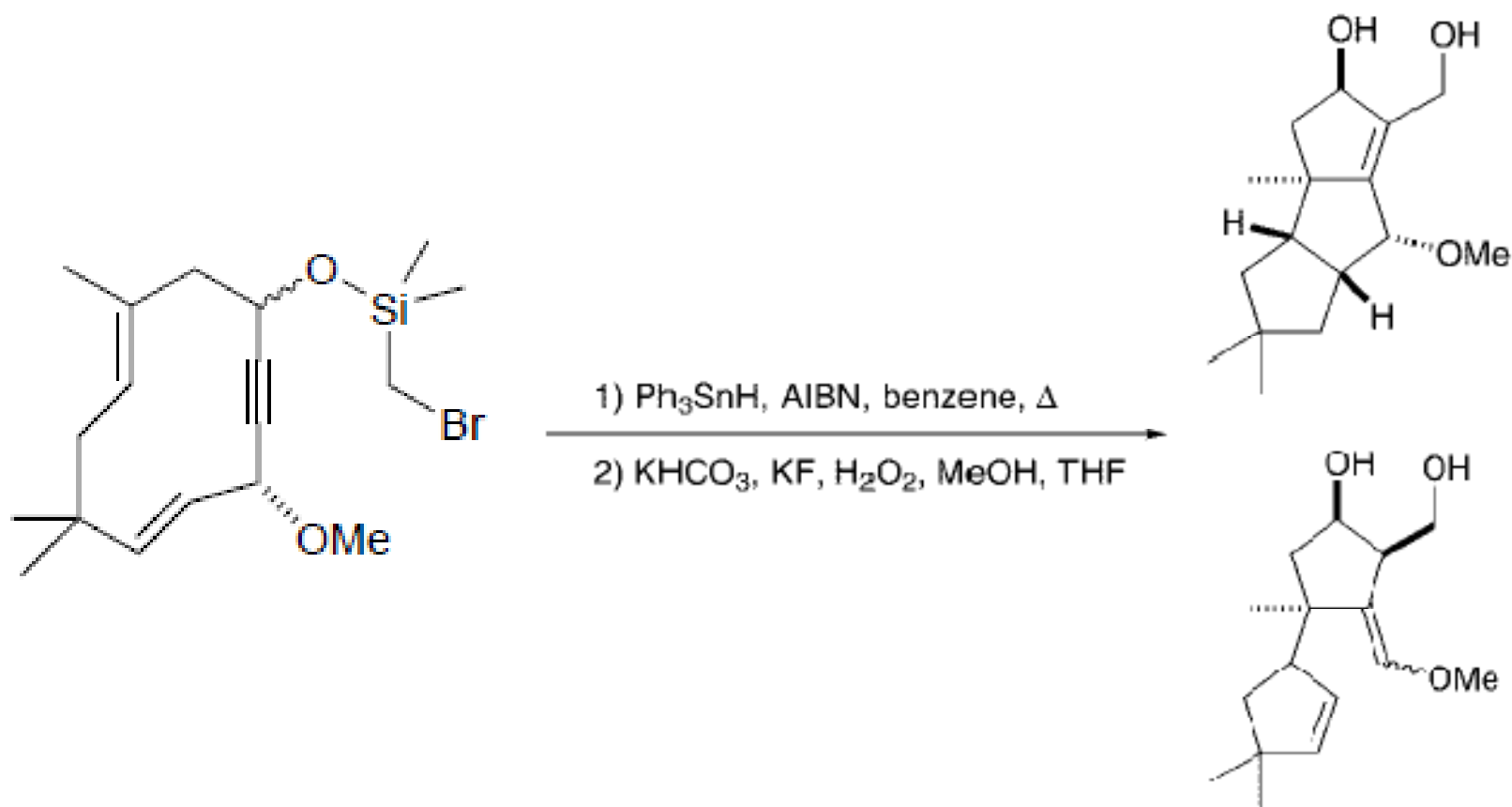
## Synthese von Anatoxin A





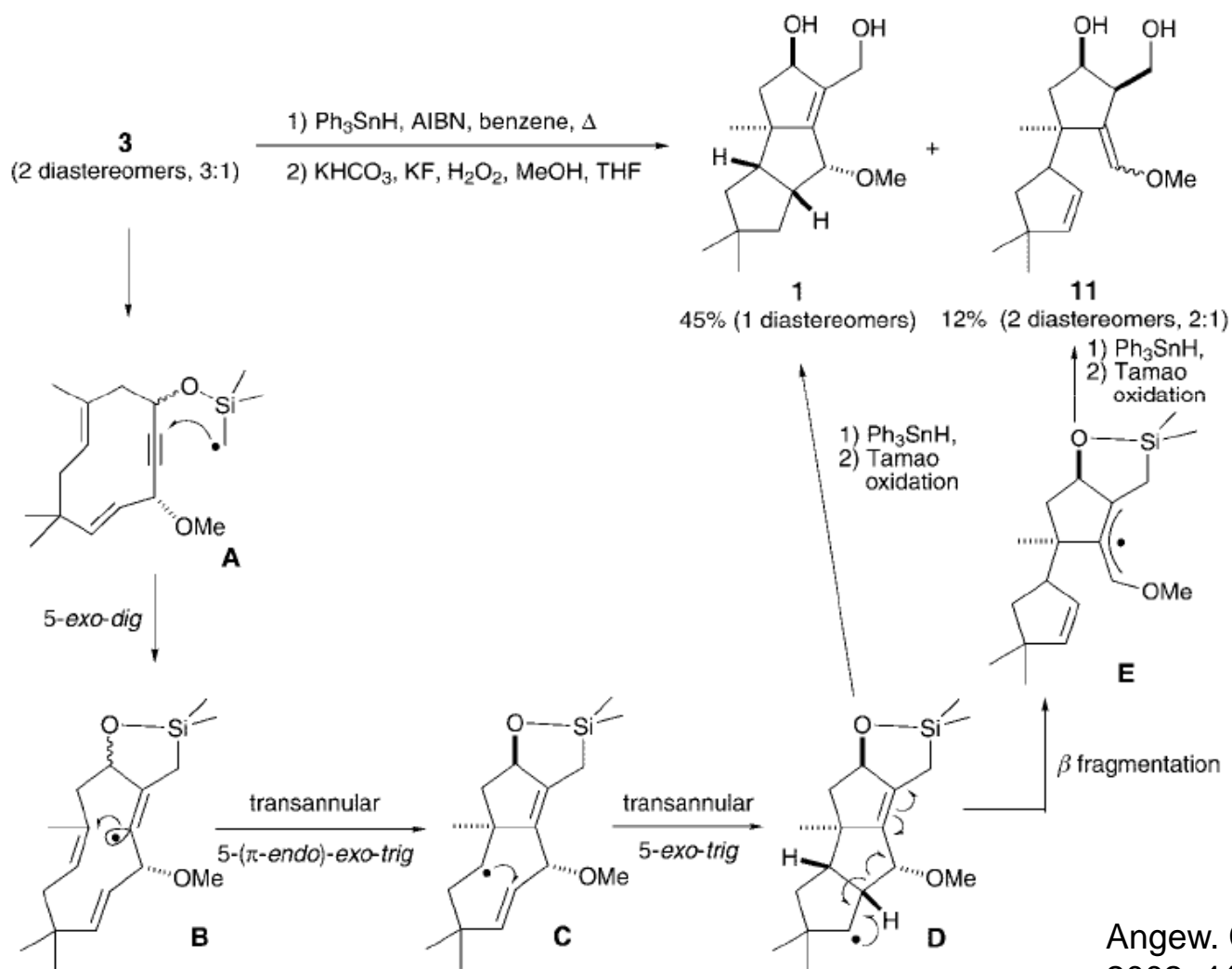
# Moderne Anwendungen

- Radikalische Cyclisierung:





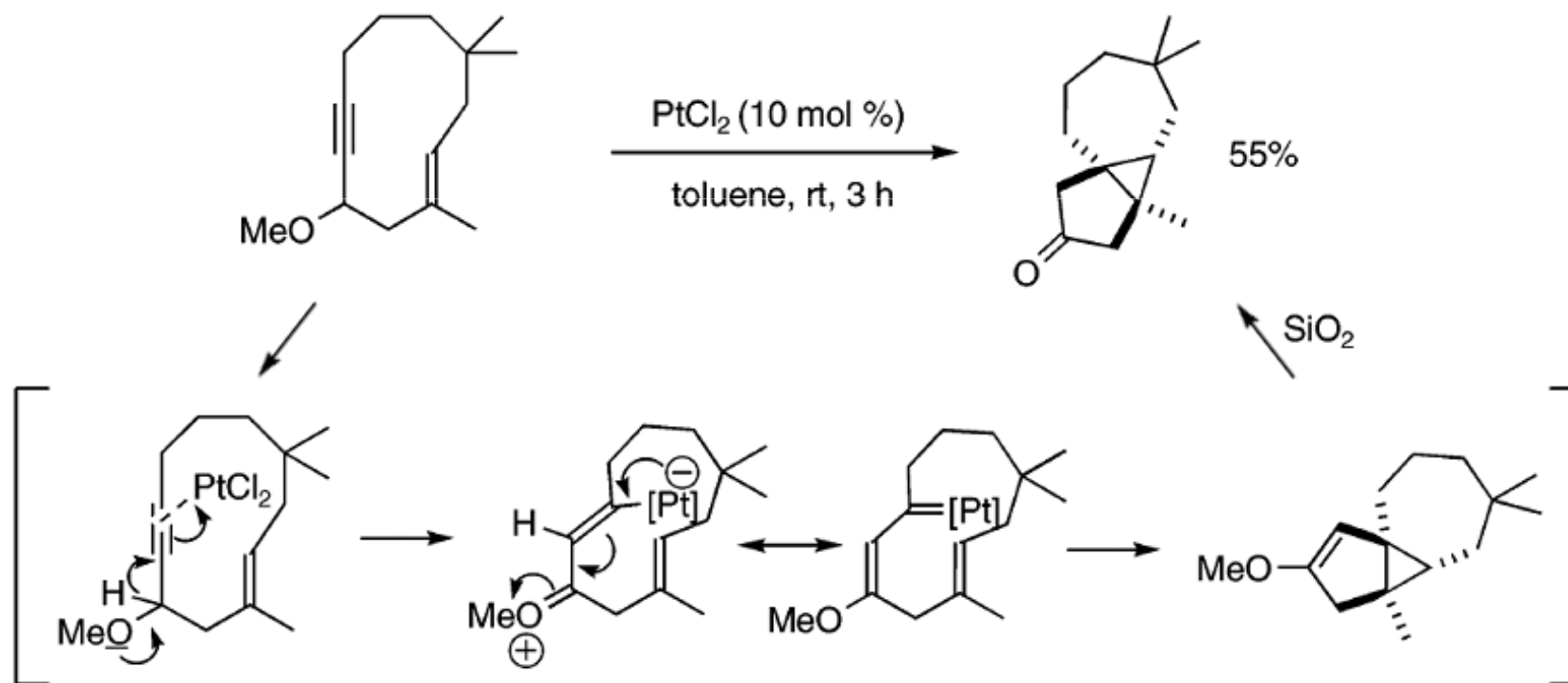
# Moderne Anwendungen





# Moderne Anwendungen

- Katalysierte transannulare Reaktion





# Transannulare Reaktionen

---

Schlussfolgerungen





# Schlussfolgerungen

---

Stetig größer werdende Komplexität, bei steigender Ringgröße des Substrats

Nützliches Werkzeug zur Erzeugung polycyclischer Systeme, daher sehr sinnvoll in der Naturstoffsynthese

Große Anzahl von Reaktionen können angewendet werden

Selektivität lässt sich i.d.R. sehr gut durch Substituenten steuern



# Transannulare Reaktionen

---

## Literatur

C. Chandler, B. List, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, p. 6738.

S. Verma, E. Fleischer, H. Moore, *J. Org. Chem.*, 2000, 65, p. 8564.

G. Pattenden, S. Teague, *Tetrahedron*, 1987, 43, p. 5637.

P. Parsons, N. Camp, N. Edwards, L. Sumoreeah, *Tetrahedron*, 2000, 56, p. 309.

A. Dhimane, C. Aissa, M. Malacria, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41, p. 3284.

C. Blaszykowski, Y. Harrak, M. Goncalves, J. Cloarec, *Org. Lett.*, 2004, 6, p. 3771.

A. Cope, M. Martin, M. McKervey, *Quart. Rev.* 1966, 10, p. 119.

S. Uemura, S. Fukuzawa, A. Toshimitsu, M. Okano, H. Tezuka, *J. Org. Chem.*, 1983, 48, p. 270.

G. Haufe, E. Kleinpeter, M. Mühlstädt, J. Graefe, *Monatsh. Chem.*, 1978, 109, p. 575.

G. Haufe, U. Rolle, E. Kleinpeter, J. Kivikoski, K. Rissanen, *J. Org. Chem.*, 1993, 58, p. 7084.

E. Marsault, A. Toró, P. Nowak, P. Deslongchamps, *Tetrahedron*, 2001, 57, p. 4243.

P. Clarke, A. Reeder, J. Winn, *Synthesis*, 2009, 5, p. 691.



# Transannulare Reaktionen

---

Vielen Dank für  
Ihre Aufmerksamkeit