

University of Groningen

Asymmetric Diels-Alder reactions with 5-menthyloxy-2(5H)-furanones

Jong, Johannes Cornelis de

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

2006

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Jong, J. C. D. (2006). *Asymmetric Diels-Alder reactions with 5-menthyloxy-2(5H)-furanones*. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

RIJKSUNIVERSITEIT GRONINGEN

ASYMMETRIC DIELS-ALDER REACTIONS
WITH
5-MENTHYLOXY-2(5H)-FURANONES

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN HET DOCTORAAT IN DE
WISKUNDE EN NATUURWETENSCHAPPEN
AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT GRONINGEN
OP GEZAG VAN DE
RECTOR MAGNIFICUS DR. S.K. KUIPERS
IN HET OPENBAAR TE VERDEDIGEN OP
VRIJDAG 18 OKTOBER 1991
DES NAMIDDAGS TE 2.45 UUR PRECIES

DOOR

JOHANNES CORNELIS DE JONG

geboren op 5 juni 1964
te Wommels (Fr.)

1991
DRUKKERIJ VAN DENDEREN B.V.
GRONINGEN

PROMOTORES : PROF. DR. B.L. FERINGA
PROF. DR. A.M. VAN LEUSEN

Een ieder die, op welke wijze dan ook, een bijdrage heeft geleverd aan de totstandkoming van dit proefschrift wil ik langs deze weg bedanken.

In het bijzonder wil ik mijn promotor prof. dr. B.L. Feringa bedanken voor zijn begeleiding en ondersteuning van het onderzoek. Tevens wil ik hierbij prof. dr. A.M. van Leusen bedanken voor het optreden als promotor tijdens de eerste jaren van mijn onderzoek. Verder wil ik de promotiecommissie bestaande uit prof. dr. A.M. van Leusen, prof. dr. R.M. Kellogg en prof. dr. H. Wijnberg, bedanken voor hun snelle en kritische correcties van het manuscript en hun waardevolle suggesties ter verbetering van de tekst.

Veel dank ben ik verder verschuldigd aan:

Alle leden van het NMR-service team, in het bijzonder Wim Kruizinga voor het opnemen van diverse spectra en de bereidheid om de diverse 2D-spectra uit te werken.

Albert Kiewiet voor het opnemen van massa spectra.

Jaap Vos, Jan Ebels en Harm Draayer voor het uitvoeren van de elementanalyses.

Fré van Bolhuis voor het oplossen van de kristalstructuren beschreven in dit proefschrift.

De 'werkgroep Kuil'; Koos Bultje voor het maken van de tekeningen tussen alle sportevenementen door, en Willem Kuil voor het echte tekenwerk dat niet met een computer kon worden gedaan.

Johan Jansen, Ben de Lange en Jurjen Wildeman voor de prettige samenwerking en Rob Zijlstra voor het maken van enkele conformatie berekeningen.

Ook wil ik mijn (ex)zaalgenoten van A-209, A-223, A-237 en het 'sterfhuis' bedanken voor de prettige werksfeer gedurende de jaren die ik op het lab door heb gebracht.

CONTENTS

CHAPTER I

Asymmetric Diels-Alder reactions

1.1 Introduction	1
1.2 Chiral dienophiles	2
1.3 Chiral dienes	5
1.4 Chiral Lewis acids	8
1.4.1 Chiral Lewis acids based on aluminium	9
1.4.2 Chiral Lewis acids based on titanium	10
1.4.3 Chiral Lewis acids based on boron	11
1.4.4 Miscellaneous	12
1.5 Aims of this study and survey of the contents	13
1.6 References	14

CHAPTER II

The asymmetric synthesis of 5-menthyloxy-2(5H)-furanone and the application in Diels-Alder reactions

2.1 Introduction	17
2.1.1 Chiral butenolides and pyranosides	17
2.1.2 The use of chiral butenolides and pyranosides in stereoselective cycloaddition reactions	19
2.2 The synthesis of enantiomerically pure 5-menthyloxy-2(5H)-furanone	21
2.2.1 The synthesis of 5-hydroxy-2(5H)-furanone	22
2.2.2 The synthesis of enantiomerically pure 5-alkoxy-2(5H)-furanones	23
2.3 Diastereoselective Diels-Alder reactions	28
2.4 Absolute configuration determination by means of X-ray analysis	32
2.5 Determination of the enantiomeric excess	34
2.6 Conclusions	35
2.7 Experimental section	35
2.8 References	42

CHAPTER III

The synthesis of enantiomerically pure bi- and tricyclic lactones with quaternary stereogenic centers

3.1 Introduction	45
3.2 The synthesis of 3- and 4-alkyl-5-hydroxy-2(5H)-furanones	47
3.2.1 5-Hydroxy-3-methyl-2(5H)-furanone	48
3.2.2 5-Hydroxy-4-methyl-2(5H)-furanone	49
3.3 Synthesis of enantiomerically pure 3-methyl- and 4-methyl-5-menthyloxy-2(5H)- furanone	50

3.4 Attempted Diels-Alder reactions with (5R)-5-(<i>l</i> -menthyloxy)-3-methyl- and (5R)-5-(<i>l</i> -menthyloxy-4-methyl-2(5H)-furanone	52
3.5 The synthesis of quaternary stereogenic centers by alkylation of enantiomerically pure bi- and tricyclic furanones	53
3.6 The synthesis of enantiomerically pure (R)- and (S)-2-methyl-1,4-butanediol	59
3.7 Conclusions	61
3.8 Experimental section	62
3.9 References	69

CHAPTER IV

The synthesis of enantiomerically pure decalines and hexahydroindanes

4.1 Introduction	72
4.2 The synthesis of hydroindanes and decalines	73
4.3 Reactions of (5R)-5-(<i>l</i> -menthyloxy)-2(5H)-furanone with 1-ethenylcyclohexene, 1-ethenylcyclopentene and 1,2-bis(methylene)cyclohexane	71
4.3.1 The synthesis of the dienes	74
4.3.2 The Diels-Alder reactions	75
4.4 Reactions of 5-menthyloxy-2(5H)-furanone with activated dienes	78
4.5 The X-ray structure of <u>4.34</u>	81
4.6 Diels-Alder reactions with 1-(1-trimethylsilyloxyethenyl)cycloalkenes	83
4.7 The X-ray structure of <u>4.49</u>	84
4.8 Conclusions	87
4.9 Experimental section	87
4.10 References and notes	91

CHAPTER V

Attempted synthesis of warburganal

5.1 Introduction	93
5.2 The synthesis of warburganal and related compounds	93
5.3 The reaction of 5-menthyloxy-2(5H)-furanone with 1,3,3-trimethyl-2-ethenyl-1-cyclohexene	96
5.3.1 The synthesis of 1,3,3-trimethyl-2-ethenyl-1-cyclohexene	96
5.3.2 Attempted Diels-Alder reactions	97
5.4 The reaction of (5R)-5-(<i>l</i> -menthyloxy)-2(5H)-furanone with 1-[2-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-ethenyl]-pyrrolidine	97
5.4.1 Improved synthesis of 2,6,6-trimethyl-1-cyclohexene-1-acetaldehyde	98
5.5 Attempted Diels-Alder reactions with activated dienes	100
5.6 Conclusions	103
5.7 Experimental section	103
5.8 References and notes	107

CHAPTER VI

4-Phenylsulfonyl substituted 5-alkoxy-2(5H)-furanones; synthesis and [4+2] cycloadditions

6.1 Introduction	108
6.2 The synthesis of 5-alkoxy-4-(phenylsulfonyl)-2(5H)-furanones	109
6.2.1 The synthesis of racemic 5-methoxy-4-(phenylsulfonyl)-2(5H)-furanone	109
6.2.2 The synthesis of enantiomerically pure (5S)-5-(<i>d</i> -menthyloxy)- 4-(phenylsulfonyl)-2(5H)-furanone	110
6.3 Comparison of the reactivity of 5-menthyloxy-2(5H)-furanone and 5-menthyl- oxy-4-(phenylsulfonyl)-2(5H)-furanone in the Diels-Alder reaction with cyclo- pentadiene	112
6.4 Diels-Alder reactions of 5-menthyloxy-4-(phenylsulfonyl)-2(5H)-furanone	113
6.5 Diels-Alder reaction with <i>o</i> -xylylene	114
6.5.1 The generation of <i>o</i> -xylylene according to the procedure of Saegusa	114
6.5.2 The generation of <i>o</i> -xylylene according to the procedure of Boudjouk and Han	115
6.6 Diels-Alder reaction with 2,3-dimethylene-2,3-dihydrothiophene	116
6.7 Preliminary experiments for the synthesis of 5-menthyloxy-3-(tolylsulfonyl)- 2(5H)-furanone	117
6.8 The synthesis of diastereomerically pure 5-menthyloxy-3-methyl-4-(phenyl- sulfonyl)-2(5H)-furanone	118
6.9 Further attempts for the synthesis of warburganal	120
6.10 Gelformation in alkanes	121
6.11 Conclusions	123
6.12 Experimental section	124
6.13 References	133
 SAMENVATTING	 134
 LIST OF PUBLICATIONS	