

# **Inaugural-Dissertation**

Zur Erlangung der Doktorwürde  
der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät  
der Ruprecht-Karls-Universität  
Heidelberg

vorgelegt von  
Diplom-Chemiker Christoph J. Kressierer  
aus Altenerding

Tag der mündlichen Prüfung: 21.10.2005



---

**Neue Ein-Topf-Sequenzen auf der Basis cyclisierender  
Isomerisierungen von In-Allylalkoholen**

---

**Gutachter: Prof. Dr. Thomas J. J. Müller  
Prof. Dr. Günter Helmchen**



Meinen Eltern und  
meiner Frau  
gewidmet



*Wissenschaftliche Forschung läuft immer darauf hinaus, dass es plötzlich mehrere Probleme gibt, wo es früher ein einziges gegeben hat.*

**Norman Mailer**





## Danksagung

Besonders danken möchte ich meinem akademischen Lehrer Herrn Prof. Dr. *Thomas J. J. Müller* für die langjährige Betreuung seit Beginn meiner Diplomarbeit 2001 in München bis zum Ende meiner Promotion 2005 in Heidelberg und für die interessante Aufgabenstellung dieser wissenschaftlichen Arbeiten. Außerdem danke ich ihm für die vielen fruchtbaren Diskussionen und für die Freiheiten, die er mir bei meinen wissenschaftlichen Arbeiten stets gewährt hat.

Den Mitarbeitern und ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises Müller möchte ich danken für die vielen Anregungen und Gespräche und für die Unterstützung, die bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit positiv mitgewirkt haben. Hier danke ich besonders Herrn *Markus Sailer* für das langjährige gute Arbeitsklima und die vielen Gespräche, die vom manchmal eintönigen Arbeitsalltag immer etwas abgelenkt haben. Meinem Laborkollegen Herrn Dr. *Roland Braun* möchte ich dafür danken, dass er so lange Zeit meinen Ordnungssinn ertragen hat.

Mein Dank gebührt weiterhin meinen Forschungspraktikanten Frau *Anja Reinhardt*, Frau *Heike Böhm*, Herrn *Stefan Knecht*, Herrn *Martin Maurer* und Herrn *David Köster*, die zu einem nicht unerheblichen Teil zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Natürlich danke ich besonders auch Frau *Michaela Schmitt*, die ein halbes Jahr ihrer Ausbildung bei mir absolvierte und die stets besonders engagiert mitarbeitete.

Für die Aufnahme unzähliger NMR-Spektren danke ich Frau *Tanja Coelho*, Frau *Margarete Fischer*, Herrn Dr. *Gerhard Schilling*, Herrn Dr. *Julien Furrer*, Herrn *Christian Henke* und Herrn *Wilfried Haseloff*. Den Mitarbeitern der Massenspektrometrieabteilung des Organisch-Chemischen Instituts, Frau *Angelika Seith*, Frau *Bianca Flock*, Herrn Dr. *Jürgen Gross* und Herrn *Norbert Nieth*, danke ich für die Aufnahme der Massenspektren. Für die Anfertigung unzähliger IR- und UV-Spektren danke ich Frau *Petra Krämer*. Für das Messen und Lösen der Kristallstrukturanalysen danke ich Herrn Dr. *Thomas Oeser*, Herrn Dr. *Frank Rominger* und Herrn *Marcus Richter*. Daneben danke ich Frau *Cornelia Vetter* und Herrn *Frank Liebscher* für die Durchführung vieler Elementaranalysen.

Für die langjährige Freundschaft seit unserer Schulzeit und die besonders interessanten ausserfachlichen Gespräche, die stets eine Inspiration darstellten, möchte ich Herrn Dr. *Michael Dobler* meinen Dank aussprechen, in der Hoffnung, dass unsere Freundschaft noch lange Jahre währen möge.

Mein besonderer Dank gilt natürlich allen voran meinen lieben Eltern *Sieglinde* und *Nikolaus Kressierer* und meiner lieben Frau *Rebecca Kressierer* für die unermüdliche Unterstützung während meines gesamten Studiums und meiner Promotionsphase.

Teile dieser Arbeit sind bereits publiziert oder zur Publikation angenommen:

- [1] C. J. Kressierer, T. J. J. Müller, *Synlett* **2004**, 655-658.
- [2] C. J. Kressierer, T. J. J. Müller, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 2155-2158.
- [3] C. J. Kressierer, T. J. J. Müller, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6123-6127; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5997-6000.
- [4] C. J. Kressierer, T. J. J. Müller, *Org. Lett.* **2005**, 7, 2237-2240.
- [5] C. J. Kressierer, T. J. J. Müller, *Synlett* **2005**, ASAP.

## Abkürzungsverzeichnis

Ac	Acetyl
allg.	allgemein(e)
Ar	Aryl
Ausb.	Ausbeute
ber.	berechnet
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
cat.	catalytic amount; vgl. kat.
COD	1,5-Cyclooctadien
COSY	$^1\text{H}/^1\text{H}$ -Correlated Spectroscopy
Cp	Cyclopentadien
DC	Dünnschichtchromatogramm, Dünnschichtchromatographie
DCE	1,2-Dichlorethan
DEPT	Distorsionless Enhancement by Polarization Transfer
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppb	Bis(diphenylphosphino)-butan
EDDA	Ethylendiamindiacetat
EI	Electron impact
eq.	Äquivalente
Et	Ethyl
evtl.	eventuell
FT	Fourier Transformation
GC	Gaschromatographie
gef.	gefunden
ggf.	gegebenenfalls
Hal	Halogenid
HETCOR	Heterocorrelated Spectroscopy
Hex	Hexyl
HMB	Hexamethylbenzol
HMBC	Heteronuclear Multi-Bond Connectivity

## Abkürzungsverzeichnis

---

HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HRMS	High resolution mass spectrometry
IR	Infrarot
kat.	katalytische Menge
Kat.	Katalysator
LM	Lösemittel
max.	maximal
Me	Methyl
MS	Massenspektrometrie; Molsieb in 4Å-MS
MW	in einem Mikrowellenreaktor
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy
Nr.	Nummer
org.	organisch
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
Ph	Phenyl
Phe	Phenylalanin
Prod.	Produkt
quart.	quartär
rac.	racemisch
rfl.	bei Siedetemperatur unter Rückfluss
RT	Raumtemperatur
Sdp.	Siedepunkt
sek.	sekundär
sog.	sogenannt
Solv.	Solvens
Subst.	Substrat
t	Zeit
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl
Temp.	Temperatur
Tf	Triflat
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan; als Substituent Trimethylsilyl-
Ts	Tosylat

## Abkürzungsverzeichnis

---

TsOH	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure
UV	Ultraviolett
Vis	visible
vgl.	vergleiche
v.a.	vor allem
zzgl.	zuzüglich
z.B.	zum Beispiel
z.T.	zum Teil



## Inhaltsverzeichnis

<b>1 Zusammenfassung</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Summary</b> .....	<b>13</b>
<b>3 Einleitung und Aufgabenstellung</b> .....	<b>25</b>
<b>4 Allgemeiner Teil</b> .....	<b>32</b>
4.1 Übergangsmetallkatalysierte <i>Alder</i> -En-Reaktionen – Literaturübersicht .....	32
4.2 Carbopalladierungsreaktionen und <i>Heck</i> -Reaktion – Literaturübersicht .....	39
4.3 Als Konsekutivreaktionen eingesetzte organisch-chemische Basistransformationen....	44
4.4 Synthese der In-Allylalkohol-Substrate .....	57
4.4.1 Synthese der In-Allylalkohole vom Ether-Typ .....	57
4.4.2 Synthese der In-Allylalkohole vom Malonester-Typ .....	61
4.4.3 Synthese der In-Allylalkohole vom Amid-Typ .....	64
4.4.4 Synthese des In-Allylalkohols vom Ester-Typ .....	65
4.4.5 Spektroskopische Charakterisierung der In-Allylalkohol-Substrate .....	66
4.5 <i>Alder</i> -En-Reaktionen mit In-Allylalkoholen .....	66
4.5.1 Rhodium- und Palladiumkatalysierte <i>Alder</i> -En-Reaktionen mit In-Allylalkoholen .....	66
4.5.2 Qualitative und quantitative Studien zur palladiumkatalysierten <i>Alder</i> -En-Reaktion .....	80
4.5.3 Vorversuche zur enantioselektiven palladiumkatalysierten <i>Alder</i> -En-Reaktion ....	91
4.6 Ein-Topf-Reaktionssequenzen auf Basis der <i>Alder</i> -En-Reaktionen mit In-Allylalkoholen .....	98
4.6.1 Palladiumkatalysierte <i>Alder</i> -En-Reaktionen in Kombination mit der <i>Wittig</i> -Olefinierung .....	98
4.6.2 Palladiumkatalysierte <i>Alder</i> -En-Reaktionen in Kombination mit der <i>Leuckart-Wallach</i> -Reaktion .....	103
4.6.3 Palladiumkatalysierte <i>Alder</i> -En-Reaktionen in Kombination mit der <i>Knoevenagel</i> -Kondensation .....	109
4.6.4 Palladiumkatalysierte <i>Alder</i> -En-Reaktionen in Kombination mit der <i>Fischer</i> -Indol-Synthese .....	119

4.6.5 Rhodium- und Palladiumkatalysierte <i>Alder</i> -En-Reaktionen in Kombination mit katalysierter reduktiver Aminierung .....	123
4.7 <i>Heck</i> -Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktionen mit In-Allylalkoholen .....	135
4.8 Ein-Topf-Reaktionssequenzen auf Basis der <i>Heck</i> -Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktionen mit In-Allylalkoholen .....	157
4.8.1 <i>Heck</i> -Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktionen in Kombination mit der <i>Wittig</i> -Olefinierung .....	157
4.8.2 <i>Heck</i> -Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktionen in Kombination mit der <i>Leuckart-Wallach</i> -Reaktion .....	164
<b>5 Schlussfolgerungen und Ausblick .....</b>	<b>169</b>
<b>6 Experimenteller Teil .....</b>	<b>172</b>
6.1 Vorbemerkungen .....	172
6.2 Versuchsbeschreibungen und spektroskopische Daten .....	173
6.2.1 Synthese der eingesetzten Katalysatoren .....	173
6.2.2 Vorstufen- und Substratsynthesen .....	177
6.2.2.1 Synthese der Allyl- und Propargylalkohole .....	189
6.2.2.2 Synthese der Allylbromide und Propargylbromide und -tosylate .....	200
6.2.2.3 Synthese der In-Allylalkohole .....	205
6.2.2.4 Synthese weiterer 1,6-Enine .....	237
6.2.2.5 Synthese der 1,7-Enine .....	247
6.2.3 Rhodium- und palladiumkatalysierte <i>Alder</i> -En-Reaktionen .....	251
6.2.3.1 Rhodiumkatalysierte <i>Alder</i> -En-Reaktionen .....	251
6.2.3.2 Palladiumkatalysierte <i>Alder</i> -En-Reaktionen .....	257
6.2.4 <i>Heck</i> -Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktionen .....	265
6.2.5 Ein-Topf-Sequenzen basierend auf der Basis der <i>Alder</i> -En-Reaktionen .....	291
6.2.5.1 Palladiumkatalysierte <i>Alder</i> -En-Reaktion mit anschließender <i>Wittig</i> -Olefinierung .....	291
6.2.5.2 Palladiumkatalysierte <i>Alder</i> -En-Reaktion mit anschließender <i>Leuckart-Wallach</i> -Reaktion .....	301
6.2.5.3 Palladiumkatalysierte <i>Alder</i> -En-Reaktion mit anschließender <i>Knoevenagel</i> -Kondensation .....	316

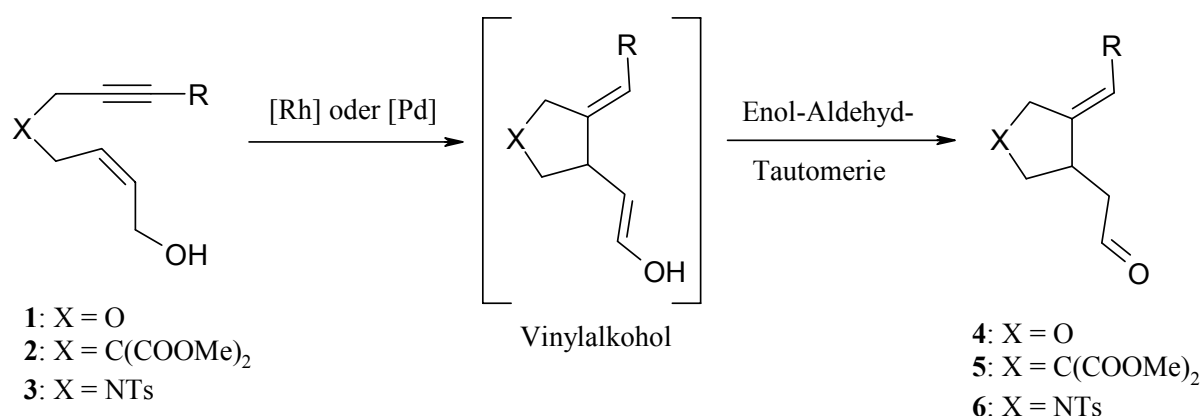


6.2.5.4 Palladiumkatalysierte <i>Alder</i> -En-Reaktion mit anschließender <i>Fischer</i> -Indol-Synthese .....	335
6.2.6 Ein-Topf-Sequenzen basierend auf <i>Heck</i> -Carbopalladierungs- Cyclisierungs-Reaktionen .....	339
6.2.6.1 <i>Heck</i> -Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktionen mit anschließender <i>Wittig</i> -Olefinierung .....	339
6.2.6.2 <i>Heck</i> -Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktionen mit anschließender <i>Leuckart-Wallach</i> -Reaktion .....	353
6.2.7 Sequenzielle Katalysen im Ein-Topf-Verfahren .....	366
6.2.7.1 Rhodiumkatalysierte <i>Alder</i> -En-Reaktion mit anschließender katalysierter reduktiver Aminierung .....	366
6.2.7.2 Palladiumkatalysierte <i>Alder</i> -En-Reaktion mit anschließender katalysierter reduktiver Aminierung .....	370
6.2.8 Versuche zur palladiumkatalysierten reduktiven Aminierung mit nicht-In-Allylalkohol-Substraten .....	381
6.2.9 Vorversuche zur enantioselektiven palladiumkatalysierten <i>Alder</i> -En-Reaktion ..	383
6.2.10 Reaktionsstudien zur palladiumkatalysierten <i>Alder</i> -En-Reaktion .....	385
6.2.10.1 Qualitative Untersuchungen zur palladiumkatalysierten <i>Alder</i> -En-Reaktion .....	385
6.2.10.2 Quantitative Untersuchungen zur palladiumkatalysierten <i>Alder</i> -En-Reaktion .....	387
6.2.11 Weiterführende Transformationen von Carbopalladierungs- Cyclisierungsprodukten.....	391
<b>7 Molekülverzeichnis.....</b>	<b>393</b>
<b>8 Anhang .....</b>	<b>406</b>
8.1 Kristallographische Daten .....	406
8.2 Auswertung der Reaktionsstudien zur palladiumkatalysierten <i>Alder</i> -En-Reaktion.....	409
<b>9 Literaturverzeichnis.....</b>	<b>425</b>



## 1 Zusammenfassung

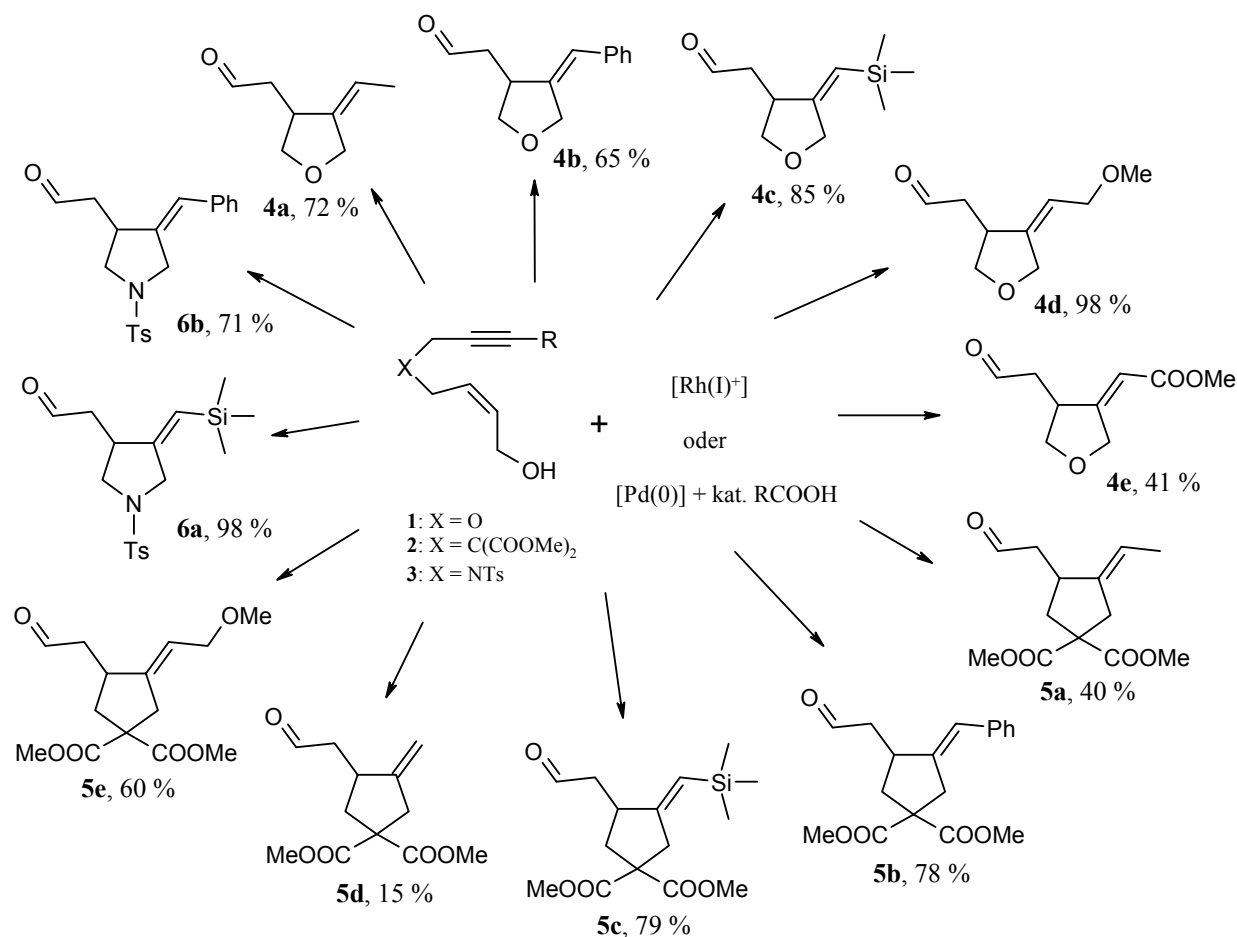
In-Allylalkohol-Substrate vom Typ **1**, **2** oder **3** können unter Rhodium(I)- oder Palladium(0)-Katalyse in Cycloisomerisierungs-Reaktionen (übergangsmetallkatalysierte *Alder*-En-analoge Reaktionen) zu den entsprechenden Alkyliden-Tetrahydrofuranen **4**, -Cyclopentanen **5** bzw. -Pyrrolidinen **6** cyclisiert werden, wobei Vinylalkohole gebildet werden, die einer Enol-Aldehyd-Tautomerie unterliegen und unmittelbar zu den korrespondierenden  $\gamma,\delta$ -Enalen umlagern (*Schema 1*).



**Schema 1.** Cycloisomerisierungs-Reaktionen von In-Allylalkohol-Substraten unter Rhodium- bzw. Palladiumkatalyse.

Dabei kann zwischen zwei völlig unterschiedlichen Reaktionsmechanismen unterschieden werden. Wo die rhodiumkatalysierte Cycloisomerisierung über die Stufen der oxidativen Cyclisierung,  $\beta$ -Hydrideliminierung und reduktiven Eliminierung den entsprechenden Vinylalkohol generiert, verläuft die palladiumkatalysierte Reaktion schrittweise von Hydropalladierung zu *Heck*-Insertion und liefert über eine abschließende  $\beta$ -Hydrideliminierung den jeweiligen Vinylalkohol. In beiden Fällen kommen sehr milde Reaktionsbedingungen zum Einsatz, was für eine große Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen spricht. Als Katalysatoren kommen kationische Rhodium(I)-(bis)phosphan-Komplexe oder neutrale, phosphanfreie Palladium(0)-Verbindungen in Kombination mit einer katalytischen Menge Carbonsäure zum Einsatz.

Mit diesen beiden Methoden war es möglich eine breite Palette an Substraten zu einer großen Vielfalt an Cycloisomerisierungs-Produkten in mittleren bis sehr guten Ausbeuten umzusetzen (*Schema 2*).

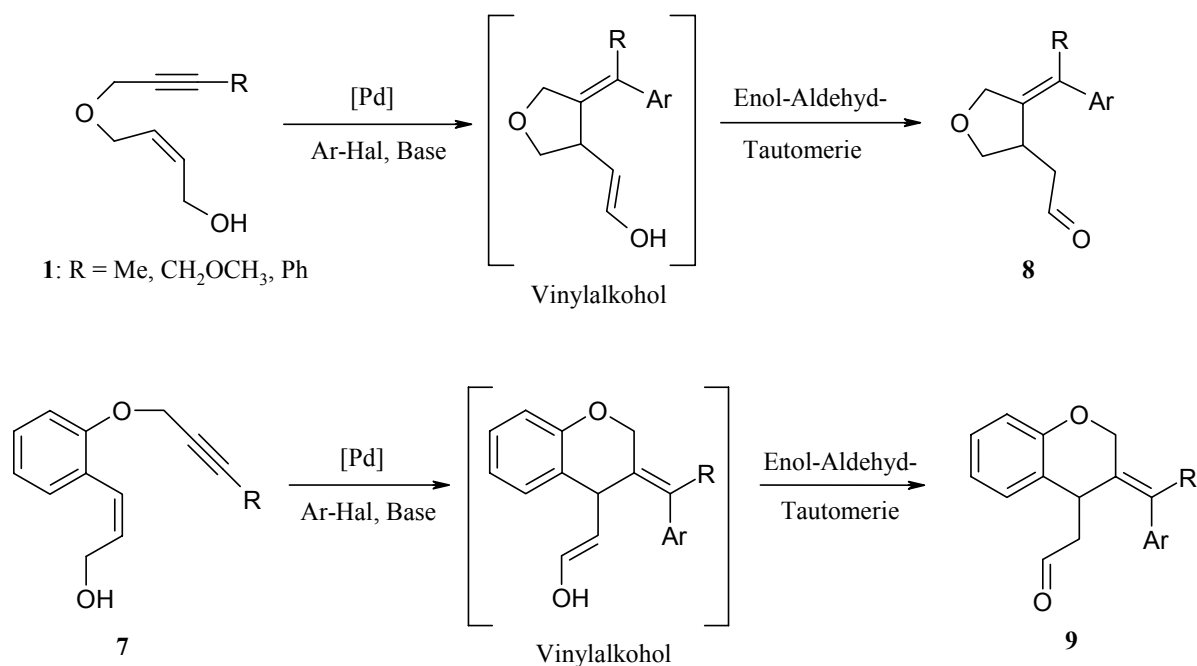


**Scheme 2.** Rhodium- und palladiumkatalysierte Cycloisomerisierungs-Reaktionen (Alder-En-Reaktionen).

Besonders im Falle der palladiumkatalysierten Cycloisomerisierungs-Reaktionen konnten durch kinetische Messungen Erkenntnisse gesammelt werden, die dazu beitragen, die optimalen Reaktionsbedingungen zu bestimmen.

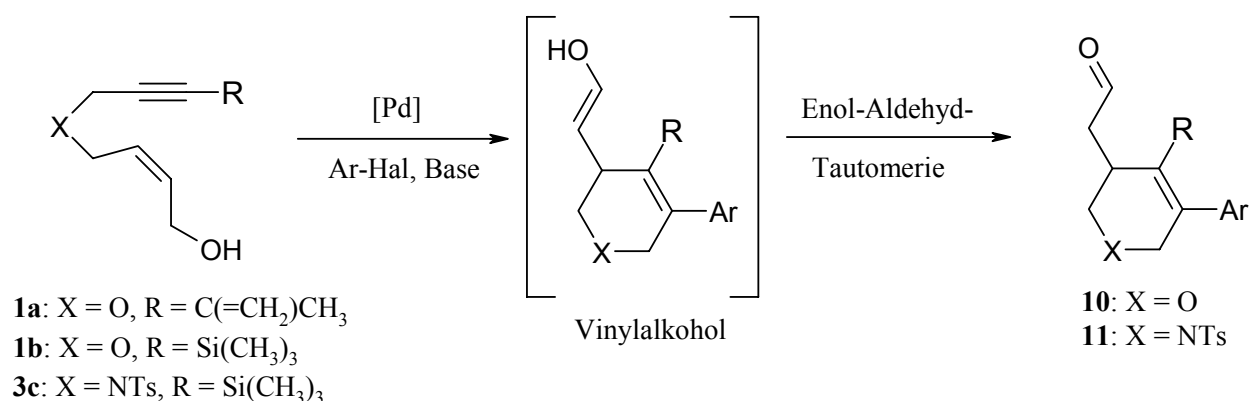
Neben Cycloisomerisierungs-Reaktionen können aber auch *Heck*-Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Sequenzen dazu eingesetzt werden, die oben erwähnten In-Allylalkohol-Substrate **1c**, **1d** und **1e** in die entsprechenden Tetrahydrofurane **8a**, **8b** und **8c** und die Substrate **7** in die Chromane **9** zu überführen. Dazu werden die entsprechenden In-Allylalkohole in Gegenwart eines phosphanhaltigen Palladium(0)- oder Palladium(II)-Komplexes als Katalysator und einer Base mit einem Arylhalogenid zur Reaktion gebracht. Dabei kommt es zunächst zur oxidativen Addition des Palladiums an das Arylhalogenid, diese Aryl-Palladium-Spezies inseriert die Alkin-Dreifachbindung unter Ausbildung einer Vinyl-Palladium-Spezies, welche ihrerseits in einer *Heck*-Reaktion intramolekular die CC-Doppelbindung des Allylalkoholrestes inseriert. Die daraus resultierende Alkyl-Palladium-Spezies unterliegt einer  $\beta$ -Hydrideliminierung und bildet einen Vinylalkohol, der

seinerseits eine Enol-Aldehyd-Tautomerie eingeht und den korrespondierenden Aldehyd liefert. Der freigesetzte Halogenwasserstoff wird durch die anwesende Base gebunden (Schema 3).



**Schema 3.** Heck-Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktionen mit den Substraten **1c**, **1d**, **1e** und **7**.

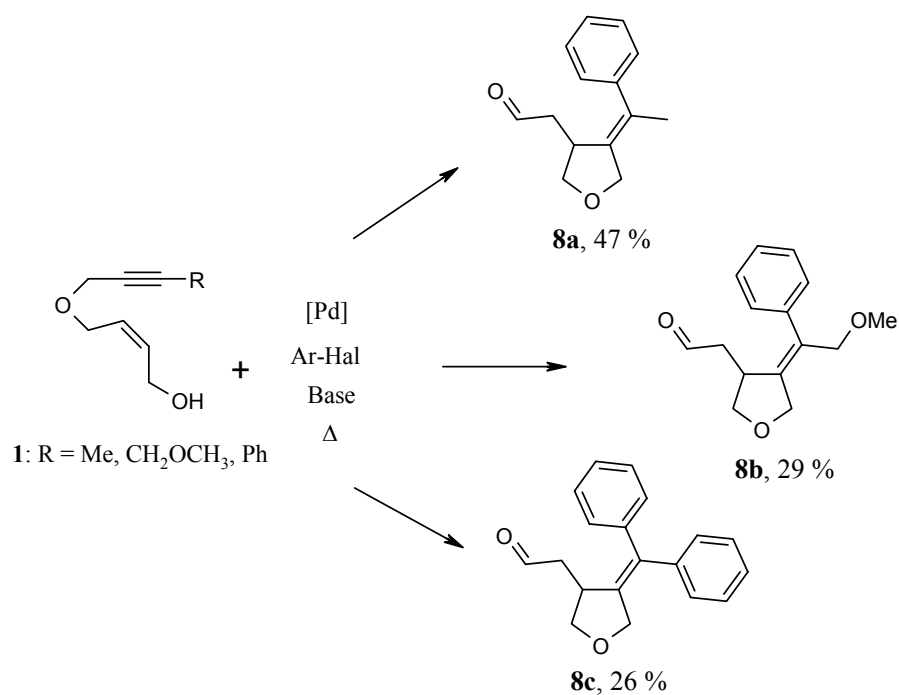
Bei Einsatz der Substrate **1a** und **1b** ist es außerdem möglich, Zugang zu den Dihydro-2H-pyranen **10** und bei Einsatz des Substrates **3c** Zugang zu den Tetrahydropyridinen **11** zu erlangen (Schema 4).



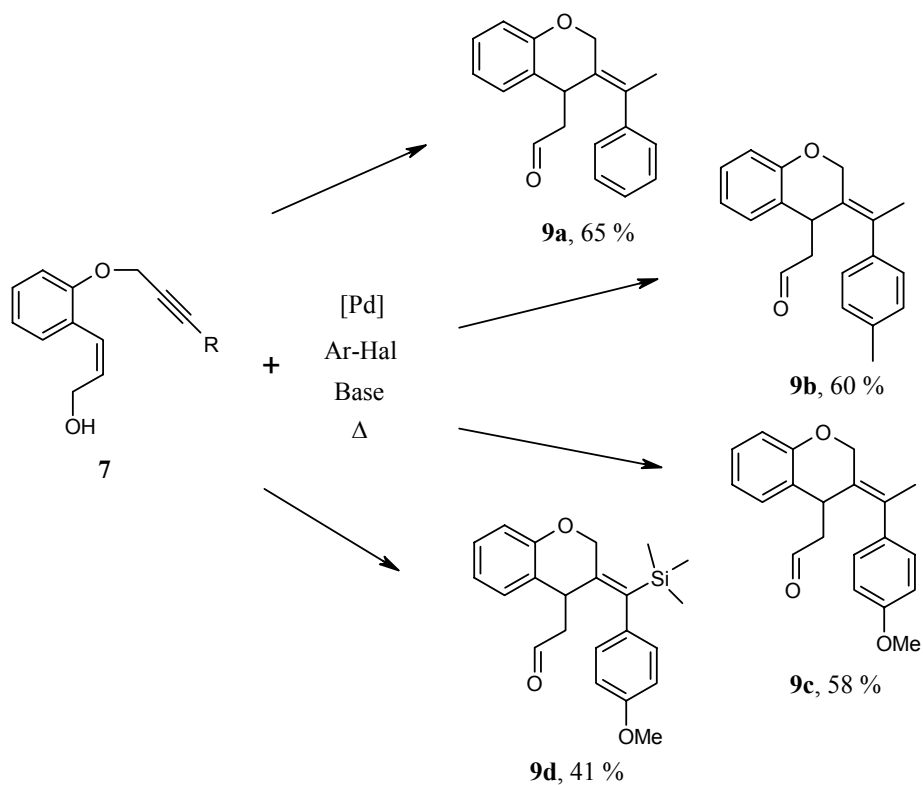
**Schema 4.** Heck-Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktion mit den Substraten **1a**, **1b** und **3c**.

Unter diesen Reaktionsbedingungen war es möglich eine breite Palette an Tetrahydrofuranen **8**, Chromanen **9**, Dihydro-2H-pyranen **10** und Tetrahydropyridinen **11** zu synthetisieren und

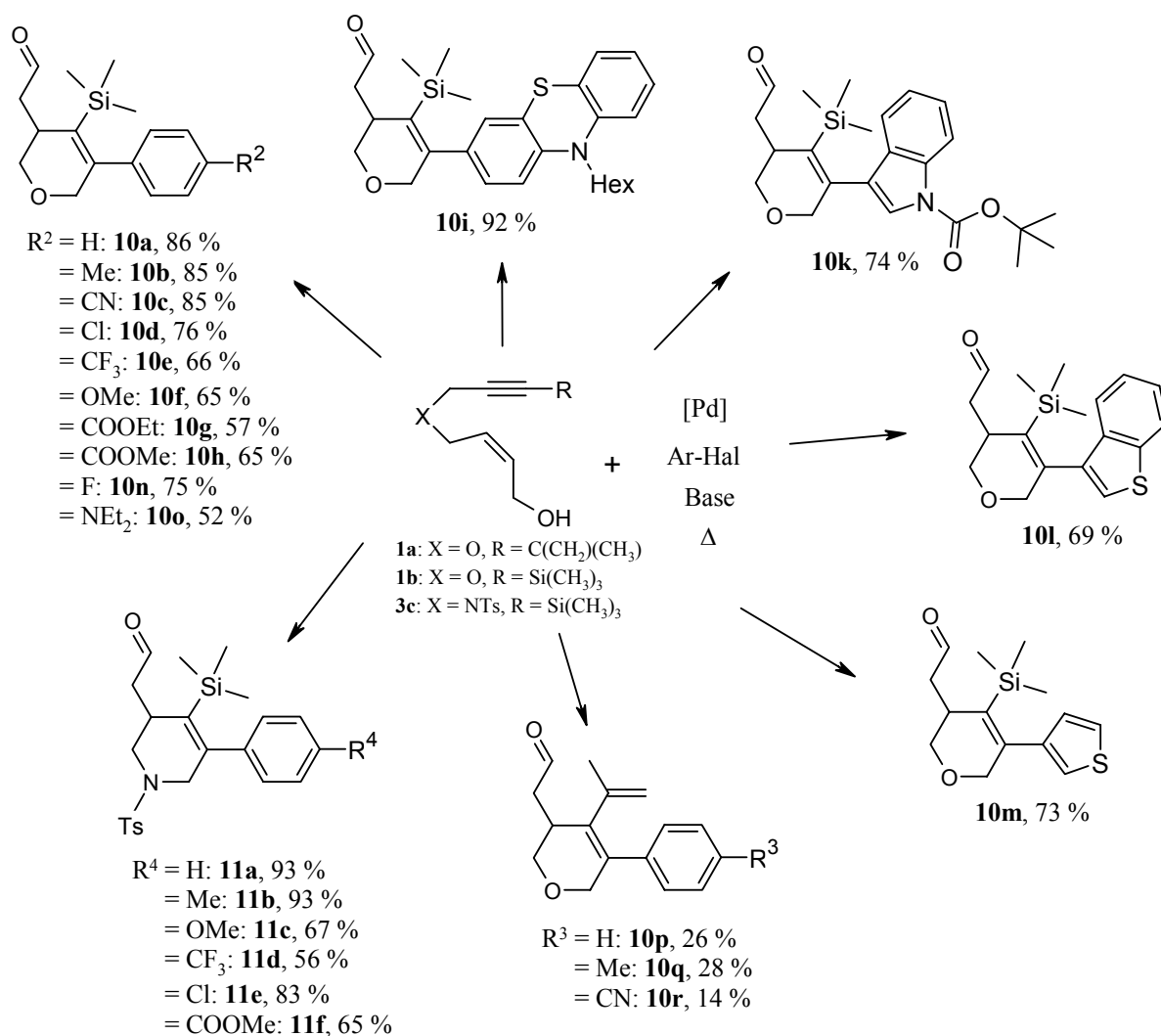
zu charakterisieren. Dabei konnten als Arylhalogenide viele substituierte Benzolderivate und aromatische Heterocyclen verwendet werden (vgl. *Schema 5*, *Schema 6* und *Schema 7*).



**Schema 5.** Heck-Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktionen mit den In-Allylalkoholen **1c**, **1d** und **1e**.



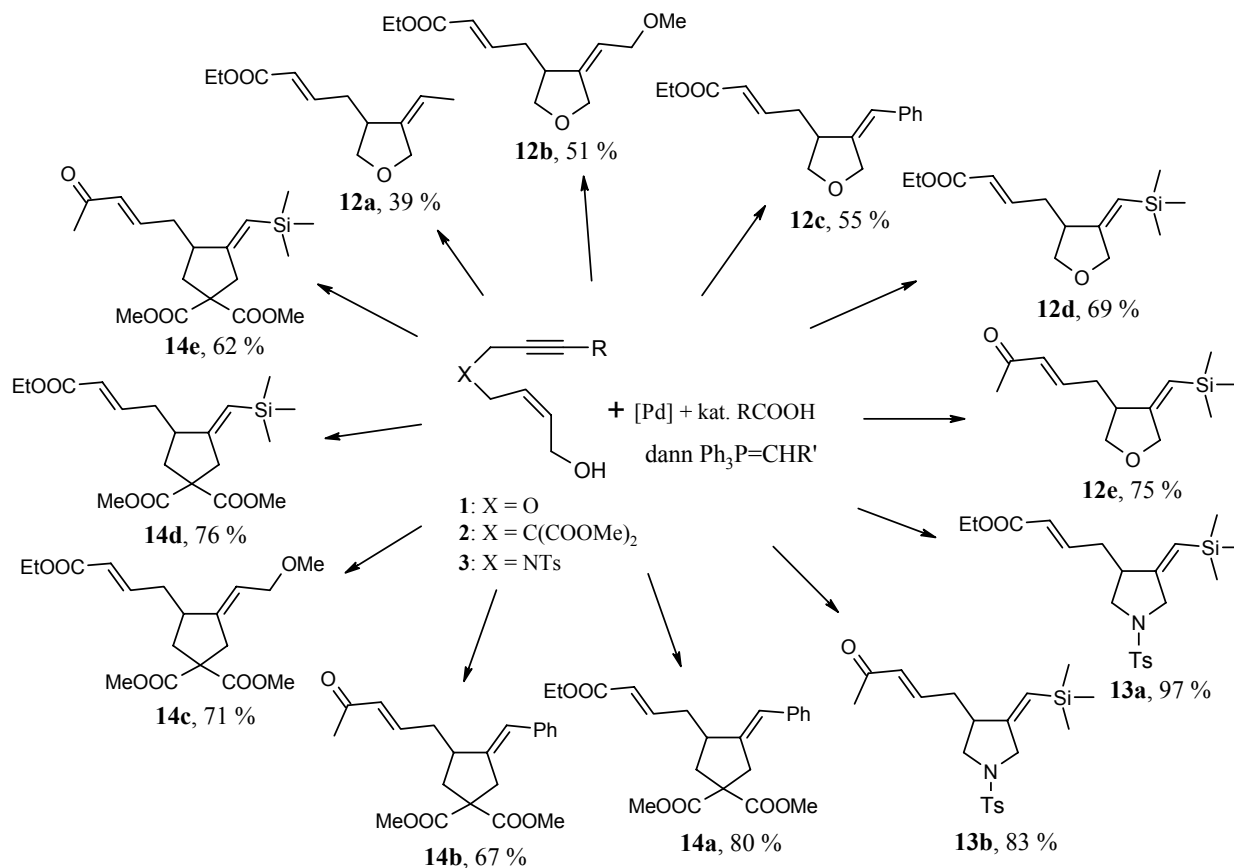
**Schema 6.** Heck-Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktionen mit den In-Allylalkoholen **7**.



**Schema 7.** Heck-Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktionen mit den Substraten **1** und **3**.

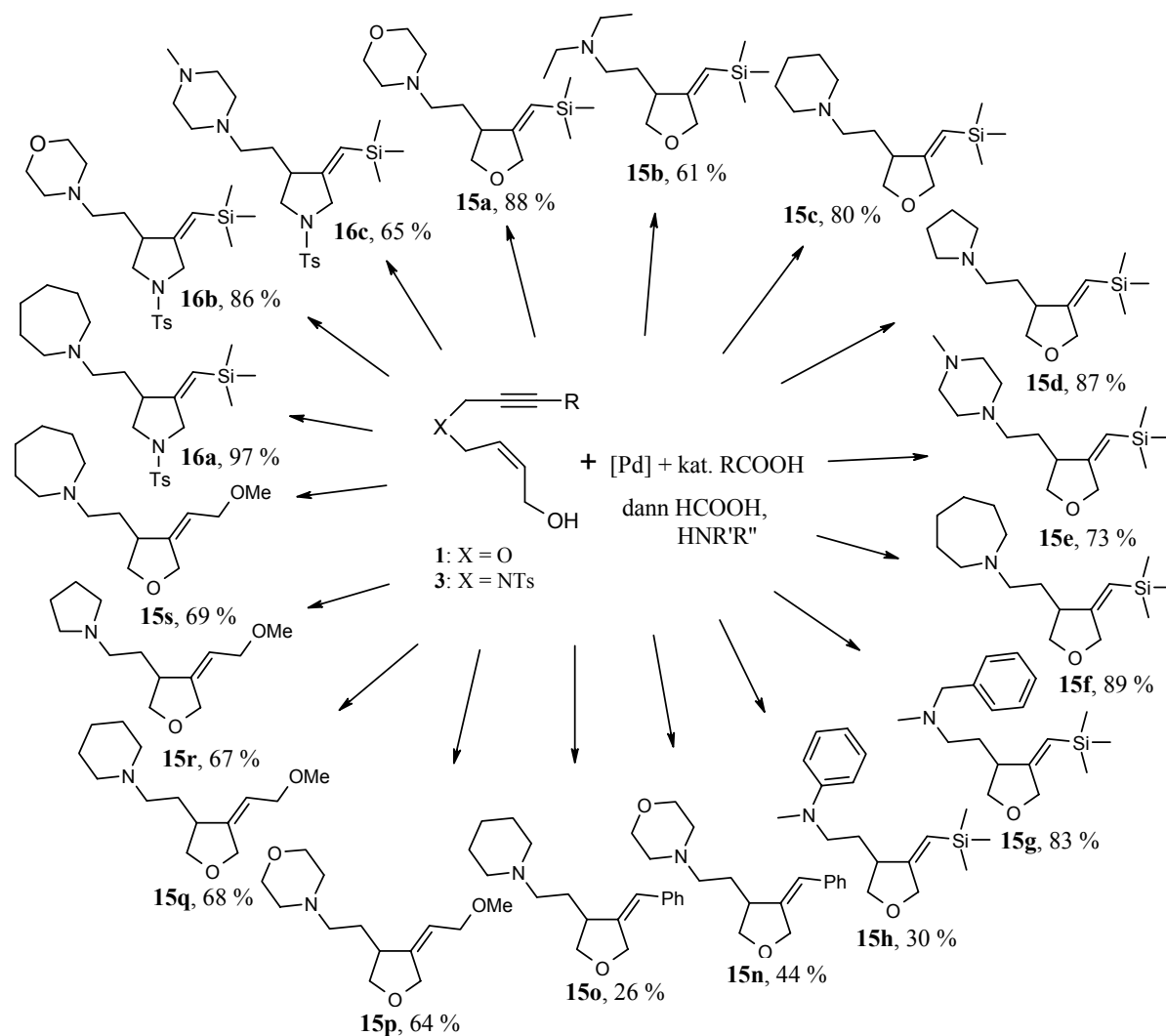
Die zuvor gezeigten Reaktionen bzw. Synthesestrategien unter Transformation von In-Allylalkohol-Substraten haben die Gemeinsamkeit, am Ende eine neue funktionelle Gruppe, einen reaktionsfähigen Aldehyd zu generieren. Diese Tatsache kann dazu ausgenutzt werden, auf Basis dieser Synthesestrategien neue Ein-Topf-Sequenzen mit Konsektivreaktionen zu entwickeln, die den in-situ erzeugten Aldehyd benutzen, um die Diversität der Reaktionsprodukte enorm zu erhöhen. Bei solchen Folgereaktionen kann es sich um einfache organische Transformationen handeln, sie müssen lediglich mit den ersten Reaktionsschritten kompatibel sein. Als besonders geeignet haben sich hier die *Wittig*-Olefinierung, die reduktive Aminierung nach *Leuckart-Wallach* und die *Knoevenagel*-Kondensation erwiesen, aber auch *Fischer*-Indol-Synthesen sind durchführbar.

Im Ein-Topf-Verfahren wurden die Kombinationen *Alder-En-Reaktion/Wittig-Olefinierung* (Schema 8) und *Alder-En-Reaktion/Leuckart-Wallach-Reaktion* (Schema 9) durchgeführt, die die folgenden Alkylden-Tetrahydrofurane **12**, -Pyrrolidine **13** und -Cyclopentane **14** ergaben.



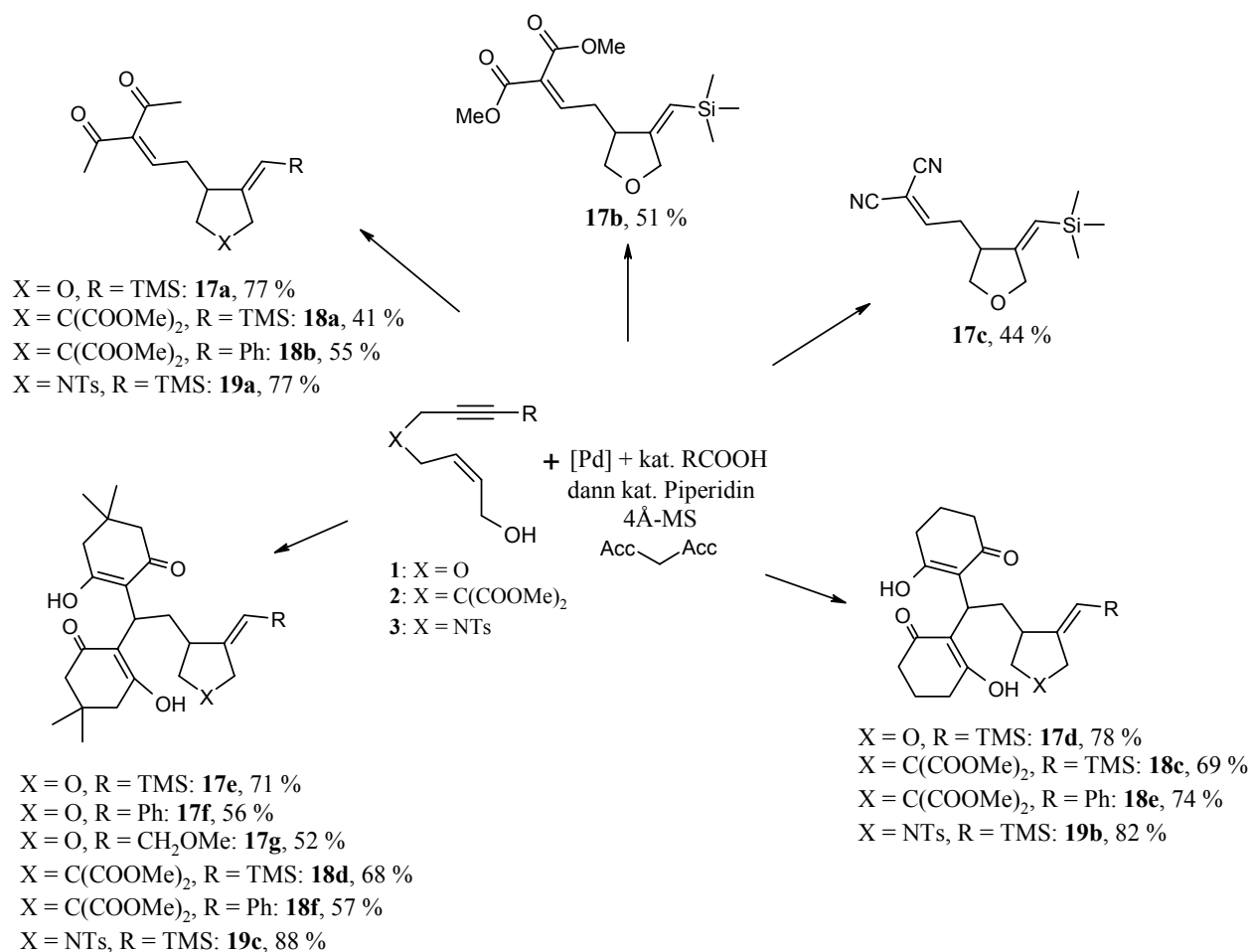
**Schema 8.** Durchgeführte Reaktionssequenzen *Alder-En-Reaktion/Wittig-Olefinierung*.



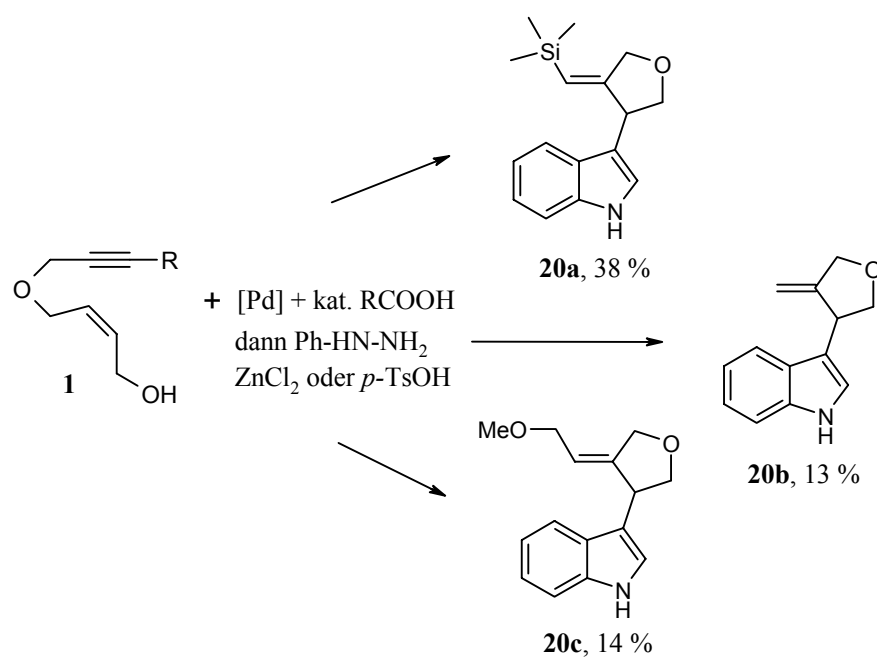


**Schema 9.** Durchgeführte Reaktionssequenzen Alder-En-Reaktion/  
Leuckart-Wallach-Reaktion.

Daneben wurden die Ein-Topf-Reaktionssequenzen, bestehend aus Alder-En-Reaktion/*Knoevenagel*-Kondensation (Schema 10) und Alder-En-Reaktion/*Fischer*-Indol-Synthese (Schema 11) durchgeführt, wobei aber bei allen Kombinationen wie zuvor nur die palladiumkatalysierte Alder-En-Variante zur Anwendung kam.

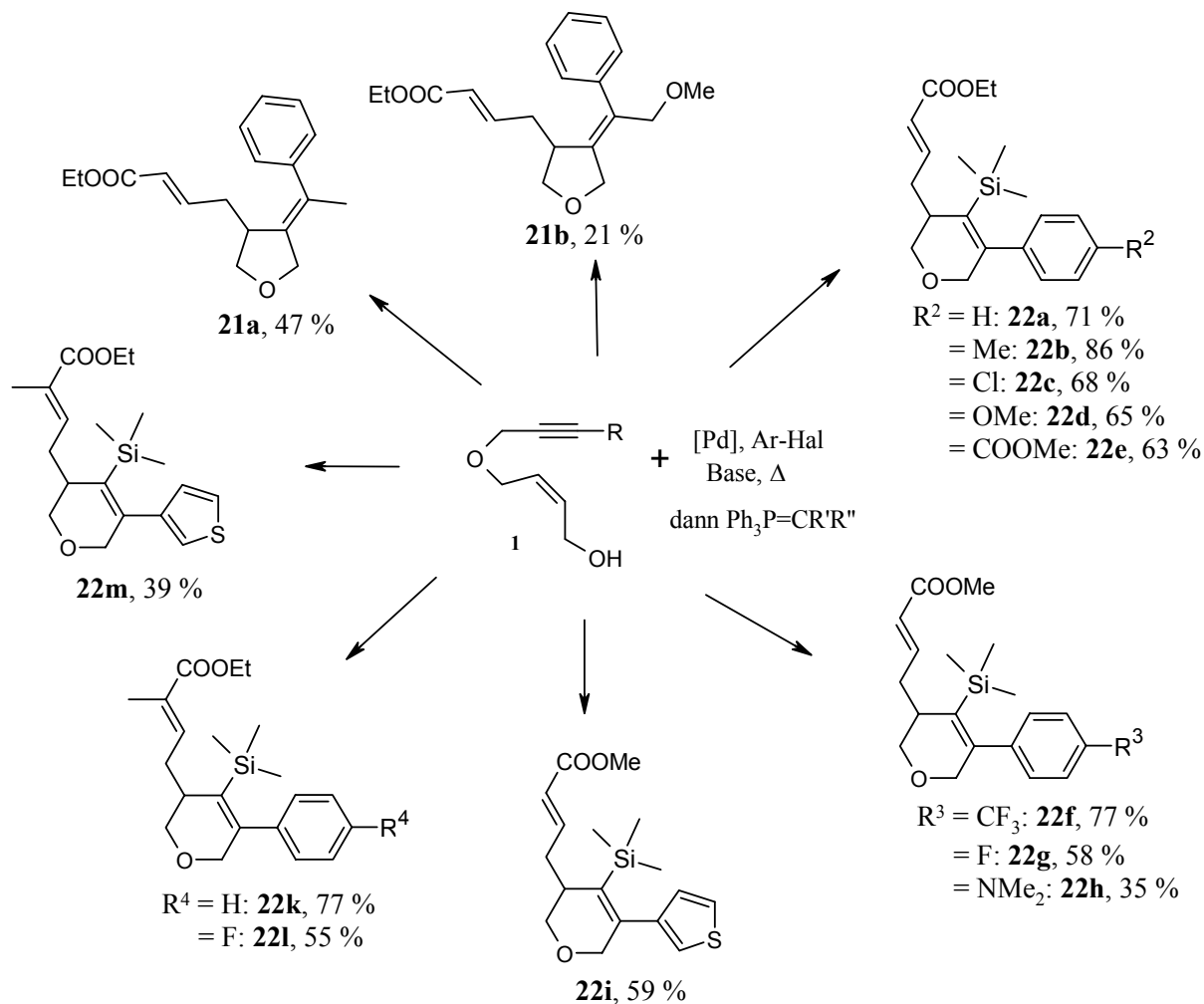


**Schema 10.** Durchgeführte Reaktionssequenzen Alder-En-Reaktion/  
Knoevenagel-Kondensation.

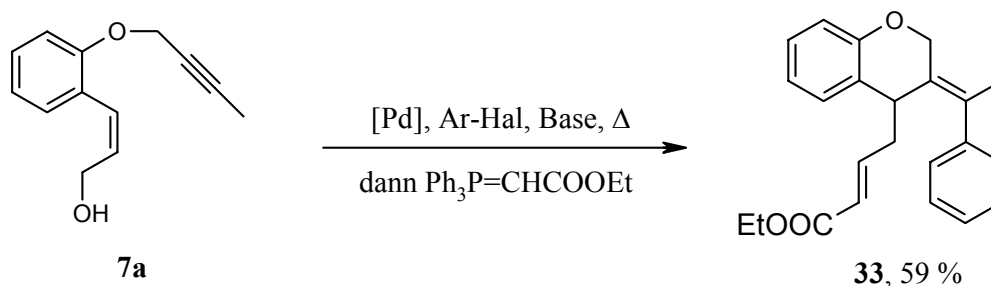


**Schema 11.** Durchgeführte Reaktionssequenzen Alder-En-Reaktion/  
Fischer-Indol-Synthese.

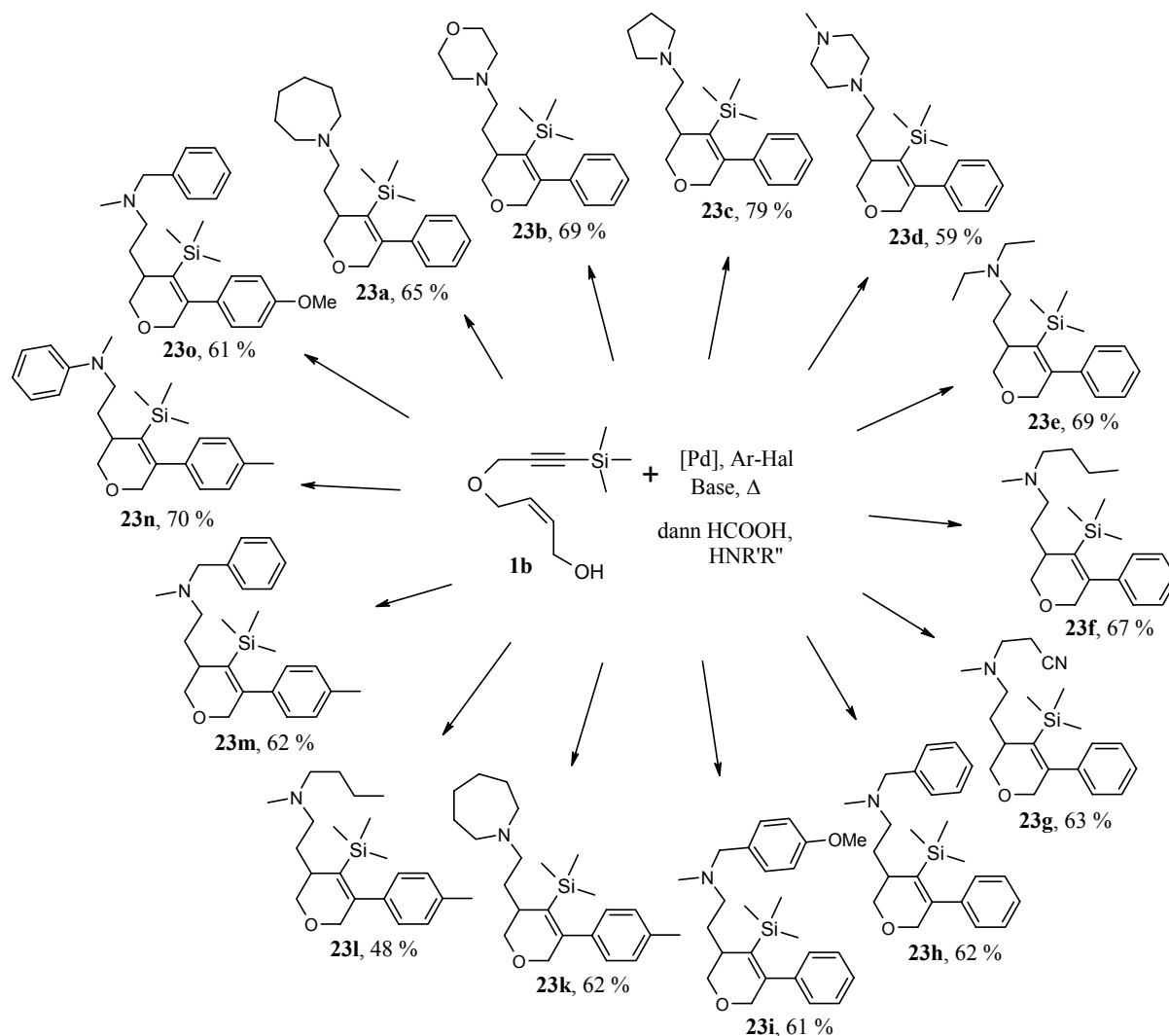
Auf Seiten der *Heck*-Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktionen kamen die Synthesesequenzen Carbopalladierung/*Wittig*-Olefinierung (Schema 12 bzw. Schema 13) und Carbopalladierung/*Leuckart-Wallach*-Reaktion (Schema 14) zum Einsatz.



**Schema 12.** Tetrahydrofurane **21** und Dihydro-2H-pyrane **22** aus den Reaktionssequenzen Carbopalladierung/*Wittig*-Olefinierung.

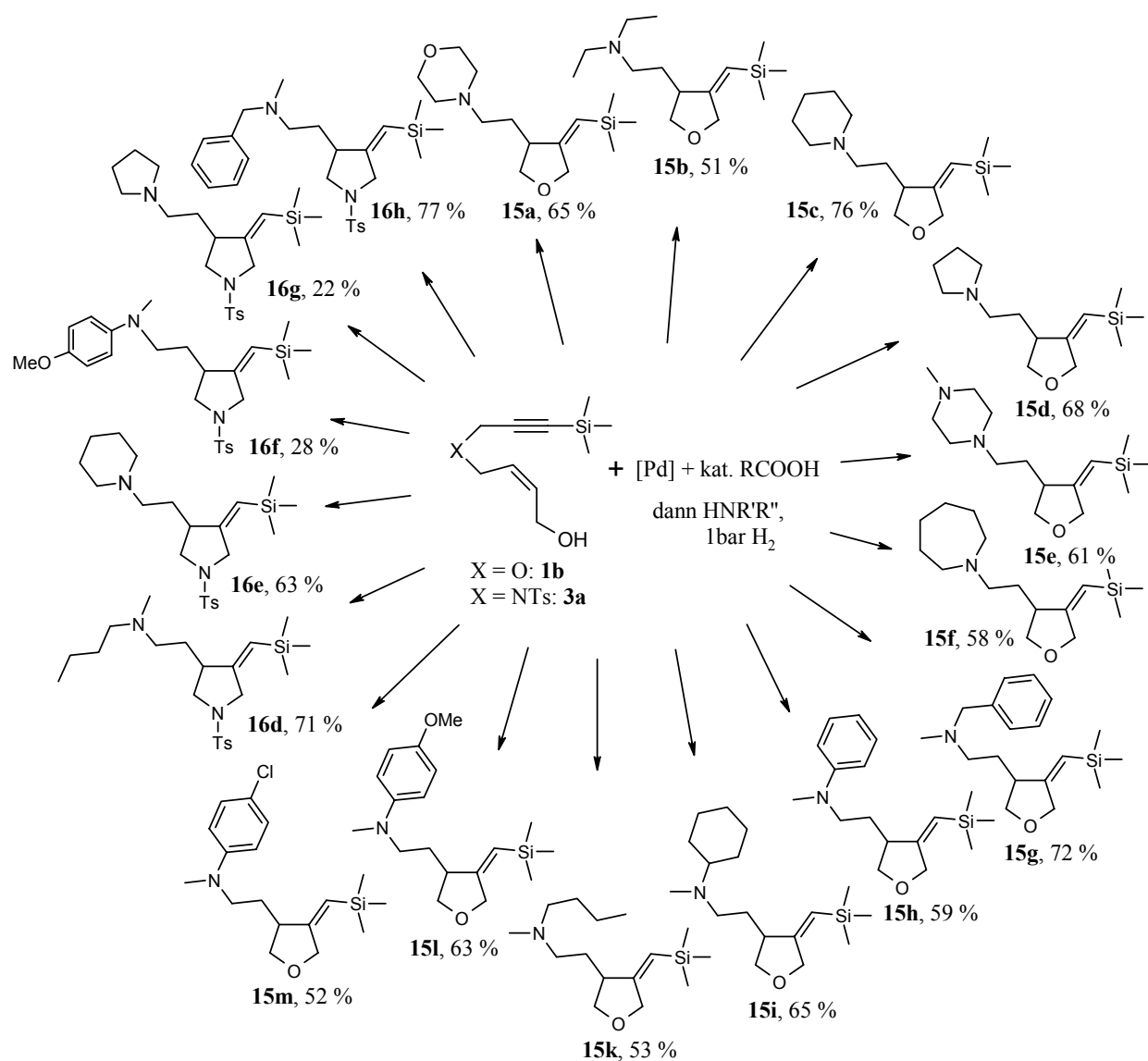


**Schema 13.** Transformation des In-Allylalkohols **7a** zum Chromanderivat **33**.

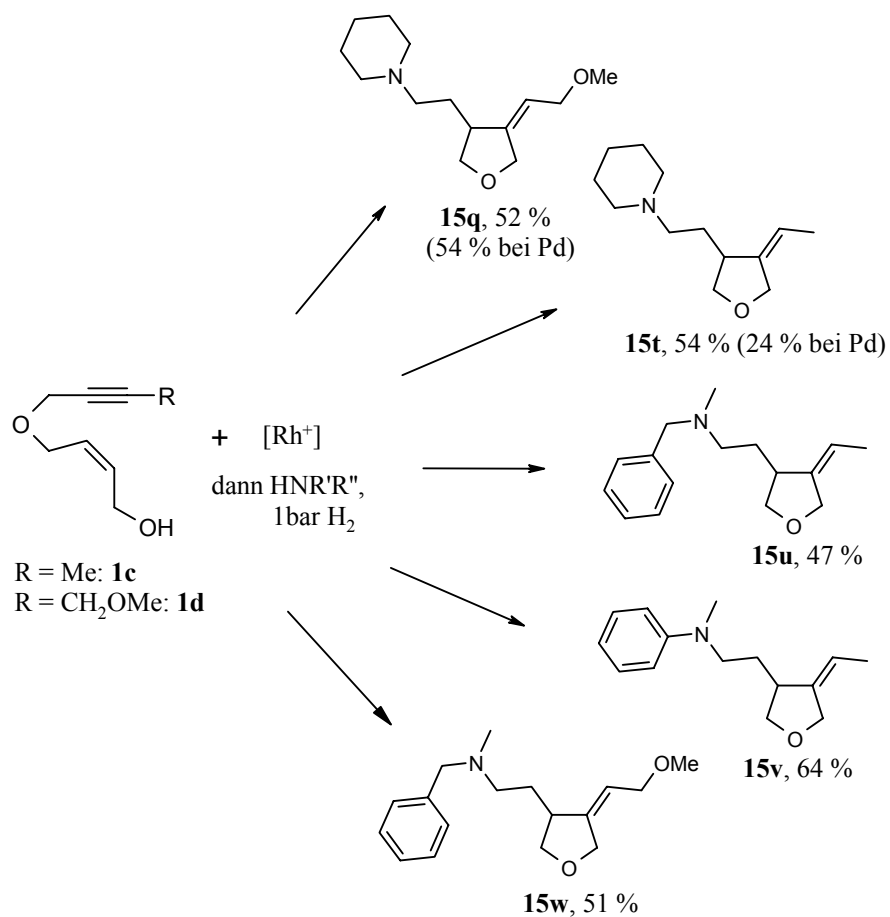


**Schema 14.** Dihydro-2H-pyran-Derivate **23** aus den Reaktionssequenzen Carbopalladierung/Leuckart-Wallach-Reaktion.

Wie unsere aktuellen Forschungsergebnisse zeigen, können die verwendeten Katalysatoren jedoch nicht nur für die gezeigten Einstiegsreaktionen verwendet werden, vielmehr können sie selbst weitere Konsekutivreaktionen katalysieren, und ermöglichen so Ein-Topf-Synthesen im Sinne von sequenziellen Katalysen. Speziell Hydrierungen sind hier von besonderem Interesse. Eine besondere Art von Hydrierung ist die reduktive Aminierung, bei der Carbonylverbindungen in Gegenwart von primären oder sekundären Aminen zu den entsprechenden sekundären bzw. tertiären Aminen hydriert werden. Solche reduktiven Aminierungen wurden hier mit der palladiumkatalysierten Alder-En-Reaktion im Ein-Topf-Verfahren angewendet und führten zu einer Reihe von neuen Verbindungen (Schema 15 bzw. Schema 16).



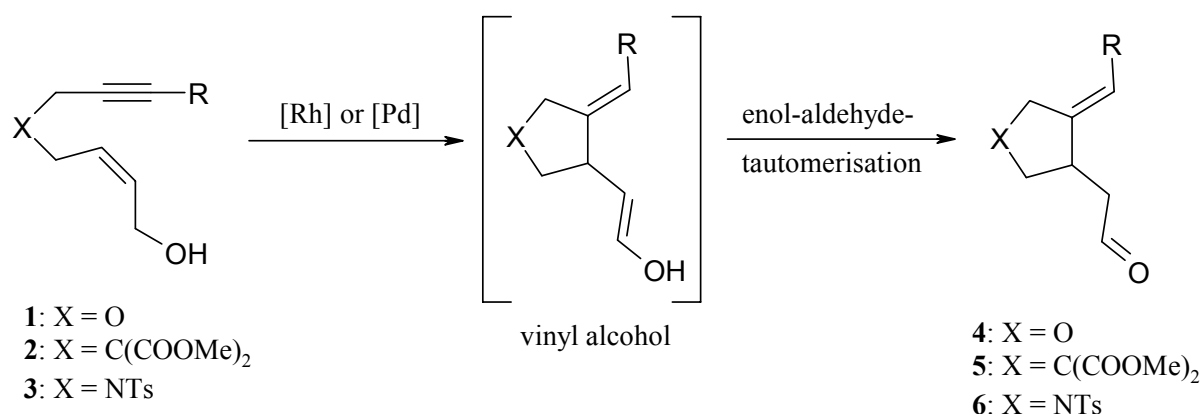
**Schema 15.** Produkte **15** und **16** durch sequenzielle Katalyse (palladiumkatalysierte Alder-En-Reaktion und reduktive Aminierung).



**Schema 16.** Weitere Produkte **15** durch sequenzielle Katalyse (palladium- oder rhodiumkatalysierte Alder-En-Reaktion und reduktive Aminierung).

## 2 Summary

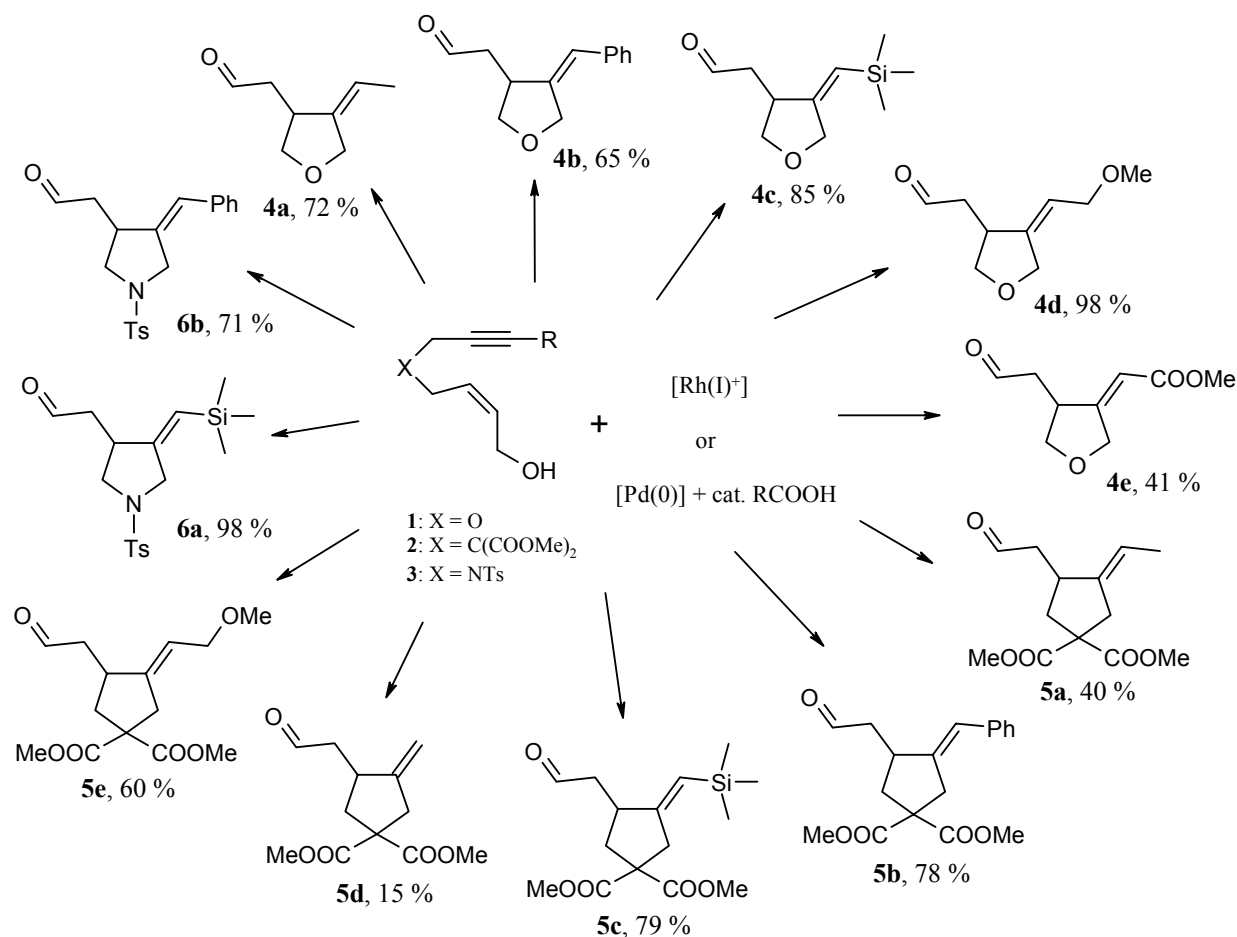
Yne allyl alcohol substrates **1**, **2** or **3** can be cycloisomerised (transition metal catalysed *Alder-ene* analogue reactions) under rhodium(I) or palladium(0) catalysis to the corresponding alkylidene substituted tetrahydrofurans **4**, cyclopentanes **5** or pyrrolidines **6**. Thereby, vinyl alcohols are formed as intermediates to undergo a rapid enol-aldehyde tautomerisation furnishing the  $\gamma,\delta$ -enals (*Scheme 17*).



**Scheme 17.** Cycloisomerisation reactions with yne allyl alcohol substrates under rhodium or palladium catalysis.

Here, two completely different reaction mechanisms can be distinguished. Where the rhodium catalysed cycloisomerisation generates the corresponding vinyl alcohol through the steps of oxidative cyclisation,  $\beta$ -hydride elimination and reductive elimination, the palladium catalysed reaction proceeds in a stepwise fashion over hydropalladation to *Heck*-insertion and yields the vinyl alcohol in a terminating  $\beta$ -hydride elimination. In both cases very mild reaction conditions can be applied. Therefore, a wide range of functional groups is tolerated. As catalyst systems and precursors cationic rhodium(I)-(bis)phosphane complexes or neutral phosphane-free palladium(0) compounds in combination with catalytic amounts of carboxylic acid can be used.

Applying these two methods it was possible to transform a big variety of yne allyl alcohol substrates to a wide range of cycloisomerisation products in moderate to very good yields (*Scheme 18*).

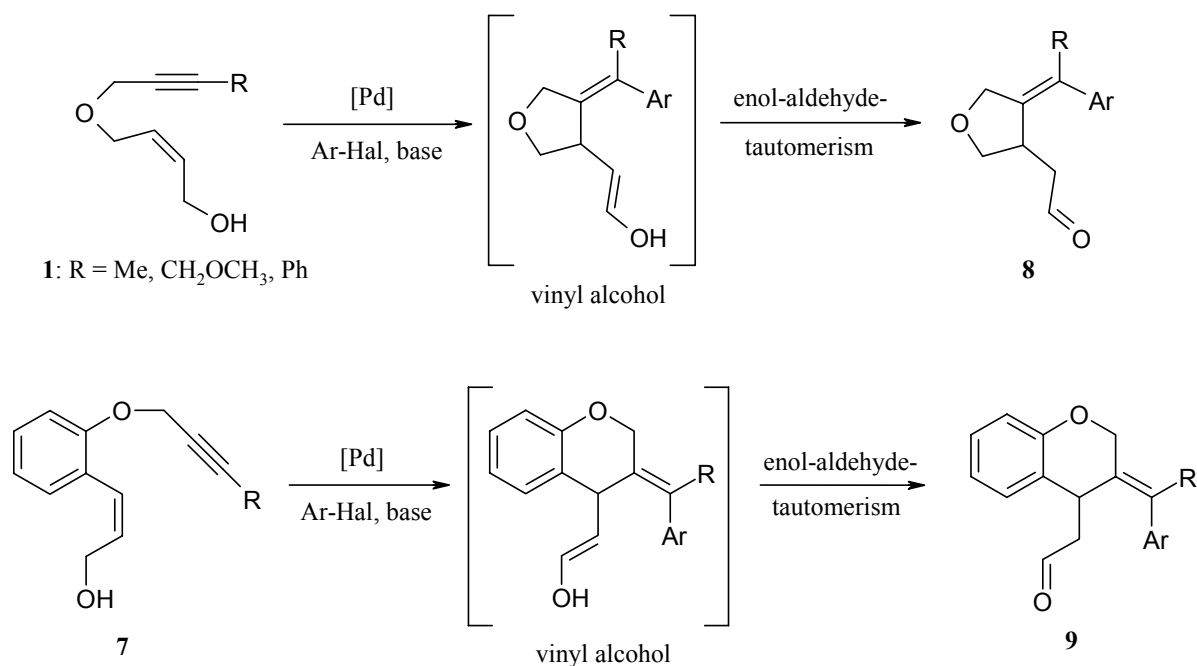


**Scheme 18.** Rhodium and palladium catalysed cycloisomerisation reactions (Alder-ene reactions).

Especially in the case of palladium catalysed cycloisomerisation reactions the collected data of kinetic measurements helped to establish the optimal reaction conditions.

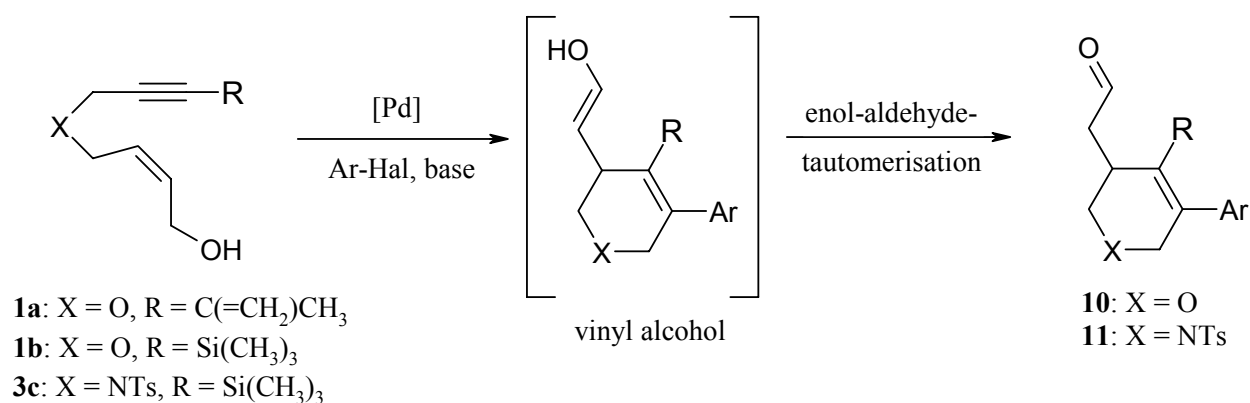
Besides cycloisomerisation reactions also *Heck*-carbopalladation cyclisation sequences can be applied to transform the mentioned yne allyl alcohol substrates **1c**, **1d** and **1e** to the corresponding tetrahydrofurans **8a**, **8b** and **8c** and the substrates **7** to the chromanes **9**. Therefore, the respective yne allyl alcohols are reacted with an aryl halide in the presence of a phosphane containing palladium(0) or palladium(II) complex and a base. Here, the reaction commences with the oxidative addition of the aryl halide to the palladium complex. The formed aryl-palladium species inserts the alkynyl CC-triple bond of the substrate and generates a vinylic palladium species that inserts in a second step the CC-double bond of the allylic alcohol group in a *Heck*-type reaction. The resulting alkyl-palladium species undergoes a  $\beta$ -hydride elimination and forms a vinylic alcohol that tautomerises to the corresponding aldehyde immediately. The liberated hydrogen halide is bound by the present base. (Scheme 19).





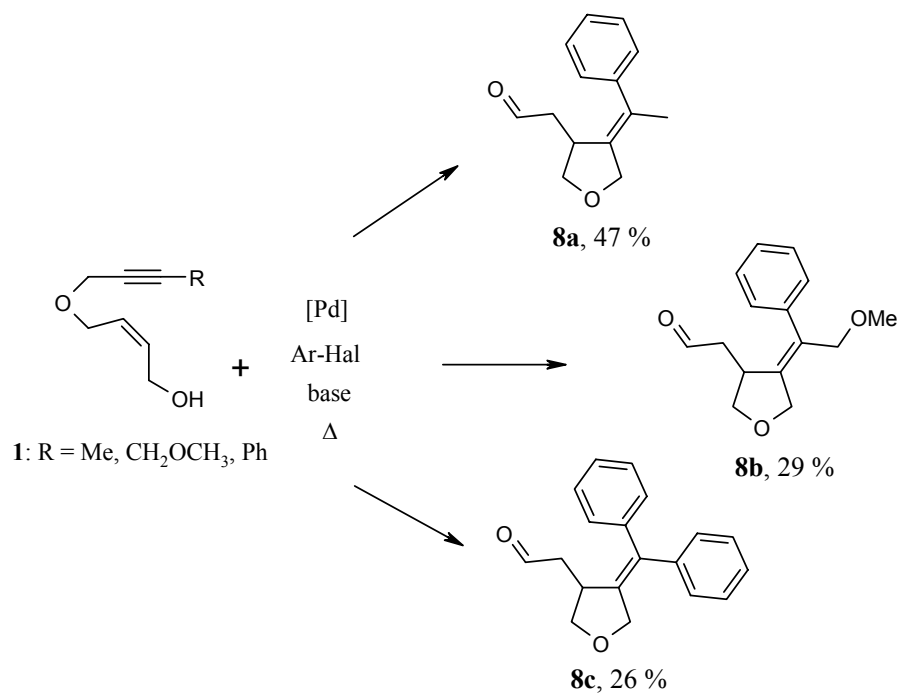
**Scheme 19.** Heck-carbopalladation cyclisation reactions with substrates **1c**, **1d**, **1e** and **7**.

Furthermore, by application of the substrates **1a** and **1b** it is possible to gain access to dihydro-2*H*-pyranes **10** and by application of substrate **3c** to generate tetrahydropyridines **11** (Scheme 20).

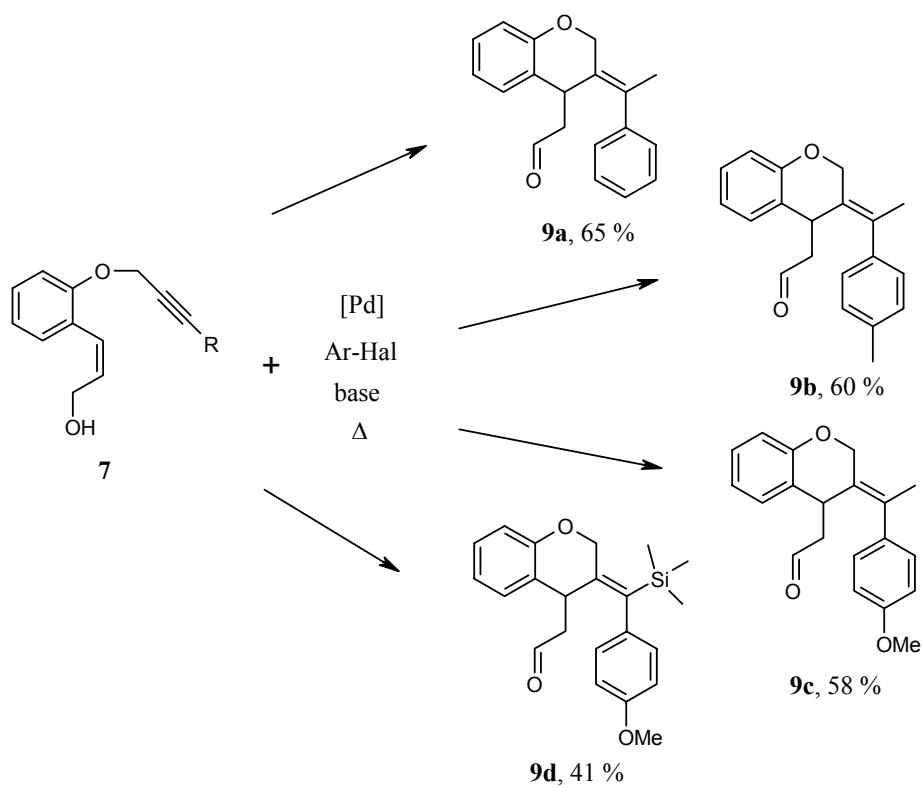


**Scheme 20.** Heck-carbopalladation cyclisation reactions with substrates **1a**, **1b** and **3c**.

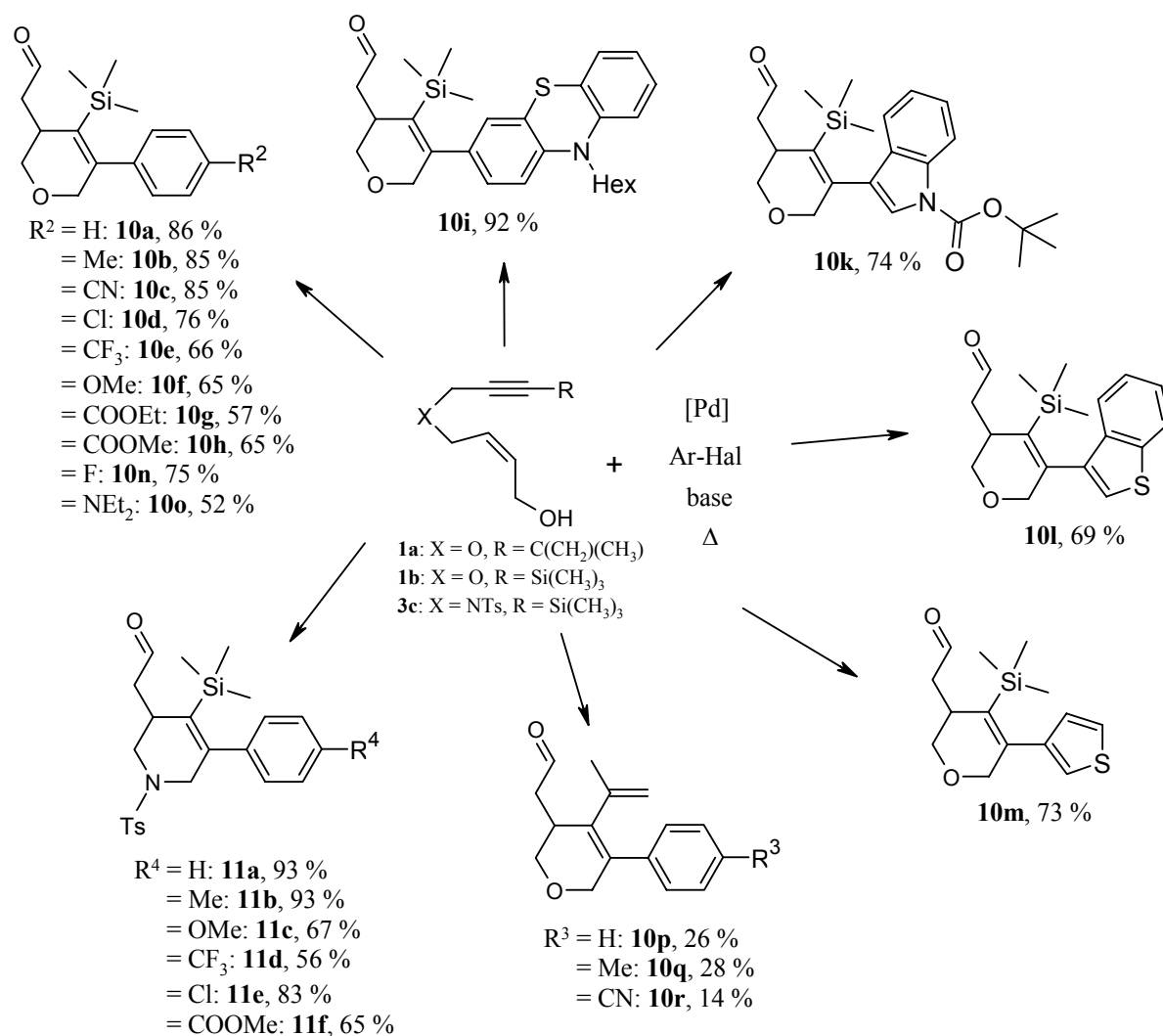
Under these reaction conditions it was possible to synthesise and characterise a variety of tetrahydrofurans **8**, chromanes **9**, dihydro-2*H*-pyranes **10** and tetrahydropyridines **11**. Hence, a lot of different substituted benzene derivatives and heteroaromatic compounds could be applied as halide compounds (Scheme 21, Scheme 22 and Scheme 23).



**Scheme 21.** Heck-carbopalladation cyclisation reactions with yne allyl alcohols **1c**, **1d** and **1e**.



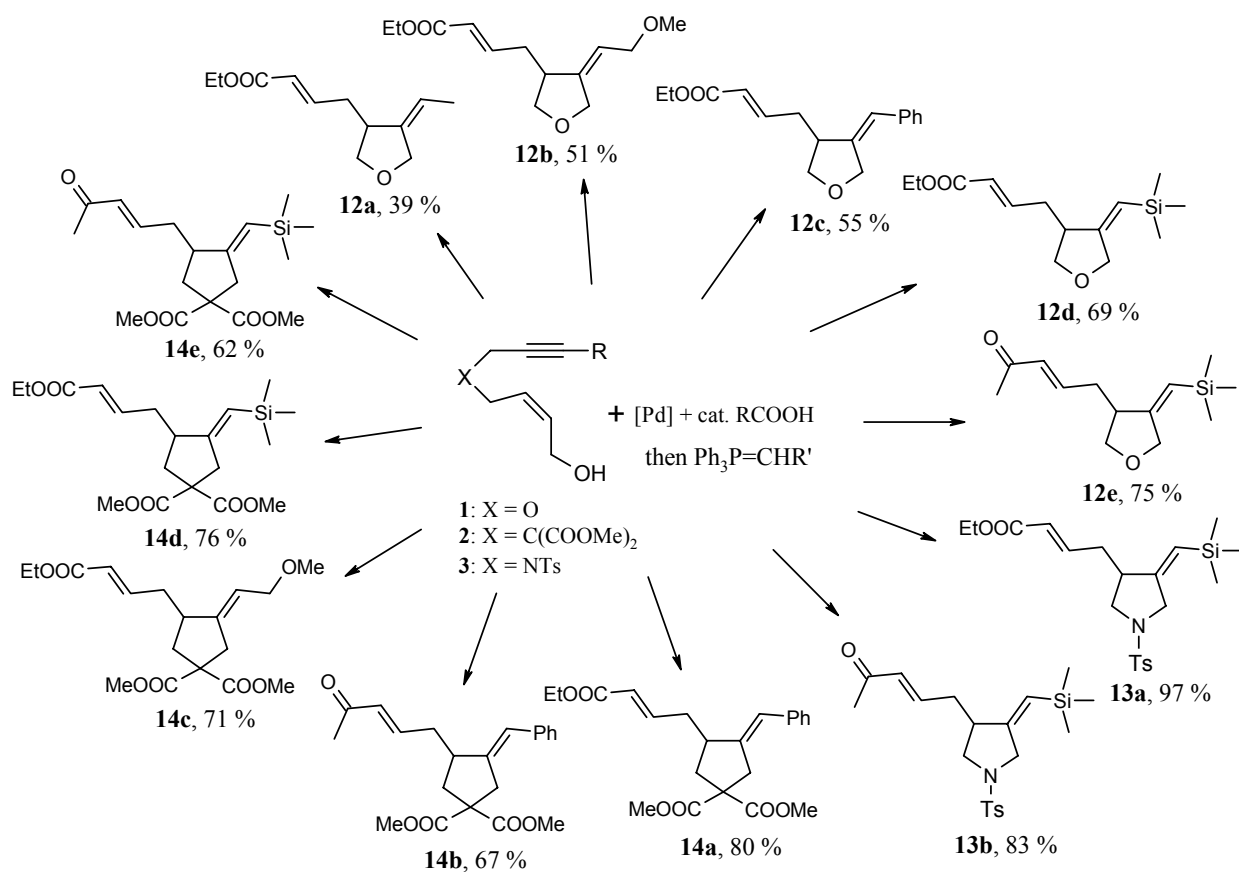
**Scheme 22.** Heck-carbopalladation cyclisation reactions with yne allyl alcohols **7**.



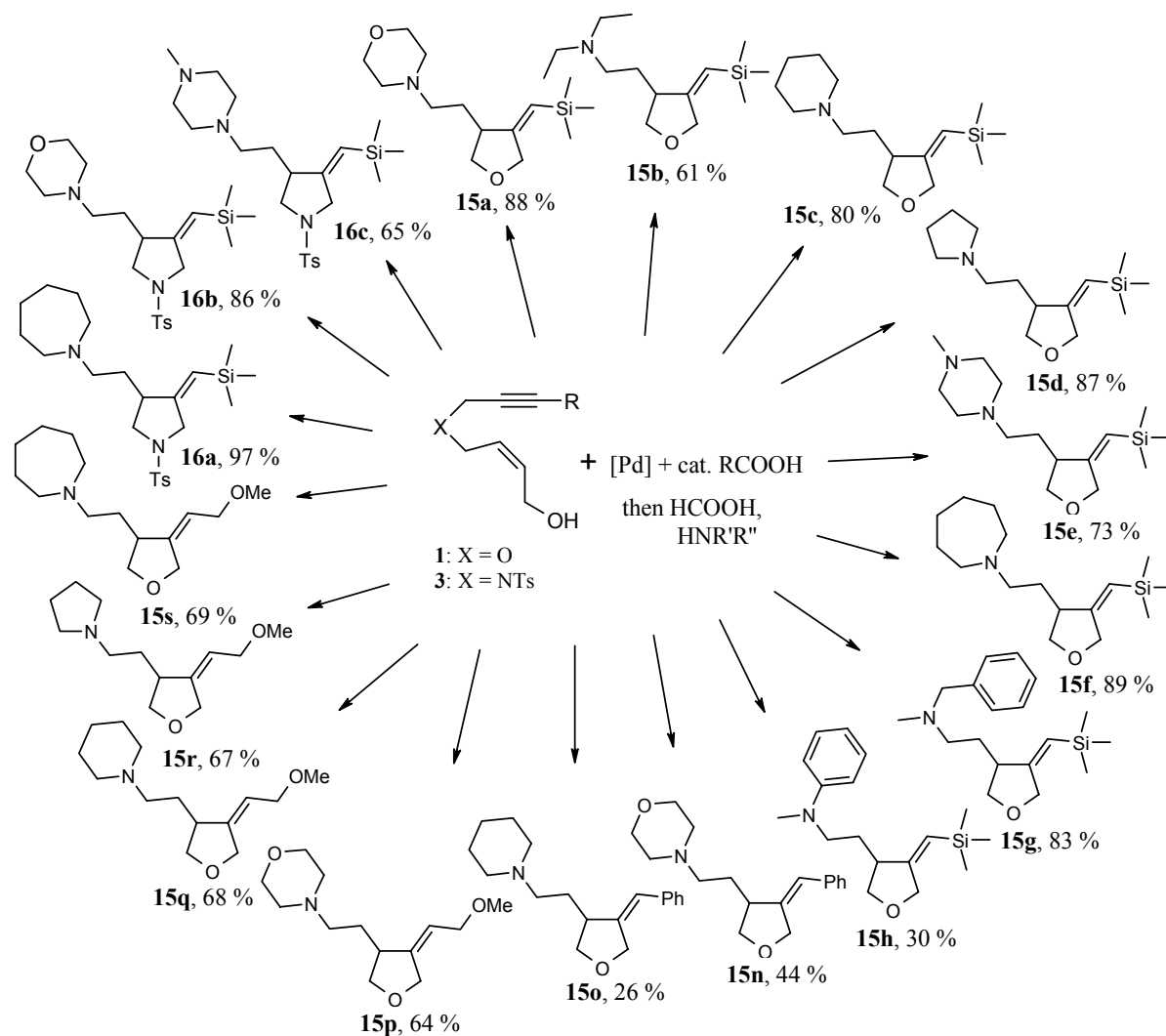
**Scheme 23.** Heck-carbopalladation cyclisation reactions with yne allyl alcohol substrates **1** and **3**.

The previously shown reactions or synthetic strategies of transforming yne allyl alcohol substrates have one common basis. In every case a new functional group, a reactive aldehyde is generated in the end. This fact can be used to develop new one-pot sequences based upon this aldehyde formation. Using consecutive reactions in a one-pot fashion the diversity of products can be raised enormously. These consecutive reactions can be simple organic transformations that have to be compatible with the conditions of the first reaction step. The *Wittig-olefination*, the *Leuckart-Wallach-reductive amination* and the *Knoevenagel-condensation* have proved to be very versatile, but also the *Fischer-indole synthesis* is applicable under these conditions.

In one-pot sequences the combinations *Alder-ene-reaction/Wittig-olefination* (Scheme 24) and *Alder-ene-reaction/Leuckart-Wallach-reaction* (Scheme 25) were applied. The following alkylidene substituted tetrahydrofurans **12**, pyrrolidines **13** and cyclopentanes **14** were formed in that fashion.

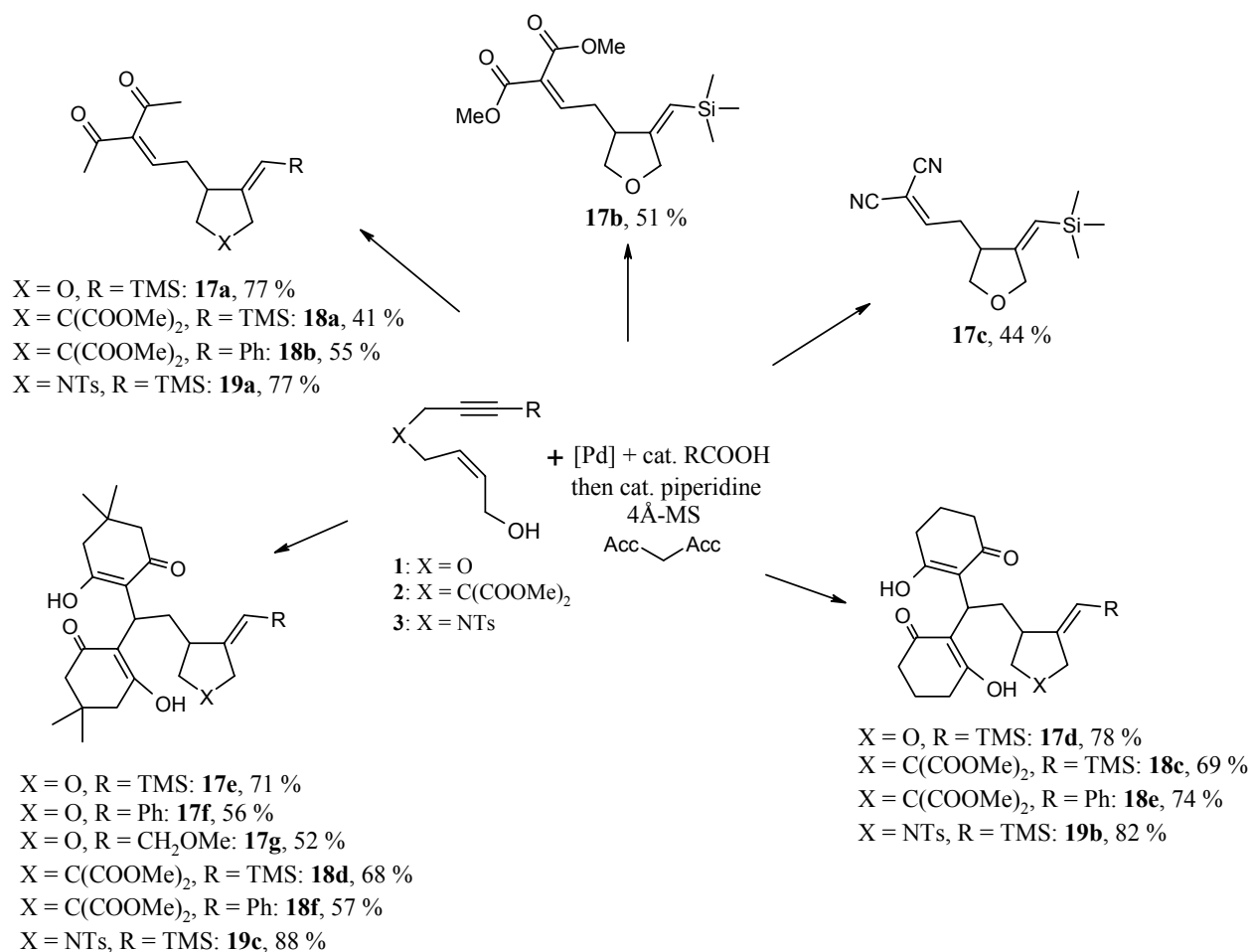


**Scheme 24.** Alder-ene-reaction/Wittig-olefination sequences.

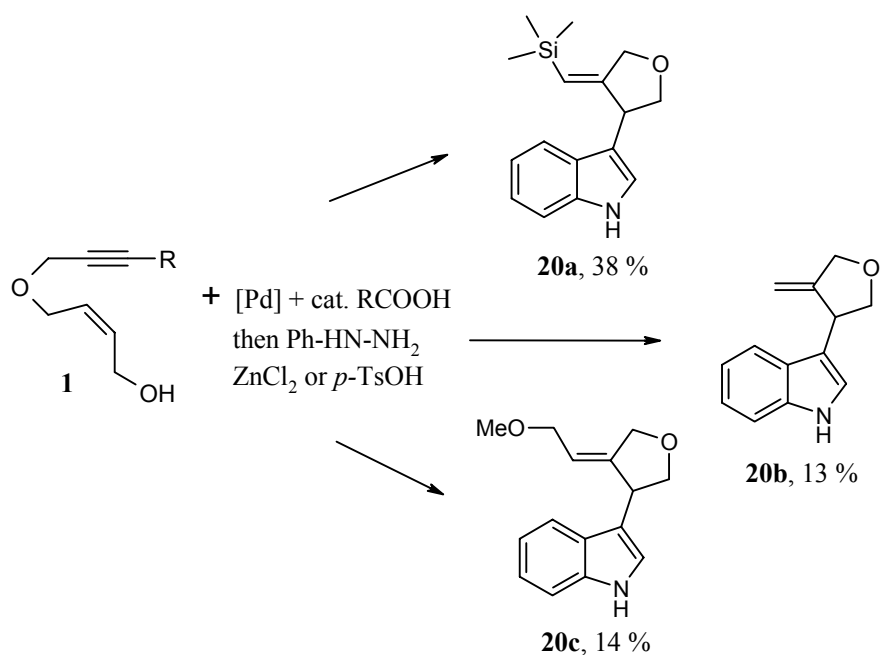


**Scheme 25.** Alder-ene-reactions/Leuckart-Wallach-reductive amination sequences.

Additionally combinations of Alder-ene-reaction/Knoevenagel-condensation (Scheme 26) and Alder-ene-reaction/Fischer-indole-synthesis (Scheme 27) were carried out as one-pot sequences on the basis of the palladium catalysed Alder-ene-reaction.

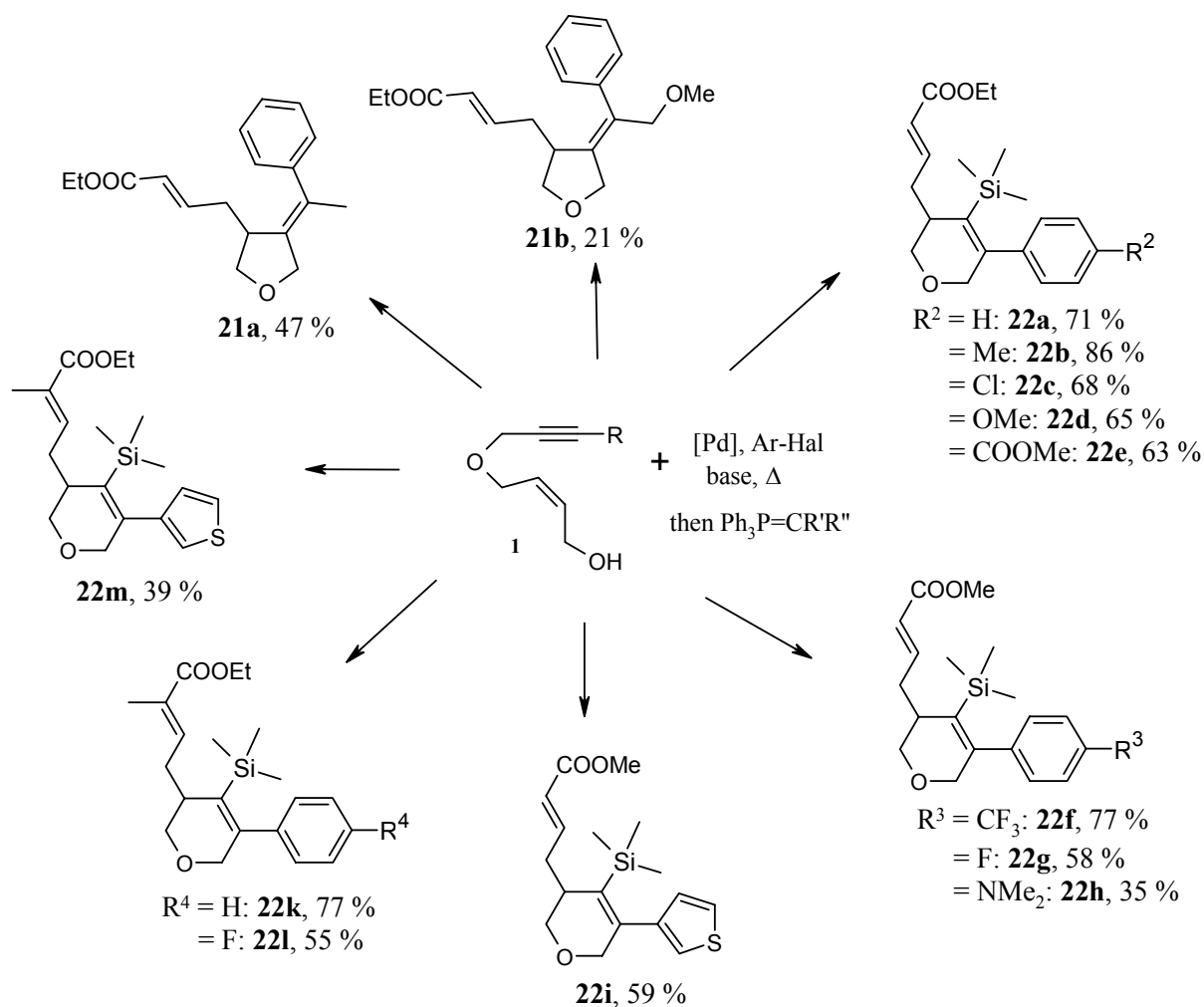


**Scheme 26.** Alder-ene-reaction/Knoevenagel-condensation sequences.

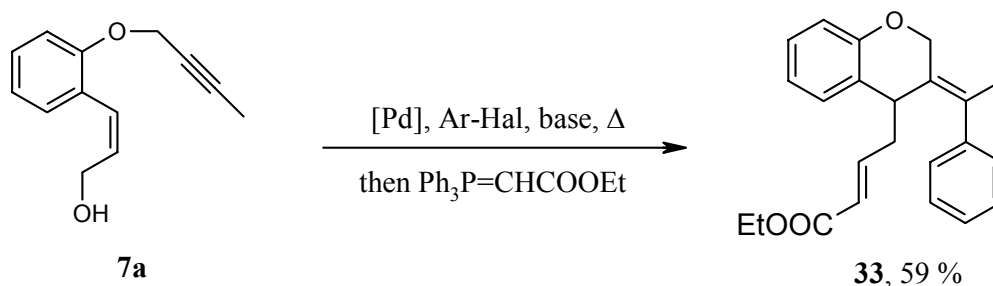


**Scheme 27.** Alder-ene-reaction/Fischer-indole-synthesis sequences.

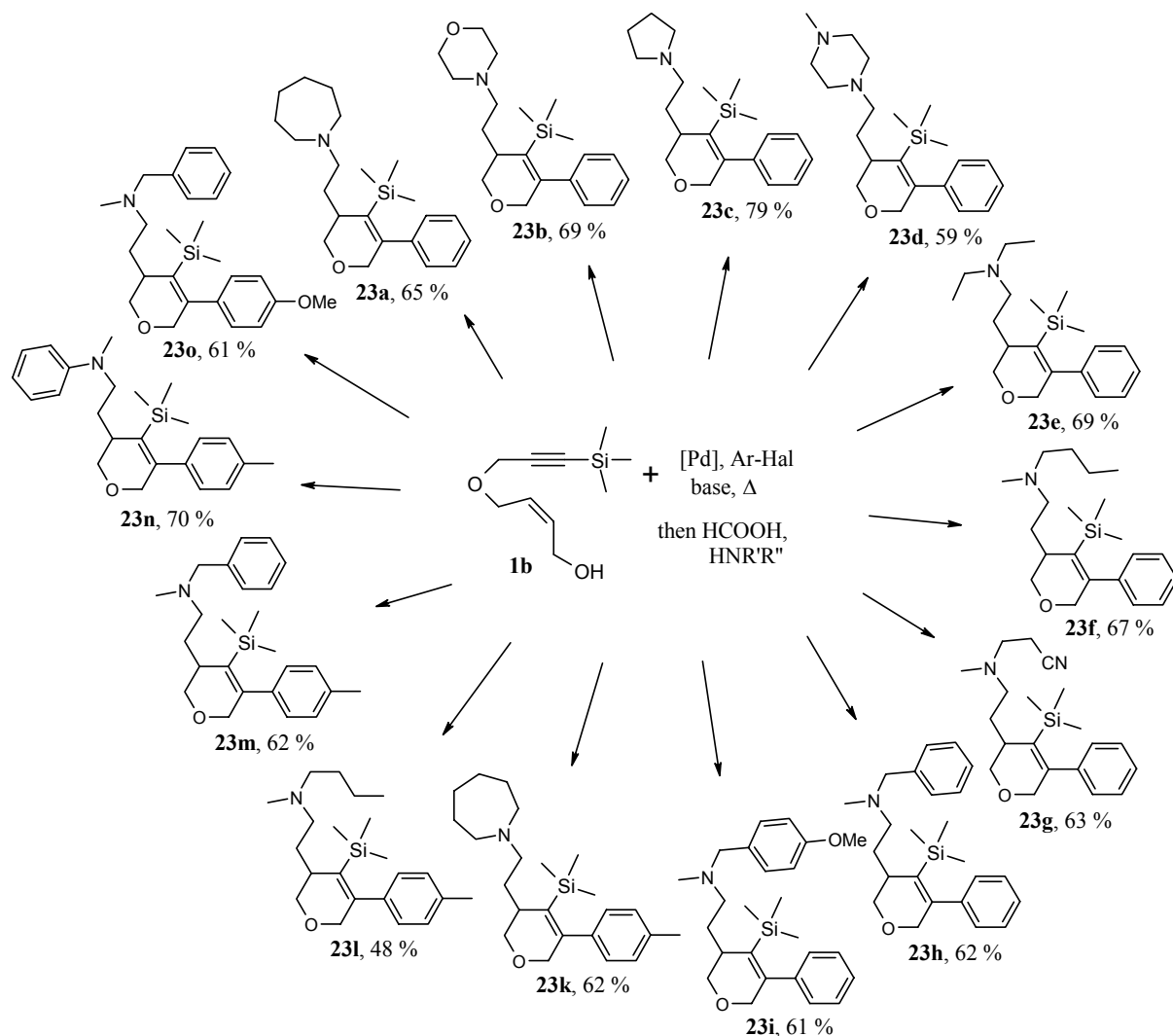
With *Heck*-carbopalladation cyclisation reactions novel sequences of carbopalladation/*Wittig*-olefination (*Scheme 28* and *Scheme 29*) and carbopalladation/*Leuckart-Wallach*-reductive amination (*Scheme 30*) were realised.



**Scheme 28.** Tetrahydrofurans **21** and dihydro-2H-pyranes **22** from carbopalladation/*Wittig*-olefination sequences.



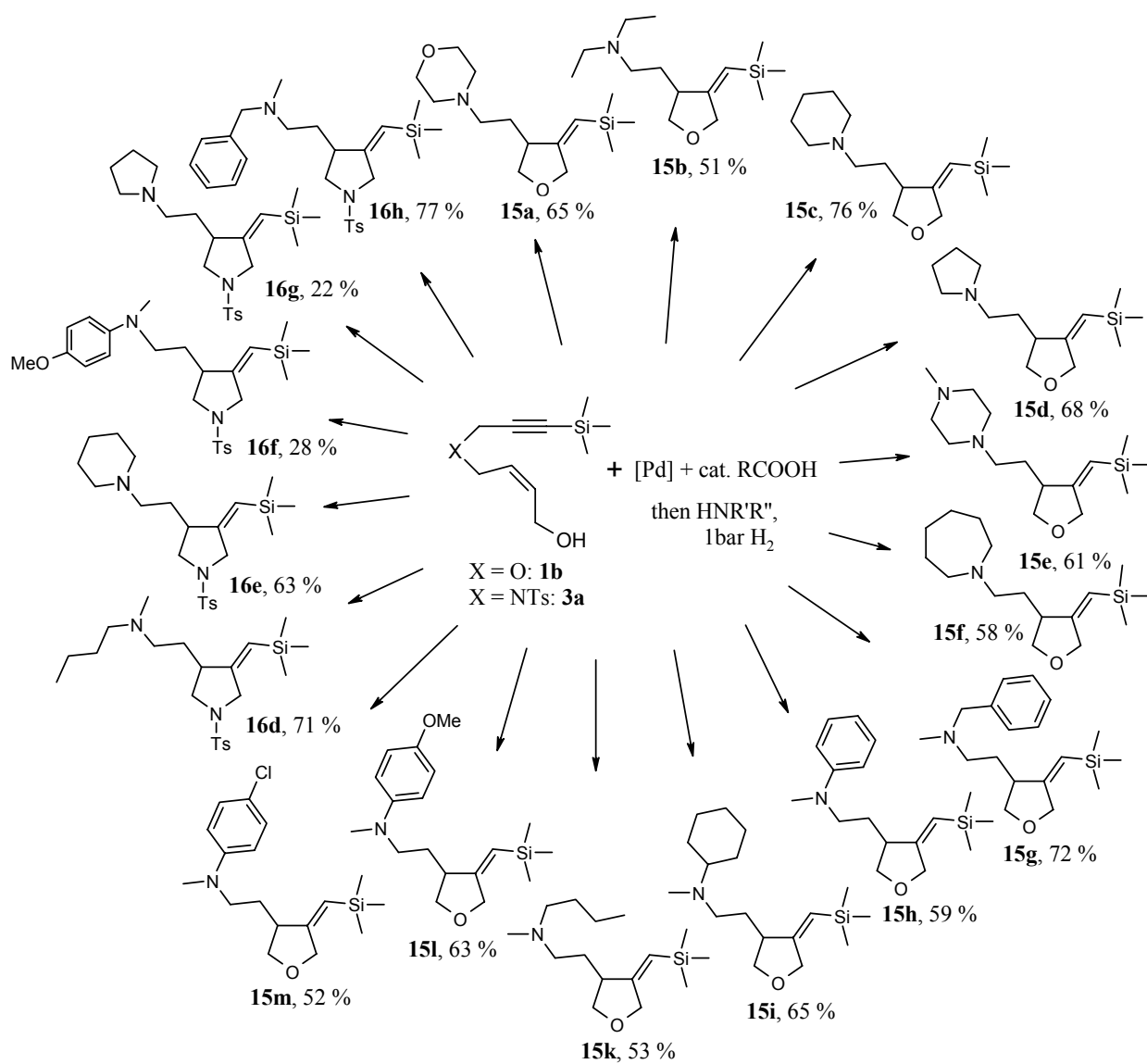
**Scheme 29.** Transformation of yne allyl alcohol **7a** to the chromane derivative **33**.



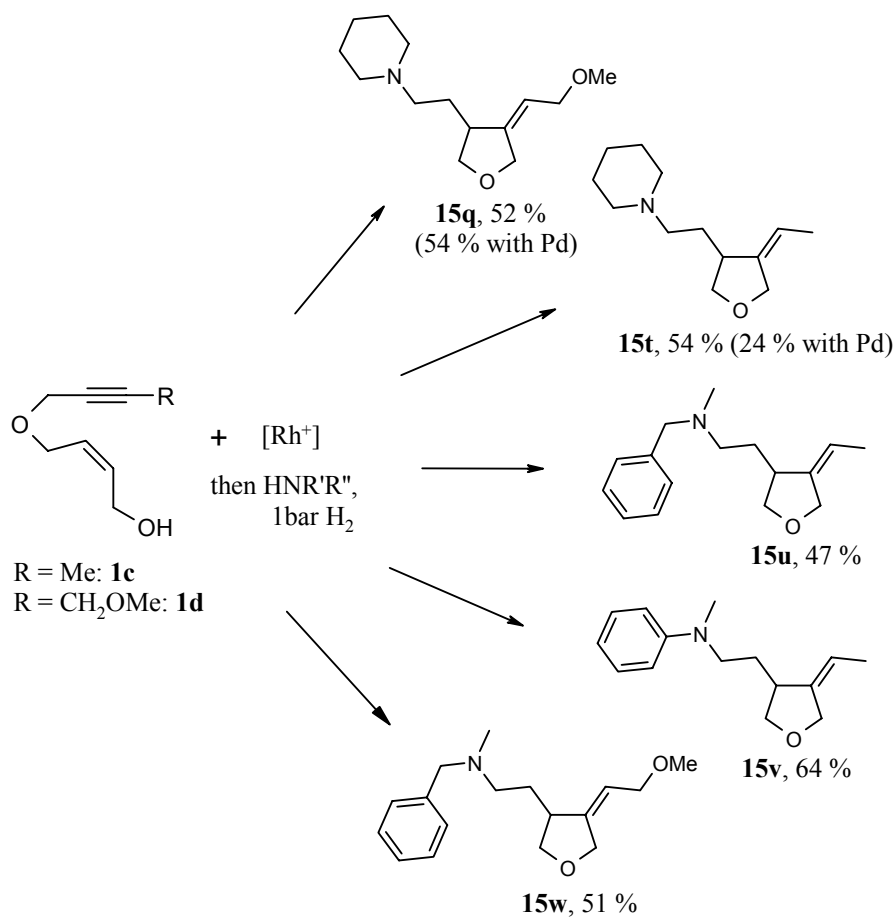
**Scheme 30.** Dihydro-2H-pyran derivatives **23** from carbopalladation/Leuckart-Wallach-reductive amination sequences.

As the results show the deployed catalysts can not only be used for the first reaction step but also for consecutive catalytic reactions themselves and disclose the possibility of one-pot syntheses in the sense of sequential catalyses. Especially, hydrogenations are of particular interest. A special mode of hydrogenation is the catalytic reductive amination where carbonyl compounds are hydrogenated to the corresponding secondary or tertiary amines in the presence of primary or secondary amines, hydrogen and a catalyst. This kind of reductive amination was realised here in combination with the palladium catalysed *Alder-ene*-reaction in a one-pot sense and led to a variety of new compounds **15** (*Scheme 31* or *Scheme 32*).





**Scheme 31.** Palladium catalyzed Alder-ene-reaction/reductive amination sequences.

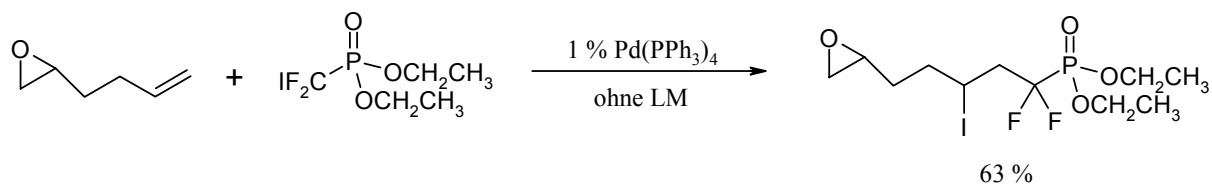


*Scheme 32. Palladium or rhodium catalyzed Alder-ene-reaction/reductive amination sequences.*

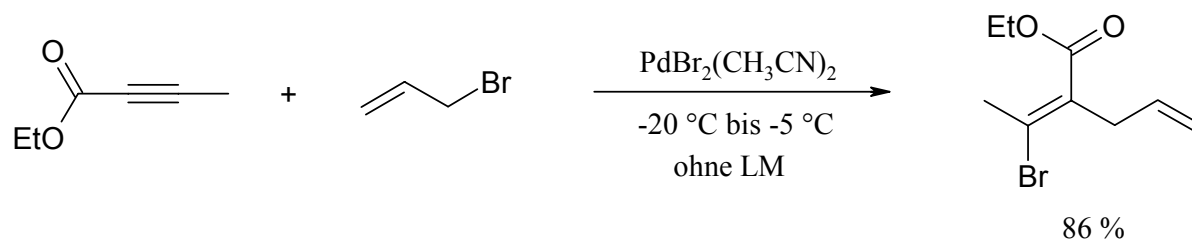
### 3 Einleitung und Aufgabenstellung

Vor dem Hintergrund immer knapper werdender Ressourcen und der Tatsache, dass Umweltaspekte eine immer größere Bedeutung erlangen, ist es eines der dringlichsten Ziele der modernen Organischen Chemie, Synthesestrategien zu entwickeln, die effizient, aber auch ökonomisch und ökologisch vereinbar sind. Das Problem der Syntheseeffizienz kann auf zweierlei Weise adressiert werden. Der moderne Synthesechemiker kann einerseits versuchen, eine Reaktion im Sinne der Atomökonomie<sup>1</sup> zu optimieren, oder aber er versucht, auf aufwändige Isolierungs- und Reinigungsschritte zu verzichten, und Reaktionen im Ein-Topf-Verfahren durchzuführen, um den Materialaufwand zu minimieren. So können ressourcenschonende Prozesse entwickelt werden.

Unter dem Aspekt der Atomökonomie erscheinen besonders solche Synthesen als sinnvoll, bei denen möglichst wenige Neben- oder Abfallprodukte gebildet werden. Ein Ansatz bei der Entwicklung neuer, atomökonomischer Synthesemethoden besteht darin, bekannte, stöchiometrisch verlaufende Reaktionen durch (übergangsmetall)katalysierte Prozesse zu ersetzen. Inhärent atomökonomische Reaktionen sind indes jedoch sehr selten. Im Grunde genommen sind (Cyclo)Additionen und (Cyclo)Isomerisierungen Idealbeispiele für atomökonomische Prozesse. So sind beispielsweise halotrope Additionen von Polyhalogenverbindungen an Olefine zu nennen, die mitunter von Palladium katalysiert werden (*Schema 33*),<sup>2</sup> oder aber die palladiumkatalysierte *cis*-Addition von Allylbromiden an Alkine (*Schema 34*),<sup>3</sup> wobei beide hier gezeigte Beispiele ohne Lösemittel durchgeführt werden können, was zusätzlich Kosten und Aufwand senkt.

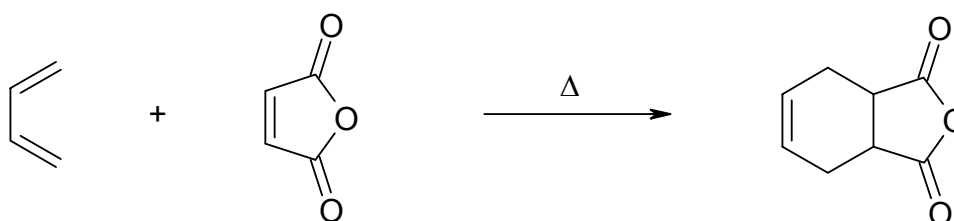


**Schema 33.** Palladiumkatalysierte Addition eines halogenierten Phosphonsäureesters an ein Olefin.



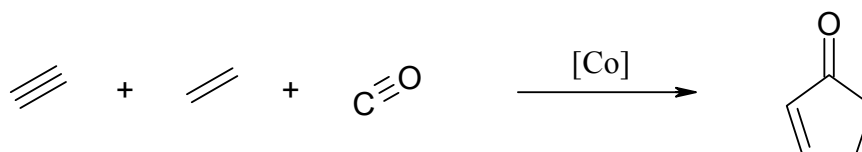
**Schema 34.** Palladiumkatalysierte Addition von Allylbromid an ein Alkin.

Zu den Cycloadditionsreaktionen zählen natürlich die 1928 entdeckte *Diels-Alder-Reaktion*,<sup>4</sup> bei der ein Dien und ein sog. Dienophil in einer electrocyclischen Reaktion zu einem Cyclohexenderivat umgesetzt werden (*Schema 35*).



**Schema 35.** Diels-Alder-Reaktion von 1,3-Butadien und Maleinsäureanhydrid.

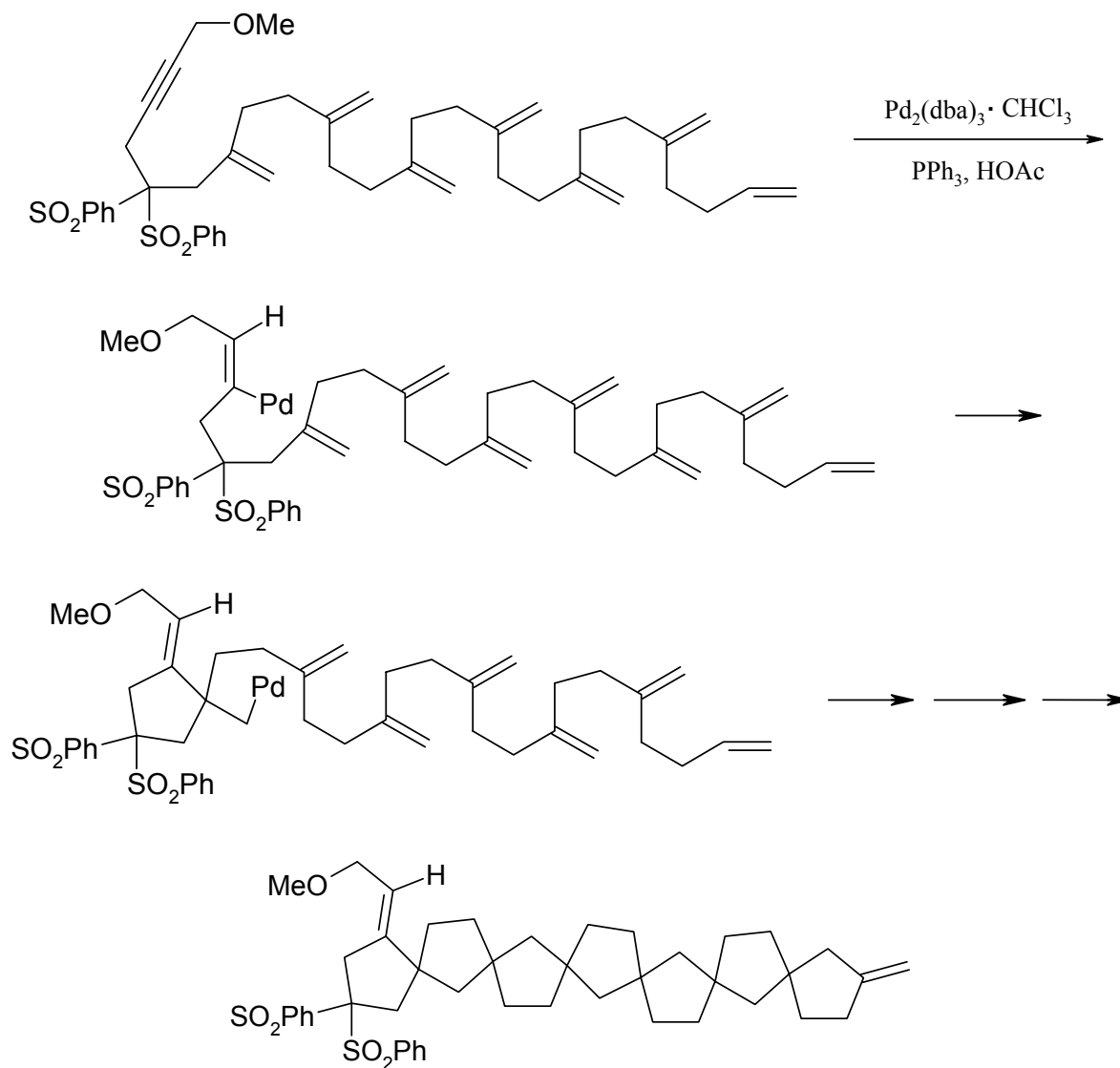
Aber auch die *Pauson-Khand-Reaktion*, bei der ein Alkin, ein Alken, und Kohlenmonoxid unter Cobalt-<sup>5</sup> oder Rhodiumkatalyse<sup>6</sup> zu einem Cyclopentenon umgesetzt werden, ist in diesem Zusammenhang zu nennen (*Schema 36*).



**Schema 36.** Allgemeines Prinzip der Pauson-Khand-Reaktion.

Bei Cycloisomerisierungen handelt es sich um äußerst atomökonomische Prozesse, wobei alle im Startmaterial enthaltenen Atome im Produkt wieder zu finden sind, und alle anderen beteiligten Reaktionspartner nur in katalytischen Mengen erforderlich sind. Derartige Reaktionen wurden bereits vielfach in der Literatur beschrieben und gipfelten in

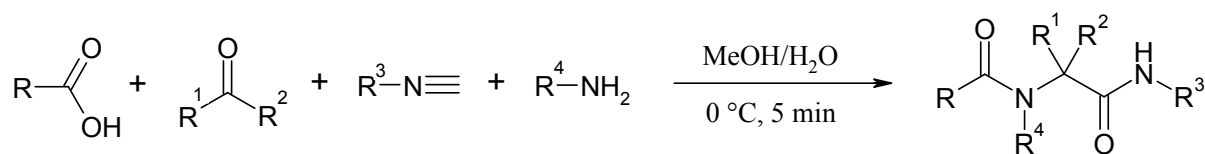
eindrucksvollen Beispielen wie den sog. Reißverschluss-Reaktionen von *Negishi* oder *Trost*<sup>7</sup> (Schema 37).



**Schema 37.** Domino-Heck-Reaktion führt zum Aufbau eines multispirocyclischen Systems.

Bei dieser von *Trost* entwickelten Sequenz handelt es sich um eine Domino-Reaktion, die nach einer initialen Hydropalladierung an eine Dreifachbindung in mehreren aufeinanderfolgenden *Heck*-Reaktionen ein kompliziertes hepta-spirocyclisches System aufbaut. Nach der Definition von *Tietze*<sup>8</sup> liegt hier eine echte Domino-Reaktion, eine sog. Homo-Domino-Reaktion vor, bei der jede aufeinanderfolgende Reaktionsstufe nach dem gleichen Mechanismus verläuft und eine im vorherigen Schritt gebildete Funktionalität für die weitere Reaktion verwendet. Daneben sind auch Hetero-Domino-Reaktionen bekannt, bei

denen die einzelnen Schritte einer Reaktionssequenz nach unterschiedlichen Mechanismen verlaufen. Es dürfen aber keine weiteren Reaktionspartner zugegeben oder die Reaktionsparameter, wie Temperatur oder Druck verändert werden. Andernfalls handelt es sich um sog. Konsekutiv- oder Mehrkomponenten-Reaktionen, die ihrerseits breite Anwendung in der Synthese finden. Dabei unterscheiden sich diese beiden Synthesekonzepte lediglich darin, dass bei der Mehrkomponentenreaktion bereits zu Beginn eine Mischung aller Reaktionspartner vorliegt, wohingegen bei Konsekutivreaktionen Reaktionspartner auch sukzessive während der laufenden Umsetzung noch zugegeben werden können, um eine neue Folgetransformation einzuleiten. Zusammenfassend werden alle Domino-, Konsekutiv- und Mehrkomponentenreaktionen als Ein-Topf-Reaktionen bezeichnet. Ein sehr prominentes und das wohl bedeutendste Beispiel für Mehrkomponentenreaktionen in der Synthese stellt die *Ugi*-Reaktion dar, bei der eine Carbonsäure, eine Carbonylverbindung, ein Isonitril und ein Amin umgesetzt werden (*Schema 38*).<sup>9</sup>



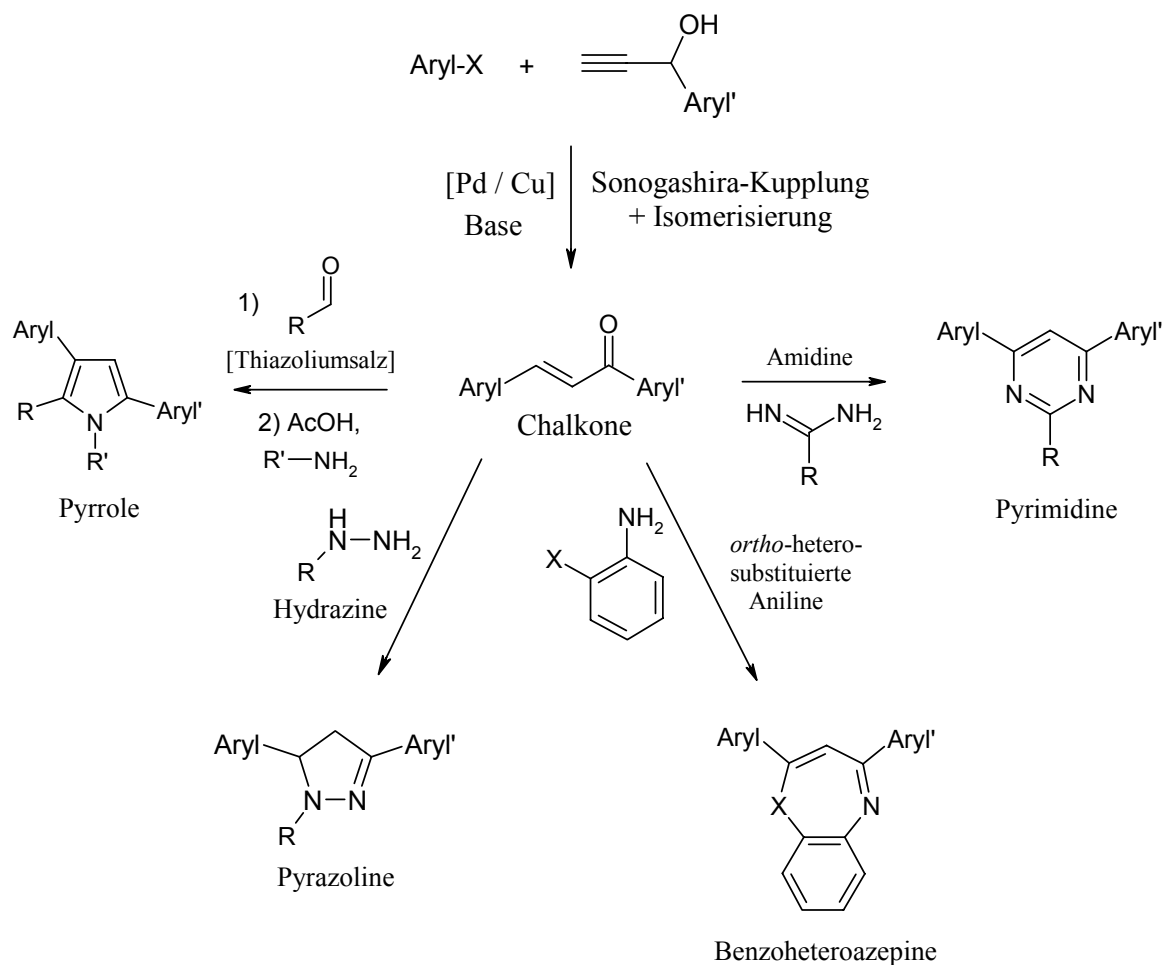
**Schema 38.** Prinzip der *Ugi*-Mehrkomponentenreaktion.

Eine derartige Synthesemethode erlaubt es auch rasch eine große Substanzbibliothek mit hoher Diversität aufzubauen, was besonders in der Wirkstoffforschung Anwendung findet.

Neben diesen Ein-Topf-Synthesemethoden, die oftmals hochgradig atomökonomisch verlaufen, steht aber auch die Entwicklung neuer Methoden im Vordergrund, die bekannte Reaktionen unter milden Bedingungen ablaufen lassen. Dazu zählen z.B. viele Übergangsmetallkatalysierte CC-Kupplungsreaktionen wie *Suzuki*-, *Stille*- oder *Sonogashira*-Kreuzkupplung oder auch die *Heck*-Reaktion.<sup>10</sup>

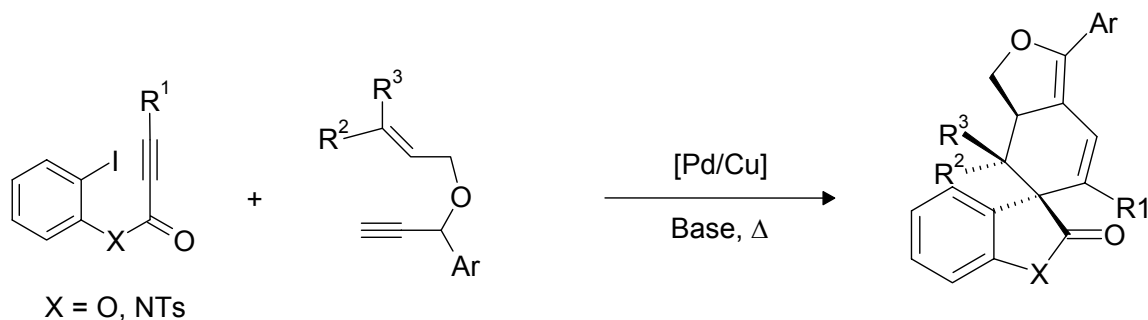
Zusätzlich zu diesen bereits seit langem etablierten Methoden sind aber auch aktuelle Beispiele zu nennen, wie sie z.B. in der Gruppe von *Müller* in den letzten Jahren ausgearbeitet worden sind. Als zentrales Element dieser neuen Methoden, die v.a. zur Synthese von Heterocyclen dienen, steht eine neuartige Kupplungs-Isomerisierungsreaktion, bei der nach erfolgter *Sonogashira*-Kupplung eines Propargylalkohols und eines akzeptorsubstituierten Aryl-Halogenids nicht die internen Alkine, sondern Chalkone isoliert werden. (*Schema 39*).<sup>11</sup>

Hier werden geschickt bekannte Methoden mit neuen Ideen zu neuartigen Konsekutivreaktionen verbunden. Aufbauend auf dieser sog. Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion können im Ein-Topf-Verfahren leicht Pyrazoline,<sup>11</sup> Pyrrole,<sup>11</sup> Pyrimidine<sup>12</sup> und Benzoheteroazepine<sup>13</sup> dargestellt werden (*Schema 39*).



**Schema 39.** Möglichkeiten zur Umsetzung des durch Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion gebildeten Michael-Systems im Ein-Topf-Verfahren.

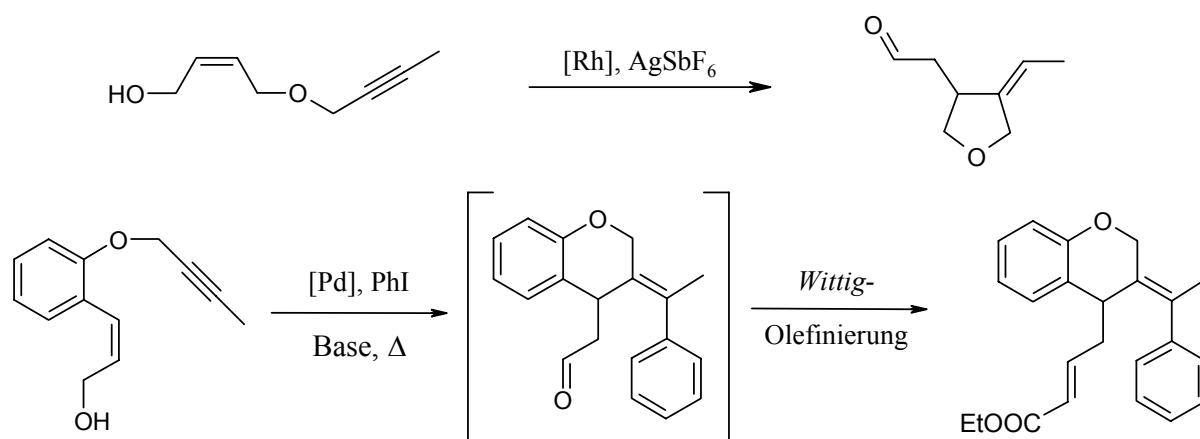
Auch das folgende Beispiel beruht auf der zuvor vorgestellten Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion, wobei Arylhalogenide und Propargylallylether nach inserierender Kupplung zu Allenylallylethern isomerisieren und mit einer intramolekularen *Diels-Alder*-Reaktion terminieren (*Schema 40*).<sup>14</sup>



**Schema 40.** Domino-Kupplungs-Isomerisierungs-Diels-Alder-Reaktion führt zu neuartigen Spirocyclen.

Dabei werden neue Spirocyclen gebildet, die interessante Fluoreszenzeigenschaften in Lösung sowie im Festkörper besitzen.

In meiner Diplomarbeit gelang es, rhodiumkatalysierte, intramolekulare *Alder-En*-Reaktionen und Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktionen mit *In-Allyl*alkoholen auszuarbeiten, bei der substituierte Tetrahydrofurane bzw. Chromanderivate als Reaktionsprodukte gebildet werden. Auch hier handelt es sich um besonders atomökonomische Reaktionen, die *in-situ*  $\gamma,\delta$ -Enale und so mit der gebildeten Aldehydfunktionalität eine neue, reaktive funktionelle Gruppe liefern, mit der Konsekutivreaktionen möglich werden sollten. Dies wurde auch an einem Beispiel illustriert, in dem ein *In-Allyl*alkohol-Substrat zunächst in einer *Heck*-Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktion zu einem  $\gamma,\delta$ -Enal transformiert worden war und dann durch eine sequenzielle *Wittig*-Olefinierung im Ein-Topf-Verfahren weiter umgesetzt wurde (*Schema 41*).<sup>15</sup>



**Schema 41.** Alder-En-Cycloisomerisierung und Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktion mit *In-Allyl*alkoholen.



Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es nun,

- rhodium- und palladiumkatalysierte cyclisierende Isomerisierungsreaktionen von In-Allylalkoholen im Sinne von *Alder*-En-Cycloisomerisierungen und Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktionen methodisch zu entwickeln, und
- die so erarbeiteten *Alder*-En-Cycloisomerisierungen und Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktionen von In-Allylalkoholen unter Ausnutzung der gebildeten Aldehydfunktionalität zu Konsektivreaktionen im Ein-Topf-Verfahren auszubauen.

## 4 Allgemeiner Teil

### 4.1 Übergangsmetallkatalysierte Alder-En-Reaktionen – Literaturübersicht

Bei der nach *Alder*<sup>16</sup> benannten En-Reaktion, die mechanistisch eng verwandt ist mit der *Diels-Alder*-Reaktion, reagiert ein Alken, welches ein allyl-ständiges Wasserstoffatom trägt („En“), mit einem zweiten Olefin, dem „Enophil“, in einer pericyclischen Reaktion, wobei es unter CC-Bindungsknüpfung zur Verschiebung des allyl-ständigen Wasserstoffatoms kommt (*Schema 42*).<sup>17</sup>

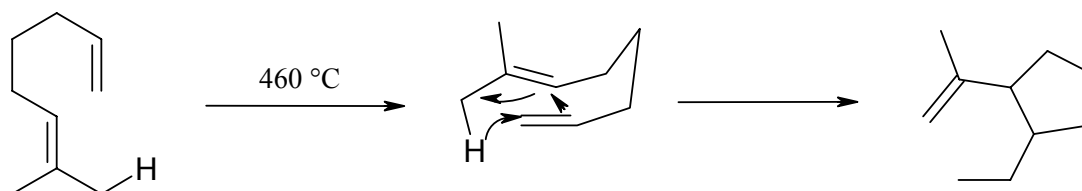


*Schema 42. En-Reaktion von Propen mit Maleinsäureanhydrid.*

Aus thermodynamischer Sicht ist diese Reaktion günstig, da sich aus zwei  $\pi$ -Bindungen eine  $\sigma$ - und eine neue  $\pi$ -Bindung bilden. In der Nettobilanz resultiert der Energiegewinn aus der Umwandlung einer  $\pi$ - in eine  $\sigma$ -Bindung. Maleinsäureanhydrid ist eines der am häufigsten verwendeten Enophile, da es besonders gut aktiviert ist. Als Enophile kommen jedoch auch andere aktivierte Olefine, wie  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone, Ester und Nitrile in Frage,<sup>18</sup> die jedoch im Gegensatz zu Maleinsäureanhydrid mit nur einer elektronenziehenden Gruppe ausgestattet und daher weniger reaktiv sind. Daneben können als Enophile aber auch Alkine zum Einsatz kommen, wobei auch hier elektronenziehende Gruppen die Reaktion wesentlich beschleunigen. So reagiert z.B. Acetylen mit Isobutylen bei 350 °C,<sup>19</sup> Acetylendicarbonsäureester reagieren dagegen schon unter 200 °C.<sup>18b,20</sup> Eines der stärksten Enophile überhaupt ist das Dehydrobenzol, welches mit einfachen Allylverbindungen schnell reagiert.<sup>21</sup>

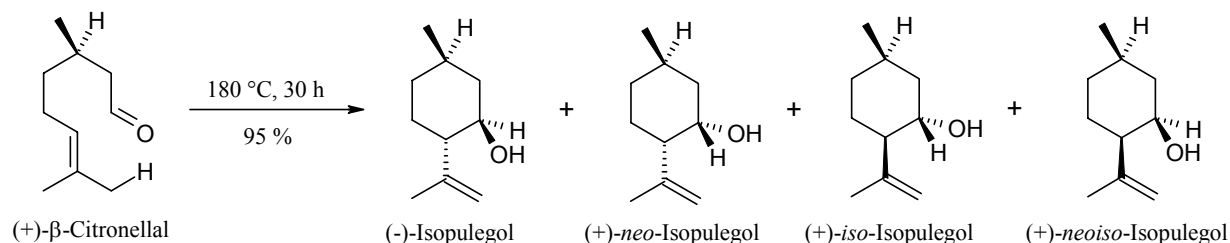
Die *Alder*-En-Reaktion lässt sich jedoch nicht nur intermolekular, sondern auch mit einer Reihe von Dienen, wie 1,3-, 1,4-, 1,6- und 1,7-Dienen intramolekular durchführen,

wohingegen 1,5-Diene unter 3,3-Verschiebung (Cope-Umlagerung) verlaufen.<sup>17</sup> So reagieren z.B. passend substituierte 1,6-Octadiene bei hohen Temperaturen zu Cyclopentanderivaten (vgl. *Schema 43*).<sup>22</sup>



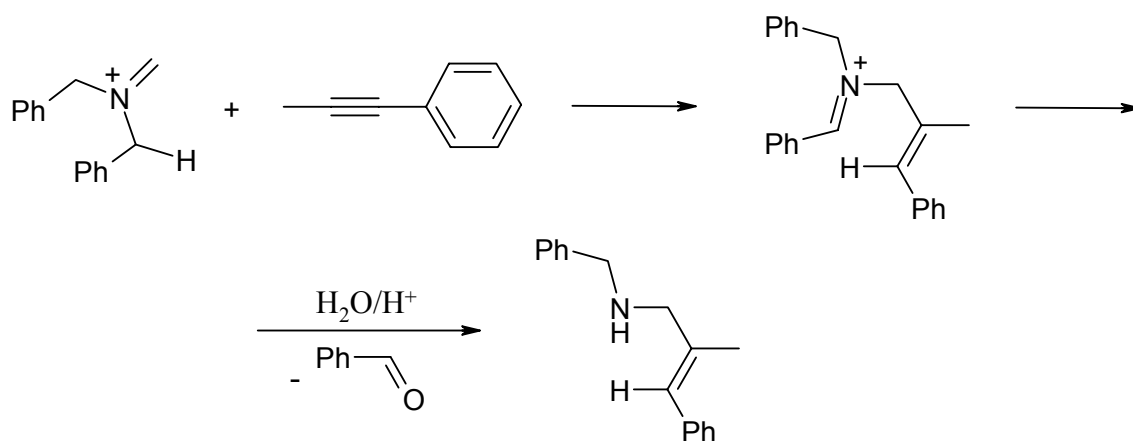
**Schema 43.** Thermische En-Reaktion von 2-Methyl-2,7-octadien zu einem Cyclopentanderivat.

Neben den bereits genannten En-Reaktionen sind auch Hetero-En-Reaktionen bekannt geworden, bei denen Carbonylverbindungen En-Reaktionen eingehen können. Als Beispiel soll hier die Cyclisierung von (+)- $\beta$ -Citronellal dienen, das dabei in ein Isomerengemisch von Isopulegolen übergeht (*Schema 44*).



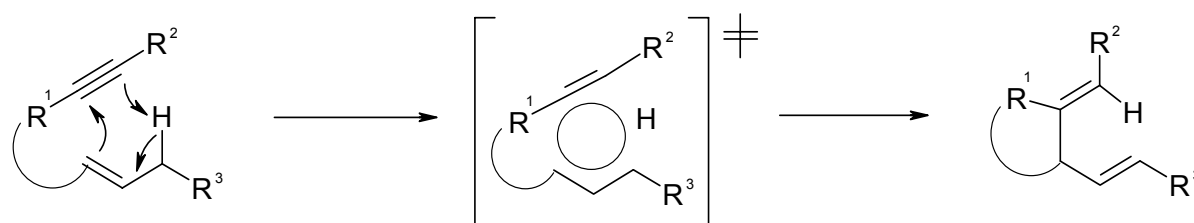
**Schema 44.** Thermische Hetero-En-Reaktion von (+)- $\beta$ -Citronellal liefert Isomerengemisch von Isopulegolen.

Auch Iminiumionen, wie im folgenden Beispiel gezeigt, können die Rolle des En übernehmen (*Schema 45*).<sup>23</sup> Diese Iminiumionen stellen besonders aktivierte En-Komponenten dar, so dass diese En-Reaktionen mit Alkinen als Enophilen bereits bei relativ niedrigen Temperaturen ablaufen und schon in siedenden Lösemitteln wie 1,2-Dichlorethan bei ca. 90 °C durchgeführt werden können.



**Schema 45.** Thermische Hetero-En-Reaktionen mit Iminiumionen als En-Komponente liefern nach Hydrolyse Allylamine.

Im Allgemeinen jedoch bedarf es für die Durchführung der zuvor aufgeführten thermischen Alder-En-Reaktionen sehr drastischer Reaktionsbedingungen, die von vielen funktionellen Gruppen nicht toleriert werden. Bedingt werden diese hohen Reaktionstemperaturen durch die hohe Aktivierungsbarriere, die ihrerseits durch den hochgeordneten Übergangszustand hervorgerufen wird (Schema 46). Diese Tatsache schränkt die Anwendbarkeit der thermischen Alder-En-Reaktion in der organischen Synthese komplexer Moleküle stark ein.

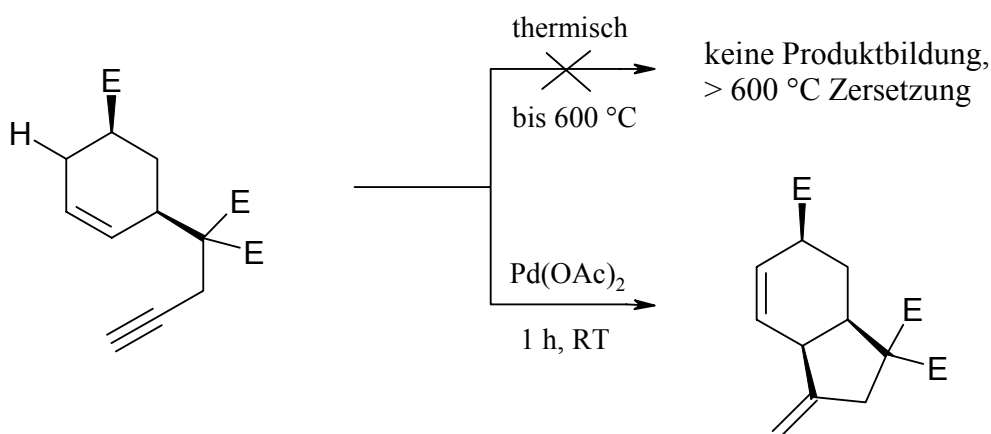


**Schema 46.** Thermische Alder-En-Reaktion eines Alkyls und eines Alkens mit gezeigtem Übergangszustand.

Allein wegen der erforderlichen, scharfen Reaktionsbedingungen hätte die Alder-En-Reaktion wohl weiterhin nur ein Schattendasein geführt, die nur in wenigen Fällen angewendet worden wäre.<sup>24</sup> In einigen Fällen wurde über eine erhöhte Reaktivität mancher Enophiler in Gegenwart organischer Säuren oder verdünnter Mineralsäuren berichtet. Aber auch schon lange bekannte Katalysatorsysteme wie Acetanhydrid/BF<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O<sup>25</sup> oder SnCl<sub>4</sub><sup>25,26</sup> vermögen

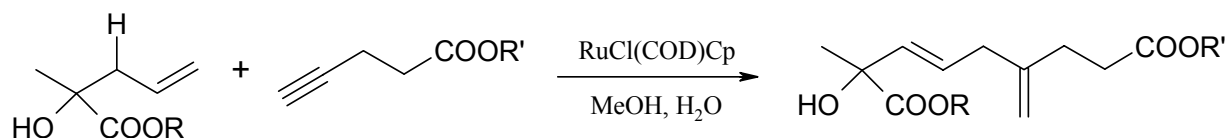
manche En-Reaktionen zwar signifikant zu beschleunigen, sind aber mit vielen funktionellen Gruppen nicht kompatibel.

Erst seitdem bekannt ist, dass die *Alder-En-Reaktion* auch durch Übergangsmetalle katalysiert werden kann, hat dieser Reaktionstyp große Bedeutung erlangt. Besonders zu erwähnen sind dabei die Palladium-, Ruthenium- und seit neuestem auch die Rhodiumkatalyse, die u.a. von den Forschungsgruppen von *Trost*,<sup>27</sup> *Dixneuf*<sup>28</sup> oder *Zhang*<sup>30,31</sup> entwickelt wurden. Die Reaktionsbedingungen lassen sich auf diese Art sehr mild gestalten, wie das folgende Beispiel des Vergleichs einer thermischen und einer palladiumkatalysierten *Alder-En-Reaktion* desselben Substrates von *Trost*<sup>27a</sup> eindrucksvoll zeigt (*Schema 47*).



**Schema 47.** Vergleich einer thermischen und einer palladiumkatalysierten intramolekularen *Alder-En-Reaktion* desselben Enins.

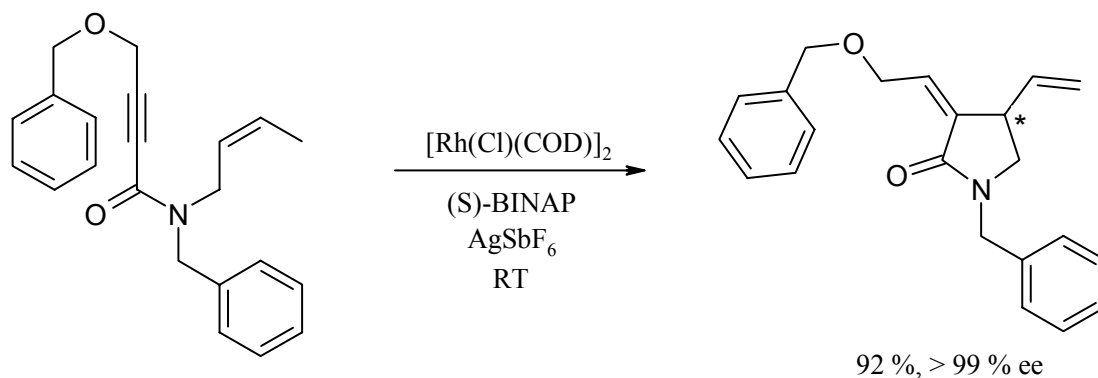
Die Rutheniumkatalyse bietet in diesem Zusammenhang zusätzlich den Vorteil, dass neben intramolekularen<sup>28</sup> auch intermolekulare *Alder-En-Reaktionen* möglich werden (*Schema 48*).<sup>29</sup>



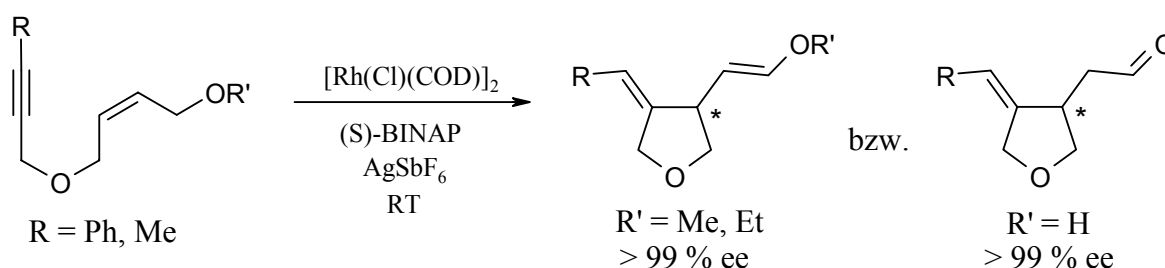
**Schema 48.** Intermolekulare rutheniumkatalysierte *Alder-En-Reaktion*.

Die zuvor erwähnte Möglichkeit, die *Alder-En-Reaktion* intramolekular rhodiumkatalysiert durchzuführen, wurde erstmals im Jahre 2000 von *Zhang* gefunden.<sup>30</sup> Neuere Beispiele von

Zhang zeigen auch, dass diese Variante enantioselektiv geführt werden kann, wobei bereits eine Palette von funktionalisierten Lactamen<sup>31a</sup> (Schema 49) und Tetrahydrofuranen<sup>31b</sup> (Schema 50) mit sehr guten Enantiomerenüberschüssen synthetisiert werden konnte.

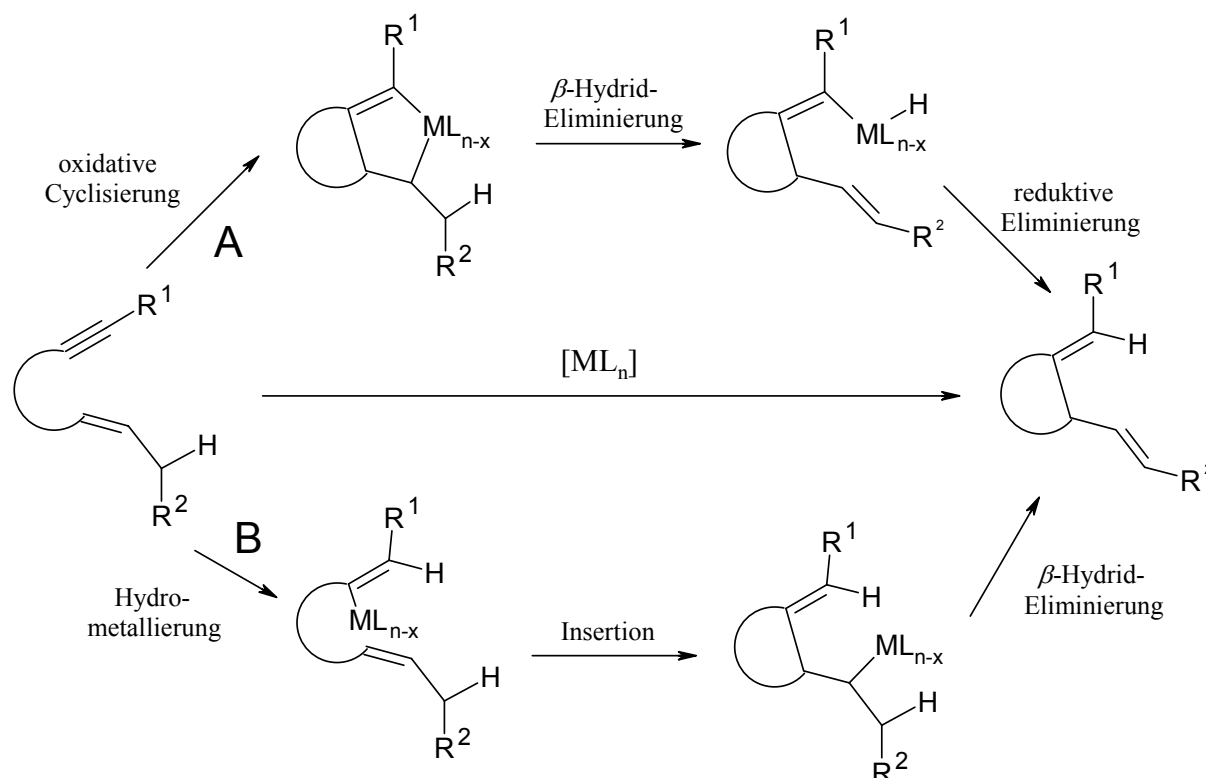


**Schema 49.** Rhodiumkatalysierte Alder-En-Reaktion liefert ein komplex substituiertes Lactam mit sehr guten Ausbeuten und Enantiomerenüberschüssen.



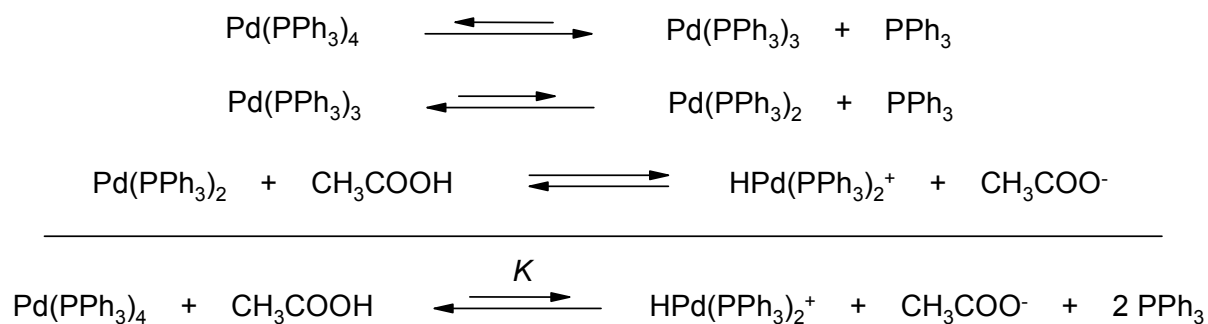
**Schema 50.** Rhodiumkatalysierte Alder-En-Reaktion liefert substituierte Tetrahydrofurane mit sehr guten Enantiomerenüberschüssen.

Außerdem ist interessant, dass sich die unkatalysierte Alder-En-Reaktion, vom mechanistischen Standpunkt aus betrachtet, wesentlich von der Übergangsmetallkatalysierten Variante unterscheidet. Während die unkatalysierte, thermische Reaktion über den zuvor beschriebenen, hochgeordneten Übergangszustand verläuft, wurden für die katalysierte En-Reaktion zwei mögliche Reaktionsmechanismen vorgeschlagen, wobei für beide Reaktionspfade gilt, dass die eigentliche En-Reaktion dabei in separierten Einzelschritten abläuft (Schema 51).



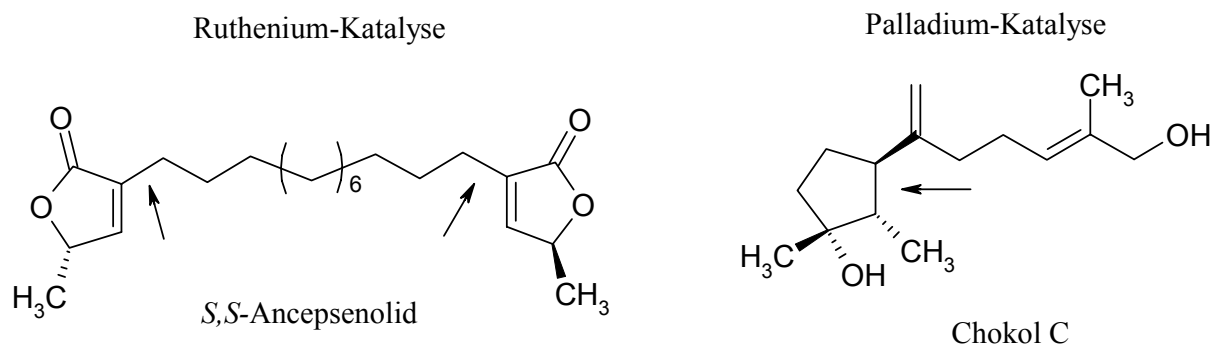
**Schema 51.** Mögliche mechanistische Deutungen der übergangsmetallkatalysierten Alder-En-Reaktion.

So kann die Reaktion entweder über eine oxidative Metallacyclisierung (bei den Metallen Pd<sup>II</sup>, Ru<sup>II</sup>, Rh<sup>I</sup>, Ir<sup>I</sup> und Ti<sup>II</sup>), der sich eine β-Hydrid-Eliminierung und die reductive Eliminierung der Metallhydridspezies<sup>27c</sup> anschließt, ablaufen (vgl. *Schema 51*, Pfad A), oder über eine Sequenz von Hydrometallierung, Insertion und β-Hydrid-Eliminierung (bei den Metallen Pd<sup>0</sup> und Ru<sup>II</sup>, in Anwesenheit katalytischer Mengen einer Carbonsäure, vgl. *Schema 51*, Pfad B).<sup>27c,32</sup> Für den zweiten Reaktionspfad wurde von *Trost* postuliert, dass sich im Vorfeld aus einer Palladium(0)-Quelle eine Palladium-Hydrid-Spezies bilden muss. Dies kann im Allgemeinen geschehen, indem man besagte Palladium(0)-Quelle mit einer Carbonsäure zur Reaktion bringt, wobei es zur oxidativen Addition dieser Carbonsäure ans Metall bzw. zur Insertion des Metalls Palladium in die OH-Bindung der Carboxylgruppe kommt. Diese Bildung einer Palladium-Hydrid-Spezies wurde mittlerweile für das System Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>/Essigsäure durch Leitfähigkeitsmessungen in DMF nachgewiesen (vgl. *Schema 52*).<sup>33</sup> Dies stützt natürlich zumindest den oben genannten Mechanismus für die Palladium(0)-katalysierte Alder-En-Reaktion.



**Schema 52.** Gleichgewicht zwischen Pd(0)-Quelle, Carbonsäure und Palladium-Hydrid-Spezies.

Die Vorteile der milden Reaktionsbedingungen aller hier vorgestellter Übergangmetallkatalysierter Varianten der Alder-En-Reaktion haben dazu geführt, dass diese mittlerweile bei einigen Naturstoffsynthesen erfolgreich eingesetzt wurde. Auf diese Weise dargestellte Naturstoffe stellen z.B. die folgenden beiden Beispiele *S,S*-Ancepsenolid<sup>34</sup> und Chokol C<sup>35</sup> dar, wobei im ersten Fall die Rutheniumkatalyse und im zweiten Fall Palladiumkatalyse angewandt wurde (Schema 53).

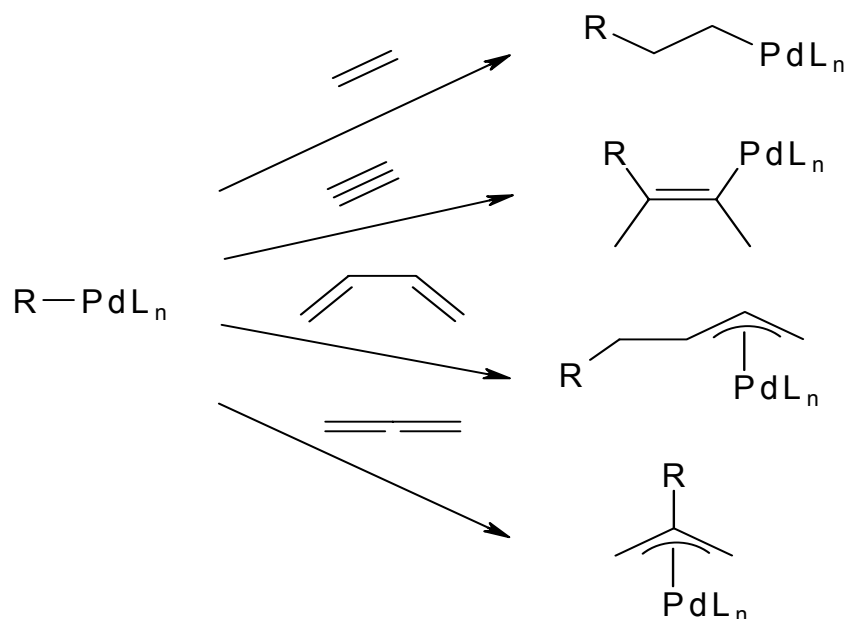


**Schema 53.** Naturstoffe, die durch die Übergangmetallkatalysierte Alder-En-Reaktion aufgebaut wurden; (Pfeil: C-C-Bindungsknüpfung).



4.2 Carbopalladierungsreaktionen und *Heck*-Reaktion – Literaturübersicht

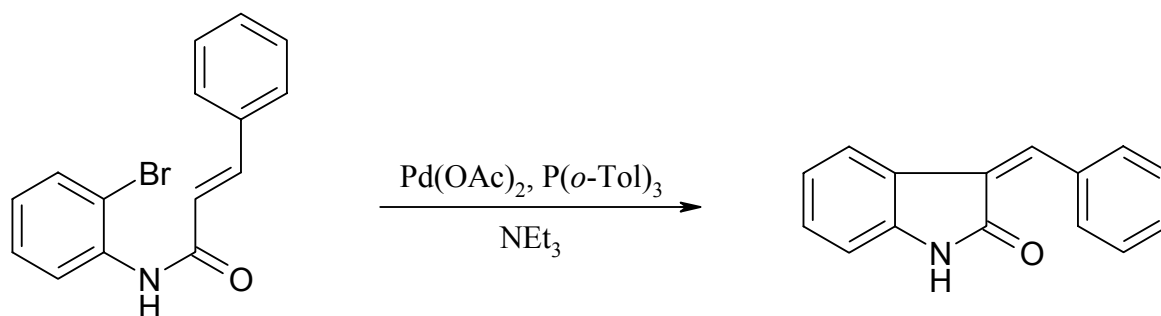
Als Carbopalladierung werden alle Prozesse bezeichnet, bei der eine durch oxidative Addition gebildete PdC-Spezies an CC-Doppel- oder Dreifachbindungssysteme, wie Alkene, Alkine, Allene oder konjugierte Alkene addiert wird (*Schema 54*).<sup>36</sup>



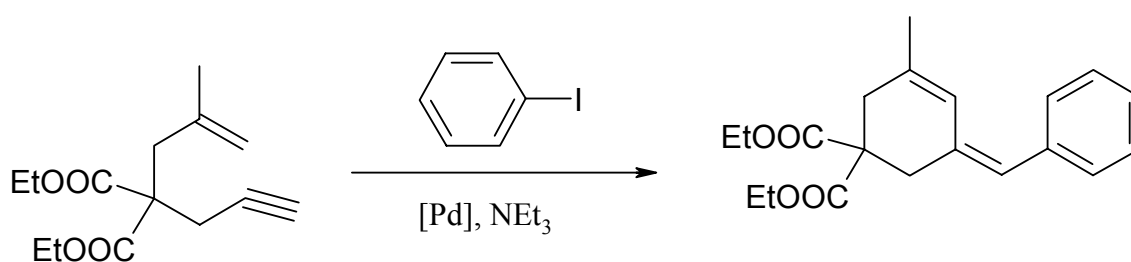
**Schema 54.** Reaktionsmöglichkeiten einer PdC-Spezies mit ungesättigten Systemen.

Die dabei entstehenden Spezies können auf vielerlei Weise abgefangen werden. Entweder sie gehen, falls möglich, eine  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung ein (*Heck*-Reaktion), oder aber sie reagieren unter erneuten Insertionen oder Additionen weiter, was ein breites Reaktionsspektrum ermöglicht.

Die Bildung der einleitenden PdC-Spezies geschieht normalerweise durch oxidative Addition einer Palladium(0)-Quelle an aromatische oder vinyliche Halogenverbindungen, wobei meist Brom- oder Iod-Verbindungen eingesetzt werden, da Chlor in vielen Fällen nicht reaktiv genug ist. Daneben werden aber auch Triflate oder Diazoniumsalze als Abgangsgruppen verwendet.<sup>37</sup> Die Carbopalladierungsreaktion kann schließlich intra-<sup>36</sup> (*Schema 55*) oder intermolekular<sup>38</sup> erfolgen (*Schema 56*).

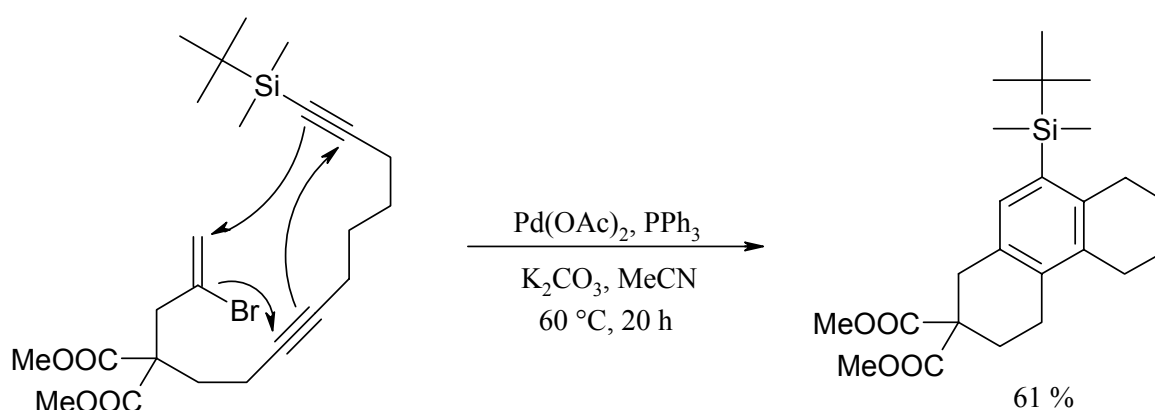


**Schema 55.** Intramolekulare Carbopalladierungsreaktion.



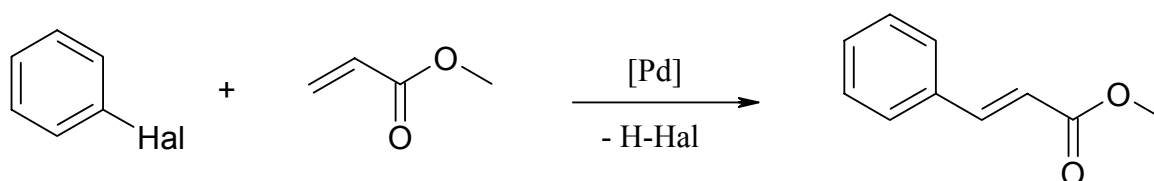
**Schema 56.** Intermolekulare Carbopalladierungsreaktion.

Auf diese Art lassen sich in relativ kurzer Zeit in wenigen Synthesestufen relativ komplexe Ringsysteme aufbauen. Nach Art der bereits erwähnten Reißverschluss-Reaktionen,<sup>39</sup> entsteht im nächsten Beispiel ein tricyclisches System, eingeleitet durch eine Carbopalladierungsreaktion (Schema 57).<sup>40</sup>



**Schema 57.** Domino-Reaktion eingeleitet durch eine Carbopalladierungsreaktion.

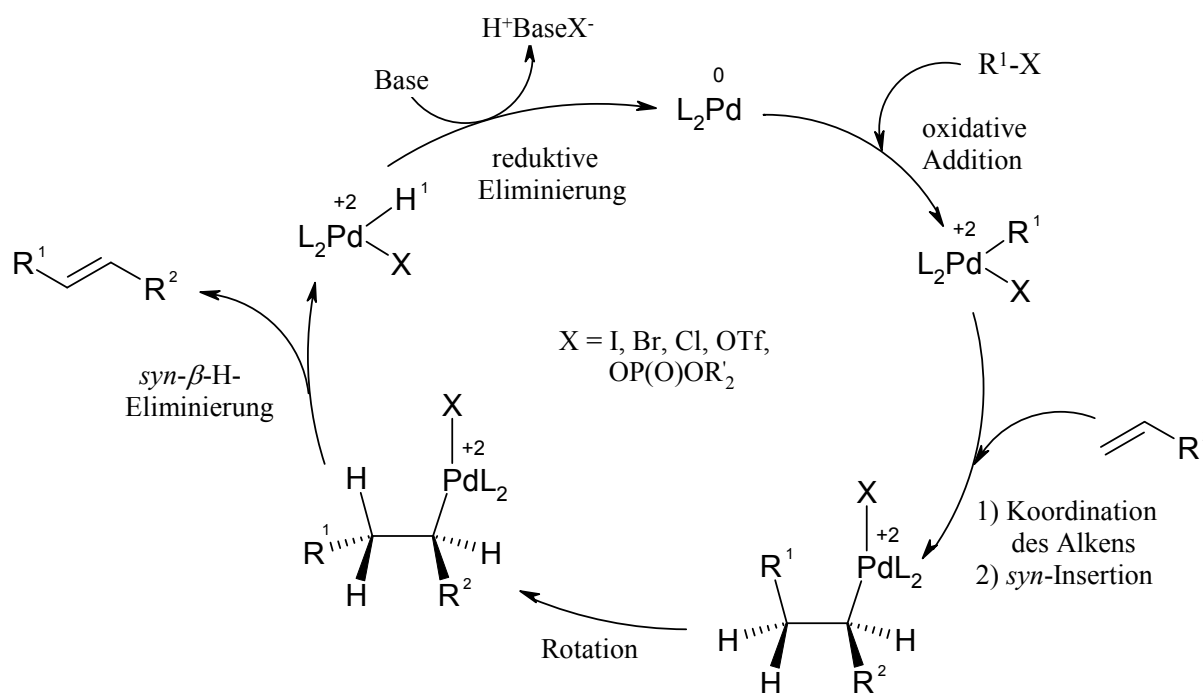
In allen Fällen kommt es am Ende zur Insertion einer CC-Doppelbindung und schließlich zu einer  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung unter Ausbildung einer neuen CC-Doppelbindung. Diese Art einer Vinylierungsreaktion, bei der Aryl- oder Alkenylhalogenide mit Alkenen palladiumkatalysiert unter Ersatz des Halogenids durch die entsprechende Alkenylgruppe reagieren, nennt man auch *Heck-Reaktion* (*Schema 58*).<sup>37</sup>



**Schema 58.** Allgemeines Beispiel einer Heck-Reaktion.

Als Alkenkomponenten können dabei einfache Alkene, arylsubstituierte Alkene oder elektrophile Alkene wie Acrylester (vgl. *Schema 58*) und *N*-Vinylamide eingesetzt werden.<sup>41</sup>

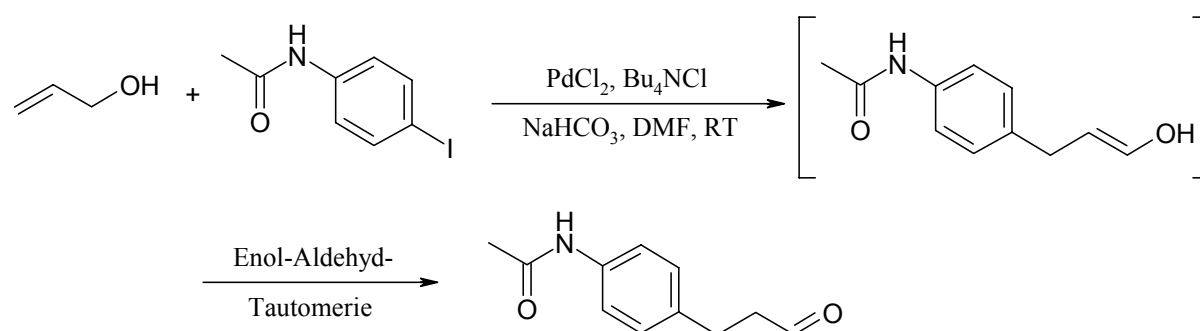
Der Verlauf dieser Vinylierungsreaktion kann durch einen Katalysezyklus schlüssig erklärt werden (*Schema 59*).



**Schema 59.** Katalysezyklus der Heck-Reaktion.

Der Cyclus beginnt mit der oxidativen Addition des Halogenids an eine Palladium(0)-Quelle, wobei formal ein Palladium(II)-Komplex entsteht. Dieses Aryl-Palladiumhalogenid inseriert die Alken-Komponente und die resultierende Palladium(II)-Zwischenstufe zerfällt unter  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung zum Alkenylaren, wobei Palladium(0) regeneriert und das freigesetzte HX durch die Base gebunden wird.<sup>41</sup>

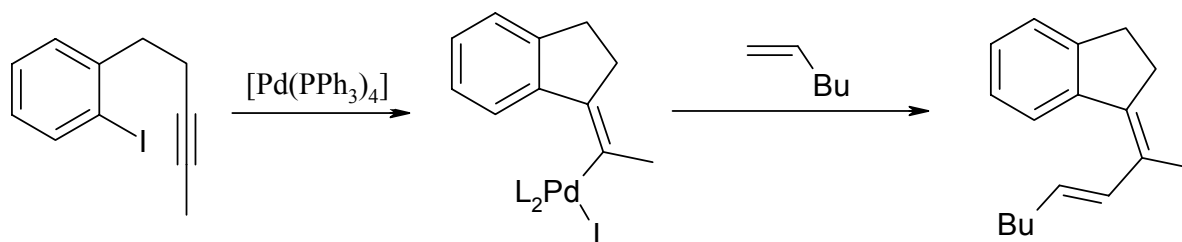
Die Heck-Reaktion lässt sich sehr gut in Domino-Reaktionen einbinden. So kann die abschließende  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung dazu benutzt werden, um neben einem möglichen Olefin eine neue Funktionalität zu generieren. Dieses Prinzip wurde im Folgenden in der Arbeitsgruppe von Björnstedt<sup>42</sup> zur Erzeugung einer Aldehydfunktionalität aus einem Allylalkohol angewandt (Schema 60).



**Schema 60.** Heck-Reaktion mit anschließender Enol-Aldehyd-Tautomerie.

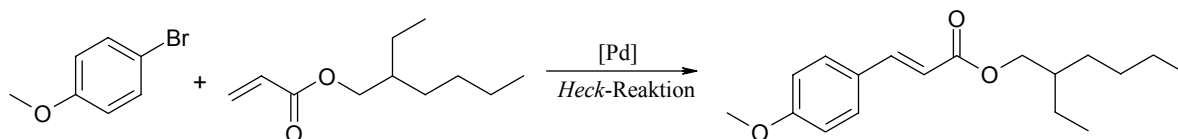
Im ersten Schritt wird zunächst nach oxidativer Addition der aromatischen Halogenkomponente der Allylalkohol inseriert und die folgende  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung führt zu einem Vinylalkohol, der natürlich durch Enol-Aldehyd-Tautomerie sofort zum entsprechenden Aldehyd umlagert.

Die Heck-Reaktion kann aber auch mit einer intramolekularen Carbopalladierungsreaktion verknüpft werden, aus der die PdC-Spezies hervorgeht. Diese kann dann die Heck-Vinylierung eingehen (Schema 61).<sup>43</sup>

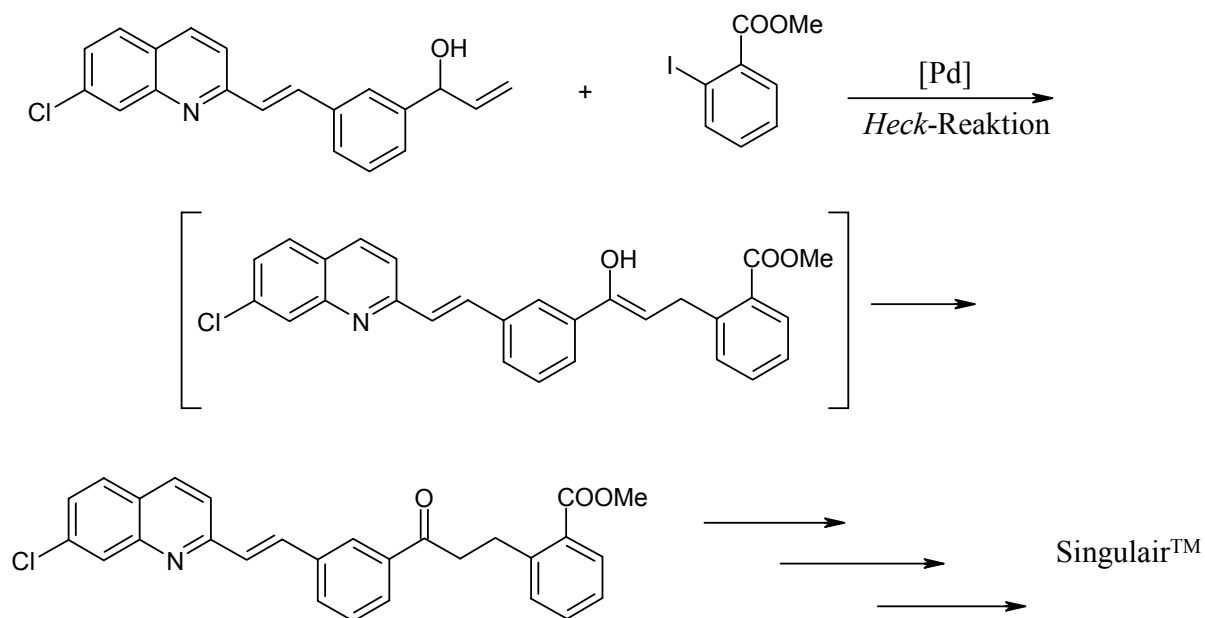


**Schema 61.** Kombination aus intramolekularer Carbopalladierung und intermolekularer Heck-Reaktion.

Durch diese oder ähnliche Reaktionsführungen lassen sich in wenigen einfachen Schritten schon relativ komplexe Ringsysteme aufbauen. Dadurch werden solche Synthesekonzepte immer wichtiger beim Aufbau von Feinchemikalien (vgl. *Schema 62* und *Schema 63*).<sup>44</sup>



**Schema 62.** Heck-Reaktion bei der Synthese eines Sunblockers.



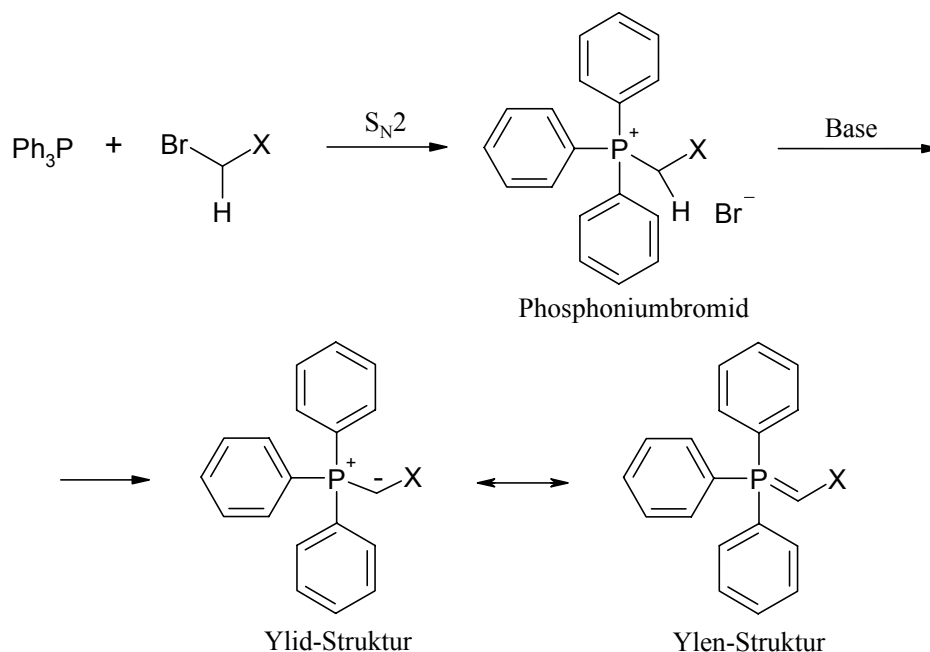
**Schema 63.** Heck-Reaktion bei der Synthese eines Anti-Asthma-Medikaments.

### 4.3 Als Konsektivreaktionen eingesetzte organisch-chemische Basistransformationen

Im Folgenden sollen die hier in Ein-Topf-Synthesen eingesetzten Konsektivreaktionen kurz vorgestellt werden. Dazu gehören die *Wittig-Olefinierung*, die reduktive Aminierung nach *Leuckart-Wallach* bzw. auch die katalytische reduktive Aminierung, die *Knoevenagel-Kondensation* und die *Fischer-Indol-Synthese*. Dabei soll auch kurz auf den mechanistischen Hintergrund der Reaktionen und ihre Bedeutung in der Synthese eingegangen werden.

#### Die Wittig-Olefinierung

Bei der *Wittig-Olefinierung* handelt es sich um eine CC-verknüpfende Carbonyl-Olefinierungsreaktion, bei denen einerseits Carbonylverbindungen und andererseits Phosphoniumylide zum Einsatz kommen.<sup>45</sup> Als Phosphoniumylide werden fast ausschließlich Verbindungen verwendet, die sich von Triphenylphosphan ableiten. Dieses wird mit einem Alkylbromid in einer  $S_N2$ -Reaktion umgesetzt und das entstehende Phosphoniumbromid dann in Gegenwart einer starken Base deprotoniert (vgl. *Schema 64*).

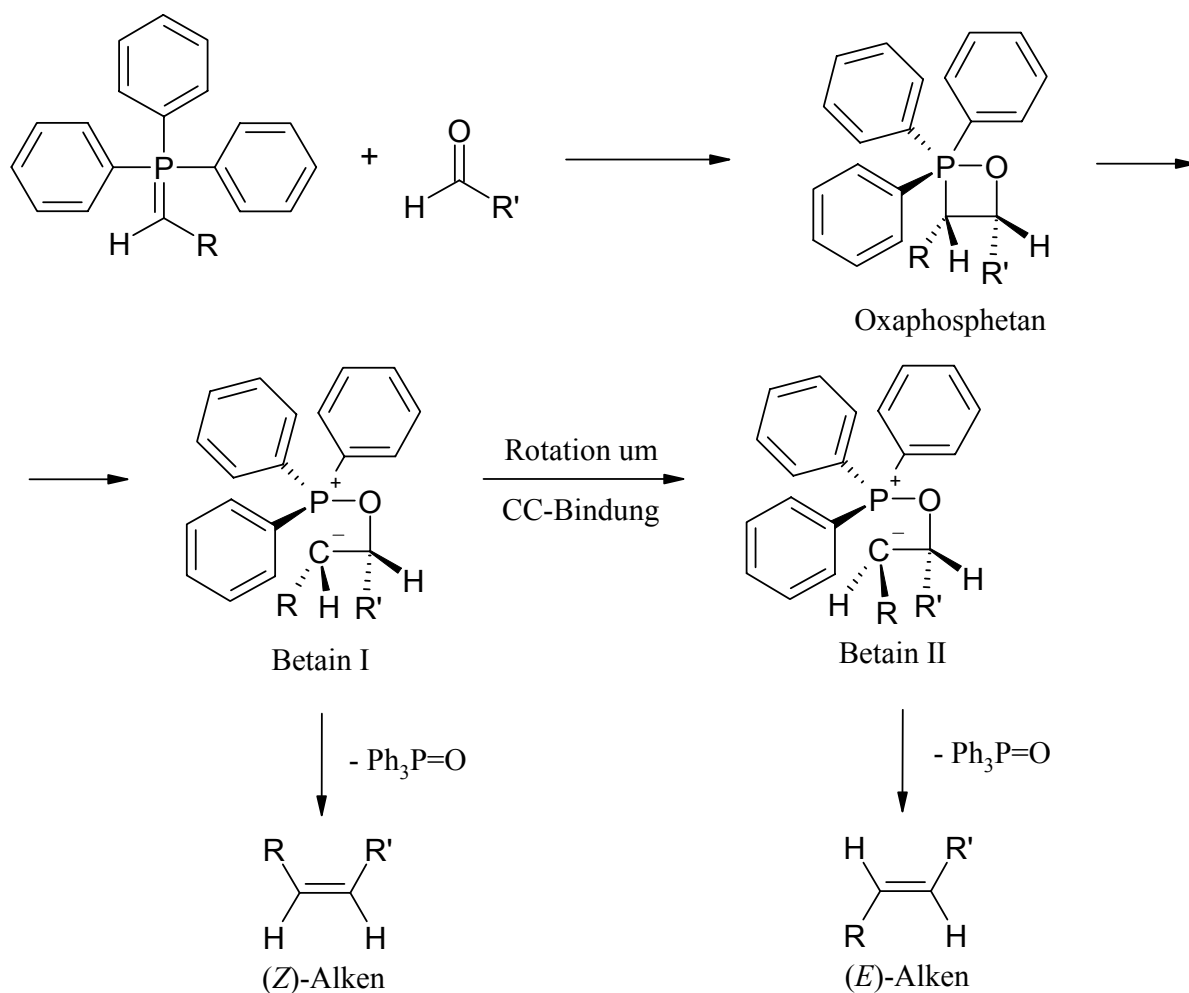


**Schema 64.** Bildung eines Phosphoniumylids/-ylens.

Das dabei gebildete Ylid lässt sich in einer mesomeren Grenzform auch mit einer Ylen-Struktur formulieren, wobei aber die Ylen-Struktur nur einen geringen Anteil besitzt. Dies konnte durch NMR-Messungen<sup>46</sup> und durch theoretische Berechnungen<sup>47</sup> belegt werden.

Falls es sich bei der Gruppe X um eine stark elektronenziehende Gruppe handelt, spricht man von stabilen Phosphoniumyliden, die auch isoliert und gelagert werden können. Bei schwach elektronenziehenden Gruppen spricht man von semistabilen, bei neutralen Gruppen, die negative Ladungen überhaupt nicht zu stabilisieren vermögen, von labilen Phosphoniumyliden. Die letzten beiden Vertreter lassen sich nicht bzw. nur sehr schwer isolieren und werden normalerweise in-situ hergestellt und sofort weiter umgesetzt.

Der Mechanismus der *Wittig*-Reaktion lässt sich dabei wie folgt deuten (*Schema 65*).

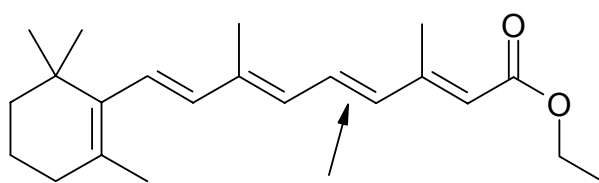


*Schema 65. Mechanismus der Wittig-Olefinierung.*

Dabei kommt es im einleitenden Schritt zu einer [2+2]-Cycloaddition zwischen der Doppelbindung des Phosphoniumylids und der Doppelbindung der Carbonylgruppe unter Ausbildung eines Vierrings, in dem der Phosphor an den Sauerstoff gebunden ist.<sup>48</sup> Diese Zwischenstufe nennt man Oxaphosphetan. Dabei liegt die CP-Bindung zunächst in einer äquatorialen Position vor und gelangt schließlich nach einer sog. Pseudorotation in die apicale Position (im *Schema 65* nicht gezeigt). Im Anschluss daran kann die CP-Bindung öffnen, wobei zunächst das Betain I entsteht. Unter Abspaltung von Triphenylphosphanoxid entsteht daraus das (*Z*)-Alken. Geht man von instabilen Phosphoniumyliden aus, so ist dieser Reaktionsweg begünstigt, da er nur eine kurze Lebensdauer der Betain-Zwischenstufe erfordert. Mit zunehmender Stabilität der Phosphoniumylide wird auch die Lebensdauer des Betains I größer, da das Carbanion durch die anwesenden elektronenziehenden Gruppen stabilisiert werden kann. Das Betain I kann schließlich in einer Rotation der CC-Bindung in das Betain II übergehen. Aus diesem kann durch Eliminierung von Triphenylphosphanoxid das thermodynamisch günstigere (*E*)-Alken entstehen. So kann generell festgestellt werden, dass sich mit labilen Phosphoniumyliden überwiegend (*Z*)-Alkene, mit semistabilen Phosphoniumyliden (*E*)/(*Z*)-Isomergemische und mit stabilen Phosphoniumyliden überwiegend (*E*)-Alkene bilden.<sup>49</sup>

Dabei können nicht nur Aldehyde und Ketone als Carbonylverbindungen eingesetzt werden, sondern auch gewisse aktivierte Amide, CN- und CS-Doppelbindungen. Daneben gibt es Abwandlungen der *Wittig*-Reaktion, wie z.B. die *Schlosser*-Variante,<sup>50</sup> bei der Lithium-Salze zum Einsatz kommen und die es ermöglicht, als Hauptprodukt fast ausschließlich das jeweilige (*E*)-Alken zu generieren.

Die große Bedeutung dieser Reaktion spiegelt sich in vielen Anwendungen in der organischen Synthese wider, bei denen z.T. sehr wichtige Naturstoffe wie Vitamine der A-Gruppe und Carotinoide synthetisiert wurden (vgl. *Abbildung 1*).<sup>51</sup>



Vitamin-A-säureethylester

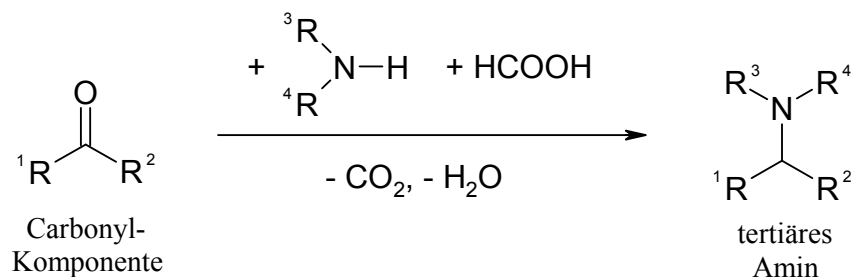
**Abbildung 1.** Ein Vitamin-A-Derivat (Pfeil: Doppelbindung wurde durch Wittig-Reaktion geknüpft).



Als weitere wichtige Olefinierungsreaktionen sind natürlich noch die *Horner-Emmons-Wadsworth-Reaktion*,<sup>52</sup> die *Peterson-Olefinierung*<sup>53</sup> oder die *McMurry-Reaktion*<sup>54</sup> zu nennen, auf die hier aber nicht näher eingegangen werden soll.

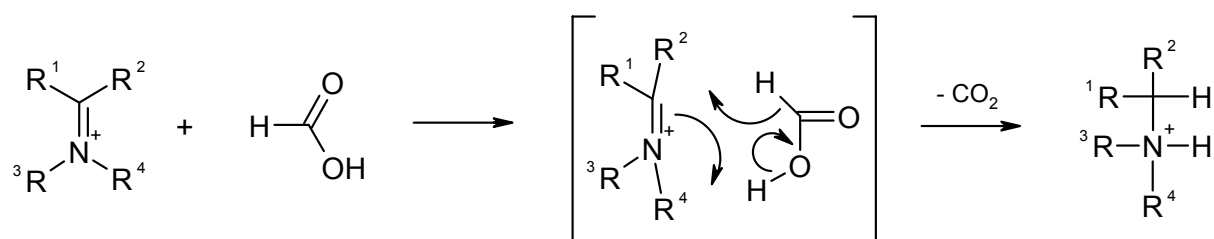
### Die Leuckart-Wallach-Reaktion und weitere Verfahren zur reduktiven Aminierung

Die *Leuckart-Wallach-Reaktion* ist eine wichtige Möglichkeit zur Darstellung von Aminen, vor allem von tertiären Aminen. Ausgehend von Carbonylverbindungen, also von Aldehyden oder Ketonen, und einem primären oder sekundären Amin, in wenigen Fällen auch Ammoniak, lassen sich so in Anwesenheit von Ameisensäure als Reduktionsmittel die entsprechenden alkylierten Amine herstellen (*Schema 66*).



**Schema 66.** Allgemeines Schema einer Leuckart-Wallach-Reaktion.

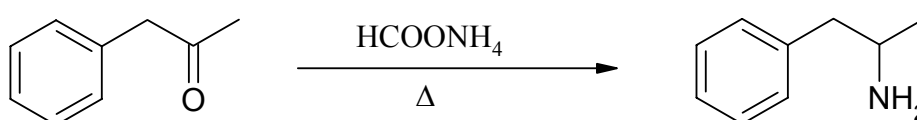
Während dieser Reaktion bildet sich zunächst aus der eingesetzten Carbonyl- und der Amin-Komponente eine Iminium-Spezies, die durch anwesende Ameisensäure zum jeweiligen Amin reduziert wird. Der Mechanismus ist wie folgt zu deuten (*Schema 67*).



**Schema 67.** Allgemeiner Reaktionsmechanismus der Leuckart-Wallach-Reaktion.

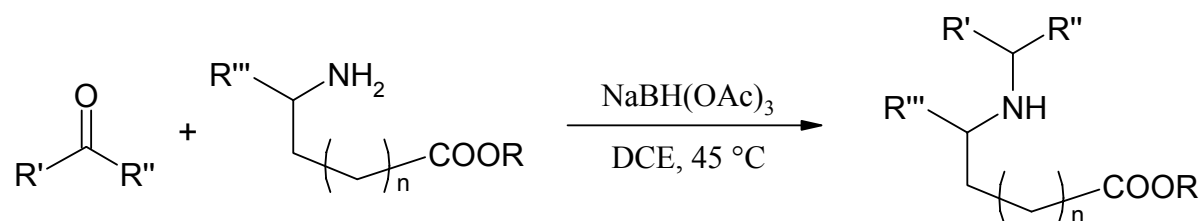
Die Ameisensäure wirkt gleichzeitig als Protonen- und Hydrid-Donor.<sup>55</sup> Die treibende Kraft für diese Reaktion ist die Bildung von Kohlendioxid. Ein besonderer Vorteil dieser Art der Amin-Synthese liegt darin begründet, dass die Reaktion auf der Stufe des tertiären Amins stehen bleibt und es nicht zur Quarternierung des Stickstoffs kommen kann, im Gegensatz zu normalen *N*-Alkylierungsreaktionen. Die *Eschweiler-Clarke*-Variante der *Leuckart-Wallach*-Reaktion benutzt Formaldehyd und Ameisensäure, um Amine zu methylieren.<sup>56</sup> Die Reaktion bleibt ebenfalls auf der Stufe des tertiären Amins stehen. Bei der Synthese primärer oder sekundärer Amine besteht immer das Problem, dass höheralkylierte Amine als Nebenprodukte entstehen können. Normalerweise wird die *Leuckart-Wallach*-Reaktion bei Reaktionstemperaturen von 150 bis 180 °C durchgeführt, wobei das bei der Kondensation von Carbonyl- und Aminkomponente entstehende Wasser destillativ entfernt wird.<sup>57</sup> Seit Arbeiten von *DeBenneville* ist aber bekannt, dass die reduktive Aminierung nach *Leuckart-Wallach* unter Verwendung von aliphatischen Aldehyden, im Gegensatz zu Ketonen und aromatischen Aldehyden, auch bei wesentlich niedrigeren Temperaturen von 50-70 °C durchgeführt werden kann.<sup>131c</sup>

Aufgrund der milden Reaktionsbedingungen hat sich diese Methode bei der Synthese einer Reihe von Aminen als sehr nützlich erwiesen. So lässt sich z.B. Amphetamin in einer *Leuckart-Wallach*-Reaktion mit Ammoniumformiat aus Phenylaceton darstellen. Dabei wirkt das Ammoniumformiat gleichzeitig als Aminkomponente und Reduktionsmittel (*Schema 68*).<sup>58</sup>



**Schema 68.** Synthese von Amphetamin durch *Leuckart-Wallach*-Reaktion.

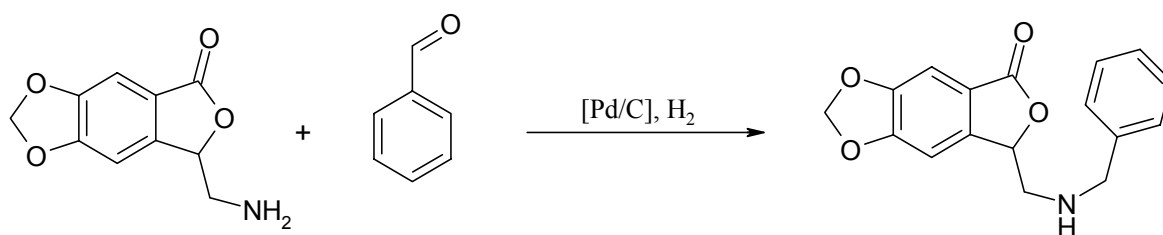
Neben dieser Art der reduktiven Aminierung sind aber auch noch weitere Varianten gebräuchlich, bei denen andere Reduktionsmittel als Ameisensäure zum Einsatz kommen. Als reduzierende Systeme kommen dabei Hydridkomplexe oder die katalytische Hydrierung in Frage. Hydridkomplexe wie NaBH<sub>3</sub>(CN), NaBH(OAc)<sub>3</sub> oder NaBH<sub>4</sub> finden sehr oft Anwendung, wobei auch sekundäre Amine leicht zugänglich sind, wie das folgende Beispiel zeigt (*Schema 69*).<sup>59</sup>



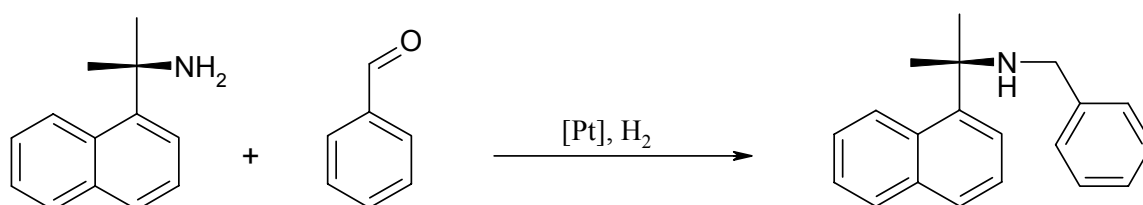
**Schema 69.** Synthese eines sekundären Amins mit  $\text{NaBH(OAc)}_3$  als Reduktionsmittel.

In typischen Reaktionsführungen wird die jeweilige Carbonylverbindung mit dem Amin in Gegenwart von  $\text{NaBH(OAc)}_3$  oder  $\text{NaBH}_3\text{(CN)}$  in 1,2-Dichlorethan oder THF unter Rühren auf  $45\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Als Solventien kommen bei diesen Hydrid-Donoren aber auch protische Lösemittel wie Ethanol oder sogar Wasser in Frage.

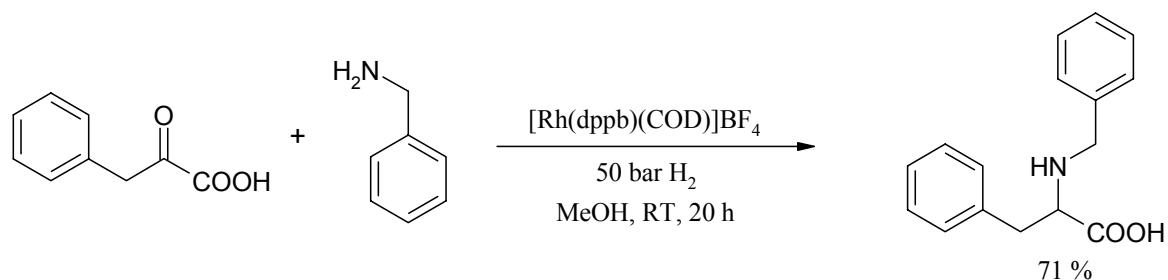
Weiterhin wichtige Methoden sind die reduktiven Aminierungen durch katalytische Hydrierung. Als Katalysatorsysteme finden dabei verschiedene Übergangsmetalle wie Palladium<sup>60</sup> (Schema 70), Platin<sup>61</sup> (Schema 71) oder Rhodium<sup>62</sup> (Schema 72) Anwendung. Die folgenden Beispiele sollen einen kleinen Eindruck über die Anwendbarkeit dieser Methoden geben. Als Wasserstoffquelle dient in diesen Fällen elementarer Wasserstoff selbst, wobei je nach verwendetem Metall unterschiedliche Drücke erforderlich sind, um vollständige Umsätze zu erreichen.



**Schema 70.** Beispiel für eine palladiumkatalysierte reduktive Aminierung.

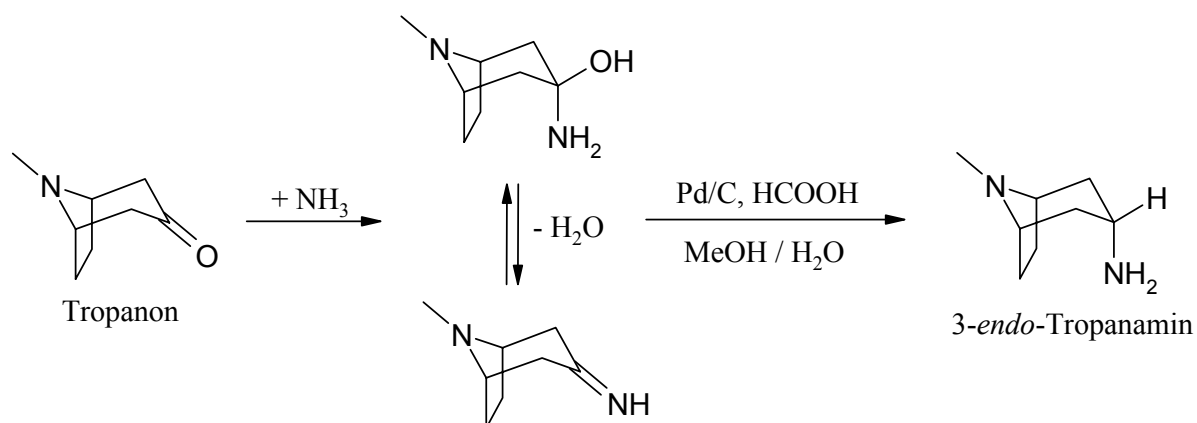


**Schema 71.** Beispiel für eine platinkatalysierte reduktive Aminierung.



**Schema 72.** Beispiel für eine rhodiumkatalysierte reduktive Aminierung.

Abschließend ist noch eine neuere Methode zu nennen, bei der im Prinzip eine Kombination aus *Leuckart-Wallach*-Reaktion und palladiumkatalysierter reduktiver Aminierung zum Einsatz kommt. In Gegenwart von Ammoniumformiat in protischen Lösemitteln wie Methanol und Wasser können dabei Carbonylverbindungen zu primären Aminen reduziert werden, wie es im folgenden Beispiel einer reduktiven Aminierung von Tropanon gezeigt ist.<sup>63</sup>

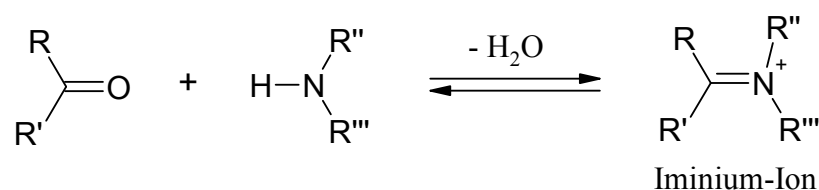


**Schema 73.** Palladiumkatalysierte reduktive Aminierung von Tropanon.

### Die Knoevenagel-Kondensation

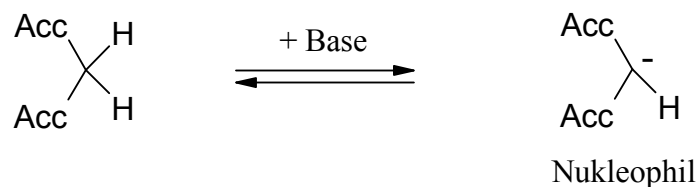
Bei der *Knoevenagel*-Kondensation handelt es sich im Prinzip um eine Abwandlung der Aldol-Reaktion mit nachfolgender Wasserabspaltung.<sup>64</sup> Dabei reagieren aromatische oder aliphatische Aldehyde oder Ketone in Gegenwart einer Base mit Verbindungen hoher CH-Acidität zu den entsprechenden Additionsprodukten, die anschließend noch leicht Wasser abspalten können, wobei  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Verbindungen entstehen. Als CH-acide

Verbindungen kommen dabei z.B. Malonsäurederivate, 1,3-Diketone oder Nitromethanderivate in Frage. Als Basen finden Amine oder Puffersysteme, die Amine und organische Säuren enthalten, Verwendung. Die Aminbase fungiert dabei aber nicht nur als Base, sondern aktiviert auch die Carbonylverbindung durch Ausbildung eines Iminium-Ions, welches ein stärkeres Elektrophil darstellt als die entsprechende Ausgangs-carbonylverbindung. Dafür konnten Hinweise bei der Untersuchung von Kondensationsreaktionen zwischen aromatischen Aldehyden und Nitromethan gesammelt werden.<sup>65</sup> Der Reaktionsmechanismus lässt sich daher wie folgt deuten (*Schema 74*).



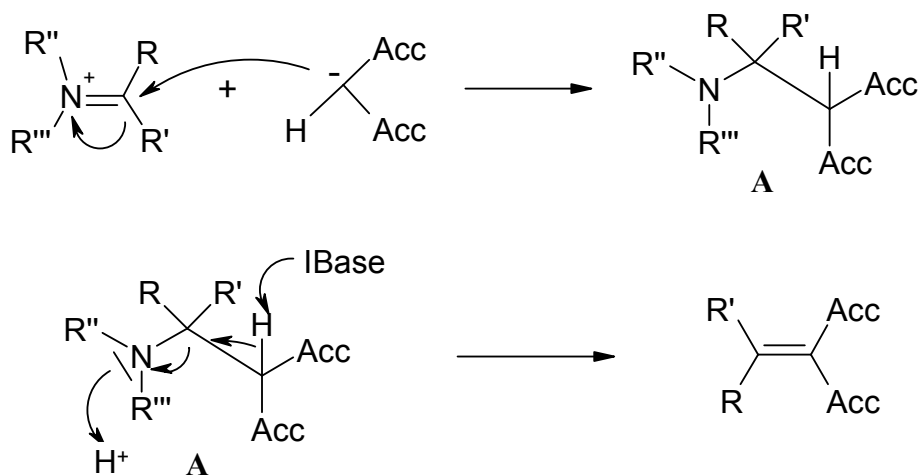
**Schema 74.** Einleitende Bildung eines Iminium-Ions bei der Knoevenagel-Kondensation.

Unter Einwirkung der Base bildet sich außerdem aus der CH-aciden Verbindung durch Deprotonierung im Gleichgewicht das Nukleophil (*Schema 75*).



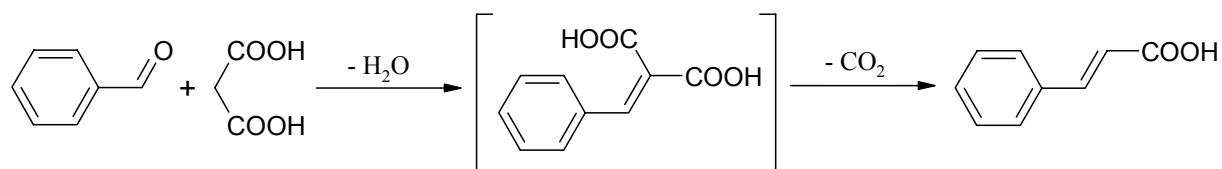
**Schema 75.** Generierung des Nukleophils unter Einwirkung der Base.

Das so gebildete Nukleophil reagiert schließlich mit dem im Gleichgewicht vorliegenden Iminiumion unter Addition an das Iminium-Kohlenstoffatom (*Schema 76*).



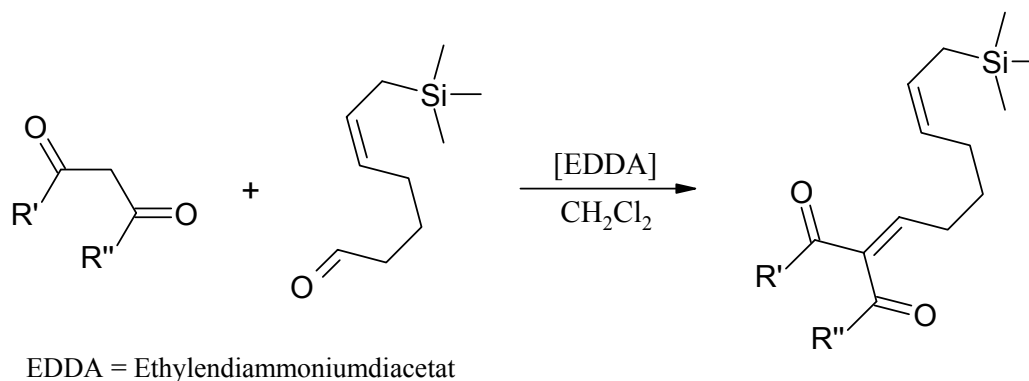
**Schema 76.** Addition des Nucleophils und Eliminierung.

Normalerweise kann das Addukt **A** nicht isoliert werden, sondern es eliminiert unter Einwirkung des Puffersystems [Base und Säure] schließlich wieder das Amin, unter Freisetzung der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Verbindung. Bei Verwendung von freier Malonsäure oder Cyanessigsäure kann es im Anschluss noch zu einer Decarboxylierung kommen.<sup>66</sup> Dies nutzt man z.B. bei der Synthese von Zimtsäurederivaten aus, die ebenfalls über eine *Knoevenagel*-Kondensation aus Benzaldehyd und Malonsäure dargestellt werden können (*Schema 77*).<sup>67</sup>



**Schema 77.** Bildung von Zimtsäure aus Benzaldehyd und Malonsäure durch *Knoevenagel*-Kondensation.

Daneben gibt es aber auch aktuellere Beispiele, bei denen die *Knoevenagel*-Kondensation erfolgreich in der Synthese eingesetzt wird, wie das Folgende von *Tietze* zeigt (*Schema 78*).<sup>132d</sup>

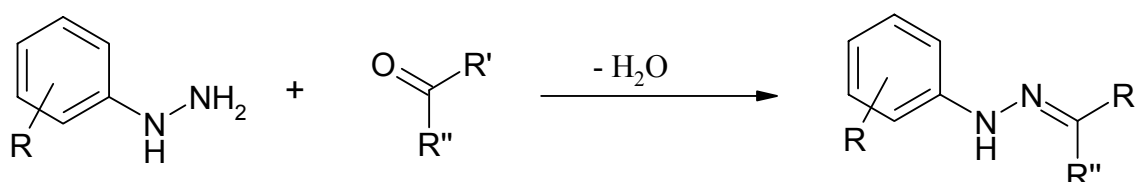


**Schema 78.** Einsatz der Knoevenagel-Kondensation in der Synthese.

Die entstehenden  $\alpha,\beta$ -ungesättigten, akzeptorsubstituierten Verbindungen stellen besonders aktivierte *Michael*-Systeme dar, was die *Knoevenagel*-Kondensation außerdem zu einer wichtigen Synthesemethode für diese Art von Verbindungen macht.

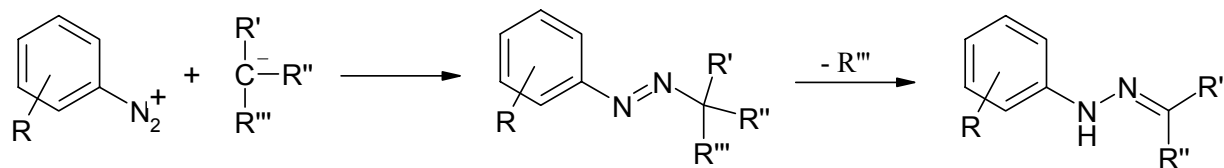
### Die Fischer-Indol-Synthese

Die *Fischer*-Indol-Synthese<sup>68</sup> dient der gezielten Synthese von Indolderivaten. Man geht dabei von Phenylhydrazonen aus, die in der Regel aus Phenylhydrazinen und Carbonylverbindungen gebildet werden und leicht zugänglich sind (*Schema 79*).

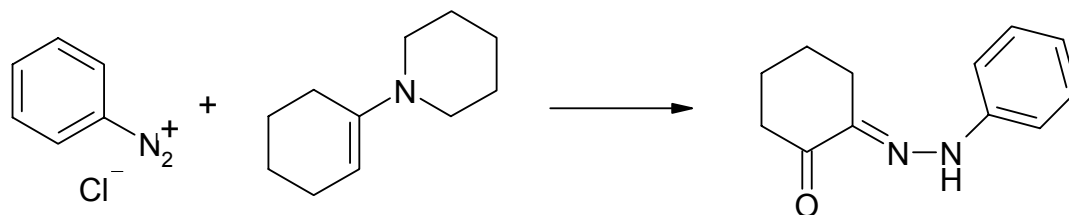


**Schema 79.** Bildung eines Phenylhydrazons aus einem Phenylhydrazin und einer Carbonylverbindung.

Daneben gibt es aber auch noch alternative Methoden, um zu derartigen Phenylhydrazonen zu gelangen. Dazu gehören etwa die *Japp-Klingemann*-Reaktion<sup>69</sup> (*Schema 80*) und die Enamin-Diazoniumionen-Kupplung (*Schema 81*).<sup>70</sup>

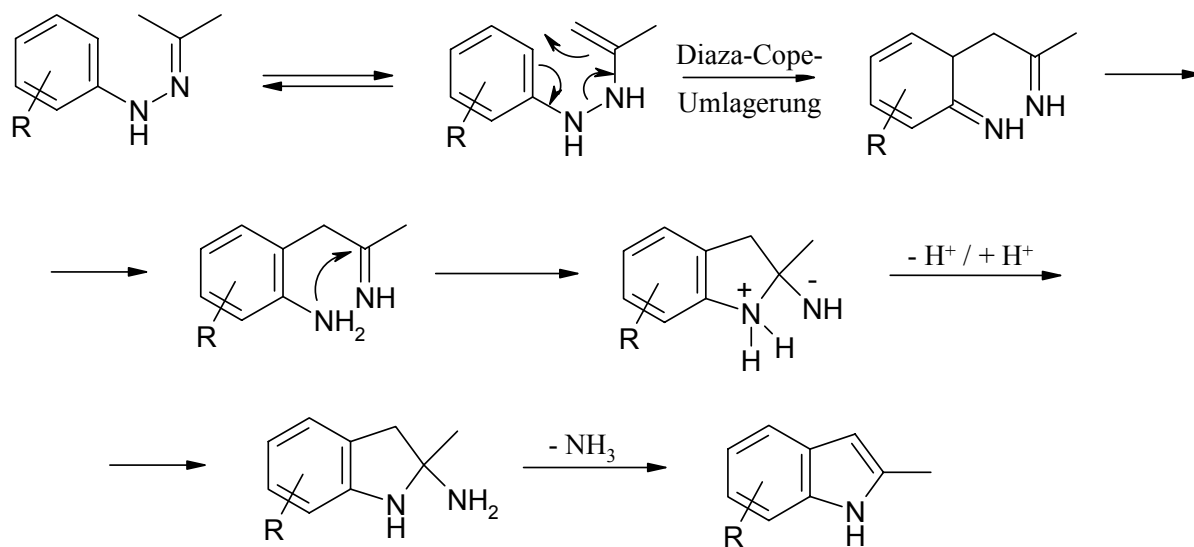


**Schema 80.** Bildung eines Phenylhydrazons aus einer aromatischen Diazoniumverbindung und einer aktivierten Methinylgruppe.



**Schema 81.** Bildung eines Phenylhydrazons aus einer aromatischen Diazoniumverbindung und einem En-Amin.

Aus den so dargestellten Arylhydrazonen können schließlich in einer thermischen Reaktion die entsprechenden Indol-Derivate hergestellt werden. Mechanistisch kann man dies wie folgt erklären (*Schema 82*).

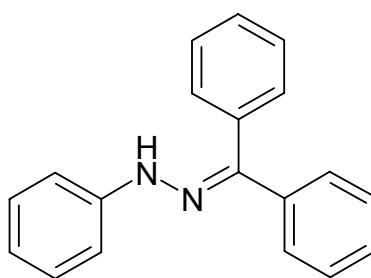


**Schema 82.** Mechanismus der Fischer-Indol-Synthese.



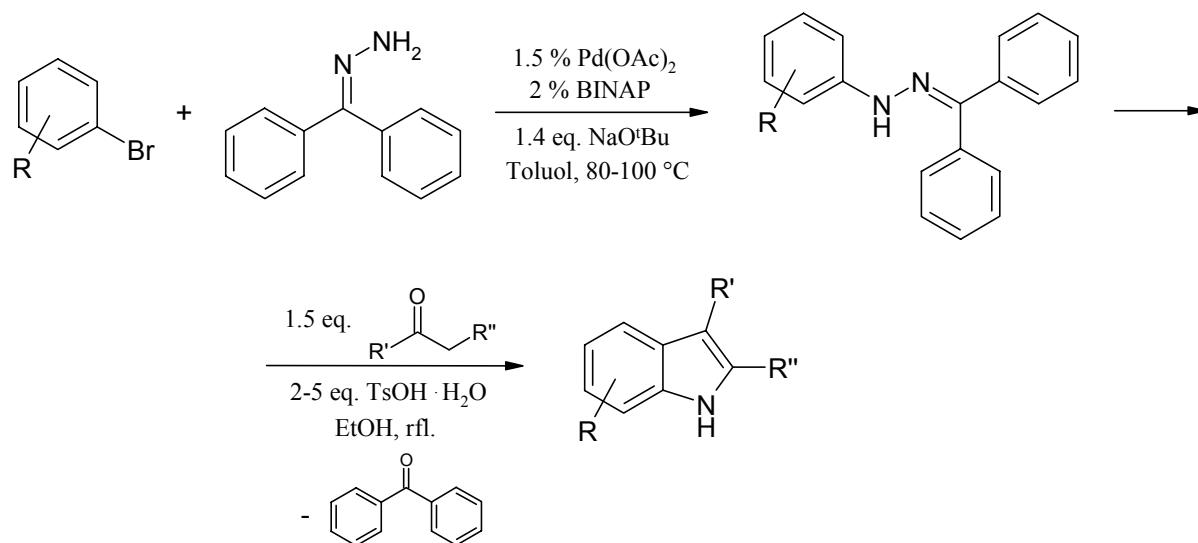
Die Anwesenheit katalytischer Mengen *Brønsted*- oder *Lewis*-Säure beschleunigen die Reaktion. Trotzdem sind in der klassischen *Fischer*-Indol-Synthese Reaktionstemperaturen um 180 °C erforderlich.

In neueren Arbeiten werden anstatt freier Phenylhydrazine auch benzhydrylidengeschützte Derivate (*Abbildung 2*) eingesetzt, da diese in Gegenwart von Säure oder Übergangsmetallen stabiler sind. Die Benzhydryliden-Schutzgruppe kann in Anwesenheit einer Carbonylgruppe und Säure leicht wieder abgespalten werden und das freigesetzte Phenylhydrazin kann dann das für die *Fischer*-Indol-Reaktion erforderliche Hydrazone bilden.<sup>80</sup>



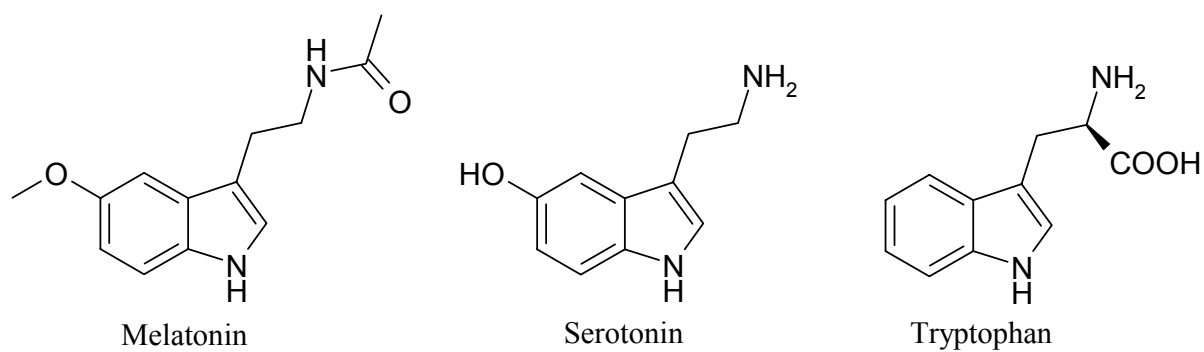
**Abbildung 2.** Phenylhydrazin mit Benzhydryliden-Schutzgruppe.

Normalerweise werden diese benzhydrylidengeschützten Phenylhydrazone durch Reaktion von Phenylhydrazin mit Benzophenon synthetisiert. Sie können aber auch leicht auf eine neuartige Weise hergestellt werden. In einer palladiumkatalysierten *N*-Arylierungsreaktion werden Brombenzol-Derivate und Benzophenon-Hydrazone gekuppelt und die erhaltenen benzhydrylidengeschützten Phenylhydrazine können anschließend eine *Fischer*-Indol-Synthese eingehen und die entsprechenden Indole generieren, wie es im folgenden Beispiel von *Buchwald* gezeigt ist (*Schema 83*).<sup>71</sup>



**Schema 83.** Palladiumkatalysierte Hydrazon-Synthese in Verbindung mit einer Fischer-Indol-Synthese.

Die Bedeutung dieser Reaktion wird offenbar, wenn man sich die weite Verbreitung von Indol-Derivaten in Naturstoffen vor Augen führt. Als Beispiele sollen Melatonin, Serotonin oder Tryptophan dienen (*Abbildung 3*).<sup>80</sup>

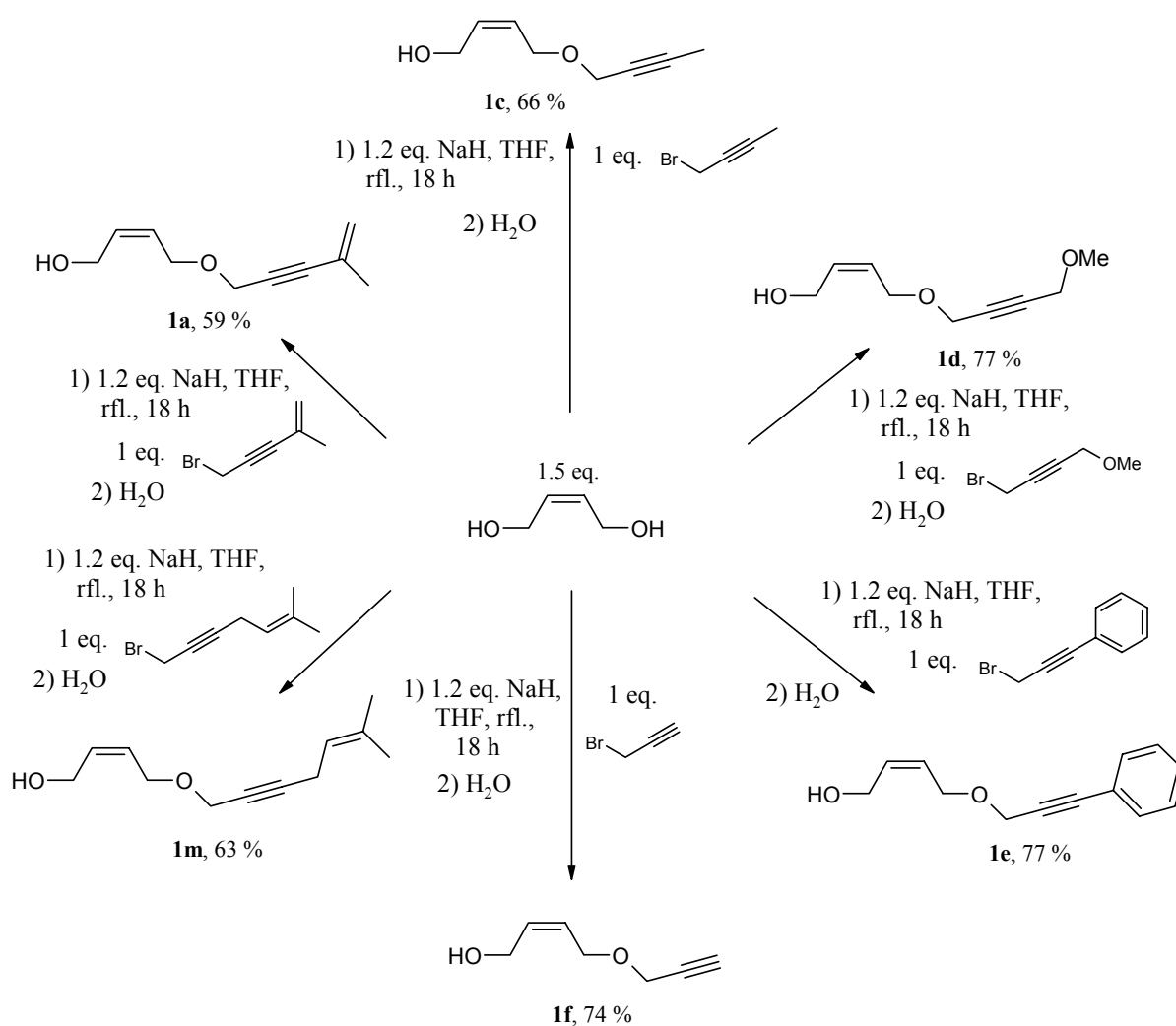


**Abbildung 3.** Einige Naturstoffe mit Indol-Grundgerüst.

## 4.4 Synthese der In-Allylalkohol-Substrate

## 4.4.1 Synthese der In-Allylalkohole vom Ether-Typ

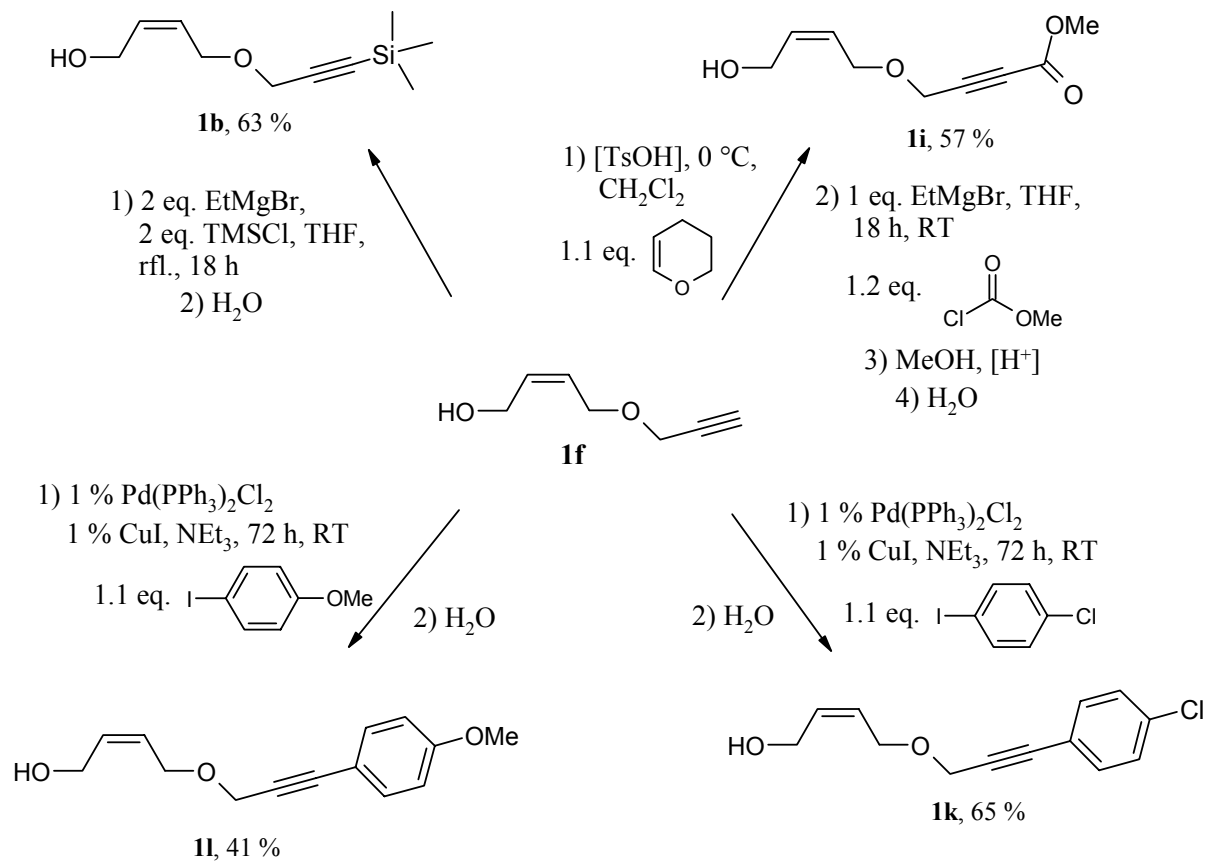
Die Darstellungen der In-Allylalkohole **1a**, **1c**, **1d**, **1e**, **1f** und **1m** erfolgten auf klassischem Wege im Sinne von *Williamsonschen* Ether-Synthesen. Ausgehend von (*Z*)-2-Buten-1,4-diol, welches kommerziell erhältlich ist, wurden einfache Alkylierungen mit den entsprechenden, z.T. vorher synthetisierten Propargylbromiden durchgeführt, wobei als Base zur Deprotonierung des Diols in jedem Fall Natriumhydrid verwendet wurde (*Schema 84*).



**Schema 84.** Synthesen der In-Allylalkohole **1a**, **1c**, **1d**, **1e**, **1f** und **1m**.

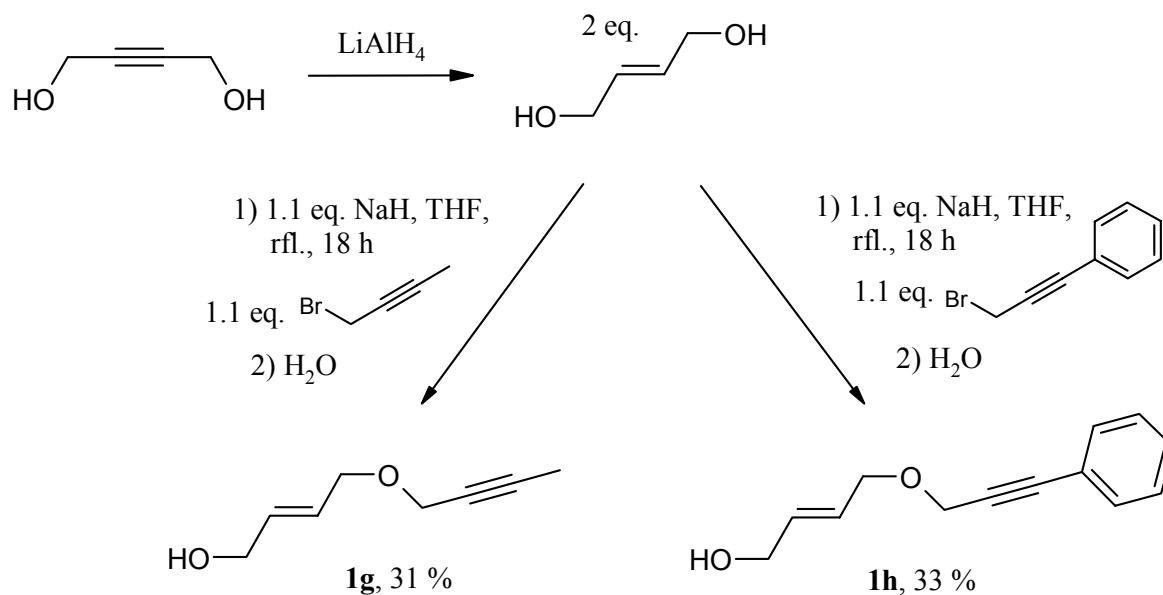
Die Synthesen der Substrate **1b**, **1i**, **1k** und **1l** erfolgten schließlich von **1f** ausgehend, wobei die terminale Alkinfunktionalität weiter modifiziert wurde. Im Falle von **1i** musste der

Allylkohol zunächst als Acetal geschützt werden. Die Substrate **1k** und **1l** wurden durch *Sonogashira*-Kreuzkupplung mit den entsprechenden Iodaromaten dargestellt (*Schema 85*).



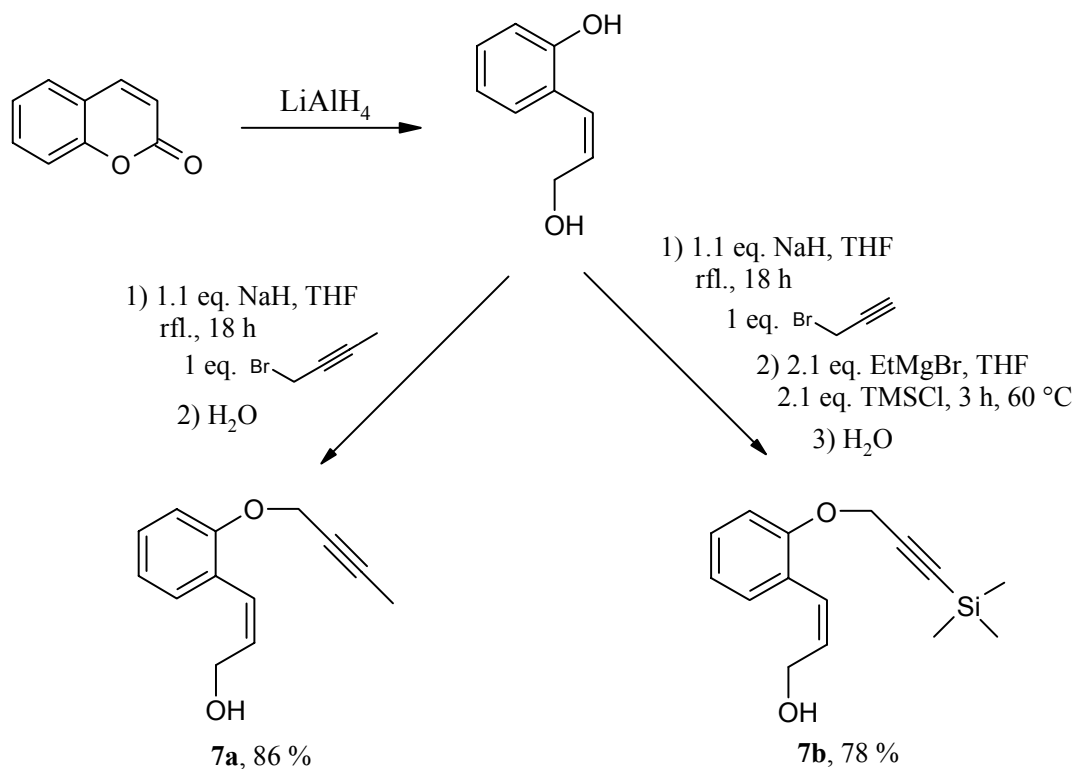
**Schema 85.** Synthesen der In-Allylalkohole **1b**, **1i**, **1k** und **1l**.

Die beiden Substrate **1g** und **1h** wurden analog zu den Substraten **1c** und **1e** synthetisiert, nur dass hier als Ausgangsmaterial das isomere (*E*)-2-Buten-1,4-diol zum Einsatz kam. Dieses musste vorher aus 2-Butin-1,4-diol durch Reduktion mit Lithiumalanat hergestellt werden. Ansonsten kamen hier diesselben Techniken zum Einsatz wie zuvor (vgl. *Schema 86*).



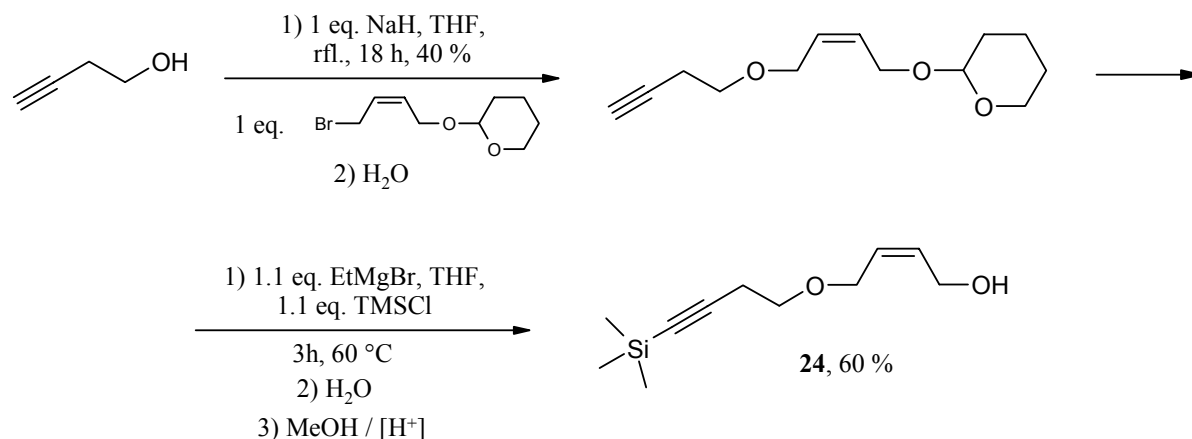
**Schema 86.** Synthesen der In-Allylalkohole **1g** und **1h**.

Für die Synthese der In-Allylalkohole **7a** und **7b** musste zunächst das entsprechende Diol 2-((Z)-3-Hydroxy-propenyl)-phenol hergestellt werden. Dazu wurde Cumarin mit Lithiumalanat reduziert. Das resultierende Diol konnte anschließend durch Verwendung eines Äquivalents an Natriumhydrid als Base spezifisch an der phenolischen OH-Gruppe deprotoniert und alkyliert werden. Für diese Alkylierung wurden die entsprechenden Propargylbromide verwendet. Im Falle der Synthese von **7b** musste anschließend noch die Trimethylsilylgruppe eingeführt werden. Dazu wurde das terminale Alkin mit Ethylmagnesiumbromid deprotoniert und anschließend in einer  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion mit Trimethylchlorsilan zur Reaktion gebracht (Schema 87).



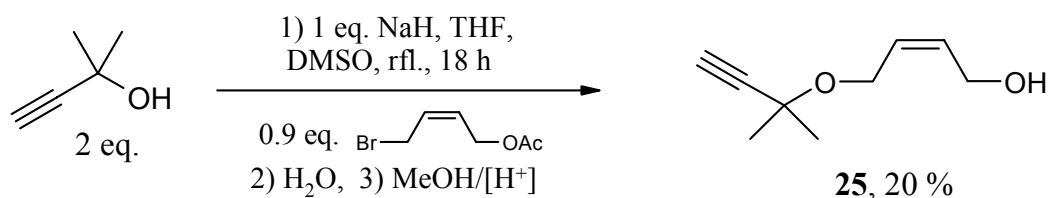
**Schema 87.** Synthesen der In-Allylalkohole **7a** und **7b**.

Bei der Synthese des Substrates **24** wurde von 3-Butin-1-ol ausgegangen und dieses in einer *Williamsonschen* Ether-Synthese mit 2-((*Z*)-4-Brom-but-2-enyloxy)-tetrahydropyran zur Reaktion gebracht. Das terminale Alkin wurde anschließend mit Ethylmagnesiumbromid deprotoniert und mit Trimethylchlorsilan umgesetzt und so mit der Trimethylsilylgruppe versehen (vgl. Synthese von **7b**). Zuletzt wurde das Acetal in Methanol in Gegenwart von katalytischen Mengen an Säure entfernt und so die Allylalkoholfunktion in Freiheit gesetzt (*Schema 88*).



**Schema 88.** Darstellung des Substrats **24**.

Das Substrat **25** wurde dargestellt durch Reaktion zwischen 2-Methyl-but-3-in-2-ol und Essigsäure-(*Z*)-4-brom-but-2-enylester. Es wurde ebenfalls die Synthesestrategie einer *Williamsonschen* Ethersynthese angewandt, wobei hier aber, wie im letzten Beispiel, der umgekehrte Weg beschritten wurde. Hier wurden ein Propargylalkohol und ein Allylbromid eingesetzt, da der Propargylalkohol nicht in das entsprechende Propargylbromid transformiert werden konnte (vgl. *Schema 89*).

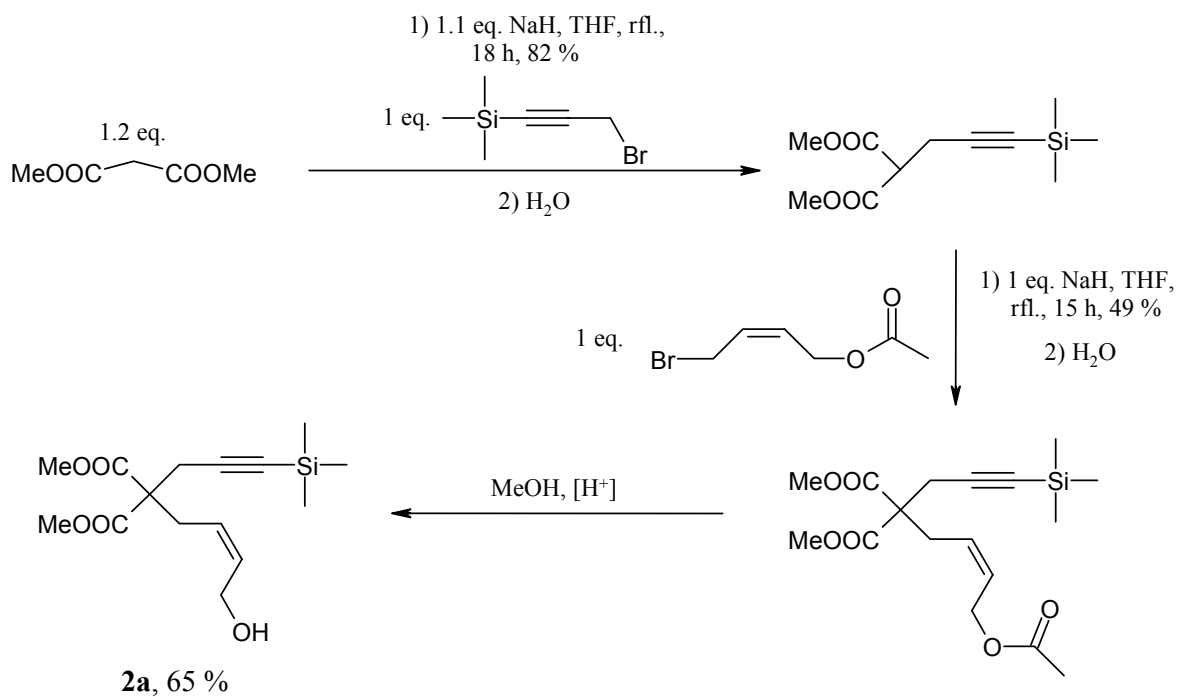


**Schema 89.** Darstellung des Substrats **25**.

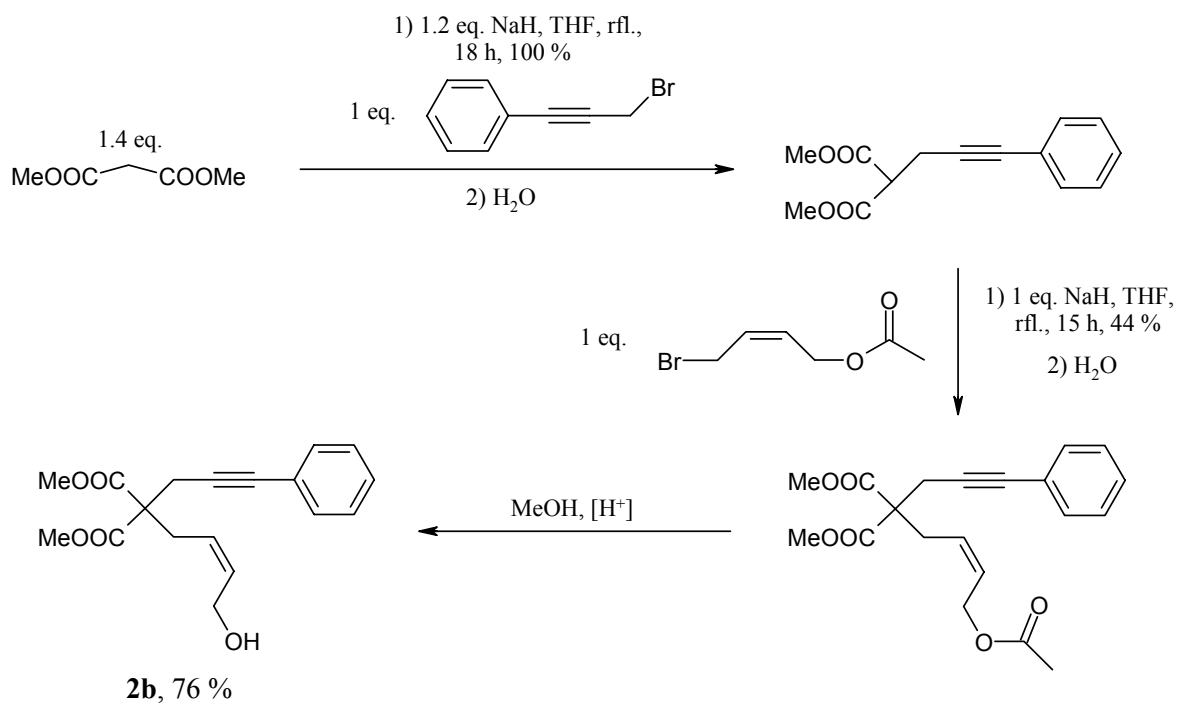
#### 4.4.2 Synthese der In-Allylalkohole vom Malonester-Typ

Die Substrate **2a** und **2b** wurden durch schrittweise Alkylierung von Dimethylmalonat synthetisiert. Zunächst wurde in Gegenwart von Natriumhydrid und dem entsprechenden Propargylbromid der Propargylrest, dann durch erneute Deprotonierung und Reaktion mit Essigsäure-(*Z*)-4-brom-but-2-enylester der geschützte Allylalkoholrest eingeführt. Das Entschützen der Allylalkoholfunktion erfolgte in beiden Fällen zuletzt, indem man die

Substratvorstufen in Methanol mit einer katalytischen Menge an Salzsäure zur Reaktion brachte (*Schema 90* und *Schema 91*).



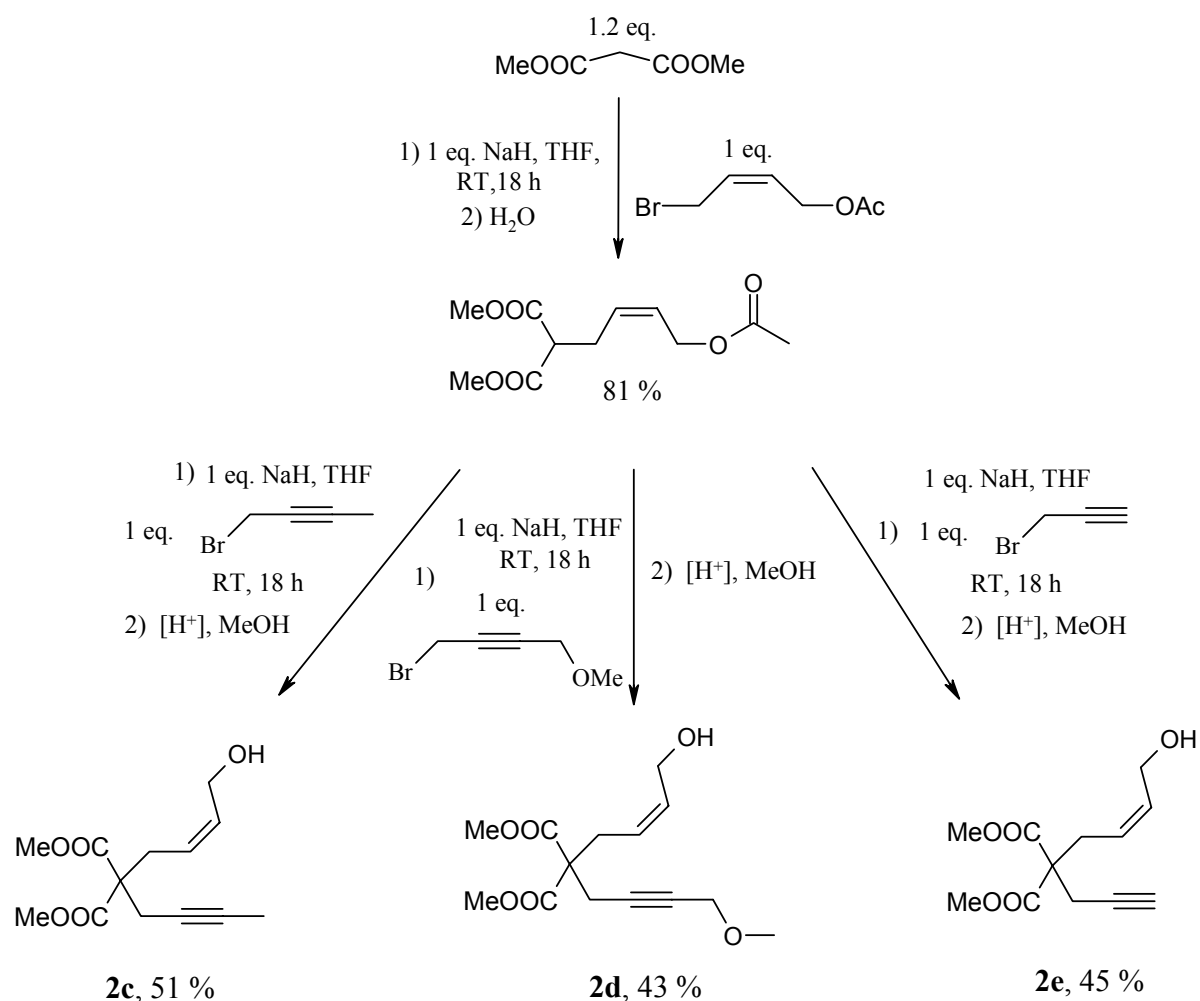
**Schema 90.** Darstellung des In-Allylkohols **2a**.



**Schema 91.** Darstellung des In-Allylkohols **2b**.



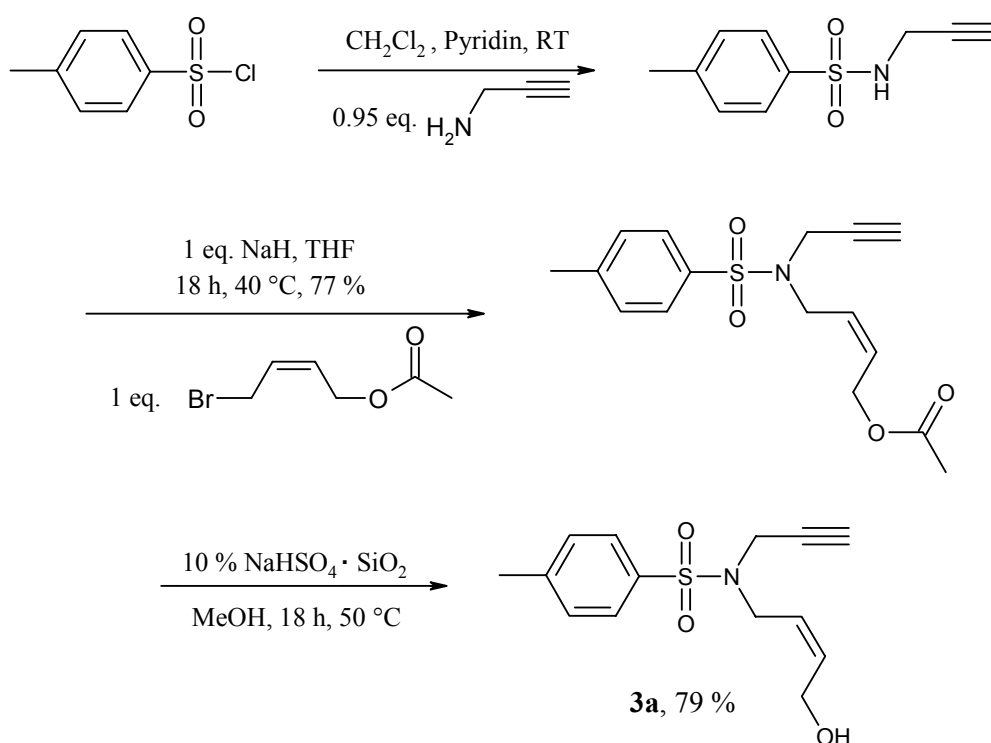
Bei den Substraten **2c**, **2d** und **2e** wurde in umgekehrter Weise vorgegangen. Hier wurde zunächst Dimethylmalonat in einer  $S_N2$ -Reaktion mit Essigsäure-(Z)-4-brom-but-2-enylester alkyliert, dann erfolgten, von dieser gemeinsamen Vorstufe aus, die Synthesen der Substratvorstufen durch weitere Alkylierungsreaktionen mit den entsprechenden Propargylbromiden. Zuletzt mussten jeweils noch die Allylalkoholfunktionen entschützt werden. Dazu wurden die jeweiligen Substratvorstufen in Methanol mit einer katalytischen Menge an Säure zur Reaktion gebracht (*Schema 92*).



*Schema 92. Darstellung der In-Allylalkohole 2c, 2d und 2e.*

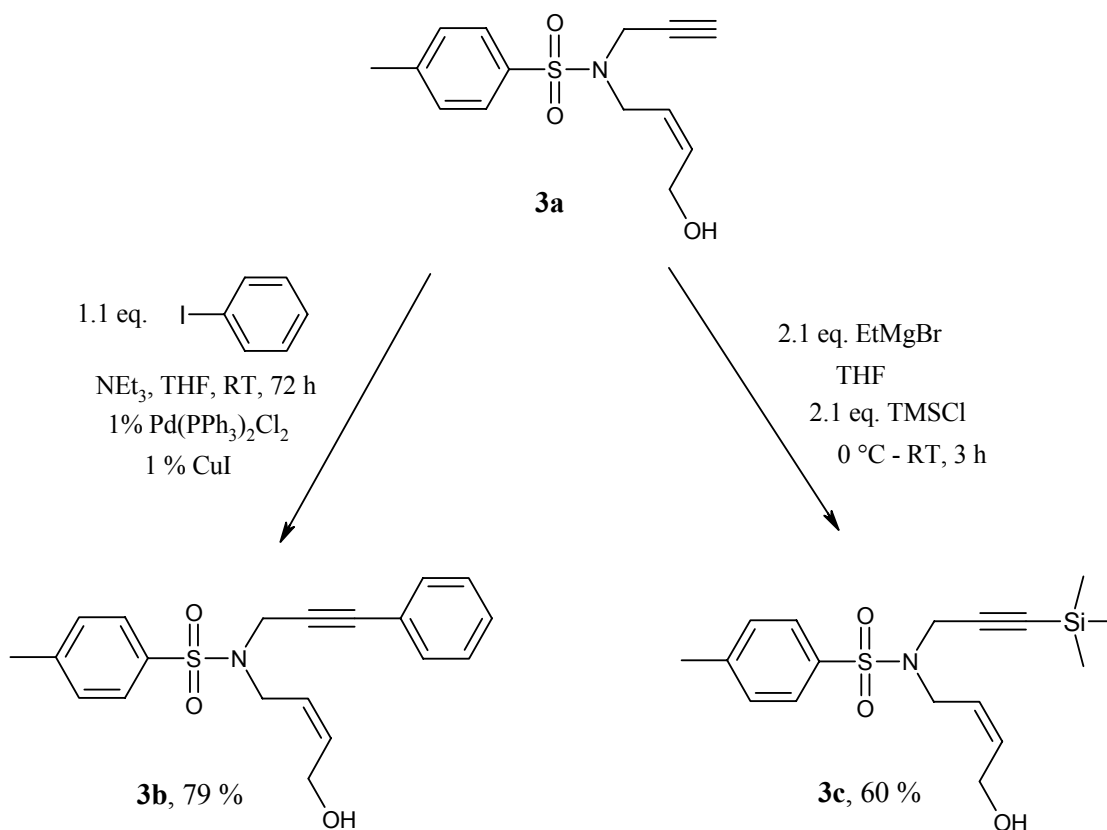
## 4.4.3 Synthese der In-Allylkohole vom Amid-Typ

Die Substrate **3a**, **3b** und **3c** wurden ausgehend von *p*-Toluolsulfonsäurechlorid synthetisiert. Dazu wurde dieses zunächst in Gegenwart von Pyridin mit Propargylamin und das erhaltene Sulfonamid nach Deprotonierung mit Natriumhydrid anschließend mit Essigsäure-(*Z*)-4-brom-but-2-enylester zur Reaktion gebracht. Nach Entschützen der Allylkoholfunktion in Methanol erhielt man Substrat **3a** (*Schema 93*).



*Schema 93. Darstellung des In-Allylkohols 3a.*

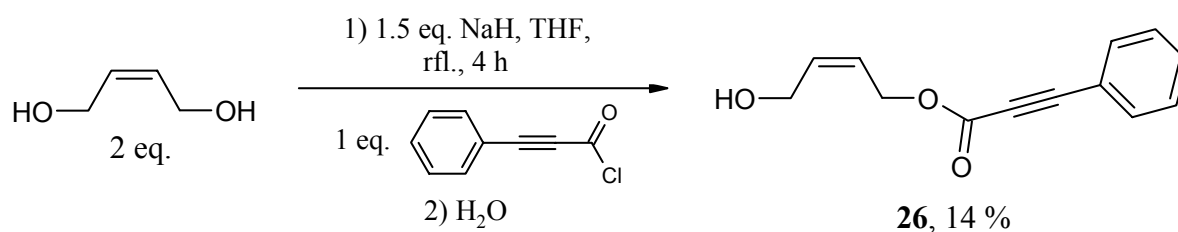
Ausgehend von Substrat **3a** erfolgten die Synthesen der In-Allylkohole **3b** und **3c**. Im Falle von **3b** wurde eine *Sonogashira*-Kupplung angewandt. Die Synthese von **3c** erfolgte auf klassischem Wege durch Deprotonierung der terminalen Alkin-Funktionalität und durch Abfangen dieses Acetylid-Anions in einer  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion mit Trimethylchlorsilan (*Schema 94*).



**Schema 94.** Synthese der Substrate **3b** und **3c** ausgehend von **3a**.

#### 4.4.4 Synthese des In-Allylalkohols vom Ester-Typ

Neben den bisher vorgestellten Substraten wurde noch ein weiteres synthetisiert, bei dem es sich allerdings um einen Ester handelt. Dieses wurde klassisch aus dem entsprechenden Alkohol und einem Säurechlorid in Gegenwart einer Base synthetisiert. Als Alkohol kam dabei das Diol (*Z*)-2-Buten-1,4-diol und als Säurechlorid das vorher hergestellte Phenylpropinoylchlorid zum Einsatz (vgl. *Schema 95*).



**Schema 95.** Synthese des Substrats **26**.

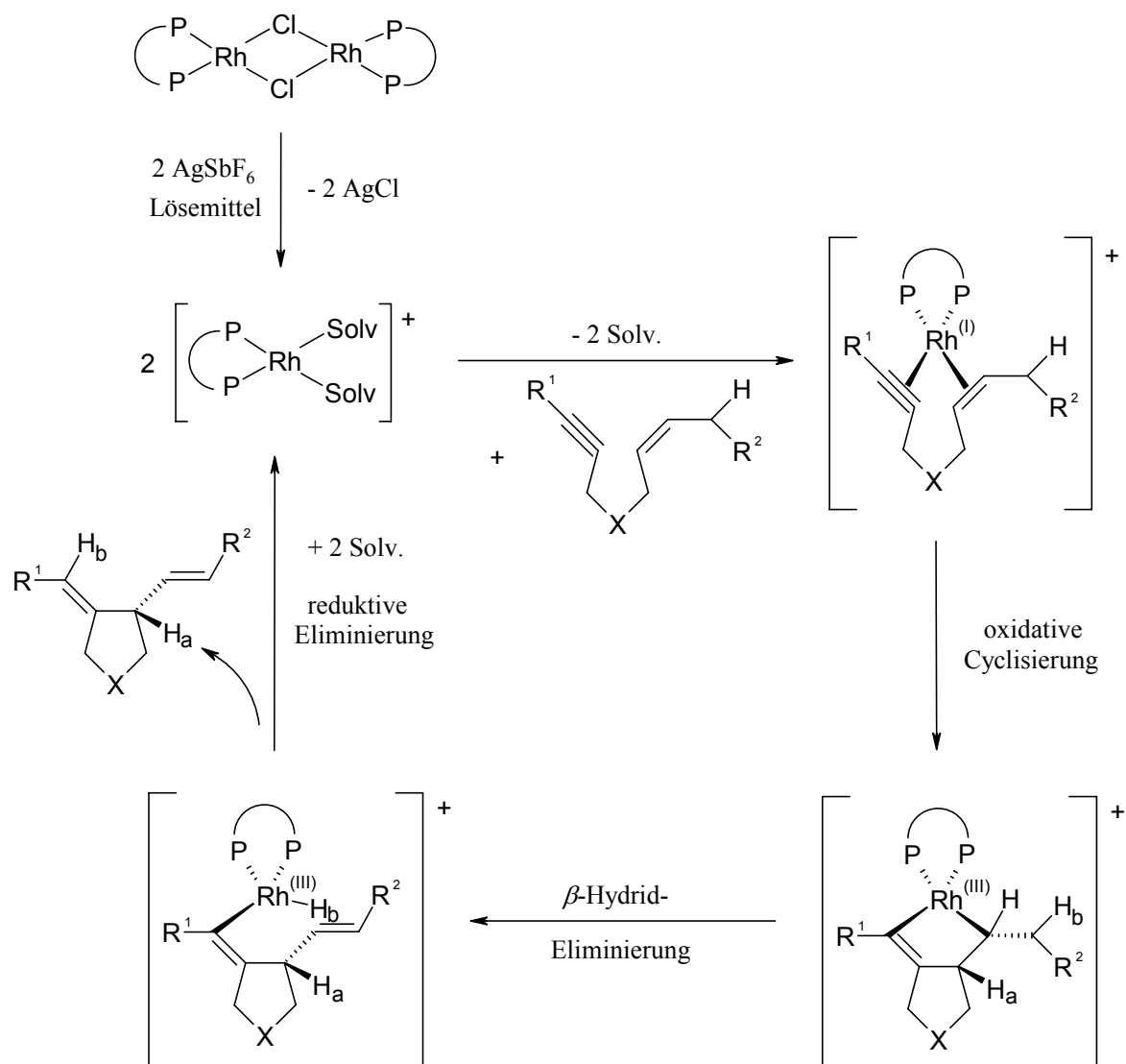
#### 4.4.5 Spektroskopische Charakterisierung der In-Allylalkohol-Substrate

Die hier vorgestellten, synthetisierten Substrate wurden ausreichend durch  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und DEPT-NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert. Außerdem wurde in allen Fällen hochaufgelöste Massenspektrometrie und in einigen Fällen auch Elementaranalyse angewandt, um die jeweilige molekulare Zusammensetzung der Substrate zu beweisen. Besonders hervorzuheben sind dabei die olefinischen Protonen der Allylalkohol-Reste, die sich in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren als Multipletts bei Verschiebungen zwischen  $\delta$  5.50 und 6.00 zeigen. In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind die Verschiebungen der Alkin-Kohlenstoffatome zwischen  $\delta$  81.0 und 87.0 zu finden, lediglich bei den Substraten, die eine Trimethylsilylgruppe tragen, finden sich diese Signale weiter tieffeldverschoben zwischen  $\delta$  88.0 und 101.5. In den Massenspektren lassen sich die Peaks, die den Molekülmassen entsprechen, bzw. die unter Verlust eines Protons entstehen, erkennen. In manchen Fällen sind auch nur die Peaks, die dem Verlust eines Moleküls Wasser zuzuschreiben sind, erkennbar, da dieses leicht aus dem Allylalkoholrest eliminiert werden kann.

### 4.5 Alder-En-Reaktionen mit In-Allylalkoholen

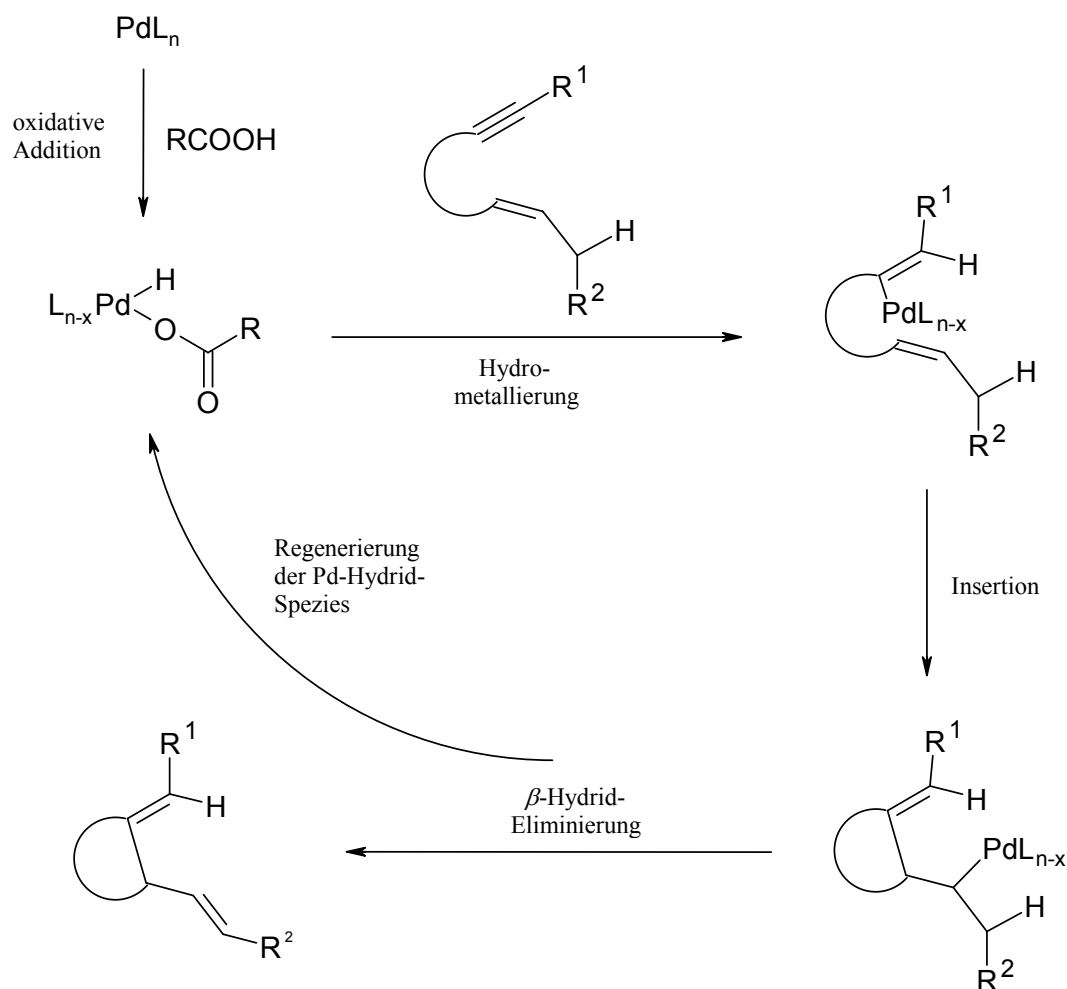
#### 4.5.1 Rhodium- und Palladiumkatalysierte Alder-En-Reaktionen mit In-Allylalkoholen

Wie zuvor bereits beschrieben, können Alder-En-Reaktionen mit Enin-Substraten durch Verwendung von Übergangsmetallkatalyse unter milden Bedingungen durchgeführt werden. Im Folgenden sind besonders die beiden Fälle interessant, in denen kationische Rhodium(I)- und neutrale Palladium(0)-Komplexe zum Einsatz kommen. Generell lassen sich hier aber zwei völlig unterschiedliche Mechanismen diskutieren, die dabei durchlaufen werden. So kommt es im Falle von kationischen Rhodium(I)-Komplexen nach Koordination des Enin-Substrates zunächst zu einer oxidativen Cyclisierung, dann zu einer  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung und schließlich zur reduktiven Eliminierung der 1,4-zweifach ungesättigten Verbindung (vgl. *Schema 96*).<sup>27c</sup> Günstig für die Reaktion wirken sich schwach koordinierende Solventien aus, die die kationischen Rhodiumkomplexe in Lösung schwach stabilisieren.



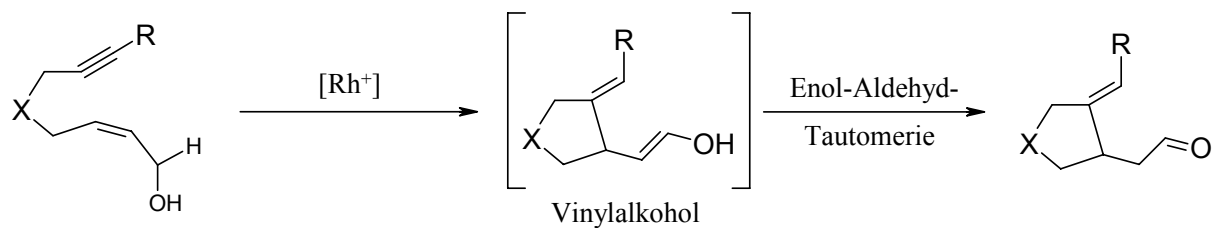
**Schema 96.** Vermutlicher Katalysezyklus der rhodiumkatalysierten Alder-En-Reaktion.

Im Falle der neutralen Palladium(0)-Komplexe sieht der Katalysezyklus vermutlich anders aus. Hier muss in Gegenwart geringer Mengen einer Carbonsäure gearbeitet werden. Man nimmt an, dass es zunächst zur oxidativen Addition der Carbonsäure an das Palladiumzentrum kommt, wobei die eigentlich katalytisch aktive Palladium-Hydrid-Spezies gebildet wird. Diese kann schließlich die Dreifachbindung des Enin-Substrates inserieren. Die dabei gebildete Palladium-Vinyl-Spezies inseriert in einer Heck-Typ-Reaktion die CC-Doppelbindung, wobei es zur Cyclisierung des Substrates kommt. Anschließend schließt sich ein schneller  $\beta$ -Hydrid-Eliminierungsschritt an. Dieser regeneriert die katalytisch aktive Spezies und setzt das cyclisierte Produkt in Freiheit (vgl. *Schema 97*).<sup>27c,32</sup>



**Schema 97.** Vermutlicher Katalysezyklus der palladiumkatalysierten Alder-En-Reaktion.

Wie aus zwei Beispielen von Zhang<sup>31b</sup> und eigenen Untersuchungen<sup>15</sup> bekannt ist, können kationische Rhodiumbisphosphankomplexe in Dominoreaktionen eingesetzt werden, bei denen In-Allylalkohole in einer katalysierten Alder-En-Reaktion cyclisiert werden und an deren Cyclisierung sich eine Tautomerie der entstandenen Vinylalkohole zu den entsprechenden Aldehyden anschließt (Schema 98).



**Schema 98.** Alder-En-Reaktion eines In-Allylalkohols unter Rhodiumkatalyse.

Dieses Konzept der Rhodiumkatalyse wurde nun auf weitere Beispiele angewandt. Außerdem wurden die erwähnten In-Allylkohol-Substrate ebenfalls in der palladiumkatalysierten Variante eingesetzt und es wurde getestet, ob sich hier ebenfalls die nach erfolgter Cyclisierung und Tautomerie gebildeten Aldehyde isolieren lassen.

### Rhodiumkatalysierte Alder-En-Reaktionen mit In-Allylkoholen

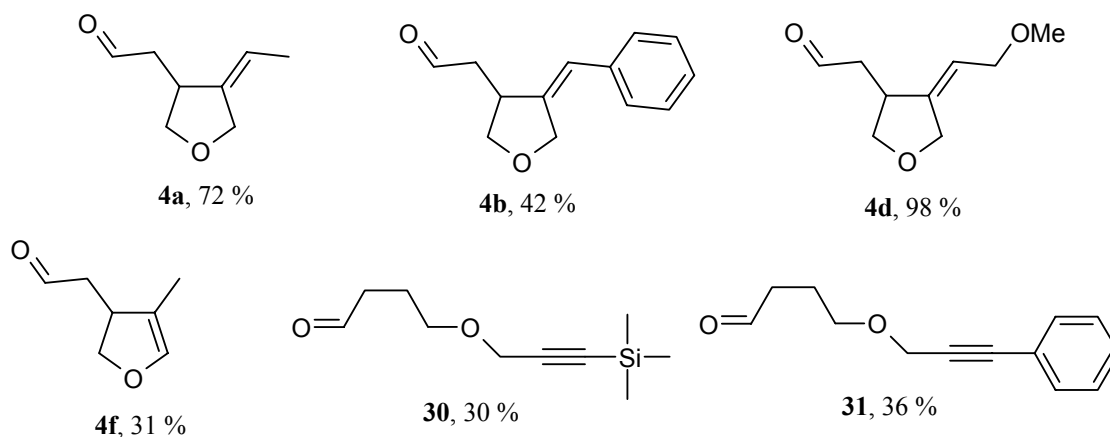
Bei den im Folgenden aufgeführten rhodiumkatalysierten Alder-En-Reaktionen lassen sich zwei unterschiedliche Vorgehensweisen unterscheiden.

Im ersten Fall wurde der entsprechende Rhodium(I)-Phosphan-Komplex  $\text{Rh}(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_3$  (**27**) oder  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{dppb})]_2$  (**28**) vorgelegt und gelöst. Dann wurde das jeweilige Substrat und schließlich  $\text{AgSbF}_6$  oder in einem Fall  $\text{AgBF}_4$  zugegeben. Durch Zugabe eines dieser Silbersalze wurde der aktive Katalysator unter Bildung von Silberchlorid generiert. Die Reaktionen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt (Methode A, vgl. *Tabelle 22*).

Im zweiten Fall wurde zunächst  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{COD})]_2$  (**29**) als Katalysator-Vorstufe vorgelegt und gelöst und dann mit dem Bisphosphan dppb versetzt, wobei sich der entsprechende phosphanhaltige Rhodium(I)-Komplex in-situ bildete. Erst dann erfolgte die Zugabe des jeweiligen Substrats und des  $\text{AgSbF}_6$ . Die Reaktionen wurden größtenteils bei Raumtemperatur durchgeführt (Methode B, vgl. *Tabelle 22*).

Beide Methoden erfolgten bei einer Substratkonzentration von 0.1 mol/l. Zwischen den beiden Methoden konnten bezüglich der Reaktivität bzw. der Bildung der Produkte und der Ausbeuten keine großen Unterschiede festgestellt werden. Dies wurde an der Umsetzung des Substrates **1c** mittels beider Methoden noch einmal überprüft. Der größte Vorteil der Methode B bestand jedoch v.a. in der einfacheren präparativen Handhabbarkeit der Katalysatoren, da hier die gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit inerte Katalysatorvorstufe **29** eingesetzt werden konnte.

Unter Verwendung der beiden Methoden gelang es, einige der zuvor beschriebenen In-Allylkohol-Substrate zu cyclisieren (*Abbildung 4, Tabelle 1*).



**Abbildung 4.** Produkte aus den rhodiumkatalysierten Alder-En-Reaktionen.

Die genauen Reaktionsbedingungen, -zeiten und -temperaturen sind der folgenden *Tabelle 1* zusammengefasst.

**Tabelle 1.** Versuchsübersicht der rhodiumkatalysierten Alder-En-Reaktionen.<sup>[a]</sup>

Nr.	Substrat	Kat. <sup>[b]</sup> + Additiv	AgSbF <sub>6</sub>	Temp.	t	Ausb. <sup>[c]</sup>
1 <sup>[e]</sup>	<b>1b</b>	5 % <b>29</b> , 15 % dppb	15 %	RT	2.5 h	---
2 <sup>[d]</sup>	<b>1b</b>	5 % <b>28</b>	10 %	60 °C	20 h	30 % <b>30</b>
3 <sup>[e]</sup>	<b>1c</b>	5 % <b>29</b> , 15 % dppb	15 %	0 °C	20 min	72 % <b>4a</b>
4 <sup>[d]</sup>	<b>1c</b>	5 % <b>28</b>	10 %	RT	28 h	45 % <b>4a</b>
5 <sup>[d]</sup>	<b>1d</b>	5 % <b>28</b>	10 %	0 °C → RT	30 min → 90 min	98 % <b>4d</b>
6 <sup>[d]</sup>	<b>1d</b>	5 % <b>28</b>	10 %	RT	15 min	92 % <b>4d</b>
7 <sup>[d]</sup>	<b>1e</b>	5 % <b>28</b>	10 %	RT	36 h	36 % <b>4b</b>
8 <sup>[e]</sup>	<b>1e</b>	5 % <b>28</b>	12 %	RT	18 h	42 % <b>4b</b>
9 <sup>[d]</sup>	<b>1e</b>	10 % <b>27</b>	10 %	RT	30 min	18 % <b>4b</b> , 32 % <b>31</b>
10 <sup>[d]</sup>	<b>1e</b>	10 % <b>27</b>	10 %	0 °C → RT	2 h → 1 h	35 % <b>4b</b> , 33 % <b>31</b>
11 <sup>[d]</sup>	<b>1e</b>	10 % <b>27</b>	10 %	-15 °C → RT → rfl.	5 min → 1.5 h → 1.5 h	37 % <b>4b</b> , 36 % <b>31</b>



*Fortsetzung der Tabelle 1. Versuchsübersicht der rhodiumkatalysierten Alder-En-Reaktionen.*<sup>[a]</sup>

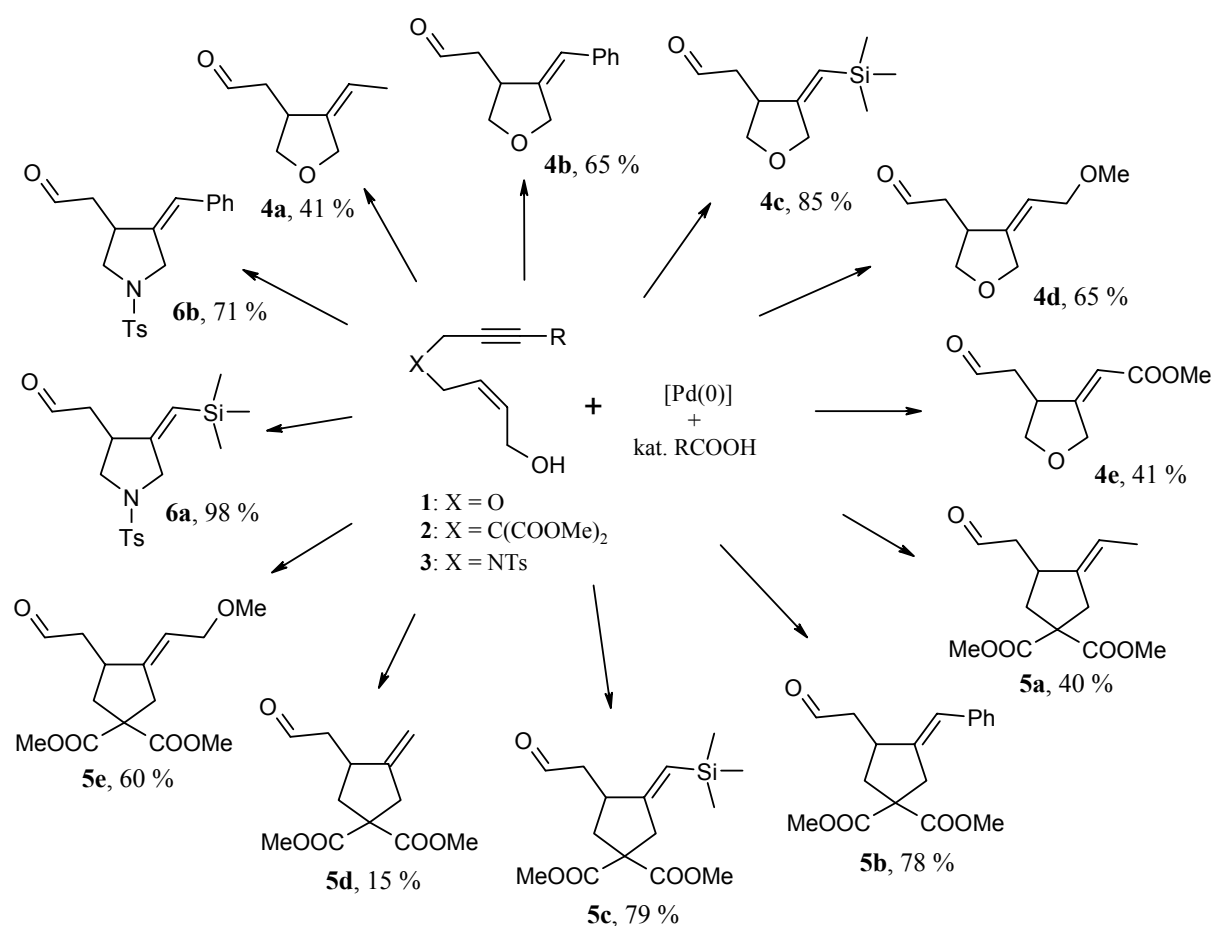
Nr.	Substrat	Kat. <sup>[b]</sup> + Additiv	AgSbF <sub>6</sub>	Temp.	t	Ausb. <sup>[c]</sup>
12 <sup>[e]</sup>	<b>1f</b>	5 % <b>29</b> , 15 % dppb	15 %	RT	10 min	31 % <b>4f</b>
13 <sup>[e]</sup>	<b>1f</b>	5 % <b>29</b> , 15 % dppb	15 %	RT → rfl.	15 min → 30 min	---
14 <sup>[e]</sup>	<b>1h</b>	5 % <b>29</b> , 12 % dppb	15 %	0 °C	18 h	---
15 <sup>[e]</sup>	<b>2a</b>	3 % <b>29</b> , 8 % dppb	8 %	RT	18 h	---
16 <sup>[e]</sup>	<b>25</b>	5 % <b>29</b> , 15 % <i>rac</i> -BINAP	10 % AgBF <sub>4</sub>	0 °C → RT → MW <sup>[f]</sup>	15 min → 30 min → 10 min	---
17 <sup>[e]</sup>	<b>26</b>	5 % <b>29</b> , 15 % dppb	15 %	RT	5 h	---
18 <sup>[e]</sup>	<b>26</b>	5 % <b>29</b> , 15 % dppb	15 %	60 °C	20 h	---

[a] allg. Reaktionsbedingungen: 1 eq. Substrat **1** oder **26** (0.1 M in DCE). [b] **28** = [Rh(Cl)(dppb)]<sub>2</sub>, **27** = RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, **29** = [Rh(Cl)(COD)]<sub>2</sub>. [c] Bei den Ausbeuten handelt sich um isolierte Ausbeuten, nach Aufarbeitung und chromatographischer Trennung der Substanzgemische. [d] Methode A. [e] Methode B. [f] In der Mikrowelle erhitzt auf 150 °C.

Bei Verwendung des Substrats **1f** konnte nicht das reguläre *Alder*-En-Produkt isoliert werden, sondern lediglich Verbindung **4f**. Diese entstand, indem nach vollendeter Cyclisierung durch den verwendeten Rhodiumkatalysator der entstandene Allylether zum Vinylether isomerisiert wurde. Diese Art der Isomerisierung ist für Allylkohole bekannt, die dabei zu Vinylalkoholen isomerisiert werden. Diese sind unter den gegebenen Bedingungen natürlich nicht stabil und lagern weiter zu den entsprechenden Aldehyden um.<sup>72</sup> Bei Verwendung von *Wilkinsons* Katalysator (**27**) und dem Substrat **1e** konnten jeweils zwei Reaktionsprodukte erhalten werden. Verbindung **4b** entspricht dabei dem erwarteten *Alder*-En-Reaktionsprodukt, Verbindung **31** einem Allylkohol-Aldehyd-Isomerisierungsprodukt. Gleiches gilt für die Umsetzung des Substrats **1b** mit dem Katalysator **28**. Hier konnte kein *Alder*-En-Cyclisierungsprodukt isoliert werden. Unter erhöhten Temperaturen konnte lediglich Verbindung **30** als einziges Produkt gewonnen werden.

Palladiumkatalysierte Alder-En-Reaktionen mit In-Allylkoholen

Bei den palladiumkatalysierten Alder-En-Reaktionen kam ausschließlich der Katalysator  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$  (**32**) zum Einsatz. Die Reaktionen wurden bei einer Substratkonzentration von 0.1 mol/l in 1,2-Dichlorethan (DCE) durchgeführt. In jedem Falle wurde der Katalysator vorgelegt, in DCE gelöst, mit dem Substrat und nach kurzem Rühren mit der jeweiligen org. Säure versetzt. Als Carbonsäuren kamen dabei neben Ameisensäure und Essigsäure auch *rac*-*N*-Acetyl-Phenylalanin (*rac*-**34**), (*S*)-*N*-Acetyl-Phenylalanin ((*S*)-**34**) und Trichloressigsäure zum Einsatz. Alle Reaktionen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt und ergaben, bis auf eine Ausnahme, mittlere bis hohe Ausbeuten von 40 bis 98 %, was die präparative Anwendbarkeit dieser Methode unterstreicht. Ein Überblick über die erhaltenen Produkte ist in folgendem *Schema 99* aufgeführt.



*Schema 99. Produkte aus den palladiumkatalysierten Alder-En-Reaktionen.*

Dabei entsprachen die Produkte **4a**, **4b** und **4d** den bereits aus den rhodiumkatalysierten Reaktionen bekannten Produkten. Die genauen Einwaagen und Reaktionsbedingungen sind in der folgenden *Tabelle 2* im Einzelnen aufgeführt.

**Tabelle 2.** *Versuchsübersicht der palladiumkatalysierten Alder-En-Reaktionen.*<sup>[a]</sup>

Nr.	Substrat	org. Säure	t	Ausbeute <sup>[b],[c]</sup>
1	<b>1a</b>	10 % <i>rac</i> - <b>34</b>	1 h	k.U.
2	<b>1b</b>	2 eq. HCOOH	30 min	72 % <b>4c</b>
3	<b>1b</b>	10 % <i>rac</i> - <b>34</b>	45 min	k.U.
4	<b>1b</b>	---	45 min	k.U.
5	<b>1b</b>	20 % HCOOH	25 min	82 % <b>4c</b>
6	<b>1b</b>	10 % <i>rac</i> - <b>34</b>	35 min	85 % <b>4c</b>
7	<b>1b</b>	10 % ( <i>S</i> )- <b>34</b>	30 min	79 % <b>4c</b>
8	<b>1c</b>	2 eq. HCOOH	18 h	41 % <b>4a</b>
9	<b>1d</b>	2 eq. HCOOH	30 min	65 % <b>4d</b>
10	<b>1e</b>	2 eq. H <sub>3</sub> CCOOH	28 h	40 % <b>4b</b>
11	<b>1e</b>	2 eq. HCOOH	85 min	65 % <b>4b</b>
12	<b>1f</b>	2 eq. HCOOH	18 h	k.U.
13 <sup>[d]</sup>	<b>1i</b>	2 eq. HCOOH	2 h	k.U.
14 <sup>[d]</sup>	<b>1i</b>	2 eq. HCOOH	1 h, 45 °C	k.U.
15	<b>1i</b>	2 eq. Cl <sub>3</sub> CCOOH	3 h	41 % <b>4e</b>
16	<b>1k</b>	2 eq. HCOOH	2 h	k.U.
17	<b>1l</b>	2 eq. HCOOH	20 h	k.U.
18 <sup>[d]</sup>	<b>2a</b>	2 eq. HCOOH	2 h	79 % <b>5c</b>

**Fortsetzung der Tabelle 2. Versuchsübersicht der palladiumkatalysierten Alder-En-Reaktionen.**<sup>[a]</sup>

Nr.	Substrat	org. Säure	t	Ausbeute <sup>[b],[c]</sup>
19 <sup>[d]</sup>	<b>2b</b>	2 eq. HCOOH	5.5 h	52 % <b>5b</b>
20	<b>2b</b>	2 eq. HCOOH	100 min	78 % <b>5b</b>
21	<b>2c</b>	2 eq. HCOOH	18 h	40 % <b>5a</b>
22	<b>2d</b>	2 eq. HCOOH	6 h	60 % <b>5e</b>
23	<b>2e</b>	2 eq. HCOOH	18 h	15 % <b>5d</b>
24 <sup>[d]</sup>	<b>3a</b>	2 eq. HCOOH	48 h	k.U.
25	<b>3b</b>	2 eq. HCOOH	18 h	57 % U.u.
26	<b>3b</b>	2 eq. HCOOH	20 h	49 % U.u.
27	<b>3b</b>	1 eq. <i>rac</i> - <b>34</b>	3 h, 40 °C	71 % <b>6b</b>
28	<b>3c</b>	2 eq. HCOOH	10 min	98 % <b>6a</b>
29	<b>7a</b>	10 % <i>rac</i> - <b>34</b>	5 h	k.U.
30	<b>7b</b>	2 eq. HCOOH	1 h	k.U.
31	<b>7b</b>	20 % <i>rac</i> - <b>34</b>	1 h	k.U.
32	<b>7b</b>	20 % Atrolactinsäure	1 h	k.U.
33	<b>24</b>	10 % HCOOH	15 h	k.U.
34	<b>24</b>	20 % <i>rac</i> - <b>34</b>	13 h	k.U.
35	<b>26</b>	2 eq. HCOOH	5 h	k.U.
36	<b>26</b>	2 eq. HCOOH	20 h, 60 °C	k.U.
37	<b>35</b>	2 eq. HCOOH	18 h	k.U.

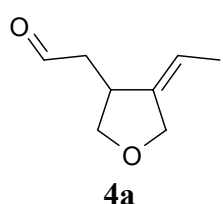
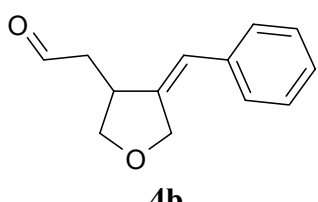
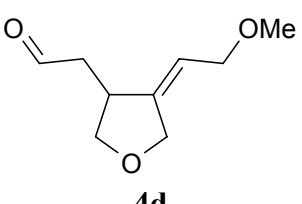
[a] allg. Reaktionsbedingungen: 1 eq. Substrat **1**, **2**, **3**, **7**, **24**, **26** oder **35** (0.1 M in DCE), 0.04 eq. **32**, Reaktion bei Raumtemperatur. [b] k.U. = keine Umsetzung; U.u. = Umsetzung unvollständig. [c] Bei den Ausbeuten handelt sich um isolierte Ausbeuten, nach Aufarbeitung und chromatographischer Trennung der Substanzgemische. [d] nur 0.03 eq. **32**.

Die Substrate **1f** und **3a**, welche terminale Alkin-Funktionalitäten trugen, ließen sich nicht cyclisieren, lediglich das Malonester-Derivat **2e**, ebenfalls mit terminaler Alkin-Funktionalität, lieferte 15 % Cyclisierungsprodukt. Daneben konnten auch die Substrate **1k** und **1l** unter den genannten Bedingungen nicht transformiert werden. Bei beiden handelte es sich um Derivate des Substrates **1e**, die am Phenylrest in 4-Stellung substituiert sind, wobei **1e** selbst recht gute Ausbeuten lieferte. Doch sowohl das 4-Chlor-, als auch das 4-Methoxy-substituierte Substrat **1k** bzw. **1l**, als Beispiele für elektronenärmere bzw. elektronenreichere Derivate, lieferten kein Cyclisierungsprodukt. Eine Erklärung hierfür kann nicht gegeben werden. Das im Alkinteil besonders elektronenarme Substrat **1i** konnte zunächst unter den Standardbedingungen ebenfalls nicht cyclisiert werden, erst nach Änderung der Säure von Ameisensäure ( $pK_S = 3.76$ )<sup>73</sup> zu Trichloressigsäure ( $pK_S = 0.63$ )<sup>74</sup> war es hier möglich, die Transformation einzuleiten. Allerdings waren die Ausbeuten trotzdem nicht besonders hoch. Aber auch das Substrat **26**, welches einen internen Ester trug, konnte unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht umgesetzt werden. Alle Substrate, die bei einer potenziellen Cyclisierung 6-Ringe, also in den hier aufgeführten Fällen Pyrane bzw. Chromane, liefern sollten, ließen sich ebenfalls nicht cyclisieren. Dazu gehörten die In-Allylalkohole **7a**, **7b** und **24**. Auch dafür kann keine Erklärung gegeben werden. Evtl. müssen hier noch Änderungen an den Reaktionsbedingungen vorgenommen werden.

Generell wurden neben den möglichen Substraten auch andere Parameter variiert, und beobachtet, wie sich diese auf die palladiumkatalysierte *Alder*-En-Reaktion auswirken. So wurden neben den bekannten Vertretern Ameisensäure und Essigsäure auch andere Carbonsäuren wie die aufgeführten Beispiele *N*-Ac-Phenylalanin (*rac*-**34** und (*S*)-**34**) und Atrolactinsäure untersucht, die ebenfalls schnelle Reaktionen ermöglichten, aber augenscheinlich stabilere Katalysatoren erzeugten. Dies wurde am Beispiel der Cyclisierung des Substrates **1b** untersucht (vgl. hierzu auch 4.5.2). Daneben wurde aber auch die Notwendigkeit der Anwesenheit beider Faktoren, des Katalysators und der Carbonsäure, untersucht. So war sowohl in Abwesenheit des Katalysators als auch der Carbonsäure keine *Alder*-En-Reaktion erkennbar (Tabelle 2, Einträge 3 und 4). Dies schließt also eindeutig eine klassische, polare kationische Cyclisierung, eingeleitet durch Protonen, aus. Weiterhin stützt dies die Vermutung, dass es sich bei der aktiven Katalysatorspezies um einen Palladium-Hydrid-Komplex handelt, der bei der oxidativen Addition der Carbonsäure an das Metallzentrum gebildet wird.

Der direkte Vergleich zwischen der Rhodium- und der Palladiumkatalyse bei den hier durchgeführten Alder-En-Reaktionen mit In-Allylalkohol-Substraten ist natürlich nur bei denjenigen Substraten möglich, bei denen sich auch wirklich mit beiden Katalysatorsystemen Cycloisomerisierungen durchführen ließen. Dies trifft auf die Substrate **1c**, **1e** und **1d** zu (vgl. Tabelle 3).

**Tabelle 3.** Vergleich zwischen rhodium- und palladiumkatalysierter Alder-En-Reaktion.

Nr.	Produkt	Rh-Katalyse <sup>[a]</sup>	Pd-Katalyse <sup>[a]</sup>
1	 <b>4a</b>	72 %	41 %
2	 <b>4b</b>	42 %	65 %
3	 <b>4d</b>	98 %	65 %

[a] Die jeweils besten Ausbeuten sind hervorgehoben.

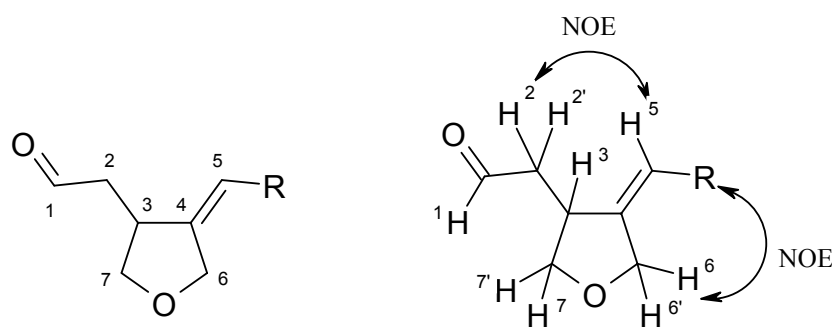
Der Vergleich der Ausbeuten zeigt, dass sich die beiden Katalysatorsysteme ergänzen. Substrat **1c** liefert unter Rhodiumkatalyse 72 % **4a**, unter Palladiumkatalyse lediglich 41 %. Beim Substrat **1e** verhält es sich genau umgekehrt. Hier liefert die Palladiumkatalyse 65 % und die Rhodiumkatalyse nur 42 %. Beim Substrat **1d** liefert zwar die Palladiumkatalyse eine gute Ausbeute von 65 % **4d**, mit Rhodium lassen sich hier aber sogar 98 % realisieren. Das Substrat **1b** lässt sich nur unter Palladiumkatalyse cycloisomerisieren. Hier blieben alle Versuche erfolglos, das Substrat **1b** auch unter Rhodiumkatalyse umzusetzen

Generell kann festgestellt werden, dass innerhalb der palladiumkatalysierten *Alder*-En-Reaktionen alle Substrate mit Trimethylsilylacetylengruppe die besten Reaktionsergebnisse lieferten. Substrate mit stark elektronenziehenden Gruppen, wie sie bei **1i** vorliegt, ließen sich nur mit Schwierigkeiten umsetzen. Bei der rhodiumkatalysierten *Alder*-En-Variante waren dagegen sterische Ansprüche bestimmender. Dies war wohl auch der Grund, warum das Substrat **1b** mit der viel Raum beanspruchenden Trimethylsilylgruppe nicht umgesetzt werden konnte.

### Spektroskopische Charakterisierung der *Alder*-En-Cyclisierungsprodukte **4**, **5** und **6**

Da es sich bei den Produkten aus den rhodium- und palladiumkatalysierten *Alder*-En-Reaktionen z.T. um identische oder zumindest strukturell sehr eng verwandte Verbindungen handelt, sollen diese hier gemeinsam besprochen werden.

Die Aufklärung der Strukturen erfolgte durch Verwendung von  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-, sowie durch DEPT-, COSY-, NOESY-, HETCOR- und HMBC-Spektren. Außerdem wurden die gewonnenen Anhaltspunkte aus diesen Spektren durch Verwendung der IR-, UV/Vis-Spektroskopie und Massenspektrometrie untermauert. Da es sich bei den Verbindungen **4a**, **4b**, **4c**, **4d** und **4e** um strukturverwandte Substanzen handelt, die sich lediglich um einen Rest unterscheiden, sollen hier zunächst nur die spektroskopischen Besonderheiten des Tetrahydrofuran-Grundgerüsts (*Abbildung 5*) näher diskutiert werden.

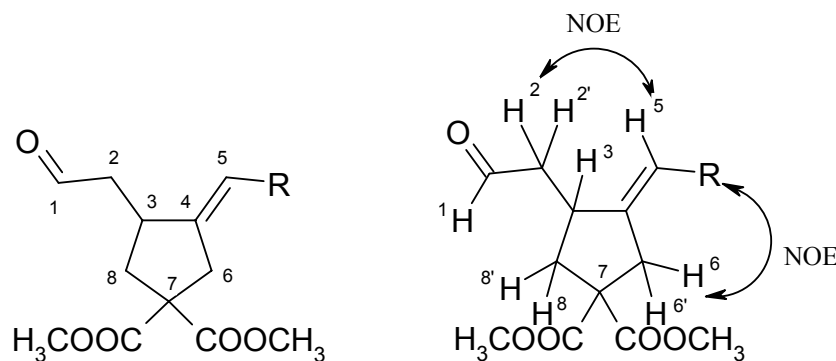


**Abbildung 5.** Tetrahydrofuran-Grundgerüst der Reaktionsprodukte.

Da alle so erhaltenen Tetrahydrofuran-Derivate an C-3 ein stereogenes Zentrum tragen, handelt es sich bei den Protonen H-2/H-2', H-6/H-6' und H-7/H-7' um diastereotope Protonenpaare. Diese Protonenpaare spalten in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren daher jeweils zu einem

Satz von zwei einzelnen Signalen auf. Außerdem koppeln diese geminalen Protonen zueinander, wobei relativ hohe Kopplungskonstanten um 18 Hz auftreten. Die Konfiguration der Doppelbindung zwischen C-4 und C-5 kann mit Hilfe von NOESY-Spektren bestimmt werden. Eine besondere Auffälligkeit in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sind jeweils die Signale, die den Protonen H-3 zugeordnet werden können. Es handelt sich dabei um relativ breite Multipletts bei Verschiebungen um  $\delta$  3.10-3.40. Weiterhin sind für alle derartigen Verbindungen Signale in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren bei Verschiebungen zwischen  $\delta$  9.70-9.90 sichtbar, die eindeutig den aldehydischen Protonen H-1 zugeordnet werden können. Außerdem finden sich in den Spektren Signale, die den olefinischen Protonen H-5 zugehörig sind. Diese liegen bei den Verbindungen **4a**, **4c** und **4d** bei Verschiebungen um  $\delta$  5.20-5.50, bei Verbindung **4b** hingegen bei  $\delta$  6.30-6.40 und bei Verbindung **4e** zwischen  $\delta$  5.70-5.80, was in den letzten beiden Fällen auf elektronische Effekte der Substituenten zurückzuführen ist. Besonders typisch für Verbindung **4c** ist natürlich das Singulett mit einem Integral von neun Protonen, das bei einer chemischen Verschiebung um  $\delta$  0 zu finden ist, und eindeutig der Trimethylsilylgruppe zugeordnet werden kann. Bei **4e** ist das Singulett der Ester-Methyl-Gruppe bei einer Verschiebung von  $\delta$  3.72 sichtbar. Auch das ist charakteristisch. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR- und DEPT-Spektren untermauern die bereits gewonnenen Erkenntnisse. So sind die entsprechenden Signale der  $\text{CH}_2$ -Gruppen an C-2, C-6 und C-7 in den DEPT-Spektren als Methylengruppen zu erkennen. Die Aldehyd-C-Atome C-1 lassen sich in den  $^{13}\text{C}$ -Spektren bei Verschiebungen von  $\delta$  200 finden, was diagnostisch ist für derartige funktionelle Gruppen.

Bei den Strukturen der Produkte **5a**, **5b**, **5c**, **5d** und **5e** handelt es sich nicht um Tetrahydrofuran-Derivate, sondern um Cyclopentan-Derivate (vgl. *Abbildung 6*).



*Abbildung 6.* Cyclopentan-Grundgerüst der Reaktionsprodukte.



Auch diese Produkte enthalten jeweils ein stereogenes Zentrum an C-3, was auch hier die Protonen der CH<sub>2</sub>-Gruppen zu diastereotopen Protonen macht. Das vorhandene Stereozentrum wirkt sich auch auf die Methylgruppen der beiden Esterfunktionalitäten an C-7 aus, die dadurch unterschiedliche Verschiebungen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigen, da sie aufgrund ihrer Lage ober- und unterhalb der Ringebene beide nicht chemisch äquivalent sind. Sie finden sich jeweils als Singulets bei Verschiebungen um  $\delta$  3.70-3.76. Die restlichen Signale in den NMR-Spektren sind eindeutig und können leicht zugeordnet werden. Besonders hervorzuheben ist noch die Struktur der Verbindung **5d**, die eine terminale, exocyclische Doppelbindung trägt. Hier sind entsprechend zwei olefinische Protonen H-5 und H-5' im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zu erkennen, die bei Verschiebungen von  $\delta$  4.75-4.80 und  $\delta$  4.94-4.98 auftreten. Das zugehörige C-Atom dieser Methylengruppe findet sich im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bei einer Verschiebung von  $\delta$  107.

Entsprechendes gilt auch für die Zuordnung der Strukturen der Verbindungen **6a** und **6b**. Es sind keine besonderen Auffälligkeiten zu erkennen, die gegen die vorgeschlagenen Strukturen sprächen.

In den Massenspektren sind jeweils die Molpeaks der entsprechenden Molekülmassen zu finden, bis auf Verbindung **5e**, bei der der Verlust des Acetaldehydrestes eingetreten ist. Bei Verbindung **4d** ist ebenfalls der Molpeak nicht zu finden, sondern nur der Peak, der unter Verlust eines Moleküls Methanol entsteht. Ansonsten können die Fragmentierungen den einzelnen Verbindungen eindeutig zugeordnet werden und auch die hochaufgelösten Massen können die jeweilige molekulare Zusammensetzung der Substanzen stützen.

In den IR-Spektren sind v.a. die Banden um 1720 cm<sup>-1</sup> typisch, die eindeutig den Carbonyl-Valenzschwingungen zugeordnet werden können.

Die Struktur des Produktes **4f** kann ebenfalls aufgrund der NMR- und Massenspektren bestimmt werden. Auch dieses Produkt enthält ein stereogenes Zentrum und besitzt daher diastereotope Protonen. Besonders auffällig ist aber, dass im DEPT-Spektrum nur zwei Methylengruppen zu finden sind. Dies ist darin begründet, dass eine der diastereotopen Methylgruppen in Nachbarschaft zum Ring-Sauerstoff durch die Allylether-Vinylether-Isomerisierung verschwunden ist. Dies zeigt sich aber v.a. auch darin, dass das olefinische Proton weiter tieffeldverschoben bei  $\delta$  5.99-6.03 auftritt, was durch die unmittelbare Nachbarschaft zum Sauerstoff hervorgerufen wird. Dafür ist eine Methylgruppe sichtbar, die sowohl im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei  $\delta$  1.55 als auch im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bei  $\delta$  9.1 zu finden ist. Das Aldehyd-Proton ist weiterhin bei  $\delta$  9.75 zu finden, wie es sonst auch der Fall ist.

Daneben sprechen auch die gefundenen Massen im Massenspektrum, die hochaufgelöste Masse und das IR-Spektrum dafür, dass es sich um das Produkt **4f** handeln muss.

Bei den Produkten **30** und **31** handelt es sich um die Produkte der Allylalkohol-Aldehyd-Isomerisierung, die während dieser Untersuchungen lediglich bei Verwendung von *Wilkinsons* Katalysator gefunden wurden. Ihre Strukturen können bestimmt werden durch Vergleich der NMR-Spektren der Edukte und der gefundenen Produkte. Am auffälligsten sind dabei natürlich die Signale in den Produktspektren um  $\delta$  9.70, die eindeutig den Aldehyd-Protonen zuzuordnen sind. Da die Produkte keine Stereozentren enthalten, treten in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren auch keine Signale auf, die diastereotopen Protonen entsprechen. Die Verschiebungen der quartären C-Atome der Alkin-Einheiten sind bei den Edukten und den Produkten nur wenig verschieden und lassen sich in den Spektren in den dafür typischen Bereichen erkennen, was darauf hindeutet, dass in diesem Teil der Moleküle keine Änderung eingetreten ist. Auch die Massen- und IR-Spektren der Produkte untermauern die vorgeschlagenen Strukturen.

#### 4.5.2 Qualitative und quantitative Studien zur palladiumkatalysierten *Alder*-En-Reaktion

Die zuvor beschriebene Vorgehensweise bei der Durchführung der palladiumkatalysierten *Alder*-En-Reaktionen und die erzielten Ergebnisse stellten bereits einen guten Ausgangspunkt für die weiteren geplanten Ein-Topf-Reaktionen dar. Jedoch war zu vermuten, dass der meist verwendete relativ große Überschuss an Ameisensäure oder an einer anderen Carbonsäure, nicht mit allen Konsekutivreaktionen vereinbar sei. So sollten weitere Untersuchungen angestellt werden, die palladiumkatalysierte Variante der *Alder*-En-Reaktion mit In-Allylalkohol-Substraten zu optimieren, um so und den Einsatz an verwendeter Säure beschränken zu können. Als Standardsystem kam dabei das Substrat **1b** zum Einsatz. Dieses wurde unter Einwirkung des Katalysators **32** und verschiedener Carbonsäuren bei unterschiedlichen Temperaturen umgesetzt und der Reaktionsfortschritt wurde mittels DC-Kontrolle verfolgt. Nach augenscheinlich vollständiger Konversion des Substrates wurde die jeweilige Reaktion beendet, das Produkt chromatographisch gereinigt und seine Ausbeute bestimmt. Als Carbonsäuren fanden Essigsäure, Ameisensäure, Atrolactinsäure, *rac*-*N*-Acetyl-Phenylalanin (*rac*-**34**) und Dichloressigsäure Anwendung. Die durchgeführten Reaktionen, die nötigen Reaktionszeiten bis zum jeweiligen vollständigen Umsatz des

Substrates **1b** und die dazugehörigen erzielten Ausbeuten sind in der folgenden *Tabelle 4* aufgeführt.

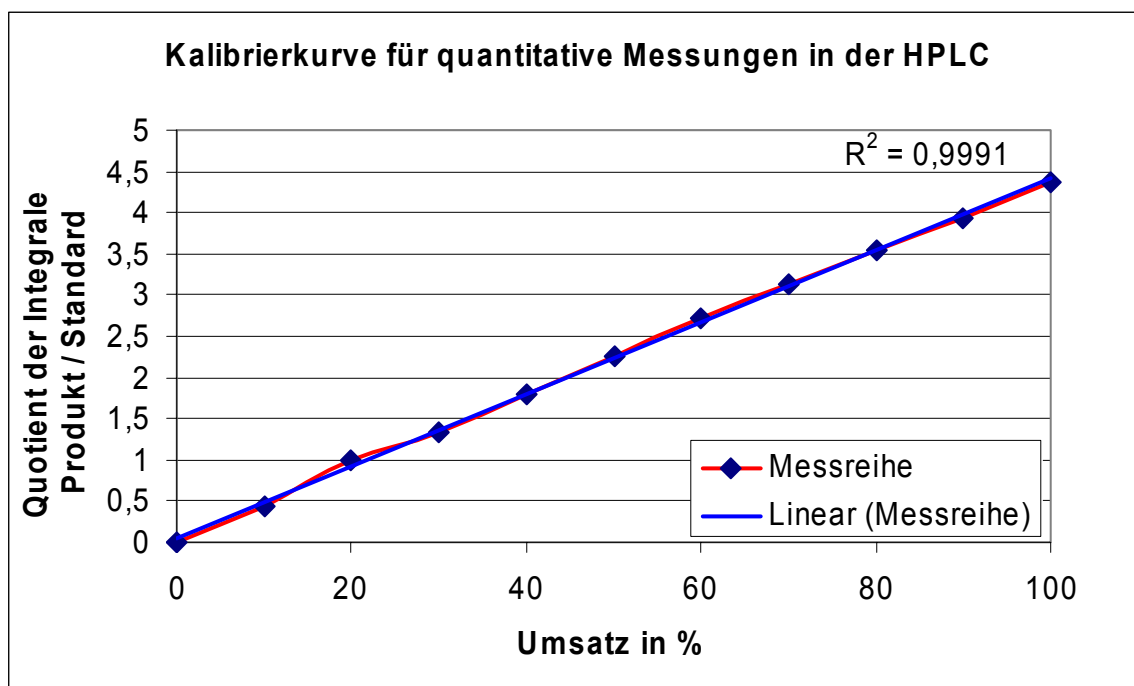
*Tabelle 4. Vergleich der Reaktionszeiten und Ausbeuten beim Einsatz unterschiedlicher Carbonsäuren bei der palladiumkatalysierten Alder-En-Reaktion.*

Reaktions-Bedingungen <sup>[a]</sup>	AcOH pK <sub>S</sub> 4.74 <sup>75</sup>	HCOOH pK <sub>S</sub> 3.76 <sup>73</sup>	N-Ac-Phe pK <sub>S</sub> 3.65 <sup>76</sup>	Atro-lactinsäure pK <sub>S</sub> 3.53 <sup>77</sup>	DC-AcOH <sup>[b]</sup> pK <sub>S</sub> 1.26 <sup>78</sup>
1 mmol <b>1b</b> , 10 % Säure, bei 25 °C	35 min, <b>82 %</b>	15 min, <b>83 %</b>	15 min, <b>78 %</b>	15 min, <b>82 %</b>	15 min, <b>74 %</b>
1 mmol <b>1b</b> , 20 % Säure, bei 25 °C	15 min, <b>83 %</b>	5 min, <b>79 %</b>	15 min, <b>85 %</b>	5 min, <b>79 %</b>	15 min, <b>73 %</b>
1 mmol <b>1b</b> , 10 % Säure, bei 10 °C	75 min, <b>72 %</b>	30 min, <b>84 %</b>	45 min, <b>87 %</b>	30 min, <b>84 %</b>	45 min, <b>64 %</b>
1 mmol <b>1b</b> , 20 % Säure, bei 10 °C	60 min, <b>87 %</b>	15 min, <b>85 %</b>	30 min, <b>82 %</b>	20 min, <b>83 %</b>	60 min, <b>63 %</b>
1 mmol <b>1b</b> , 10 % Säure, bei 0 °C	120 min, <b>80 %</b>	60 min, <b>86 %</b>	80 min, <b>79 %</b>	75 min, <b>80 %</b>	120 min, <b>60 %</b>
1 mmol <b>1b</b> , 20 % Säure, bei 0 °C	105 min, <b>77 %</b>	45 min, <b>83 %</b>	50 min, <b>81 %</b>	75 min, <b>80 %</b>	160 min, <b>54 %</b>

[a] sonstige Reaktionsbedingungen: Reaktion in 10 ml DCE, Katalysator 4 % **32** (entspr. 8 % Pd). [b] DC-AcOH = Dichloressigsäure.

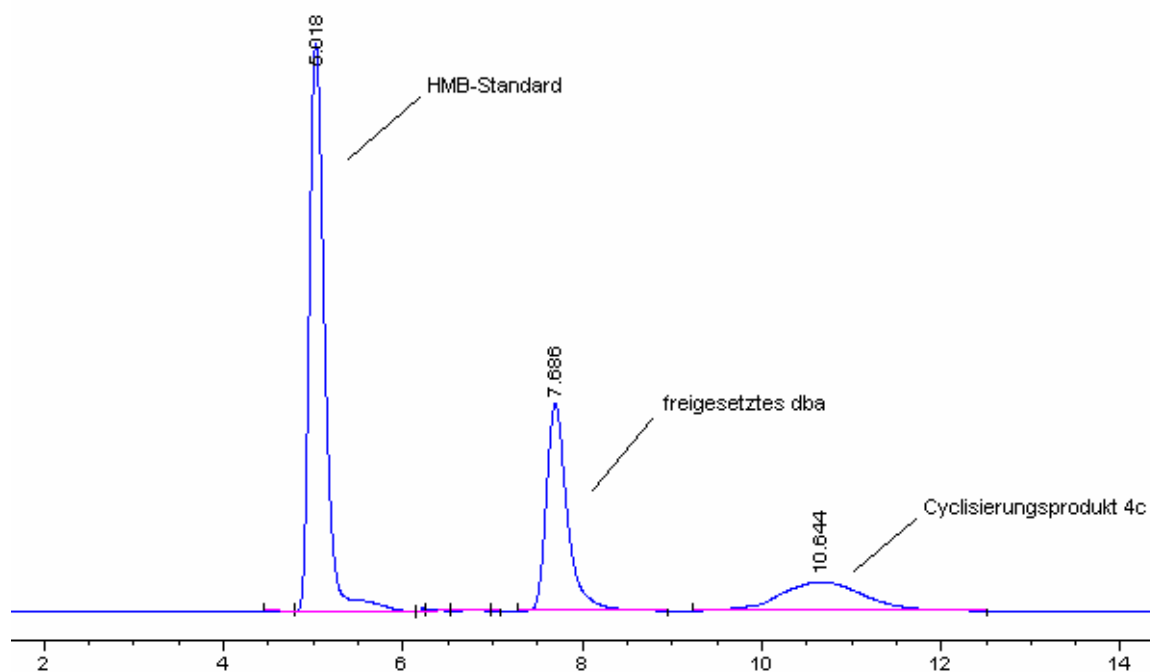
Wie die erhaltenen Ergebnisse zeigen, können ohne weiteres katalytische Mengen an Carbonsäure eingesetzt werden, um in etwa gleiche Resultate zu erzielen. Sehr auffällig sind v.a. die Ergebnisse bei Verwendung von Dichloressigsäure. Hier wurden trotz vollständigen Umsatzes des Substrates **1b** immer schlechtere Ausbeuten erhalten. Dies mag evtl. an polaren Nebenreaktionen liegen, die bei Verwendung dieser Säure mit ihrem relativ niedrigen pK<sub>S</sub>-Wert von 1.26 auftreten können. So ist aber auch erkennbar, dass mit steigendem pK<sub>S</sub>-Wert die Reaktionszeiten länger werden. Am charakteristischsten ist dabei der Vergleich zwischen Essig- und Ameisensäure, deren K<sub>S</sub>-Werte sich um etwa eine Zehnerpotenz

unterscheiden. Hier tritt etwa immer eine Verdoppelung der Reaktionszeiten auf bei Verwendung von Essigsäure anstatt von Ameisensäure, bei ungefähr der gleichen erzielbaren Ausbeute. Um diesen Sachverhalt noch genauer untersuchen zu können und um unabhängig von etwaigen Ungenauigkeiten bei der jeweiligen Aufarbeitung der Reaktionsmischungen zu werden, wurden neben diesen quantitativen Untersuchungen auch noch qualitative Messreihen durchgeführt, die eine bessere Zeitabhängigkeit der Reaktionen zu erkennen geben sollten. Diese Messungen wurden mit Hilfe von HPLC-Technik vorgenommen, indem bei laufender Reaktion exakte Probenmengen entnommen wurden. Diese wurden mit einer exakt bestimmten Menge eines Standards versetzt. Als Standard kam dabei Hexamethylbenzol zur Anwendung, da dieses aufgrund seiner UV-Absorptionseigenschaften und seiner Retentionszeit sehr gut geeignet war. Die so präparierten Proben wurden anschließend mittels HPLC-Technik vermessen und auf ihre Zusammensetzungen untersucht. Die Linearität der Messmethode wurde im Vorfeld durch Aufnahme einer unabhängigen Kalibrierkurve bestätigt. Dazu wurden genau definierte Proben präpariert, bei denen sowohl die Konzentration der zu untersuchenden Verbindung **4c** als auch die Konzentration des Standards exakt bekannt waren. Das folgende *Diagramm 1* zeigt die erhaltene Kalibrierkurve, die die Linearität sehr gut wiedergibt. Der berechnete Bestimmtheitsfaktor  $R^2$  mit einem Wert von 0.9991 zeigt dies sehr deutlich (vgl. *Diagramm 1*).



*Diagramm 1.* Erhaltene Kalibrierkurve für die quantitativen Messungen in der HPLC.

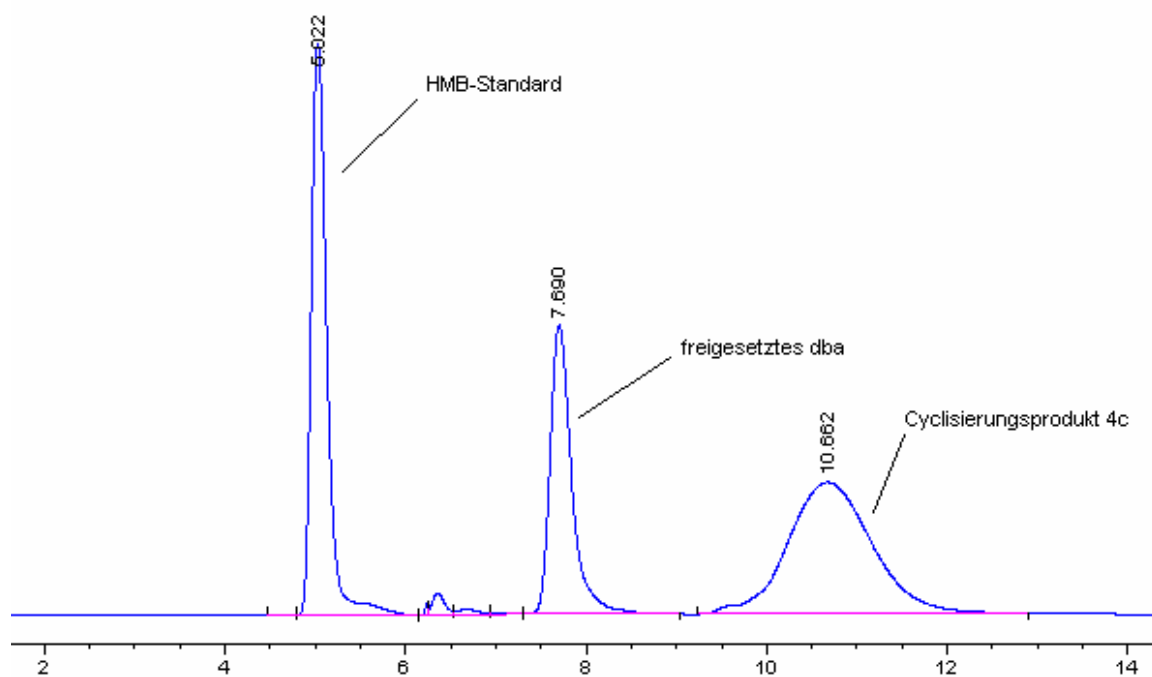
Für die Auswertung wurden die erhaltenen Chromatogramme herangezogen und die Integrale der erhaltenen Peaks bestimmt. Die folgenden Abbildungen zeigen eine typische Reaktionsverfolgung und die erhaltenen Chromatogramme. Eine 0.1 M Lösung des Substrats **1b** in DCE wurde mit 4 % **32** und 10 % HCOOH behandelt. Die einsetzende Alder-En-Cyclisierungsreaktion wurde durch Aufnahme der Chromatogramme überprüft. So zeigen die folgenden Abbildungen den Reaktionsfortschritt nach 0.25, 1.00, 3.00 und 6.00 min. Neben den Peaks für den Standard und für das Cyclisierungsprodukt **4c** ist noch ein dritter Peak bei einer Retentionszeit von ca. 7.75 min sichtbar. Dieser stammt vom während der Reaktion aus dem Katalysator freigesetzten Dibenzylidenacetone (dba). Das Startmaterial **1b** lässt sich im Chromatogramm bei einer Retentionszeit von ca. 18.00 min erkennen. Dieses besitzt aber bei der gewählten Wellenlänge des HPLC-UV-Detektors eine so geringe Absorption, dass eine quantitative Aussage nicht möglich ist.



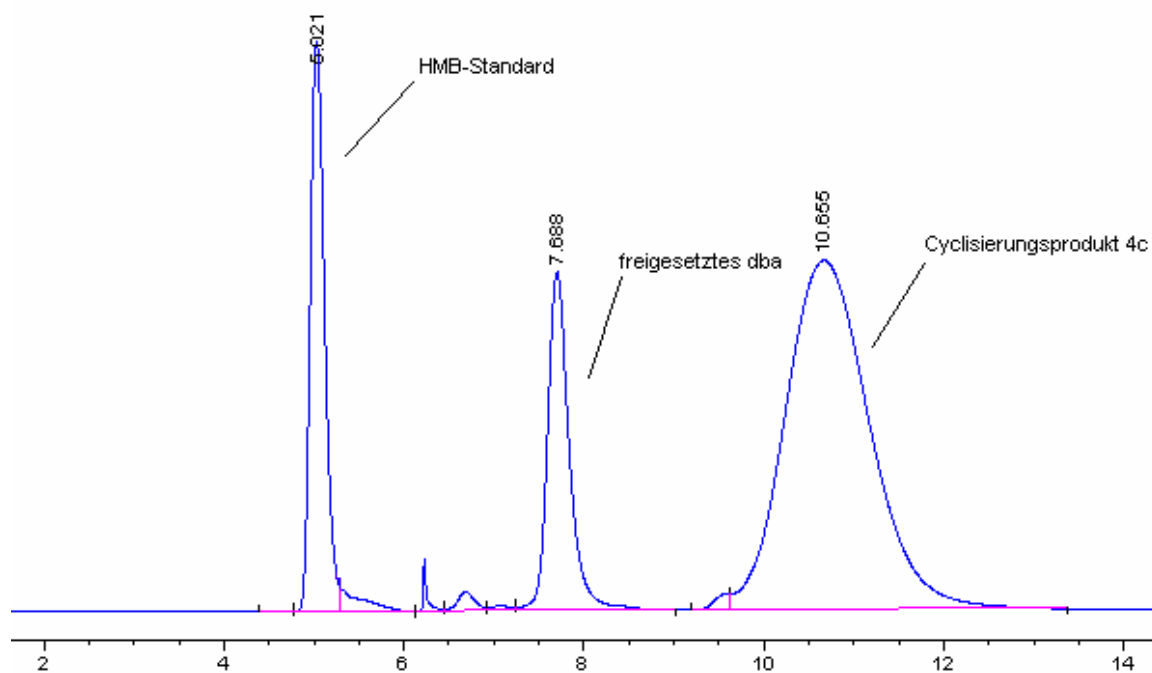
**Abbildung 7.** Umsetzung des Substrates **1b** nach 0.25 min (4 % **32**, 1 mmol **1b** in 10 ml DCE, 10 % HCOOH, bei RT); Die x-Achse zeigt die Retentionszeiten in Minuten.

Man sieht sehr deutlich, dass es sich um eine sehr schnelle Reaktion handelt. Bereits nach 0.25 min ist ein deutlicher Peak für das Reaktionsprodukt erkennbar (vgl. *Abbildung 7*). Nach 1.00 min ist bereits ein großer Teil des Substrates umgesetzt (vgl. *Abbildung 8*). Wie im Weiteren gezeigt, setzt sich diese schnelle Reaktion bis ca. 3.00 min fort. Bei einer Messung

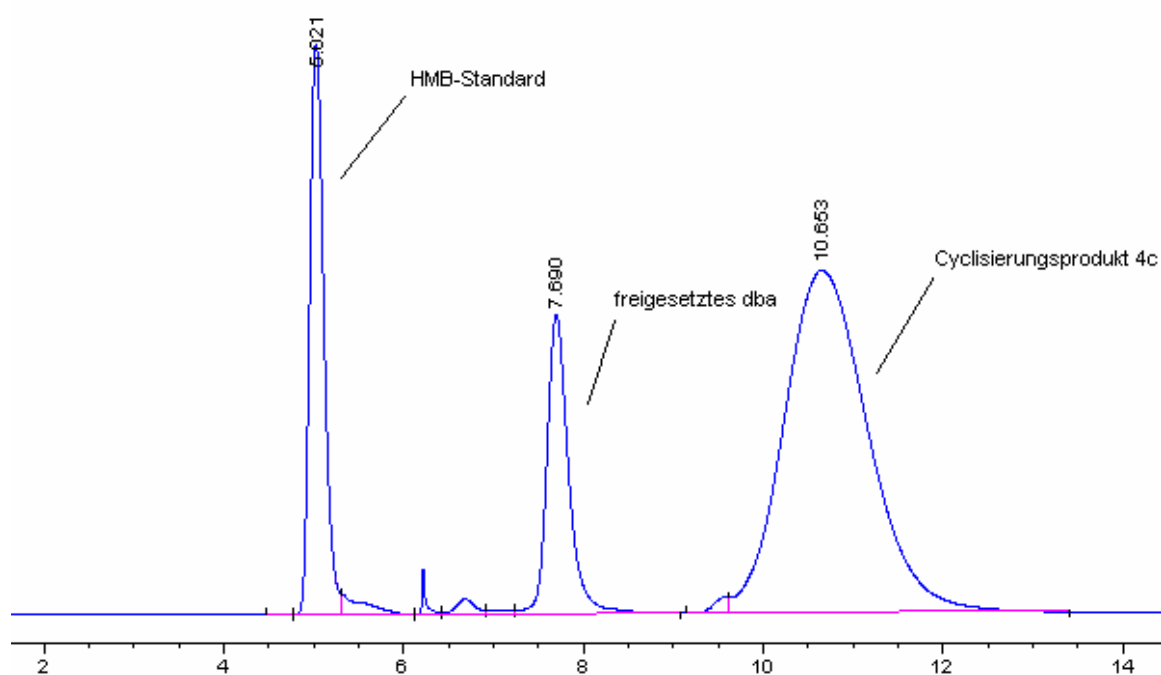
nach 6.00 min lässt sich kein großer, weiterer Fortschritt mehr erkennen. Die Umsetzung des Substrates ist also bereits zwischen 3.00 min und 6.00 min so gut wie vollständig.



**Abbildung 8.** Umsetzung des Substrates **1b** nach 1.00 min (4 % **32**, 1 mmol **1b** in 10 ml DCE, 10 % HCOOH, bei RT); Die waagrechte x-Achse zeigt die Retentionszeiten in Minuten.



**Abbildung 9.** Umsetzung des Substrates **1b** nach 3.00 min (4 % **32**, 1 mmol **1b** in 10 ml DCE, 10 % HCOOH, bei RT); Die waagrechte x-Achse zeigt die Retentionszeiten in Minuten.



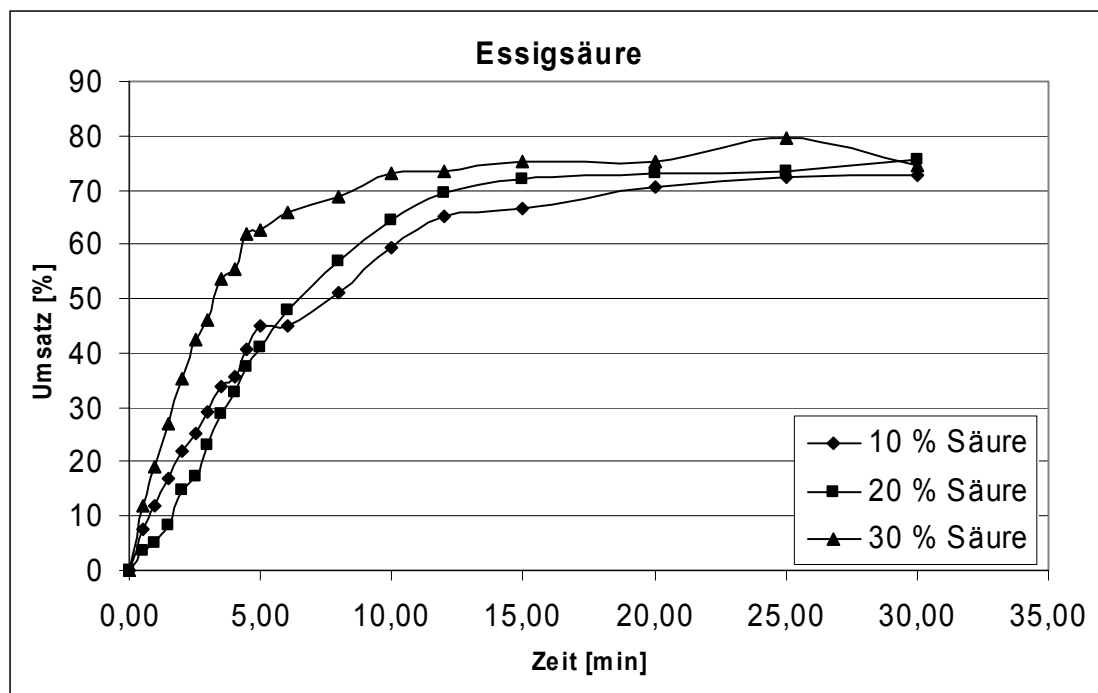
**Abbildung 10.** Umsetzung des Substrates **1b** nach 6.00 min (4 % **32**, 1 mmol **1b** in 10 ml DCE, 10 % HCOOH, bei RT); Die waagrechte x-Achse zeigt die Retentionszeiten in Minuten.

Auf analoge Weise wurden etliche weitere Reaktionsbedingungen, v.a. unterschiedliche Carbonsäuren und Säurekonzentrationen, aber auch Substrat- und Katalysatorkonzentrationen untersucht. Die durchgeführten Messungen und Ergebnisse sind im Folgenden aufgeführt.

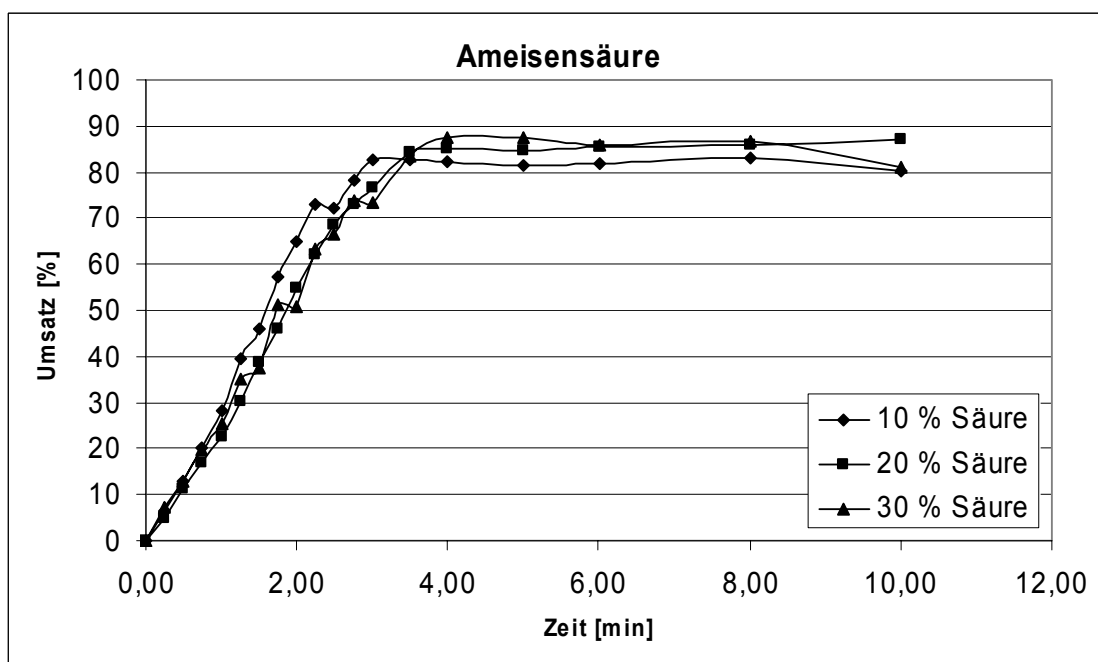
Wertet man die so erhaltenen Integrale des Produktes im Verhältnis zum Integral des Standards aus und trägt diese gegen die Zeit auf, so erhält man Zeit-Umsatz-Kurven, die das Treffen von Aussagen über die Reaktionsgeschwindigkeit ermöglichen. Weiterhin können so Vergleiche angestrengt werden, die das Auffinden der optimalen Reaktionsbedingungen ermöglichen.

Zunächst wurden die unterschiedlichen Carbonsäuren und ihre Auswirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit getestet. Dabei wurden die fünf Carbonsäuren Essigsäure, Ameisensäure, Atrolactinsäure, *rac*-*N*-Acetyl-Phenylalanin (*rac*-**34**) und Dichloressigsäure bei jeweils drei verschiedenen Konzentrationen, nämlich 10 %, 20 % und 30 % bezüglich des Substrates, eingesetzt. Betrachtet man dazu die folgenden Diagramme, so ist am auffälligsten, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten weniger von der jeweiligen Konzentration der Carbonsäure abhängig sind, als von der Säure selbst. Der  $pK_S$ -Wert der jeweiligen Säure scheint Einfluss darauf zu haben, wie schnell die Reaktionen stattfinden. So dauert es im

Schnitt 15 bis 20 min, um bei Einsatz von Essigsäure einen Umsatz von ca. 75 % zu erreichen (vgl. *Diagramm 2*), wohingegen bei Verwendung von Ameisensäure derselbe Umsatz bereits nach ca. 3 min erreicht werden kann (vgl. *Diagramm 3*), bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen.



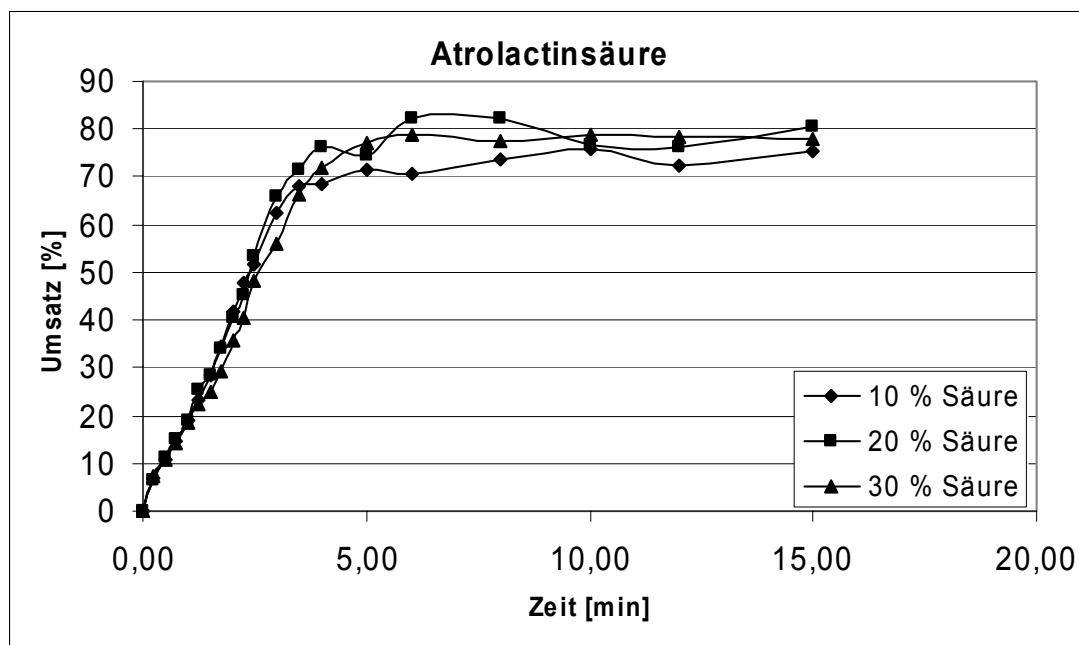
*Diagramm 2.* Zeit/Umsatz-Kurven (0.1 M **1b** in DCE, 4 % **32**, Essigsäure).



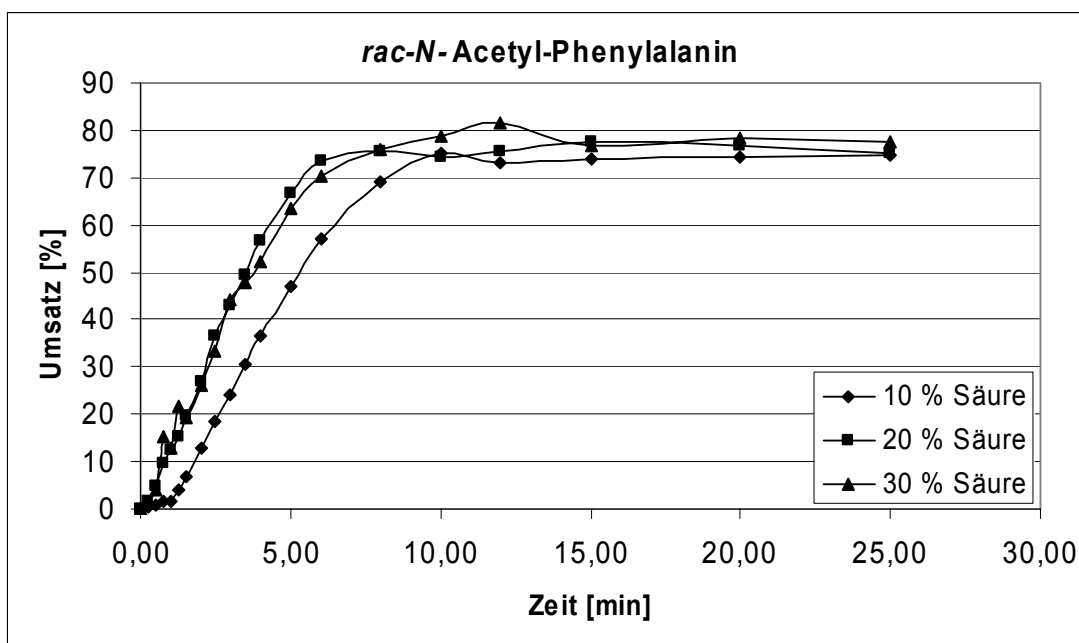
*Diagramm 3.* Zeit/Umsatz-Kurven (0.1 M **1b** in DCE, 4 % **32**, Ameisensäure).



Auch für die beiden Säuren Atrolactinsäure und *rac*-**34**, die im  $pK_S$ -Wert der Ameisensäure sehr ähnlich sind, gilt entsprechendes. Bei Atrolactinsäure ist der Umsatz von 75 % nach ca. 5 min erreicht (vgl. *Diagramm 4*), bei *rac*-**34** nach ca. 8 min (vgl. *Diagramm 5*).

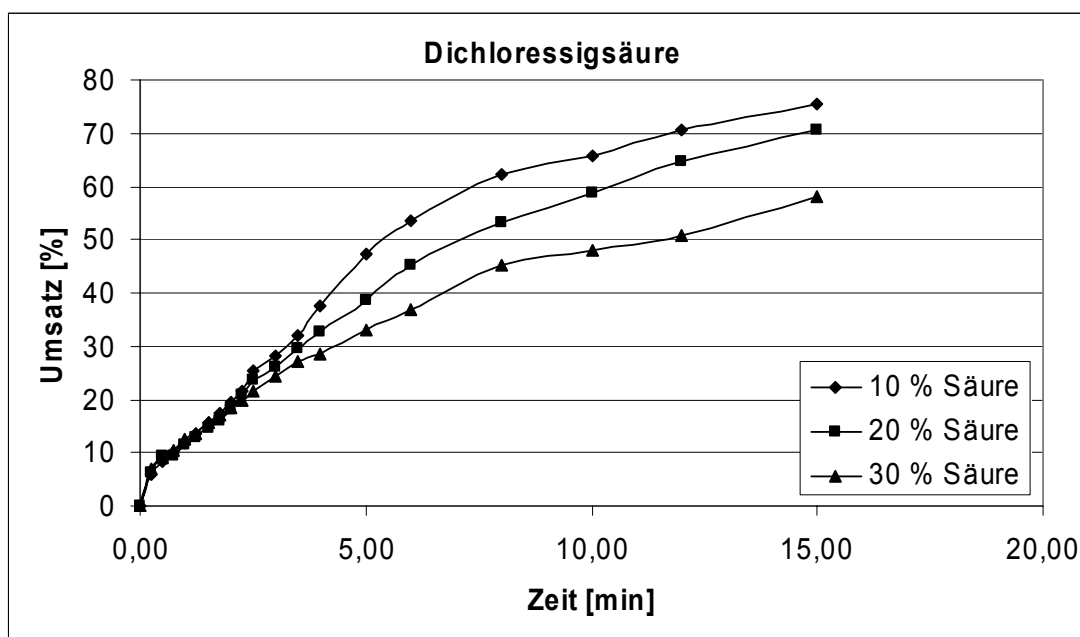


*Diagramm 4.* Zeit/Umsatz-Kurven (0.1 M **1b** in DCE, 4 % **32**, Atrolactinsäure).



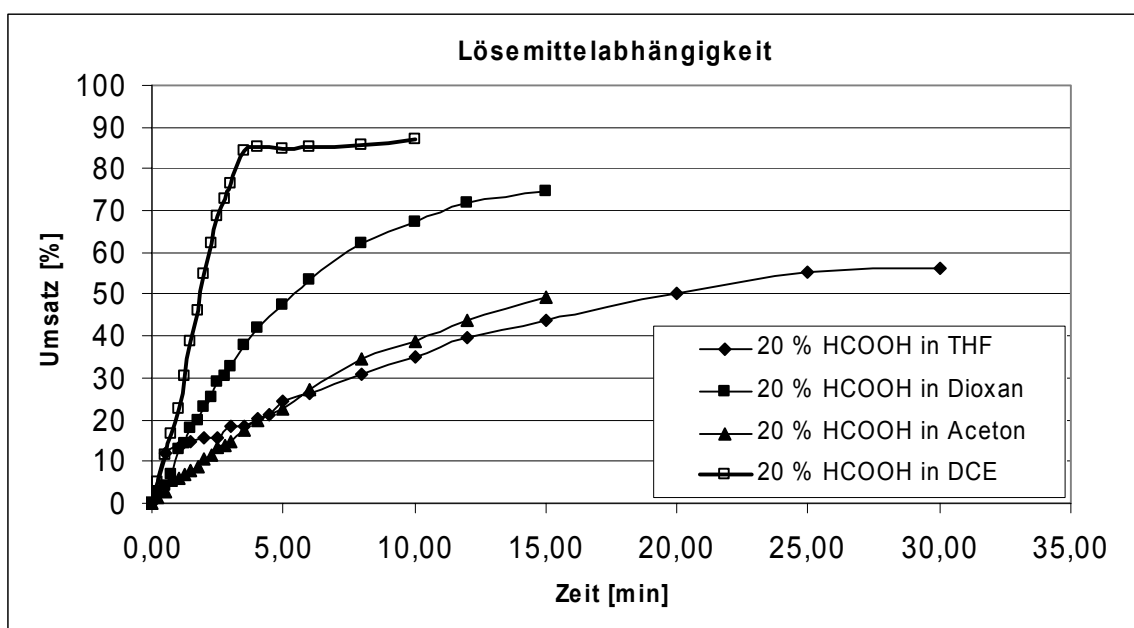
*Diagramm 5.* Zeit/Umsatz-Kurven (0.1 M **1b** in DCE, 4 % **32**, *rac*-**34**).

Bewegt man sich in der Säurestärke weiter in Richtung stärkerer Säuren, so nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit wieder ab bzw. es finden Nebenreaktionen statt, die den Umsatz zum gewünschten Produkt ihrerseits in die Knie zwingen. Dies konnte am Beispiel der Dichloressigsäure auch mit diesen Messungen gezeigt werden. Hier kann lediglich mit 10 % Säure noch ein Umsatz von 75 % nach ca. 15 min erreicht werden (vgl. *Diagramm 6*). Bei Verwendung von 20 oder 30 % Dichloressigsäure ist dieser Wert nicht mehr erreichbar, was auf polare Nebenreaktionen hindeutet.



**Diagramm 6.** Zeit/Umsatz-Kurven (0.1 M **1b** in DCE, 4 % **32**, Dichloressigsäure).

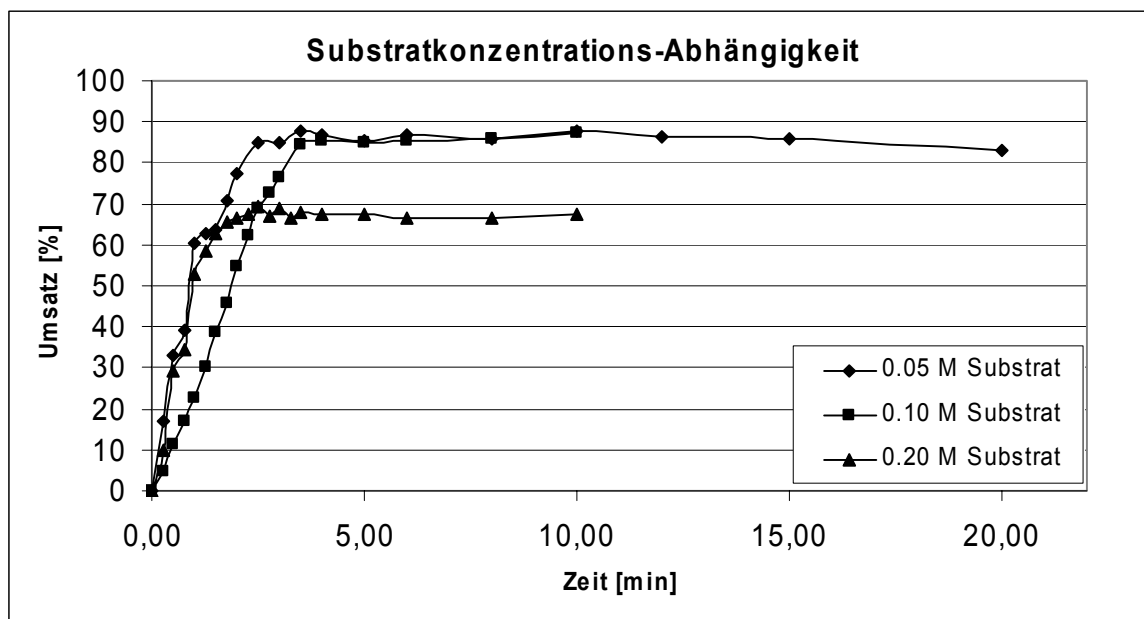
Anschließend wurde der Einfluss des Lösemittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit getestet. Dabei wurde die Konzentration der Säure und der übrigen Reaktionspartner konstant gehalten und lediglich das Lösemittel variiert. Am geeignetsten erwiesen sich dabei die Lösemittel DCE und Dioxan, wobei die gemessenen Reaktionen in DCE mit Abstand am schnellsten beendet waren (vgl. *Diagramm 7*).



**Diagramm 7.** Zeit/Umsatz-Kurven (0.1 M **1b**, 4 % **32**, 20 % HCOOH).

THF und Aceton zeigten sich als etwa gleichwertig und für palladiumkatalysierte *Alder*-En-Reaktionen als eher ungeeignet, da hier keine vollständigen Umsätze erzielbar sind.

Weiterhin wurde der Einfluss der absoluten Substratkonzentration auf den Umsatz untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass sich eine höhere Substratkonzentration eher negativ auf den Reaktionsumsatz auswirken. Während die Reaktionsgeschwindigkeiten in etwa gleich bleiben, sinken die erzielbaren Umsätze beträchtlich. So beträgt der Umsatz bei einer 0.05 bzw. bei einer 0.10 M Substratlösung nach ca. 3 min jeweils ca. 85 %, wohingegen bei einer 0.20 M Lösung der Umsatz nur bis ca. 70 % getrieben werden kann und dieser dann stagniert (vgl. *Diagramm 8*).



**Diagramm 8.** Zeit/Umsatz-Kurven (4 % **32**, 20 %  $\text{HCOOH}$ ).

Abschließend wurden die Auswirkungen einer Veränderung der Katalysatorkonzentration auf die Katalyse untersucht. Dazu wurden drei unterschiedliche Katalysatorkonzentrationen eingesetzt. Wie die folgenden Untersuchungen jedoch zeigen, hat die absolute Katalysatorkonzentration nicht nur einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, sondern ebenfalls auf die erzielbaren Ausbeuten. So können mit 8 % Pd (4 % **32**) nach ca. 3 min 85 % Umsatz erzielt werden, mit 4 % Pd lediglich knapp 80 % nach ca. 7 min und mit 2 % Pd nur 75 % nach etwa 35 min (vgl. *Diagramm 9*).

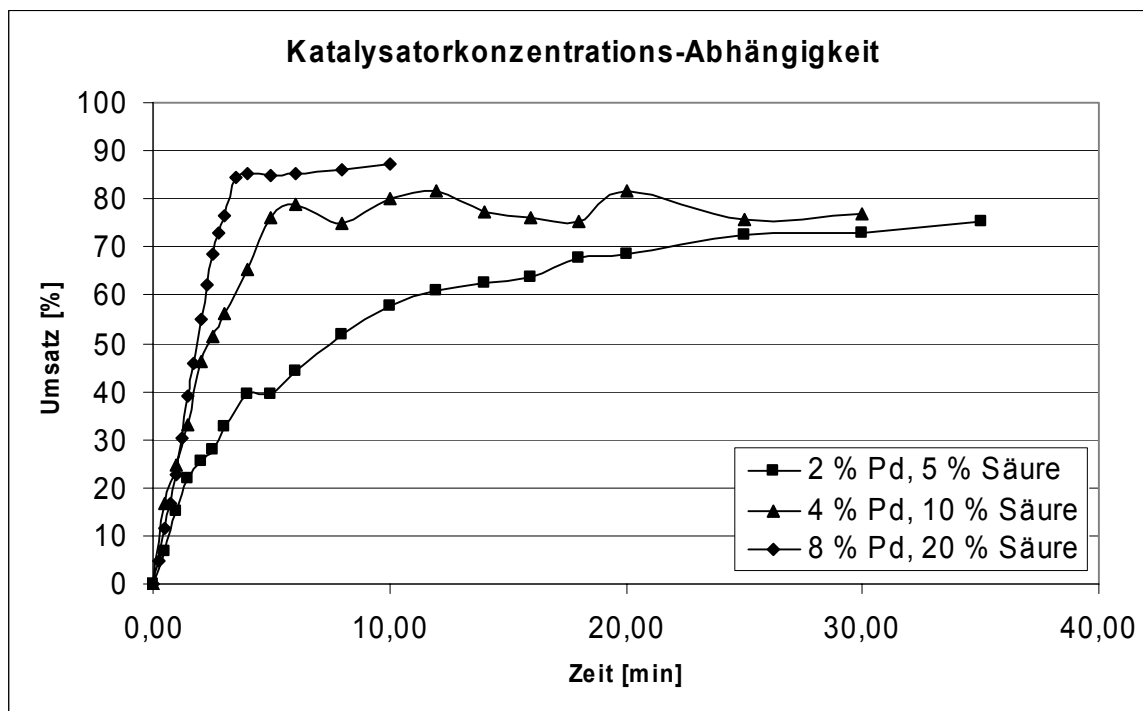


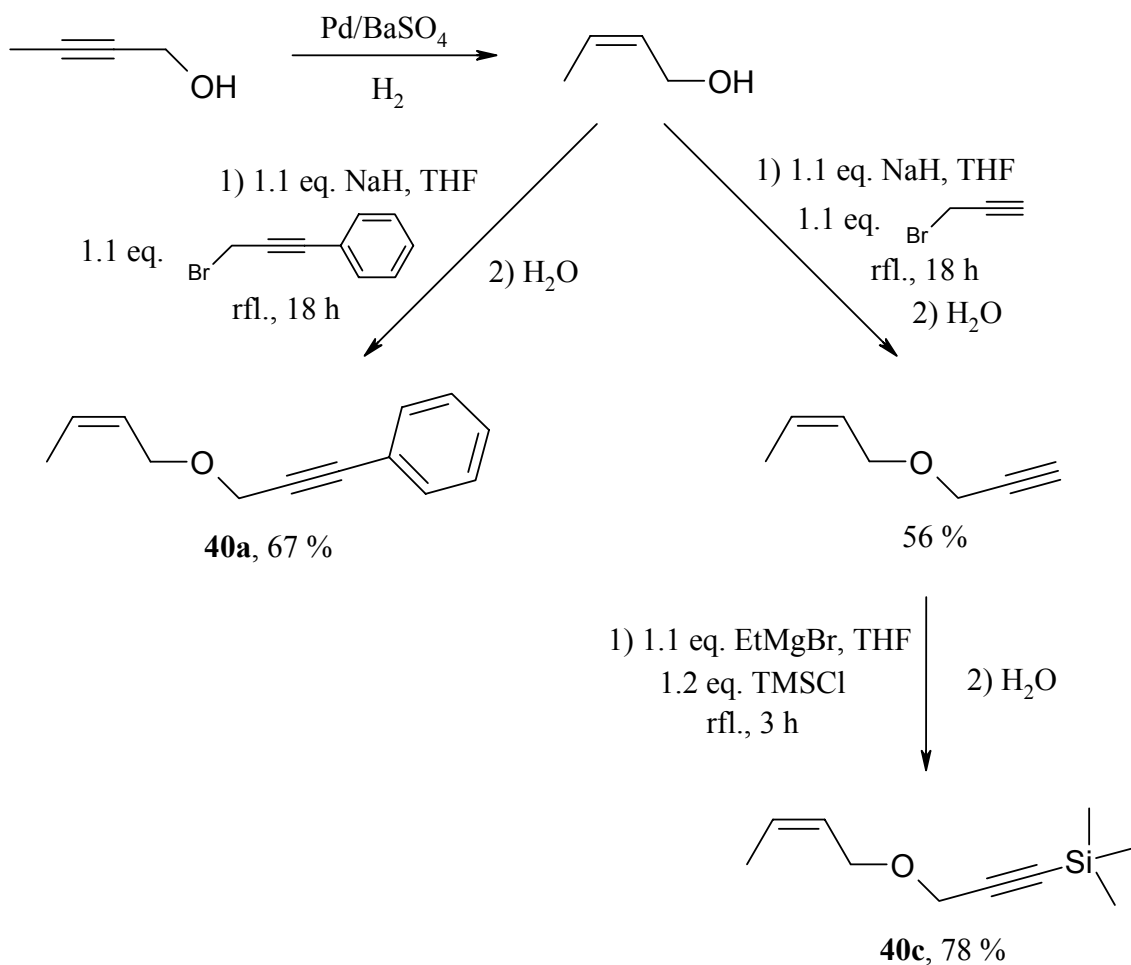
Diagramm 9. Zeit/Umsatz-Kurven (0.1 M **1b** in 10 ml DCE).

Wenn man die erhaltenen Ergebnisse berücksichtigt, so kann festgestellt werden, dass sich die optimalen Reaktionsbedingungen für die palladiumkatalysierten *Alder*-En-Reaktionen in etwa folgendermaßen ergeben. Man verwendet 4 % Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·CHCl<sub>3</sub> und 20 % HCOOH, *rac*-*N*-Acetyl-Phenylalanin oder Atrolactinsäure bezüglich des Substrates in DCE als Lösemittel bei einer Substratkonzentration von 0.05 bis 0.10 mol/l. So lassen sich optimale Reaktionsgeschwindigkeiten bei gleichzeitig optimierten Ausbeuten erreichen. Dies konnte zumindest am Beispiel des Substrates **1b** eindeutig gezeigt werden. Unter Ausnutzung dieser optimierten Reaktionsbedingungen ist der Weg bereitet, um Ein-Topf-Sequenzen an die *Alder*-En-Reaktion als Sequenzeinstieg anzuknüpfen.

#### 4.5.3 Vorversuche zur enantioselektiven palladiumkatalysierten *Alder*-En-Reaktion

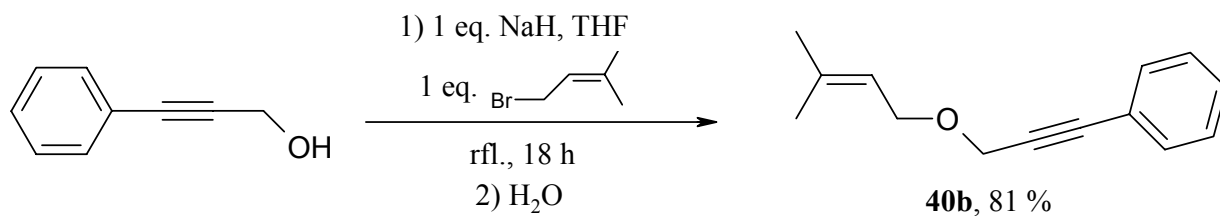
Da es sich bei allen bislang beschriebenen Produkten der durchgeführten palladiumkatalysierten *Alder*-En-Reaktionen um racemische Gemische von chiralen Verbindungen handelte, wurden im Folgenden Vorversuche unternommen, eine enantioselektive, palladiumkatalysierte *Alder*-En-Reaktion zu verwirklichen. Dabei sollten die

etablierten Palladiumkomplexe zum Einsatz kommen, evtl. unter Zusatz von geeigneten, chiralen Liganden, die dann die Bildung eines Enantiomers begünstigen sollten. Die so erhaltenen Reaktionsmischungen sollten mit geeigneten Methoden auf ihre Zusammensetzung untersucht werden. Durch Einsatz von chiralen Messmethoden, wie chiralen Säulen bei GC/MS oder HPLC sollte es möglich sein, einen evtl. auftretenden Enantiomerenüberschuss zu detektieren. Eines der Hauptprobleme stellte dabei jedoch die relative Empfindlichkeit der zuvor beschriebenen Reaktionsprodukte gegenüber Luftsauerstoff dar, da es sich dabei ausschließlich um Aldehyde handelte. Diese Produkte werden unter normalen Bedingungen bei Raumtemperatur innerhalb weniger Tage durch Luftsauerstoff oxidiert und liefern so Produktgemische, die eine exakte Bestimmung ihrer Zusammensetzung extrem erschweren. Um dieses Problem zu umgehen, wurden zunächst neue Substrate synthetisiert, bei deren Umsetzung unter *Alder*-En-Reaktionsbedingungen keine Aldehyde gebildet werden. D.h. es wurden Substrate synthetisiert, die keine Allylalkohol-Funktionalität trugen. Unter Verwendung der bereits ausgiebig eingesetzten Synthesemethoden wurden so die Verbindungen **40a**, **40b**, **40c** und **40d**, **41a** und **41b** bzw. **42a** und **42b** dargestellt. Die Synthesen der Substrate **40a** und **40c**, bei denen es sich um Substrate vom Ether-Typ handelt, sind in folgendem *Schema 100* aufgeführt.

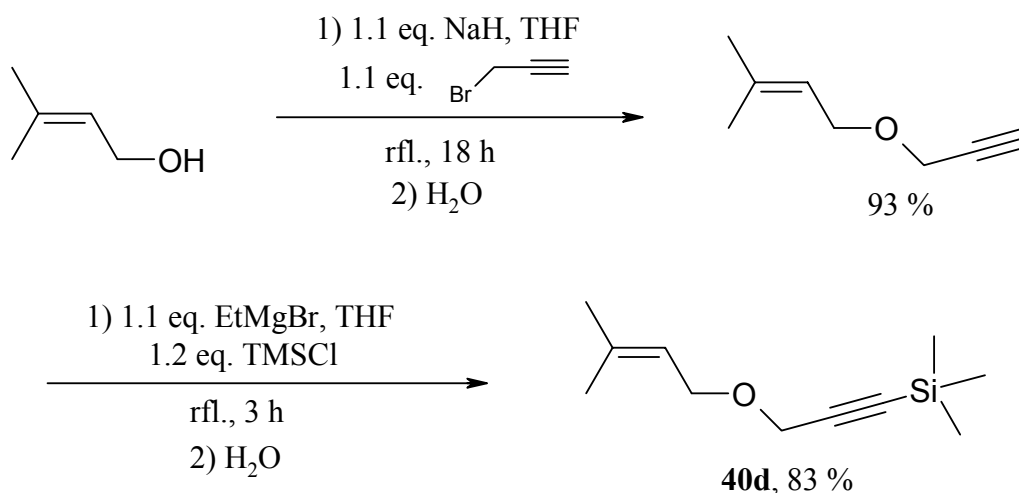


**Schema 100.** Synthese der Substrate **40a** und **40c**.

Weitere Substrate vom Ether-Typ stellen die Verbindungen **40b** und **40d** dar. Ihre Synthesen sind im Folgenden aufgeführt (vgl. *Schema 101* und *Schema 102*).

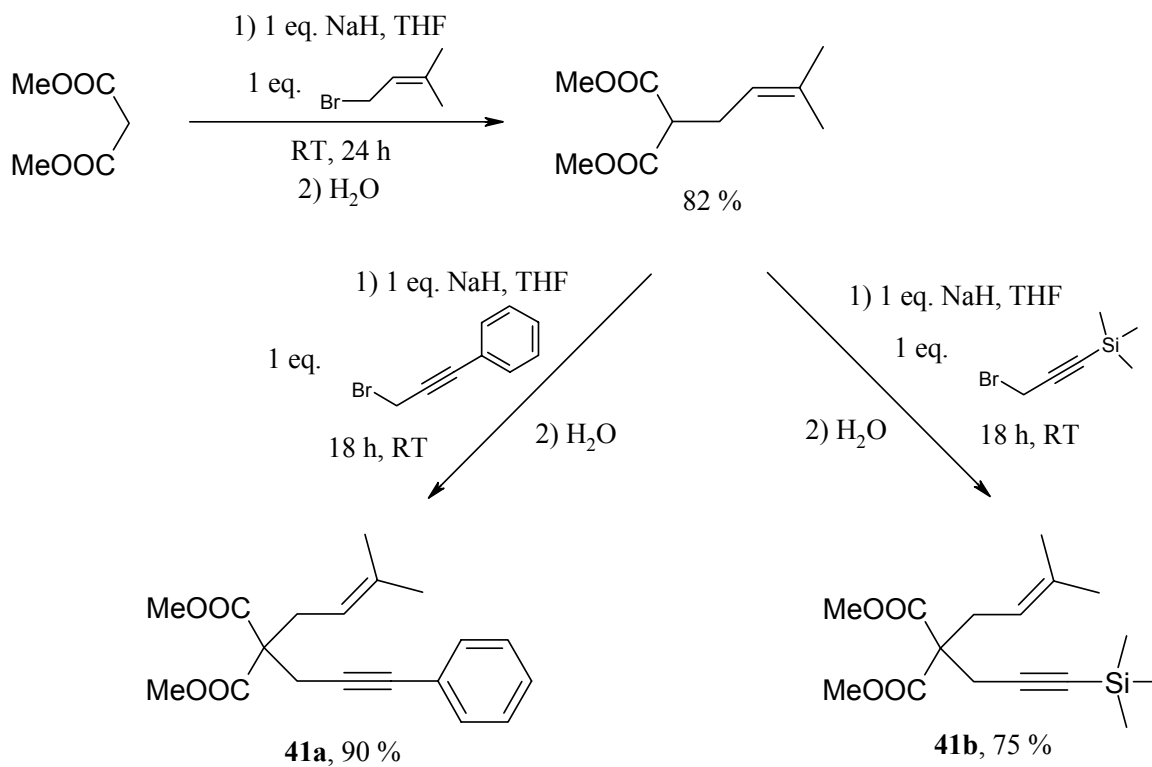


**Schema 101.** Synthese des Substrats **40b**.



*Schema 102. Synthese des Substrats 40d.*

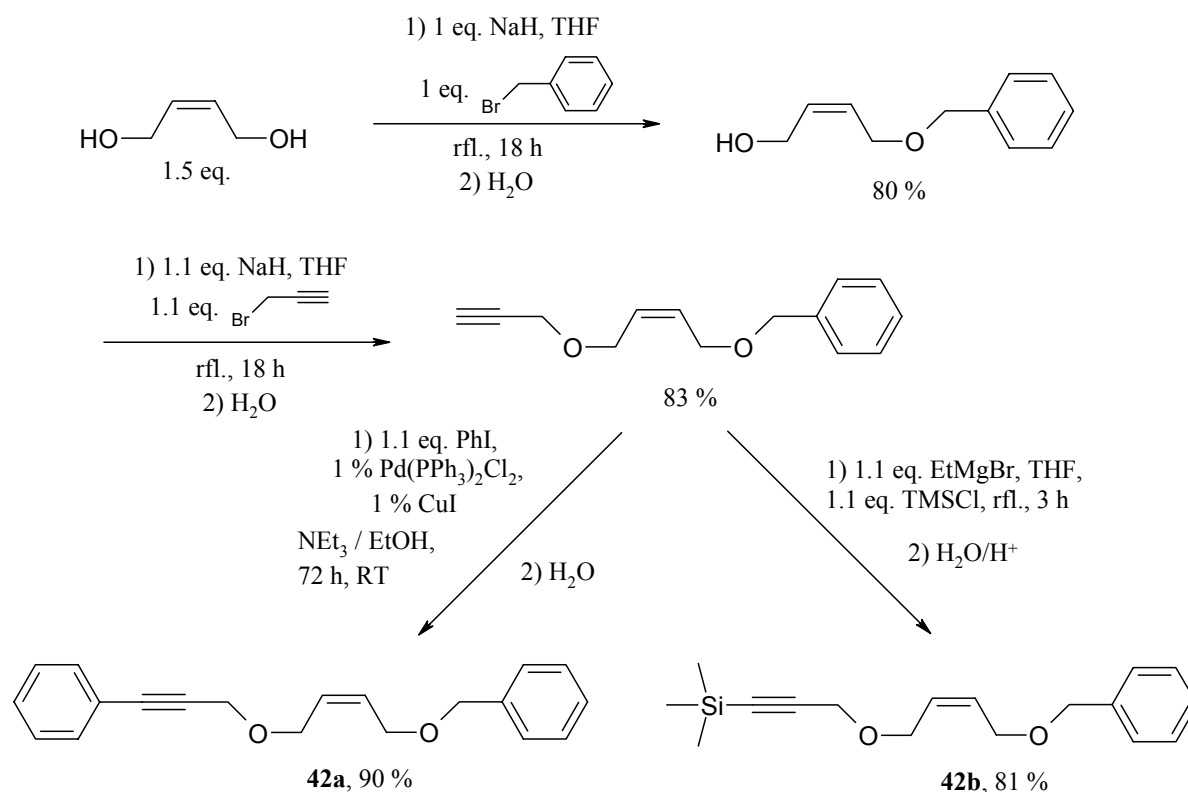
Zwei weitere Substrate, die zur Klasse der Malonester-Derivate gehören, stellen die Verbindungen **41a** und **41b** dar, deren Synthesen im folgenden *Schema 103* dargestellt sind. Es handelt sich dabei um klassische Malonester-Synthesestrategien, bei denen die beiden Alkylreste sukzessive eingeführt werden.



*Schema 103. Synthese der Substrate 41a und 41b.*



Zusätzlich wurden noch zwei weitere Substrate **42a** und **42b** synthetisiert, bei denen es sich um Derivate des 2-Buten-1,4-diols handelt, bei denen aber nicht wie vorher die Allylalkoholfunktion frei, sondern durch Veretherung mit Benzylbromid blockiert vorliegen. Auch die Synthesen dieser beiden Substrate basieren auf klassischen Ether-Synthesestrategien nach *Williamson*. Die Darstellungen der beiden Verbindungen **42a** und **42b** sind im folgenden *Schema 104* aufgeführt.



*Schema 104. Synthese der Substrate 42a und 42b.*

Als chirale Liganden sollten die eingesetzten Carbonsäuren selbst dienen. Dazu war es natürlich erforderlich, geeignete Säuren ausfindig zu machen. Als Quelle für derartige Verbindungen wurde der chirale Pool herangezogen. So wurden chirale Aminosäuren auf ihre Tauglichkeit untersucht. Es stellte sich jedoch heraus, dass nicht die Aminosäuren selbst, sondern ihre *N*-acetylierten Derivate eingesetzt werden können, die der sonst verwendeten Ameisensäure nicht nur im pK<sub>S</sub>-Wert, sondern auch in ihrer Aktivität sehr ähnlich sind. Als Standardverbindung wurde *N*-Acetyl-DL-Phenylalanin (*rac*-**34**) bzw. in enantiomerenreiner Form *N*-Acetyl-L-Phenylalanin ((*S*)-**34**) verwendet.

Die Anwendbarkeit der Carbonsäure (*S*)-**34** wurde zunächst getestet an Substrat **2a**, da hier die Synthesemethode bereits etabliert war. Es konnten unter den sonst gleichen Reaktionsbedingungen 61 % an transformiertem Produkt **5c** isoliert werden.

Alle im Folgenden aufgeführten palladiumkatalysierten *Alder*-En-Reaktionen wurden nach derselben Reaktionsvorschrift durchgeführt. In einem 25-ml-Schlenkkolben wurde der Katalysator **32** vorgelegt und in DCE gelöst. Anschließend wurden das Substrat und nach kurzem Rühren die angegebene Menge an Carbonsäure zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur gerührt und mittels DC-Kontrolle überwacht. Die durchgeführten Reaktionen sind in der folgenden *Tabelle 5* zusammengefasst.

**Tabelle 5.** *Versuchsübersicht der palladiumkatalysierten Alder-En-Reaktionen mit 1,6-Eninen ohne Allylalkohol-Funktion.*<sup>[a]</sup>

Nr.	Substrat	org. Säure	t	Ausb. <sup>[b],[c]</sup>
1	<b>2a</b>	20 % ( <i>S</i> )- <b>34</b>	24 h	61 % <b>5c</b>
2	<b>40a</b>	2 eq. HCOOH	48 h	U.u.
3	<b>40a</b>	2 eq. HCOOH	20 h, 30-40 °C	U.u.
4	<b>40a</b>	2 eq. Chloressigsäure	58 h	U.u.
5	<b>40b</b>	2 eq. HCOOH	72 h	U.u.
6	<b>40c</b>	2 eq. HCOOH	4 h	n.t.
7	<b>40d</b>	2 eq. HCOOH	2 h	n.t.
8	<b>40d</b>	20 % ( <i>S</i> )- <b>34</b>	24 h	n.t.
9	<b>40d</b>	10 % <i>rac</i> - <b>34</b>	72 h	55 % <b>43</b>
10	<b>40d</b>	10 % ( <i>S</i> )- <b>34</b>	72 h	55 % <b>43</b>
11	<b>41a</b>	2 eq. HCOOH	48 h	k.U.
12	<b>41b</b>	2 eq. HCOOH	48 h	U.u.
13	<b>42a</b>	2 eq. HCOOH	72 h	U.u.

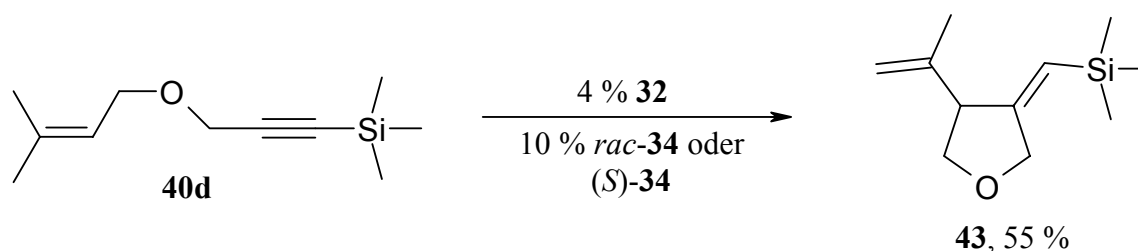
**Fortsetzung der Tabelle 5. Versuchsübersicht der palladiumkatalysierten Alder-En-Reaktionen mit 1,6-Eninen ohne Allylalkohol-Funktion.<sup>[a]</sup>**

Nr.	Substrat	org. Säure	t	Ausb. <sup>[b],[c]</sup>
14	<b>42b</b>	2 eq. HCOOH	24 h	n.t.
15	<b>42b</b>	20 % ( <i>S</i> )- <b>34</b>	24 h	U.u.
16	<b>42b</b>	20 % ( <i>S</i> )- <b>34</b>	72 h	U.u.

[a] allg. Reaktionsbedingungen: 1 eq. Substrat **2**, **40**, **41** oder **42** (0.1 M in DCE), 0.04 eq. **32**, Reaktion bei Raumtemperatur.

[b] k.U. = keine Umsetzung; U.u. = Umsetzung unvollständig; n.t. = untrennbares Produktgemisch. [c] Bei den Ausbeuten handelt sich um isolierte Ausbeuten, nach Aufarbeitung und chromatographischer Trennung der Substanzgemische.

Um die Einsetzbarkeit der neuen Substrate ohne Allylalkohol-Funktionalität zu testen, wurden diese zunächst unter Standardbedingungen (4 % Kat. **32**, 2 eq. HCOOH) umgesetzt. Doch dabei zeigte sich bereits, dass diese nur unter großen Schwierigkeiten transformiert werden konnten. In den meisten Fällen konnten keine Produkte, bzw. nur untrennbare Produktgemische erhalten werden. Lediglich bei Verwendung des Substrates **40d** konnte unter den angegebenen Bedingungen (*Tabelle 5*, Einträge 9 und 10) ein Produkt **43** (vgl. *Schema 105*) in moderaten Ausbeuten erhalten werden.



**Schema 105.** Umsetzung des Substrats **40d** liefert Produkt **43**.

Dieses Ergebnis war reproduzierbar, sowohl mit Säure *rac*-**34** als auch mit Säure (*S*)-**34**. Leider war aber bei beiden erhaltenen Produkten kein Enantiomerenüberschuss detektierbar. Die verwendeten Messmethoden ergaben keine ausreichenden Enantiomertrennungen, um eine Bestimmung der Enantiomerenverhältnisse zu gewährleisten.

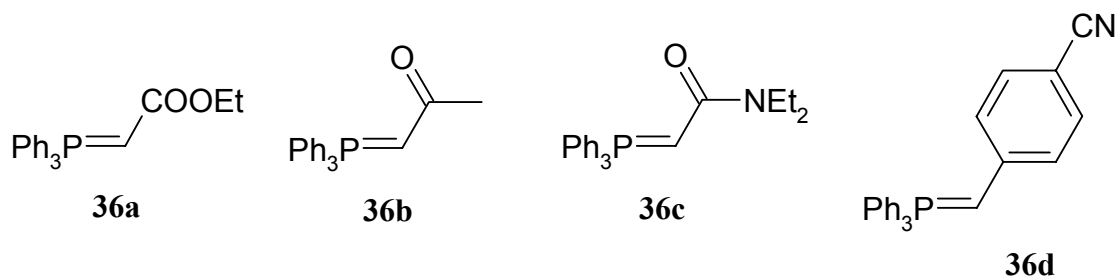
Aufgrund der negativen Ergebnisse wurde diese Strategie nicht weiter verfolgt und an dieser Stelle abgebrochen. Hier müssen erst noch weitere Vorarbeiten zum Auffinden einer geeigneten Analyseverfahren durchgeführt werden.

#### 4.6 Ein-Topf-Reaktionssequenzen auf Basis der *Alder*-En-Reaktionen mit In-Allylalkoholen

Die im Folgenden durchgeführten Ein-Topf-Reaktionssequenzen basieren auf den vorher vorgestellten Transformationen der In-Allylalkohol-Substrate zu den entsprechenden Aldehyden. Es wurde versucht, die in-situ entstandenen Aldehyde zu nutzen und sie in weitere Produkte zu überführen und so diese Folge von Reaktionen zu Ein-Topf-Synthesen auszubauen. Dabei wurden die Kombinationen *Alder*-En-Reaktion/*Wittig*-Olefinierung, *Alder*-En-Reaktion/*Leuckart-Wallach*-Reaktion, *Alder*-En-Reaktion/*Knoevenagel*-Kondensation und *Alder*-En-Reaktion/*Fischer*-Indol-Synthese durchgeführt, wobei aber lediglich die palladiumkatalysierte *Alder*-En-Reaktion im ersten Schritt zum Einsatz kam. Die Wahl fiel auf diese Konsekutivreaktionen, da sie mit den Reaktionsbedingungen der initialen *Alder*-En-Reaktion problemlos kompatibel sind. Außerdem wurden neue sequenzielle Katalysen entwickelt, bei denen die gleichen Reaktionsprodukte entstehen wie bei der Kombination *Alder*-En-Reaktion/*Leuckart-Wallach*-Reaktion, hier jedoch durch Ausnutzung der Tatsache, dass die verwendeten Katalysatoren auch für eine anschließende katalysierte reduktive Aminierung benutzt werden können. Die Reaktionsbedingungen lassen sich auf diese Weise wesentlich milder gestalten und die eingesetzten Startmaterialien können auf nahezu stöchiometrische Mengen reduziert werden.

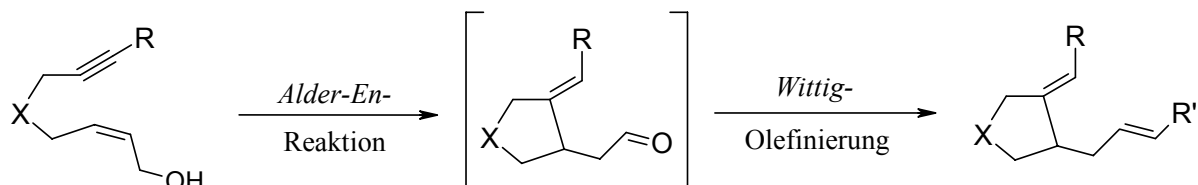
##### 4.6.1 Palladiumkatalysierte *Alder*-En-Reaktionen in Kombination mit der *Wittig*-Olefinierung

Bei den im Folgenden aufgeführten Reaktionen handelt es sich um die Ergebnisse der Kombination *Alder*-En-Reaktion/*Wittig*-Olefinierung. Wie unter den palladiumkatalysierten *Alder*-En-Reaktionen bereits beschrieben, wurde auch hier der erste Schritt der Cycloisomerisierung durchgeführt. Es wurde der Katalysator **32** vorgelegt, in 1,2-Dichlorethan gelöst und anschließend mit dem jeweiligen Substrat und mit der org. Säure versetzt. Nachdem die *Alder*-En-Reaktion bei Raumtemperatur abgeschlossen war (dies wurde durch DC-Kontrolle überwacht) wurde die entsprechende Menge eines stabilisierten Phosphoniumylids (vgl. *Schema 106*) zugegeben.



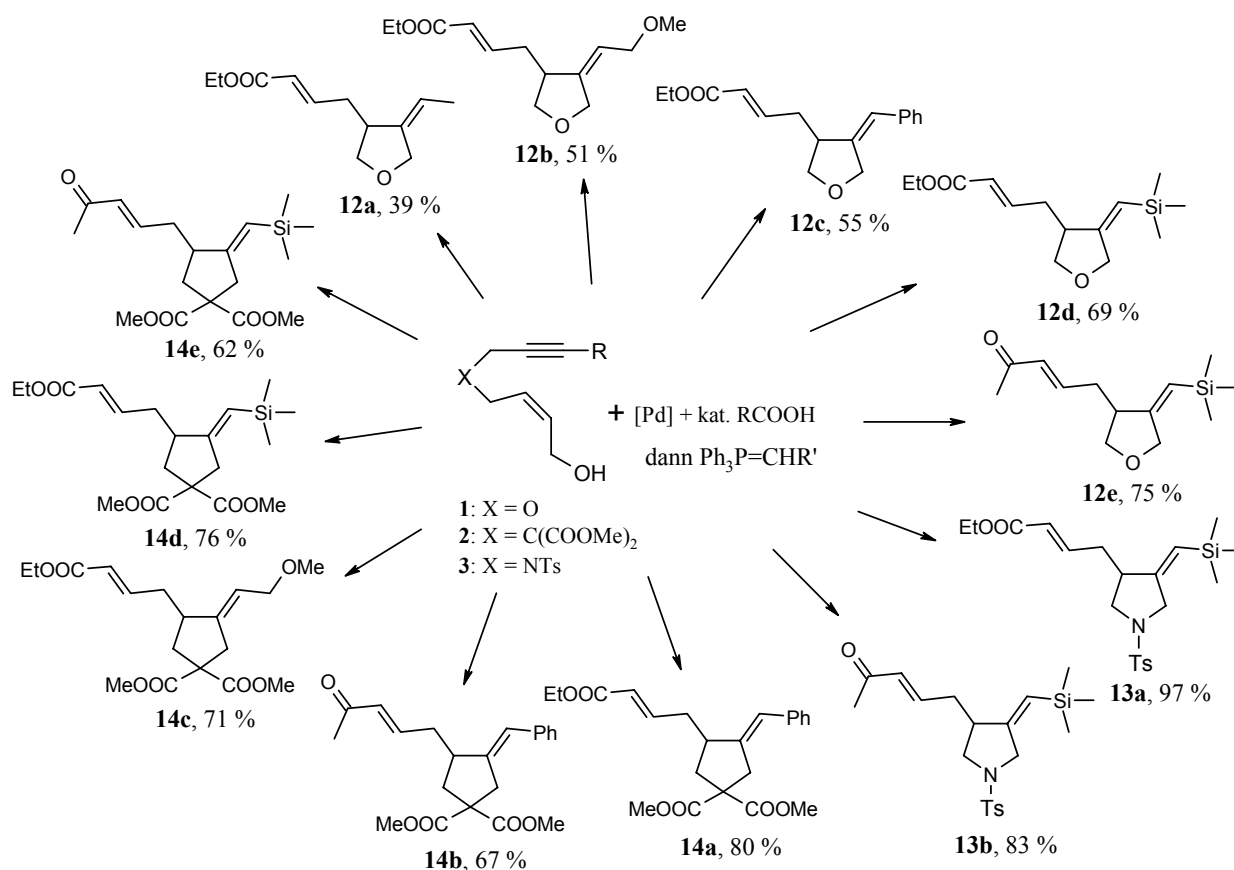
**Schema 106.** Eingesetzte stabilisierte Phosphoniumylide.

Dadurch wurde die *Wittig*-Olefinierung des in-situ gebildeten Aldehyds eingeleitet (vgl. *Schema 107*). Die Mischungen wurden bei Raumtemperatur die angegebene Zeit lang weitergerührt.



**Schema 107.** Allgemeines Reaktionsschema für diese Ein-Topf-Sequenz.

Nach jeweils 2-24 Stunden wurden die Reaktionen beendet und die Produkte isoliert. Dabei konnte eine Reihe von Verbindungen gewonnen und charakterisiert werden (*Schema 108*).



**Schema 108.** Produkte aus den Reaktionssequenzen Alder-En-Reaktion/Wittig-Olefinierung.

Die einzelnen Reaktionspartner und -bedingungen sind in der folgenden *Tabelle 6* im Einzelnen aufgeführt.

**Tabelle 6.** Versuchsübersicht palladiumkatalysierter Ein-Topf-Reaktionen aus Alder-En-Reaktion und Wittig-Olefinierung.<sup>[a]</sup>

Nr.	Substrat	Wittig-Rkt.	Temp. <sup>[b]</sup>	t <sup>[c]</sup>	Ausb. <sup>[d],[e]</sup>
1	<b>1b</b>	1.3 eq. <b>36a</b>	rfl.	a) 1 h b) 20 h	69 % <b>12d</b>
2	<b>1b</b>	1.5 eq. <b>36b</b>	RT	a) 45 min, b) 24 h	75 % <b>12e</b>
3	<b>1b</b>	1.5 eq. <b>36d</b>	RT	a) 15 min, b) 2 h	92 % <b>12f</b> , n.t.
4	<b>1c</b>	1.3 eq. <b>36a</b>	rfl.	a) 2 h b) 20 h	39 % <b>12a</b>

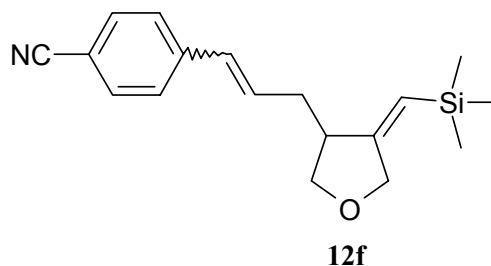
*Fortsetzung der Tabelle 6. Versuchsübersicht palladiumkatalysierter Ein-Topf-Reaktionen aus Alder-En-Reaktion und Wittig-Olefinierung.<sup>[a]</sup>*

Nr.	Substrat	Wittig-Rkt.	Temp. <sup>[b]</sup>	t <sup>[c]</sup>	Ausb. <sup>[d],[e]</sup>
5	<b>1d</b>	1.3 eq. <b>36a</b>	rfl.	a) 1.5 h b) 20 h	51 % <b>12b</b>
6	<b>1e</b>	1.3 eq. <b>36a</b>	rfl.	a) 2 h b) 20 h	44 % <b>12c</b>
7	<b>1e</b>	1.8 eq. <b>36a</b>	RT	a) 2 h b) 18 h	55 % <b>12c</b>
8	<b>2a</b>	1.8 eq. <b>36a</b>	RT	a) 2h b) 6 h	76 % <b>14d</b>
9	<b>2a</b>	1.8 eq. <b>36b</b>	RT	a) 2h b) 18 h	62 % <b>14e</b>
10	<b>2b</b>	1.8 eq. <b>36a</b>	RT	a) 3 h b) 24 h	80 % <b>14a</b>
11	<b>2b</b>	1.8 eq. <b>36b</b>	RT	a) 3 h b) 24 h	67 % <b>14b</b>
12	<b>2d</b>	1.8 eq. <b>36a</b>	RT	a) 2 h b) 24 h	71 % <b>14c</b>
13	<b>3c</b>	1.5 eq. <b>36a</b>	RT	a) 15 min, b) 24 h	97 % <b>13a</b>
14	<b>3c</b>	1.5 eq. <b>36b</b>	RT	a) 15 min, b) 24 h	83 % <b>13b</b>
15	<b>3c</b>	1.5 eq. <b>36c</b>	RT	a) 15 min, b) 24 h	k.U.

[a] allg. Reaktionsbedingungen für die Alder-En-Reaktionen: 1 eq. Substrat **1**, **2** oder **3** (0.1 M in DCE), 0.04 eq. **32**, 2 eq. HCOOH, Alder-En-Reaktionen bei Raumtemperatur durchgeführt. [b] Die Temperatur bezieht sich auf die Wittig-Reaktion. [c] Reaktionszeiten a) Alder-En-Reaktion, b) Wittig-Olefinierung. [d] k.U. = keine Umsetzung, n.t. = nicht trennbares Isomergemisch. [e] Bei den Ausbeuten handelt sich um isolierte Ausbeuten, nach Aufarbeitung und chromatographischer Trennung der Substanzgemische.

Bei der Durchführung dieser Reaktionssequenzen stellte sich heraus, dass es sich bei der Wittig-Olefinierung um eine in diesem Zusammenhang hervorragend geeignete Konsekutivreaktion handelt. Die Olefinierungsreaktion erwies sich als extrem kompatibel mit den Reaktionsbedingungen der palladiumkatalysierten Alder-En-Reaktion, was sich in den Ausbeuten widerspiegelte. Wenn man die Ausbeuten der einfachen palladiumkatalysierten Alder-En-Reaktion mit den Ausbeuten der Reaktionssequenz Alder-En-Reaktion/Wittig-

Olefinierung vergleicht, so stellt man fest, dass diese nur um wenige Prozent differieren. So konnte z.B. Verbindung **4a** mit 41 % Ausbeute, Verbindung **12a** mit 39 % isoliert werden. Verbindung **6a** wurde mit 98 %, Verbindung **13a** mit 97 % erhalten. Die geringe Abweichung lässt sich eher auf Verluste bei der Reinigung zurückführen als auf eine unvollständige Umsetzung während der *Wittig*-Olefinierung. Im Allgemeinen kann man feststellen, dass das Phosphonium-Ylid **36a** bessere Ausbeuten liefert als **36b**. Nur bei Verwendung des Phosphonium-Ylids **36c** konnte keine Konversion festgestellt werden. Eine Erklärung hierfür kann nicht gegeben werden. Das Phosphonium-Ylid **36d** lieferte sehr gute Ausbeuten. Leider handelte es sich dabei um ein Isomeregemisch, welches nicht trennbar war. Genauere Untersuchungen zeigten, dass es sich in diesem Fall bei dem gebildeten Olefin **12f** um ein Gemisch von (*E*)/(*Z*)-Isomeren im Verhältnis von ca. 1:1 handelte (vgl. *Abbildung 11*).



*Abbildung 11. Produkt 12f als Gemisch zweier Isomere.*

Bei allen anderen Produkten handelte es sich fast ausschließlich um die (*E*)-konfigurierten Olefine, deren fast ausschließliche Bildung sich durch die Verwendung von stabilisierten Phosphonium-Yliden erklären lässt.<sup>49</sup> Die entsprechenden (*Z*)-Isomeren traten manchmal in Spuren auf (auf dem DC detektierbar) und konnten nicht isoliert werden.

### Spektroskopische Charakterisierung der Reaktionsprodukte 12, 13 und 14

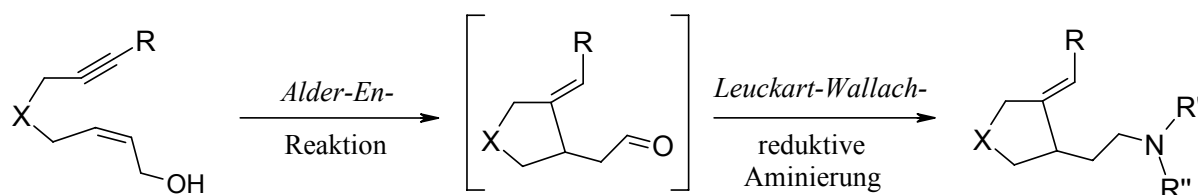
Die Identifizierung der Reaktionsprodukte erfolgte erneut durch Heranziehen von <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, DEPT- und 2D-NMR-Spektroskopie, außerdem durch IR-Spektroskopie, Massen- und hochaufgelöster Massenspektrometrie und Verbrennungsanalyse. Die Tetrahydrofuran-, Cyclopentan- und Pyrrolidin-Grundgerüste waren aus den *Alder*-En-Reaktionen bereits hinlänglich bekannt und konnten in den erhaltenen Spektren leicht erkannt werden. Dass es sich bei den erhaltenen Reaktionsprodukten um die erwarteten *Wittig*-Olefinierungs-Produkte



handelt, kann v.a. in den Massenspektren durch Auftreten der Molekülpeaks und durch die hochaufgelösten Massenspektren bewiesen werden, die die richtigen molekularen Zusammensetzungen mit sehr hoher Genauigkeit wiedergeben. Die Konfiguration der während der *Wittig*-Reaktion gebildeten CC-Doppelbindung kann sehr gut durch die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren geklärt werden. Das Auftreten zweier neuer olefinischer Protonen mit chemischen Verschiebungen um  $\delta$  5.80-7.00 zeigt sehr deutlich das Vorliegen der neuen Doppelbindung an. Kopplungskonstanten dieser beiden Protonen von ca. 15-16 Hz zeigen recht deutlich, dass es sich dabei um eine (*E*)-konfigurierte Doppelbindung handeln muss. Bei den Verbindungen **13a**, **13b** und **14b** wurde außerdem durch Elementaranalysen bewiesen, dass die richtige molekulare Zusammensetzung angenommen wurde.

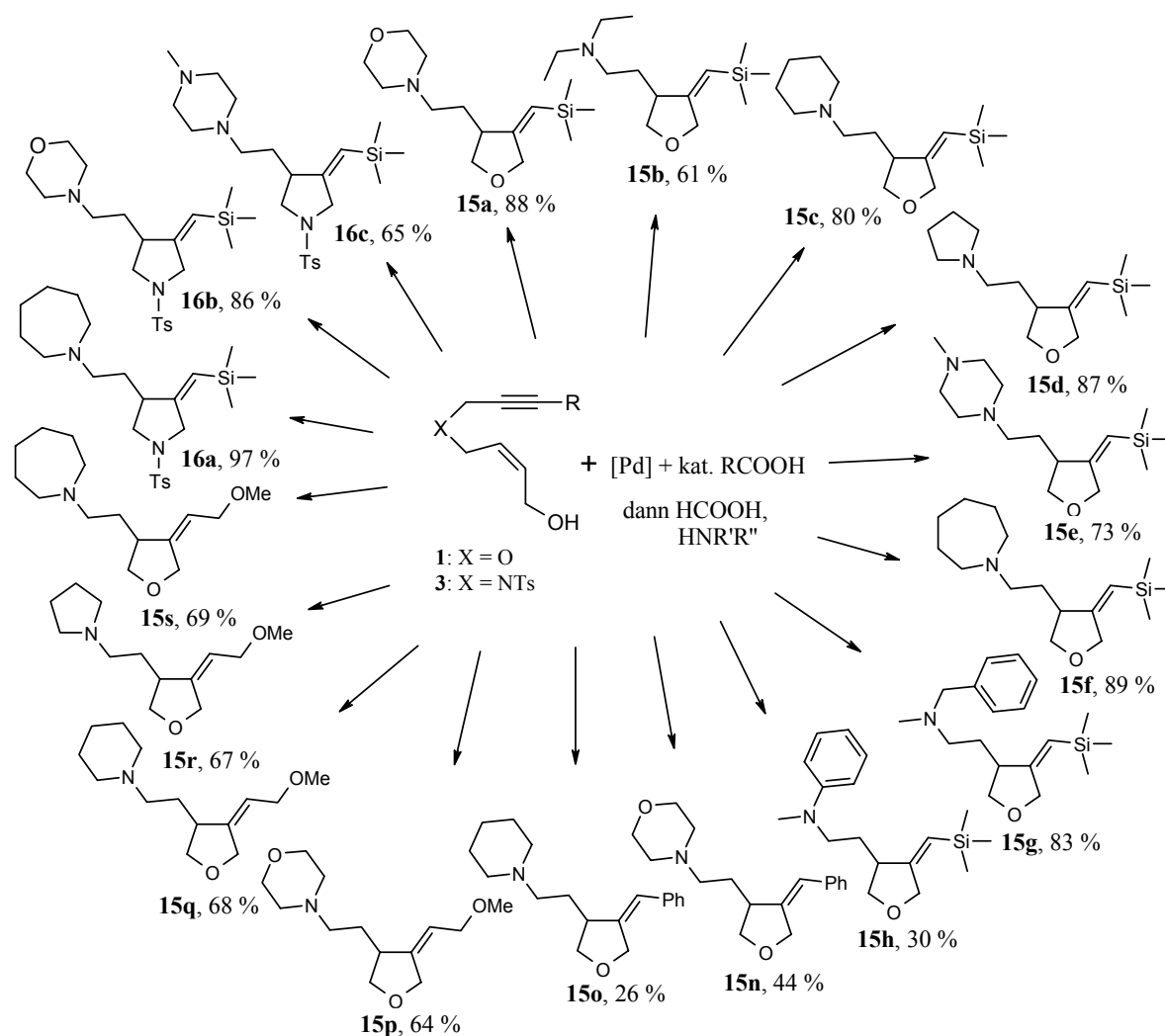
#### 4.6.2 Palladiumkatalysierte *Alder-En*-Reaktionen in Kombination mit der *Leuckart-Wallach*-Reaktion

Ein weiterer Ansatz innerhalb der hier untersuchten Ein-Topf-Reaktionen bestand darin, den jeweils während der palladiumkatalysierten *Alder-En*-Reaktion entstandenen Aldehyd in einer *Leuckart-Wallach*-Reaktion mit sekundären Aminen weiter umzusetzen. Diese Sequenzen wurden im Folgenden durchgeführt. Der erste Schritt war erneut analog den zuvor beschriebenen palladiumkatalysierten *Alder-En*-Reaktionen. Es wurde der Katalysator **32** vorgelegt, in DCE gelöst und anschließend mit dem jeweiligen Substrat und Ameisensäure als organischer Säure versetzt. Nachdem die *Alder-En*-Reaktion bei Raumtemperatur abgeschlossen war (dies wurde durch DC-Kontrolle überwacht) wurde die entsprechende Menge an sekundärem Amin und weiterer Ameisensäure zugesetzt und die Mischung auf 60 °C erhitzt und bei dieser Temperatur mehrere Stunden lang gerührt. Die einsetzende Gasentwicklung ( $\text{CO}_2$ ) zeigte die stattfindende Reaktion zuverlässig an (vgl. *Schema 109*).



**Schema 109.** Allgemeines Reaktionsschema für diese Ein-Topf-Sequenz.

Nach ca. 4 h, nach denen keine weitere Gasentwicklung mehr festgestellt werden konnte, wurden die Reaktionen beendet, die Reaktionsmischungen auf Diethylether gegossen, mit Kaliumcarbonat basisch gestellt, filtriert und die Rückstände chromatographisch gereinigt. Die Schwierigkeit bestand darin, die richtige stationäre Phase für die Chromatographie zu finden. Die besten Ergebnisse und Ausbeuten konnten unter Verwendung von basischem Aluminiumoxid (Brockmann-Aktivität IV) erzielt werden. Als sekundäre Amine konnten unterschiedlichste Vertreter eingesetzt werden. Das Spektrum reichte von aliphatischen Aminen wie Diethylamin, Piperidin, Morpholin oder 1-Methyl-piperazin bis hin zu *N*-Methylbenzylamin oder auch *N*-Methyl-anilin. Die erzielten Ausbeuten erstreckten sich in einem Bereich von 26 bis 97 %. Die so erhaltenen Produkte sind in folgendem *Schema 110* aufgeführt.



**Schema 110.** Produkte aus den Reaktionssequenzen Alder-En-Reaktion/  
Leuckart-Wallach-Reaktion.

Die einzelnen Reaktionspartner und -bedingungen können aus der folgenden *Tabelle 7* entnommen werden.

**Tabelle 7.** *Versuchsübersicht palladiumkatalysierter Ein-Topf-Reaktionen aus Alder-En- und Leuckart-Wallach-Reaktion.*<sup>[a]</sup>

Nr.	Substrat	Amin	Temp. <sup>[b]</sup>	t <sup>[b]</sup>	Ausbeute <sup>[c],[d]</sup>
1	<b>1b</b>	1.3 eq. Diisopropylamin	a) RT b) RT	a) 45 min b) 2 h	k.U.
2	<b>1b</b>	1.5 eq. Piperidin	a) RT b) RT	a) 45 min b) 75 min	n.i.
3	<b>1b</b>	1.5 eq. Diisopropylamin	a) RT b) RT	a) 45 min b) 14 h	k.U.
4	<b>1b</b>	1.5 eq. Morpholin	a) RT b) RT	a) 45 min b) 14 h	n.i.
5	<b>1b</b>	1.5 eq. Piperidin	a) RT b) RT	a) 45 min b) 75 min	n.i.
6 <sup>[e]</sup>	<b>1b</b>	1.5 eq. Morpholin	a) RT b) RT	a) 20 min b) 90 min	38 % <b>15a</b>
7	<b>1b</b>	4 eq. Morpholin	a) RT b) 60 °C	a) 2 h b) 4 h	88 % <b>15a</b>
8	<b>1b</b>	3 eq. Benzylamin	a) RT b) 60 °C	a) 2 h b) 3 h	n.i.
9	<b>1b</b>	4 eq. Piperidin	a) RT b) 60 °C	a) 2 h b) 4 h	80 % <b>15c</b>
10	<b>1b</b>	4 eq. Diethylamin	a) RT b) 60 °C	a) 2 h b) 4 h	61 % <b>15b</b>
11	<b>1b</b>	4 eq. Pyrrolidin	a) RT b) 60 °C	a) 2 h b) 4 h	87 % <b>15d</b>
12	<b>1b</b>	4 eq. 1-Methyl-piperazin	a) RT b) 60 °C	a) 45 min b) 4 h	73 % <b>15e</b>
13	<b>1b</b>	4 eq. HN(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	a) RT b) 60 °C	a) 45 min b) 4 h	89 % <b>15f</b>
14	<b>1b</b>	6 eq. Benzylamin	a) RT b) 60 °C	a) 45 min b) 4 h	v.P.
15	<b>1b</b>	3 eq. Diisopropylamin	a) RT b) 60 °C	a) 45 min b) 4 h	n.i.

*Fortsetzung der Tabelle 7. Versuchsübersicht palladiumkatalysierter Ein-Topf-Reaktionen aus Alder-En- und Leuckart-Wallach-Reaktion.<sup>[a]</sup>*

Nr.	Substrat	Amin	Temp. <sup>[b]</sup>	t <sup>[b]</sup>	Ausbeute <sup>[c],[d]</sup>
16	<b>1b</b>	4 eq. Allylcyclohexylamin	a) RT b) 60 °C	a) 45 min b) 4 h	n.i.
17	<b>1b</b>	4 eq. Diallylamin	a) RT b) 60 °C	a) 45 min b) 4 h	n.i.
18	<b>1b</b>	4 eq. Phenothiazin	a) RT b) 60 °C	a) 30 min b) 12 h	k.U.
19	<b>1b</b>	4 eq. Diphenylamin	a) RT b) 60 °C	a) 30 min b) 4 h	k.U.
20	<b>1b</b>	4 eq. <i>N</i> -Methylbenzylamin	a) RT b) 60 °C	a) 15 min b) 5 h	83 % <b>15g</b>
21	<b>1b</b>	4 eq. <i>N</i> -Methyl-anilin	a) RT b) 60 °C	a) 15 min b) 4 h	30 % <b>15h</b>
22	<b>1d</b>	4 eq. Morpholin	a) RT b) 60 °C	a) 90 min b) 4 h	64 % <b>15p</b>
23 <sup>[f]</sup>	<b>1d</b>	4 eq. Piperidin	a) RT b) 60 °C	a) 90 min b) 4 h	68 % <b>15q</b>
24 <sup>[f]</sup>	<b>1d</b>	4 eq. Pyrrolidin	a) RT b) 60 °C	a) 90 min b) 4 h	67 % <b>15r</b>
25	<b>1d</b>	4 eq. HN(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	a) RT b) 60 °C	a) 90 min b) 4 h	69 % <b>15s</b>
26	<b>1e</b>	4 eq. Morpholin	a) RT b) 60 °C	a) 1 h b) 4 h	44 % <b>15n</b>
27	<b>1e</b>	4 eq. Piperidin	a) RT b) 60 °C	a) 1 h b) 4 h	26 % <b>15o</b>
28	<b>2a</b>	4 eq. Morpholin	a) RT b) 60 °C	a) 2 h b) 4 h	n.i.
29	<b>2a</b>	4 eq. HN(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	a) RT b) 60 °C	a) 2 h b) 18 h	n.i.
30	<b>2b</b>	2 eq. Piperidin	a) RT b) 60 °C	a) 2 h b) 2.5 h	n.i.
31	<b>3c</b>	4 eq. HN(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	a) RT b) 60 °C	a) 15 min b) 18 h	97 % <b>16a</b>
32	<b>3c</b>	4 eq. Morpholin	a) RT b) 60 °C	a) 15 min b) 18 h	86 % <b>16b</b>

**Fortsetzung der Tabelle 7. Versuchsübersicht palladiumkatalysierter Ein-Topf-Reaktionen aus Alder-En- und Leuckart-Wallach-Reaktion.**<sup>[a]</sup>

Nr.	Substrat	Amin	Temp. <sup>[b]</sup>	t <sup>[b]</sup>	Ausbeute <sup>[c],[d]</sup>
33	<b>3c</b>	4 eq. 1-Methyl-piperazin	a) RT b) 60 °C	a) 15 min b) 18 h	65 % <b>16c</b>

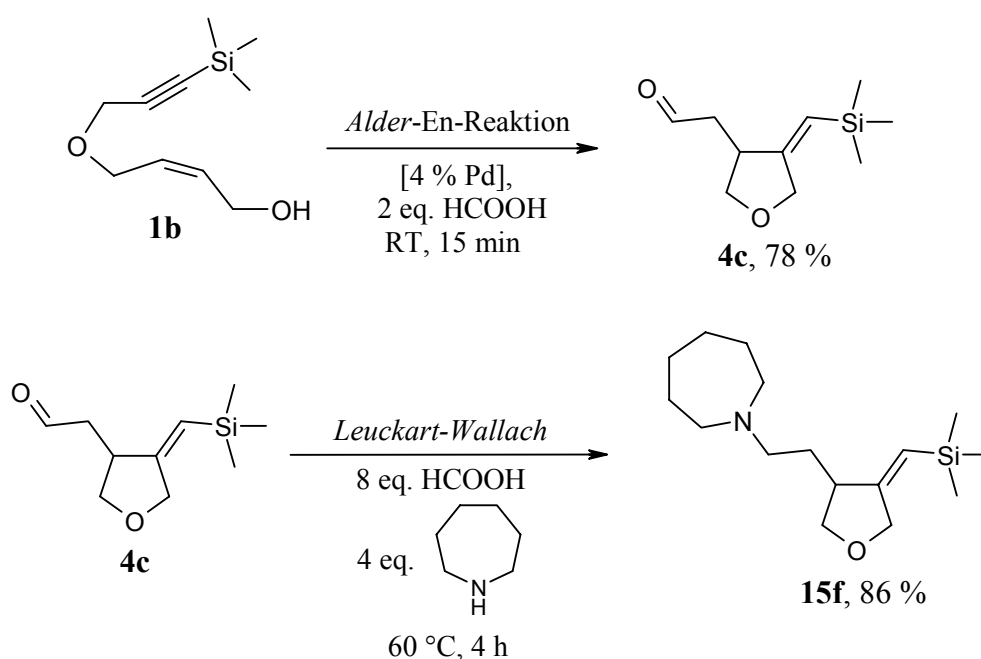
[a] allg. Reaktionsbedingungen für die Alder-En-Reaktionen: 1 eq. Substrat **1**, **2** oder **3** (0.1 M in DCE), 0.04 eq. **32**, 2 eq. HCOOH bei der Alder-En-Reaktion, 8 eq. HCOOH bei der reduktiven Aminierung nach Leuckart-Wallach. [b] Die erste Angabe bezieht sich auf die Alder-En-Reaktion, die zweite Angabe auf die reduktive Aminierung. [c] k.U. = keine Umsetzung; n.i. = nicht isolierbar; v.P. = viele Produkte, nicht trennbar. [d] Bei den Ausbeuten handelt sich um isolierte Ausbeuten, nach Aufarbeitung und chromatographischer Trennung der Substanzgemische. [e] nur 3 eq. HCOOH bei der Alder-En-Reaktion, keine weitere Zugabe von HCOOH bei der reduktiven Aminierung. [f] Zugabe von 4Å-MS bei der reduktiven Aminierung.

Nach einigen Experimenten zeigte sich, dass die Leuckart-Wallach-Reaktion am besten bei 60 °C durchgeführt werden kann. Das größte Problem stellte am Anfang aber nicht die Durchführung der Reaktionen selbst, sondern die Isolierung der tertiären Amine dar. Zunächst wurde zur Reinigung eine Chromatographie an Kieselgel versucht, doch hier konnten die Reaktionsprodukte nicht eluiert werden, auch nicht nachdem die mobile Phase sehr polar eingestellt worden war. Danach wurde versucht anstatt von Kieselgel als stationärer Phase neutrales Aluminiumoxid zu verwenden, doch auch hier gab es Schwierigkeiten. Erst nachdem Experimente mit verschiedenen Aktivitätsstufen an basischem Aluminiumoxid gemacht worden waren, konnte das beste System identifiziert werden. Es wurde im Folgenden basisches Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe IV verwendet, mit dem sehr gute Ergebnisse erzielt werden konnten.

Im Allgemeinen kann festgestellt werden, dass alle sekundären Amine, die sterisch nicht zu stark gehindert sind, bei dieser Ein-Topf-Reaktionssequenz eingesetzt werden können und gute bis sehr gute Ausbeuten liefern. So konnte z.B. Diisopropylamin nicht eingesetzt werden. Hier war keine reduktive Aminierung feststellbar. Primäre Amine konnten ebenfalls nicht verwendet werden. Dies wurde am Beispiel von Benzylamin versucht, mit dem kein eindeutiges Produkt identifiziert werden konnte, sondern ein untrennbares Produktgemisch erhalten wurde. Die gute Eignung der Leuckart-Wallach-Reaktion als Konsekutivreaktion in diesem Zusammenhang zeigt sich vor allem an den erzielten Ausbeuten. Ähnlich der zuvor beschriebenen Wittig-Olefinierung lieferte diese Folgereaktion in vielen Fällen vollständige, in einigen Fällen fast vollständige Konversion. Die palladiumkatalysierte Alder-En-

Cycloisomerisierung des Substrates **1b** lieferte, wie bereits beschrieben, 85 % Reaktionsprodukt **4c**. Bei vielen der hier aufgeführten Ein-Topf-*Alder-En/Leuckart-Wallach*-Sequenzen mit dem Substrat **1b** konnten ebenfalls viele Produkte mit Ausbeuten von 70-89 % isoliert werden. Beim Substrat **3c** gilt entsprechendes. Hier wurden 97 % an Produkt **16a** erhalten. Der zugrunde liegende Aldehyd **6a** konnte mit einer Ausbeute von 98 % erhalten werden.

Um auszuschließen, dass das anwesende Palladium auch in der anschließenden reduktiven Aminierung eine Rolle spielt, wurde ein Experiment durchgeführt, bei dem die reduktive Aminierung in Abwesenheit einer Palladiumverbindung durchgeführt wurde. Dazu wurde zunächst das Substrat **1b** unter Standardbedingungen cycloisomerisiert und der resultierende Aldehyd **4c** isoliert. Dieser wurde anschließend unter den *Leuckart-Wallach*-Standardbedingungen eingesetzt und einer reduktiven Aminierung bei 60 °C mit Ameisensäure und Hexamethylenimin unterzogen. Dabei konnte das tertiäre Amin **15f** mit 86 % Ausbeute gewonnen werden, also mit fast exakt der gleichen Ausbeute wie in der zweistufigen Ein-Topf-Synthese, die zuvor beschrieben worden ist (vgl. *Schema 111*).



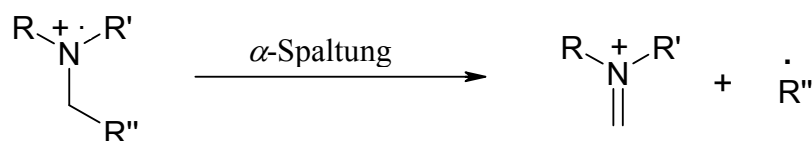
*Schema 111. Zweistufiges Kontrollexperiment zur Synthese von 15f.*

Es kann also davon ausgegangen werden, dass das anwesende Palladium keinen großen Einfluss auf die hier aufgezeigten reduktiven Aminierungen nach *Leuckart-Wallach* hat, und

dass damit ein Mechanismus wie er von *Allegretti*<sup>63</sup> vorgeschlagen wurde zumindest hier nicht Betracht kommt.

### Spektroskopische Charakterisierung der Reaktionsprodukte 15 und 16

Die Charakterisierung der erhaltenen Produkte **15** und **16** erfolgte unter Zuhilfenahme derselben spektroskopischen Messmethoden wie zuvor beschrieben. Dabei konnten die Grundkörper der Tetrahydrofurane leicht durch Spektrenvergleich mit den bereits bekannten Spektren der *Alder*-En-Produkte erkannt und identifiziert werden. In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren waren v.a. die Signal-Multipletts der Amin-Substituenten charakteristisch, die wie erwartet im Bereich um  $\delta$  2 auftreten. In den Massenspektren konnten in jedem der untersuchten Fälle Peaks identifiziert werden, meist jene mit der höchsten Intensität, die den Massen der Amin-Reste zzgl. einer Methylengruppe entsprechen. Deren Bildung kann durch  $\alpha$ -Spaltung am Amin-Substituenten erklärt werden (vgl. *Schema 112*).



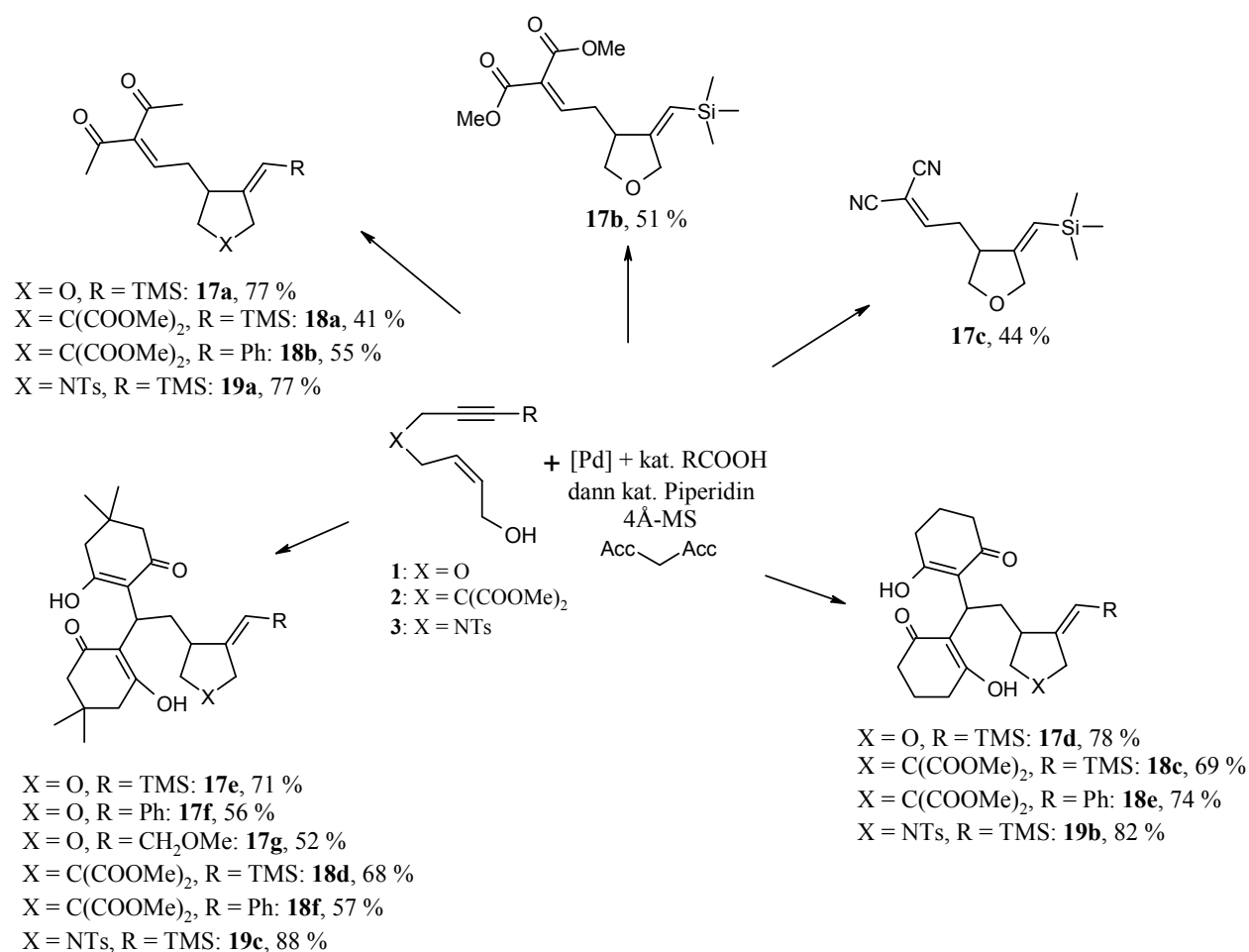
*Schema 112. Bildung des Massefragments mit der höchsten Intensität durch  $\alpha$ -Spaltung.*

Das Produkt **15f** aus dem Kontrollexperiment wurde identifiziert durch Spektrenvergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren mit denen des zuvor im Ein-Topf-Verfahren hergestellten Produktes **15f**.

#### 4.6.3 Palladiumkatalysierte *Alder*-En-Reaktionen in Kombination mit der *Knoevenagel*-Kondensation

Als dritte Konsekutivreaktion neben *Wittig*-Olefinierung und *Leuckart-Wallach*-Reaktion wurde die *Knoevenagel*-Kondensation eingesetzt. Der jeweils erste Schritt der Reaktionssequenzen war auch hier ganz analog den zuvor beschriebenen palladiumkatalysierten *Alder*-En-Reaktionen. Es wurde der Katalysator **32** vorgelegt, in DCE gelöst und anschließend mit dem jeweiligen Substrat und Ameisensäure oder *rac*-**34** als

organische Säuren versetzt. Nachdem die *Alder-En-Reaktion* bei Raumtemperatur abgeschlossen war (dies wurde durch DC-Kontrolle überwacht) wurde eine katalytische Menge an Piperidin zugegeben. Danach erfolgten die weitere Zugabe der CH-aciden Verbindung und schließlich die Zugabe von 4Å-MS. Die Mischungen wurden mehrere Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach der jeweils angegebenen Zeit wurden die Reaktionen beendet, die Reaktionsmischungen auf Diethylether gegossen, filtriert und die Rückstände chromatographisch gereinigt. Auf diese Weise konnte eine Reihe von *Knoevenagel-Kondensationsprodukten* gewonnen werden. Diese Produkte sind in folgendem *Schema 113* aufgeführt.



**Schema 113.** Produkte aus den Reaktionssequenzen *Alder-En-Reaktion*/  
*Knoevenagel-Kondensation*.

Die einzelnen Reaktionspartner und -bedingungen können aus der folgenden *Tabelle 8* entnommen werden.



**Tabelle 8.** *Versuchsübersicht palladiumkatalysierter Ein-Topf-Reaktionen aus Alder-En-Reaktion und Knoevenagel-Kondensation.<sup>[a]</sup>*

Nr.	Substrat	Knoevenagel-Kondensation	t <sup>[b]</sup>	Ausbeute <sup>[c],[d]</sup>
1	<b>1b</b>	2.2 eq. Malonodinitril, 4Å-MS	a) 1 h b) 18 h	n.i.
2	<b>1b</b>	1.5 eq. Acetylaceton, 4Å-MS	a) 45 min b) 20 h	77 % <b>17a</b>
3	<b>1b</b>	1.5 eq. Malonodinitril, 4Å-MS	a) 45 min b) 18 h	44 % <b>17c</b>
4	<b>1b</b>	1.5 eq. 1,3-Diphenyl-propan-1,3-dion, 4Å-MS	a) 45 min b) 20 h	k.U.
5	<b>1b</b>	1.5 eq. 1,3-Diphenyl-propan-1,3-dion, 4Å-MS	a) 45 min b) 20 h	k.U.
6 <sup>[f]</sup>	<b>1b</b>	1.5 eq. 1,3-Diphenyl-propan-1,3-dion, 4Å-MS	a) 15 min b) 18 h	k.U.
7	<b>1b</b>	1.5 eq. Cyclohexan-1,3-dion, 4Å-MS	a) 45 min b) 18 h	56 % <b>17d</b>
8	<b>1b</b>	2.1 eq. Cyclohexan-1,3-dion, 4Å-MS	a) 15 min b) 18 h	78 % <b>17d</b>
9	<b>1b</b>	1.5 eq. Dimethylmalonat, 4Å-MS	a) 15 min b) 18 h	51 % <b>17b</b>
10	<b>1b</b>	2.1 eq. 5,5-Dimethylcyclo-hexan-1,3-dion, 4Å-MS	a) 15 min b) 18 h	71 % <b>17e</b>
11	<b>1b</b>	1.5 eq. Malonamid, 4Å-MS	a) 15 min b) 18 h	k.U.
12	<b>1b</b>	1.6 eq. Indan-1,3-dion, 4Å-MS	a) 15 min b) 18 h	n.i.
13	<b>1b</b>	1 eq. Acetylaceton 1 eq. 5,5-Dimethylcyclo-hexan-1,3-dion, 4Å-MS	a) 15 min b) 1 h, 15 h	29 % <b>17e</b>
14	<b>1b</b>	2.1 eq. 2,2-Dimethyl-[1,3]dioxan-4,6-dion, 4Å-MS	a) 20 min b) 18 h	n.i.
15	<b>1b</b>	2.1 eq. 1,3-Dimethyl-pyrimidin-2,4,6-trion, 4Å-MS	a) 20 min b) 18 h	n.i.

*Fortsetzung der Tabelle 8. Versuchsübersicht palladiumkatalysierter Ein-Topf-Reaktionen aus Alder-En-Reaktion und Knoevenagel-Kondensation.<sup>[a]</sup>*

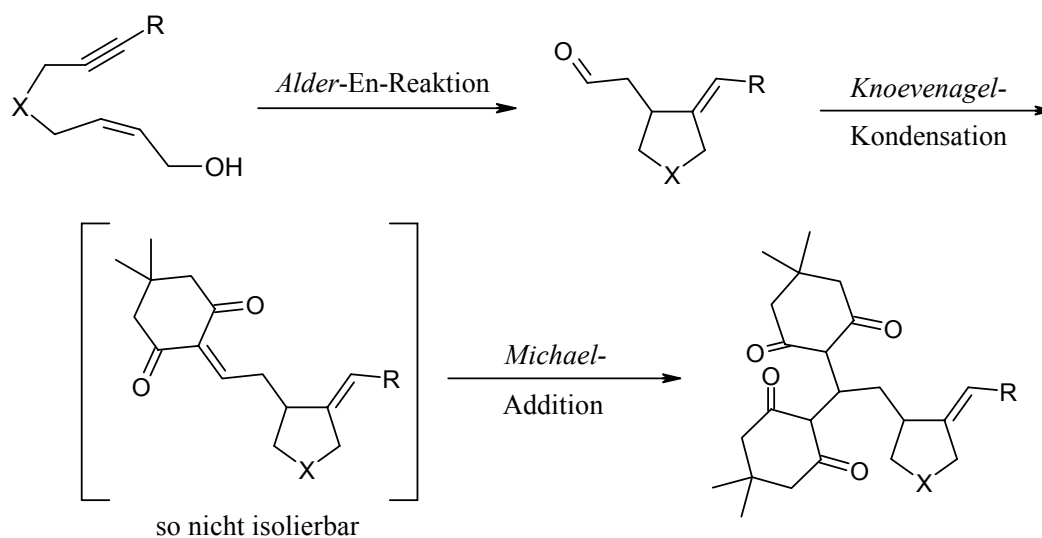
Nr.	Substrat	Knoevenagel-Kondensation	t <sup>[b]</sup>	Ausbeute <sup>[c],[d]</sup>
16	<b>1c</b>	2.1 eq. 5,5-Dimethylcyclo-hexan-1,3-dion, 4Å-MS	a) 2 h b) 18 h	n.i.
17	<b>1d</b>	1.5 eq. Acetylaceton	a) 60 min b) 18 h	n.i.
18	<b>1d</b>	2.1 eq. Cyclohexan-1,3-dion, 4Å-MS	a) 90 min b) 18 h	n.i.
19	<b>1d</b>	2.1 eq. 5,5-Dimethylcyclo-hexan-1,3-dion, 4Å-MS	a) 2 h b) 18 h	52 % <b>17g</b>
20 <sup>[e]</sup>	<b>1e</b>	1.8 eq. Dimethylmalonat	a) 90 min b) 18 h	v.P.
21	<b>1e</b>	2.1 eq. 5,5-Dimethylcyclo-hexan-1,3-dion, 4Å-MS	a) 2.5 h b) 18 h	56 % <b>17f</b>
22	<b>2a</b>	1.1 eq. Acetylaceton, 4Å-MS	a) 2 h b) 18 h	41 % <b>18a</b>
23	<b>2a</b>	2.1 eq. 5,5-Dimethylcyclo-hexan-1,3-dion, 4Å-MS	a) 2 h b) 18 h	68 % <b>18d</b>
24	<b>2a</b>	1.2 eq. Dimethylmalonat, 4Å-MS	a) 2 h b) 18 h	n.i.
25	<b>2a</b>	2.1 eq. 1,3-Dimethyl-pyrimidin-2,4,6-trion, 4Å-MS	a) 2 h b) 18 h	n.i.
26	<b>2a</b>	2.1 eq. Cyclohexan-1,3-dion, 4Å-MS	a) 2 h b) 18 h	69 % <b>18c</b>
27	<b>2b</b>	2.1 eq. 5,5-Dimethylcyclo-hexan-1,3-dion, 4Å-MS	a) 3 h b) 18 h	57 % <b>18f</b>
28	<b>2b</b>	1.2 eq. Acetylaceton, 4Å-MS	a) 5 h b) 5 h	55 % <b>18b</b>
29	<b>2b</b>	2.1 eq. Cyclohexan-1,3-dion, 4Å-MS	a) 5 h b) 18 h	74 % <b>18e</b>
30	<b>3c</b>	1.5 eq. Acetylaceton, 4Å-MS	a) 15 min b) 18 h	77 % <b>19a</b>

**Fortsetzung der Tabelle 8.** *Versuchsübersicht palladiumkatalysierter Ein-Topf-Reaktionen aus Alder-En-Reaktion und Knoevenagel-Kondensation.*<sup>[a]</sup>

Nr.	Substrat	Knoevenagel-Kondensation	t <sup>[b]</sup>	Ausbeute <sup>[c],[d]</sup>
31	<b>3c</b>	2 eq. Cyclohexan-1,3-dion, 4Å-MS	a) 15 min b) 18 h	82 % <b>19b</b>
32	<b>3c</b>	2 eq. 5,5-Dimethylcyclo-hexan-1,3-dion, 4Å-MS	a) 15 min b) 18 h	88 % <b>19c</b>

[a] allg. Reaktionsbedingungen: a) Alder-En-Reaktion: 1 eq. Substrat **1**, **2** oder **3** (0.1 M in DCE), 0.04 eq. **32**, 0.2 eq. HCOOH oder *rac*-**34**, Reaktion bei Raumtemperatur; b) Knoevenagel-Kondensation: 0.2 eq. Piperidin, Reaktion bei Raumtemperatur. [b] Die erste Angabe bezieht sich auf die Alder-En-Reaktion, die zweite Angabe auf die reduktive Aminierung. [c] k.U. = keine Umsetzung; n.i. = nicht isolierbar; v.P. = viele Produkte, nicht trennbar. [d] Bei den Ausbeuten handelt sich um isolierte Ausbeuten, nach Aufarbeitung und chromatographischer Trennung der Substanzgemische. [e] 2 eq. HCOOH. [f] Knoevenagel-Kondensation bei 40 °C.

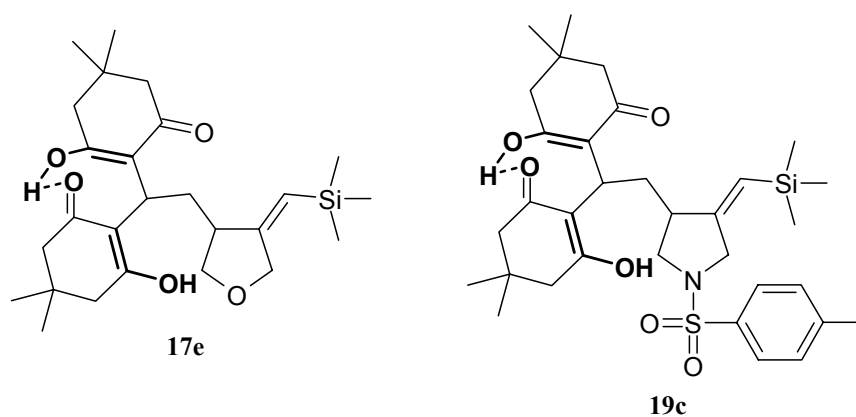
Die so gewonnenen Produkte lassen sich grob in zwei Klassen einteilen. Bei den Produkten **17a**, **18a**, **18b** und **19a** handelt es sich um die Kondensationsprodukte von Acetylaceton als CH-acider Verbindung. **17b** und **17c** leiten sich als Kondensationsprodukte von Dimethylmalonat bzw. Malonodinitril ab, wobei sich die Ausbeuten zwischen 41 und 77 % eher im Mittelfeld bewegten. Besonders zu erwähnen sind jedoch die Produkte **17d**, **18c**, **18e** und **19b**, die sich von Cyclohexan-1,3-dion bzw. die Produkte **17e**, **17f**, **17g**, **18d**, **18f** und **19c**, die sich von 5,5-Dimethyl-cyclohexan-1,3-dion (Dimedon) ableiten. Bei ihnen handelt es sich nicht um die klassischen Knoevenagel-Kondensationsprodukte. Sie leiten sich ab von einer Reaktionssequenz, bei der sich an die erfolgte Knoevenagel-Kondensation noch eine Michael-Addition anschloss (Schema 114). Die reinen Knoevenagel-Kondensationsprodukte ohne abschließende Michael-Addition konnten in diesen Fällen nicht isoliert werden.



**Schema 114.** Reaktionsfolge aus Alder-En-Reaktion, Knoevenagel-Kondensation und Michael-Addition.

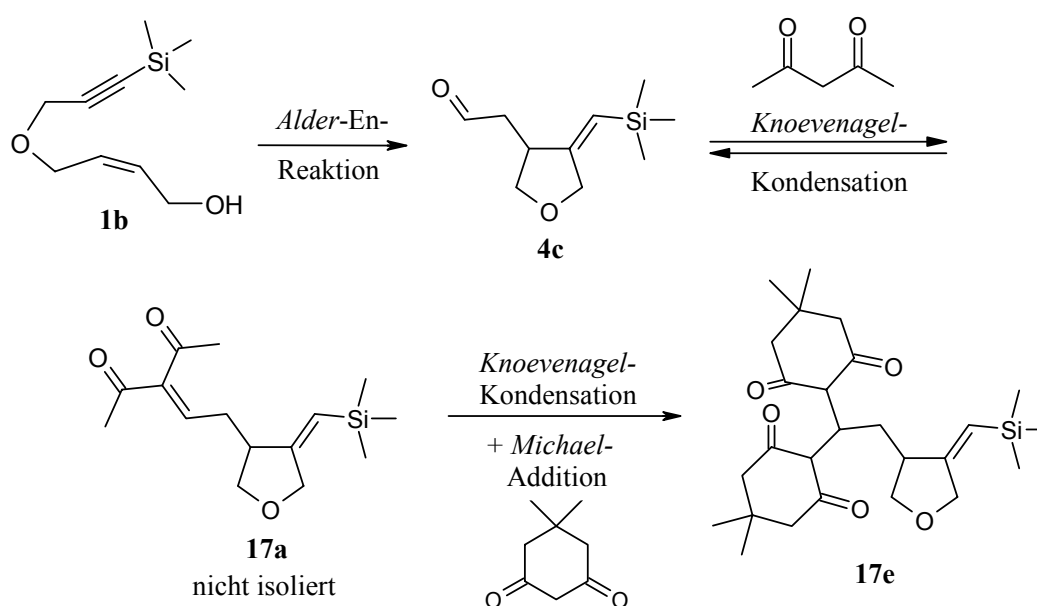
Die Bildung derartiger Doppeladdukte, die sich von solchen CH-aciden Verbindungen wie Cyclohexan-1,3-dion, 5,5-Dimethyl-cyclohexan-1,3-dion oder auch *Meldrums* Säure ableiten, ist schon seit längerer Zeit bekannt, wobei auch beschrieben wurde, dass die einfachen *Knoevenagel*-Kondensationsprodukte nur erhältlich sind, wenn anstatt des neutralen Dimedons, das Natriumsalz desselben eingesetzt wird.<sup>79,132c</sup>

Wie die NMR-Spektren zu diesen Produkten zeigen, werden diese durch mindestens eine Wasserstoff-Brückenbindung stabilisiert, was eine etwas andere Schreibweise der Moleküle rechtfertigt, bei der jeweils eine der Carbonylgruppen pro Cyclohexandion-Substituenten enolisiert vorliegt (*Abbildung 12*).



**Abbildung 12.** Produkte *17e* und *19c* mit hervorgehobenen enolisierten Carbonylgruppen und Wasserstoff-Brückenbindungen.

Ein weiteres Experiment (*Tabelle 8*, Eintrag 13) zeigte, dass zumindest der erste Schritt, der der *Knoevenagel*-Kondensation, reversibel sein muss. So wurde Substrat **1b** zuerst in einer *Knoevenagel*-Kondensation unter den genannten Standardbedingungen mit Acetylaceton umgesetzt. Auf dem DC konnte dabei zunächst nur das Produkt **17a** nachgewiesen werden. Nach weiterer Zugabe von 2 eq. 5,5-Dimethyl-cyclohexan-1,3-dion konnte schließlich nur das Produkt **17e** isoliert werden. Das zuvor bereits gebildete Produkt **17a** wurde also wieder abgebaut (vgl. *Schema 115*).



*Schema 115. Schrittweise Knoevenagel-Kondensationen.*

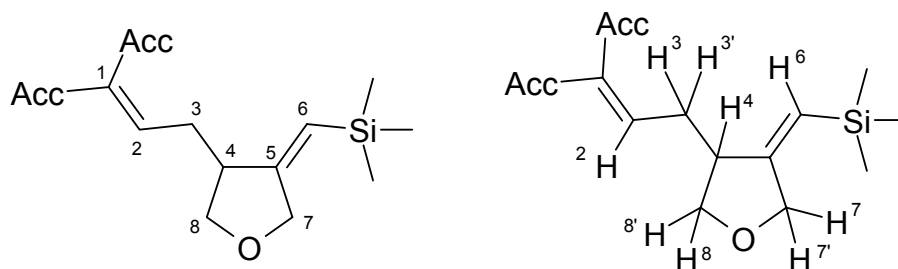
Die so erhaltenen Doppeladdukte konnten in Form kristalliner Feststoffe isoliert werden, die sich recht unempfindlich gegenüber Licht-, Luft- und Feuchtigkeitseinwirkung erwiesen. Selbst nach Wochen unter Laborbedingungen blieben diese Verbindungen ohne Spuren von Zersetzungsprodukten. Trotz vieler Kristallisationsversuche konnten lediglich von Verbindung **18e** Kristalle mit ausreichender Qualität erhalten werden, die eine Untersuchung mittels Röntgenstrukturanalyse zuließen. Dadurch konnte die vermutete Struktur inklusive der erwarteten Wasserstoffbrückenbindungen durch Enolisierung der Cyclohexandion-Substituenten bewiesen werden (vgl. *Abbildung 13*).



*Abbildung 13. ORTEP-Darstellung der Verbindung 18e.*

#### Spektroskopische Charakterisierung der Reaktionsprodukte 17, 18 und 19

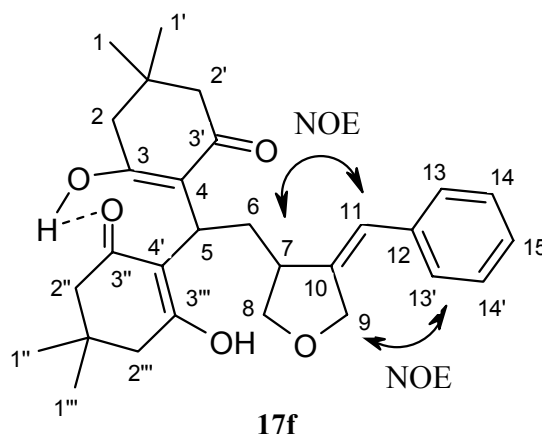
Die Verbindungen **17a**, **17b** und **17c** leiten sich alle vom *Alder*-En-Cycloisomerisierungsprodukt **4c** ab. Der Tetrahydrofuran-Cyclus bedarf deshalb keiner weiteren besonders ausführlichen Besprechung. Er konnte aufgrund der gemessenen NMR-, IR- und Massenspektren eindeutig identifiziert werden. So treten auch hier die Methylengruppen als diastereotope Protonen in Erscheinung, da auch hier an C-4 ein stereogenes Zentrum vorliegt (vgl. *Abbildung 14*). Auch die chemischen Verschiebungen entsprechen in etwa den bereits besprochenen.



**Abbildung 14.** Tetrahydrofuran-Grundgerüst der Reaktionsprodukte **17a**, **17b** und **17c**.

Das olefinische Proton H-6 findet sich in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren jeweils bei Verschiebungen zwischen  $\delta$  5.40 und 5.52, wobei die olefinischen Protonen H-2 bei **17a** und **17b** wesentlich weiter tieffeldverschoben sind und in den Spektren bei  $\delta$  6.65-7.03 zu finden sind. Das Proton H-2 des Produktes **17c** tritt sogar erst bei  $\delta$  7.30 auf. Diese starke Tieffeldverschiebung ist zurückzuführen auf die beiden in Konjugation stehenden Akzeptoren. Im Falle von **17a** sind dies die beiden Carbonylgruppen, bei **17b** zwei Estergruppen und bei **17c** zwei Cyanogruppen. Bei C-2 handelt es sich um eine doppelt aktivierte Position, was sich in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren widerspiegelt. Aber auch in den  $^{13}\text{C}$ -Spektren ist dieser Effekt sichtbar. Auch hier sind die entsprechenden Signale der Atome C-2 tieffeldverschoben und finden sich bei **17a** und **17b** im Bereich von  $\delta$  143.9-147.5, bei **17c** bei  $\delta$  166.7. Die beiden Methylgruppen des Acetylaceton-Restes in **17a** zeigen Verschiebungen von  $\delta$  2.25-2.40, die des Malonester-Restes in **17b** Verschiebungen von  $\delta$  3.77 und  $\delta$  3.82, und liegen damit in Bereichen, die typisch sind. In den Massenspektren sind bei allen drei Verbindungen die Molpeaks erkennbar. Die Fragmentierungsmuster entsprechen den Verbindungen und lassen sich zuordnen. Auch die hochaufgelösten Massenspektren geben die molekulare Zusammensetzung der Produkte sehr gut wieder. Im Falle von **17a** und **17b** konnte außerdem die molekulare Zusammensetzung durch Verbrennungsanalyse verifiziert werden. Bei Verbindung **17a** finden sich im IR-Spektrum zwei Banden bei 1706 und 1668  $\text{cm}^{-1}$ , die den Carbonylschwingungen zugeordnet werden können. Eine dritte Bande bei 1633  $\text{cm}^{-1}$  entspricht der CC-Streckschwingung zwischen C-1 und C-2. Diese findet sich auch bei **17b** und **17c**. Speziell beim Produkt **17c** treten noch zwei weitere Banden auf bei 2235 und 2173  $\text{cm}^{-1}$ , die den beiden Nitrilgruppen zugeordnet werden können. Bei den Produkten **18a**, **18b** und **19a** gilt entsprechendes. Diese werden hier nicht im Einzelnen besprochen. Die Verbindungen **17d**, **18c**, **18e** und **19b** und die Verbindungen **17e**, **17f**, **17g**, **18d**, **18f** und **19c** stellen die Produkte der *Knoevenagel*-Kondensationen dar, denen noch eine *Michael*-

Addition angeschlossen war. Diese Verbindungen werden im Folgenden exemplarisch an einem Beispiel durchgesprochen. Dafür soll das Produkt **17f** Pate stehen, das noch mal in der folgenden *Abbildung 15* gezeigt ist.



*Abbildung 15. Nummerierung des Produktes 17f.*

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum finden sich um  $\delta$  1.03-1.10 die Protonen H-1 mit einem Integral von zwölf Protonen. Zwischen  $\delta$  1.94 und 2.08 zeigen sich die Protonen H-5 und bei  $\delta$  2.22-2.42 die Protonen H-2. Die Signale bei  $\delta$  2.56-2.69 lassen sich den Protonen H-6 zuordnen. Bei  $\delta$  3.55-3.62 zeigt sich das Proton H-7. Die beiden Signale mit den chemischen Verschiebungen von  $\delta$  3.87-3.94 und  $\delta$  4.02-4.09 stehen für die H-Atome H-8, die als diastereotope Protonen zwei unterschiedliche Signale zeigen. Bei  $\delta$  4.58-4.61 lassen sich die H-Atome H-9 erkennen. Das Proton H-11 liefert ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta$  6.28-6.32, das aufgrund der Nachbarschaft zum Phenylring relativ weit tieffeldverschoben ist. Die aromatischen Protonen H-13, H-14 und H-15 liegen mit ihren Verschiebungen im typischen Aromatenbereich bei  $\delta$  7.10-7.23 und  $\delta$  7.28-7.36. Zuletzt lassen sich noch zwei außergewöhnliche Signale bei  $\delta$  11.05 und  $\delta$  12.59 erkennen, wobei das Signal bei  $\delta$  11.05 sehr breit und unscharf erscheint, dagegen das Signal bei  $\delta$  12.59 als sehr scharfes Singulett zu sehen ist. Diese beiden Signale können den Protonen von enolischen OH-Gruppen zugeordnet werden, wobei das scharfe Signal einer definierten OH-Gruppe angehört, das unscharfe Signal einem Proton, das an einer H-Brückenbindung beteiligt ist. Diese Annahme wird gestützt durch ein H-D-Austausch-Experiment mit deuteriertem Wasser, nach dem beide Signale nicht mehr zu finden waren. Dieses Experiment stützt die Annahme, dass die Struktur, wie sie in *Abbildung 15* gezeigt ist, die wirkliche Struktur besser trifft. Die



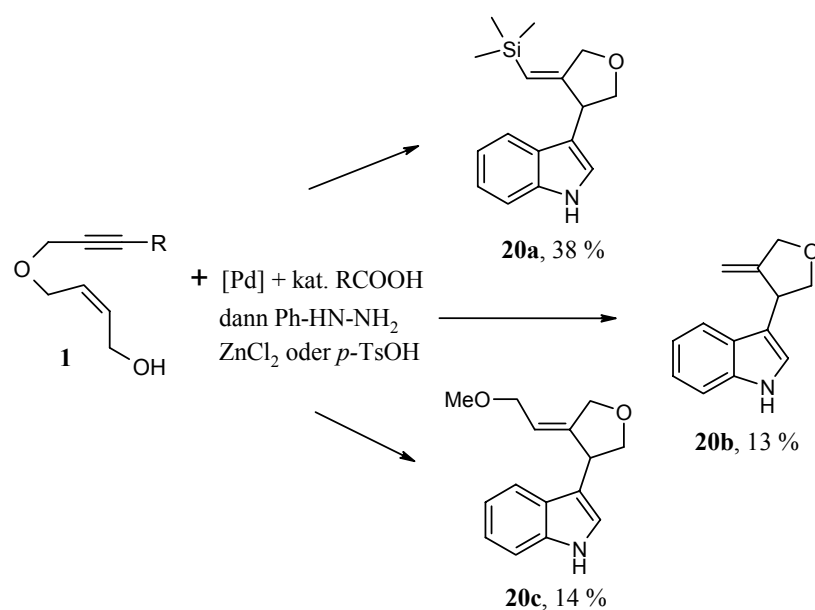
Tatsache, dass im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum vier fast äquivalente Signale bei Verschiebungen um  $\delta$  189.4 bis  $\delta$  190.6 sichtbar sind, lässt ausserdem darauf schließen, dass die Enolisierung in den Cyclohexandion-Substituenten dynamisch vonstatten geht, so dass im Gleichgewicht immer jeweils eine Carbonylgruppe eines Cyclohexandion-Substituenten in der Enol-Form vorliegt und immer eine H-Brückenbindung ausgebildet werden kann. Die Konfiguration der exocyclischen Doppelbindung am Tetrahydrofuran-Grundgerüst entspricht der der *Alder*-En-Vorstufe und wurde durch Aufnahme von NOESY-NMR-Spektren überprüft und verifiziert. In den Massenspektren lässt sich vorrangig der Molekülpeak erkennen, daneben ist aber auch ein Fragment sichtbar, das dem Verlust eines Cyclohexandion-Substituenten aus dem Molekülpeak und gleichzeitig dem Peak mit der höchsten Intensität entspricht. Das hochaufgelöste Massenspektrum gibt die molekulare Zusammensetzung mit großer Genauigkeit wieder.

Das IR-Spektrum der Verbindung **17f** zeigt zwei interessante Banden bei 2958 und 2869  $\text{cm}^{-1}$ , die unter Umständen den OH-Gruppen der enolisierten Carbonylgruppen zugeordnet werden können. Bei 1595  $\text{cm}^{-1}$  lässt sich ausserdem eine sehr intensive Bande erkennen, die typisch ist für  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen. Andere Schwingungen, die auf Carbonylgruppen hindeuten, sind nicht vorhanden. Auch diese Tatsache deckt sich mit der Annahme, dass jeweils eine Carbonylgruppe pro Cyclohexandion-Substituent enolisiert vorliegt, was die jeweils andere Carbonylgruppe am selben Cyclohexandion-Substituenten zur  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylgruppe macht.

#### 4.6.4 Palladiumkatalysierte *Alder*-En-Reaktionen in Kombination mit der *Fischer*-Indol-Synthese

Als weitere Konsekutivreaktion wurde noch die *Fischer*-Indol-Synthese getestet. Der jeweils erste Schritt innerhalb dieser Reaktionssequenzen, die katalysierte *Alder*-En-Reaktion, war auch hier ganz entsprechend wie eingangs beschrieben. Es wurde der Katalysator **32** vorgelegt, in DCE gelöst und anschließend mit dem jeweiligen Substrat und Ameisensäure, oder in einem Fall mit *rac*-**34** als organische Säuren versetzt. Nachdem die *Alder*-En-Reaktion bei Raumtemperatur abgeschlossen war (dies wurde durch DC-Kontrolle überwacht) wurde Phenylhydrazin oder das als Hydrazon geschützte Phenylhydrazin **37** und  $\text{ZnCl}_2$  als *Lewis*-Säure oder *p*-Toluolsulfonsäure als *Brønsted*-Säure zugegeben. Dann wurden

die Reaktionsmischungen auf Siedetemperatur unter Rückfluss oder in einem Mikrowellenreaktor erhitzt. Nach der jeweils angegebenen Zeit wurden die Reaktionen beendet, die Reaktionsmischungen abgekühlt, auf Diethylether gegossen, filtriert und die Rückstände chromatographisch gereinigt. Auf diese Weise konnten drei Reaktionsprodukte isoliert werden, die in folgendem *Schema 116* aufgeführt sind.



**Schema 116.** Produkte aus den Reaktionssequenzen Alder-En-Reaktion/  
Fischer-Indol-Synthese.

Die einzelnen Reaktionspartner und -bedingungen können aus der folgenden *Tabelle 9* entnommen werden.

**Tabelle 9.** Versuchsübersicht palladiumkatalysierter Ein-Topf-Reaktionen aus Alder-En-Reaktion und Fischer-Indol-Synthese.<sup>[a],[b]</sup>

Nr.	Substrat	Fischer-Indol-Synthese	t <sup>[c]</sup>	Ausbeute <sup>[d],[e]</sup>
1	<b>1b</b>	1.3 eq. Phenylhydrazin, 1 eq. ZnCl <sub>2</sub>	a) 45 min b) 18 h	38 % <b>20a</b> , 13 % <b>20b</b>
2 <sup>[f]</sup>	<b>1b</b>	1.1 eq. Phenylhydrazin, 1 eq. <i>p</i> -TsOH·H <sub>2</sub> O	a) 30 min b) 24 h	k.U.
3 <sup>[g]</sup>	<b>1b</b>	1.1 eq. <b>37</b> , 1.1 eq. <i>p</i> -TsOH·H <sub>2</sub> O	a) 30 min b) 30 min	v.P.
4	<b>1c</b>	1.3 eq. Phenylhydrazin, 1 eq. ZnCl <sub>2</sub>	a) 18 h b) 24 h	k.U.
5	<b>1d</b>	1.3 eq. Phenylhydrazin, 1 eq. ZnCl <sub>2</sub>	a) 2 h b) 18 h	14 % <b>20c</b>
6	<b>1e</b>	1.3 eq. Phenylhydrazin, 1 eq. ZnCl <sub>2</sub>	a) 2 h b) 38 h	k.U.
7	<b>1e</b>	1.2 eq. Phenylhydrazin, 2.5 eq. <i>p</i> -TsOH·H <sub>2</sub> O	a) 2 h b) 24 h	k.U.
8 <sup>[h]</sup>	<b>1e</b>	1.2 eq. Phenylhydrazin, 1.2 eq. ZnCl <sub>2</sub>	a) 2 h b) 2 h	k.U.
9 <sup>[f]</sup>	<b>1e</b>	1.2 eq. Phenylhydrazin, 1.2 eq. ZnCl <sub>2</sub>	a) 2 h b) 3 h	k.U.
10	<b>1e</b>	1.1 eq. <b>37</b> , 1 eq. <i>p</i> -TsOH·H <sub>2</sub> O	a) 2 h b) 72 h	k.U.
11	<b>1e</b>	1.1 eq. <b>37</b> , 1 eq. <i>p</i> -TsOH·H <sub>2</sub> O	a) 2 h b) 72 h	k.U.

[a] allg. Reaktionsbedingungen für die Alder-En-Reaktionen: 1 eq. Substrat **1** (0.1 M in DCE), 0.04 eq. **32**, 0.2 oder 2 eq. HCOOH bzw. 0.2 eq. *rac*-**34**, Reaktionen bei Raumtemperatur. [b] Die Fischer-Indol-Synthese wurden bei Siedetemperatur unter Rückfluss durchgeführt. [c] Die erste Angabe a) bezieht sich auf die Alder-En-Reaktion, die zweite Angabe b) auf die Fischer-Indol-Synthese. [d] k.U. = keine Umsetzung; n.i. = nicht isolierbar; v.P. = viele Produkte, nicht trennbar. [e] Bei den Ausbeuten handelt sich um isolierte Ausbeuten, nach Aufarbeitung und chromatographischer Trennung der Substanzgemische. [f] Dioxan als Lösemittel. [g] Reaktion wurde in einem Mikrowellenreaktor durchgeführt und auf 180 °C erhitzt. [h] Xylol als Lösemittel.

Auf diese Weise konnten lediglich drei Produkte gewonnen werden, wobei sich die beiden Reaktionsprodukte **20a** und **20b** beide aus derselben Umsetzung des Substrates **1b** ableiten lassen. **20b** kann sich dabei unter Verlust der Trimethylsilylgruppe unter Einwirkung der

*Lewis*-Säure  $\text{ZnCl}_2$  bilden. Aus dem Substrat **1d** konnte **20c** mit einer niedrigen Ausbeute von 14 % dargestellt werden. In keinem Fall lagen die Ausbeuten aber über 40 %. Aber auch bei den Ansätzen, bei denen kein *Fischer*-Indol-Produkt isoliert werden konnte, war der intermediär gebildete Aldehyd nach der Reaktionssequenz nicht mehr nachweisbar, sondern wurde während der Reaktion zersetzt. In diesen Fällen konnten auch keine anderen Reaktionsprodukte nachgewiesen oder isoliert werden.

Die Verwendung des Hydrazons **37** hätte eigentlich bessere Ergebnisse liefern müssen, da bekannt ist, dass freies Phenylhydrazin empfindlich ist gegenüber Deaminierung, besonders in Gegenwart von Übergangsmetallen, die die NN-Bindung inserieren können.<sup>80</sup> Dies kann man in der Regel durch Verwendung eines solchen Hydrazons ausschließen, aber auch bei dessen Verwendung waren keine besseren Ergebnisse zu erzielen. Aus diesem Grund wurde diese Synthesestrategie nicht weiter verfolgt und an dieser Stelle abgebrochen.

### Spektroskopische Charakterisierung der Reaktionsprodukte 20

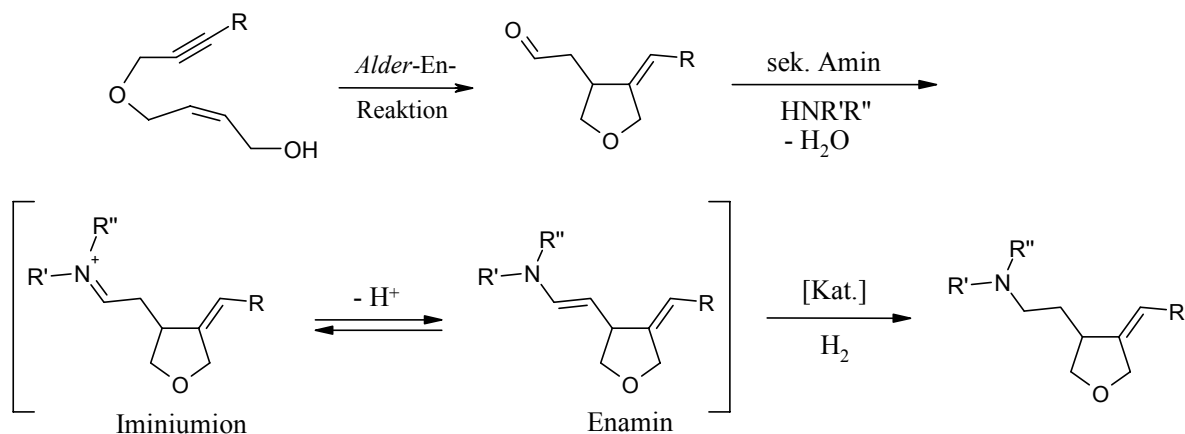
Die Strukturen der drei Indole **20a**, **20b** und **20c** leiten sich von denen der entsprechenden Aldehyd-Vorstufen ab. Die Signale der Tetrahydrofuran-Reste entsprechen in etwa denen der Vorstufen, mit leichten Abweichungen. Der Indol-Kern selbst kann leicht aufgrund der Signalgruppen im aromatischen Bereich  $\delta$  7.00-7.50 identifiziert werden. Besonders charakteristisch sind die Signale bei Verschiebungen um ca.  $\delta$  8.10-8.50. Es handelt sich dabei jeweils um breite Signale mit einem Integral von einem Proton, die besonders charakteristisch für die Protonen der Indol-NH-Gruppe sind. Dafür ebenfalls sehr charakteristisch sind die NH-Valenzschwingungen, die in den IR-Spektren um  $3415\text{ cm}^{-1}$  auftreten.

Speziell beim Produkt **20a** muss noch die Trimethylsilylgruppe erwähnt werden, die im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei einer Verschiebung von  $\delta$  0.07 auftritt und ein Integral von neun Protonen zeigt. Bei Produkt **20b** liegt eine terminale, exocyclische CC-Doppelbindung vor, deshalb zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zwei olefinische Protonen, die bei Verschiebungen von  $\delta$  5.29-5.33 und  $\delta$  5.42-5.46 als Multipletts auftreten. Bei Produkt **20c** lässt sich entsprechend die Methylgruppe des Methyletherrests als Singulett bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta$  3.32 erkennen.

Die Massenspektren zeigen in allen drei Fällen die korrekten Molekülmassen und die hochaufgelösten Massen stützen die vorgeschlagenen Strukturen, indem sie die richtige molekulare Zusammensetzung bestätigen.

#### 4.6.5 Rhodium- und Palladiumkatalysierte *Alder*-En-Reaktionen in Kombination mit katalysierter reduktiver Aminierung

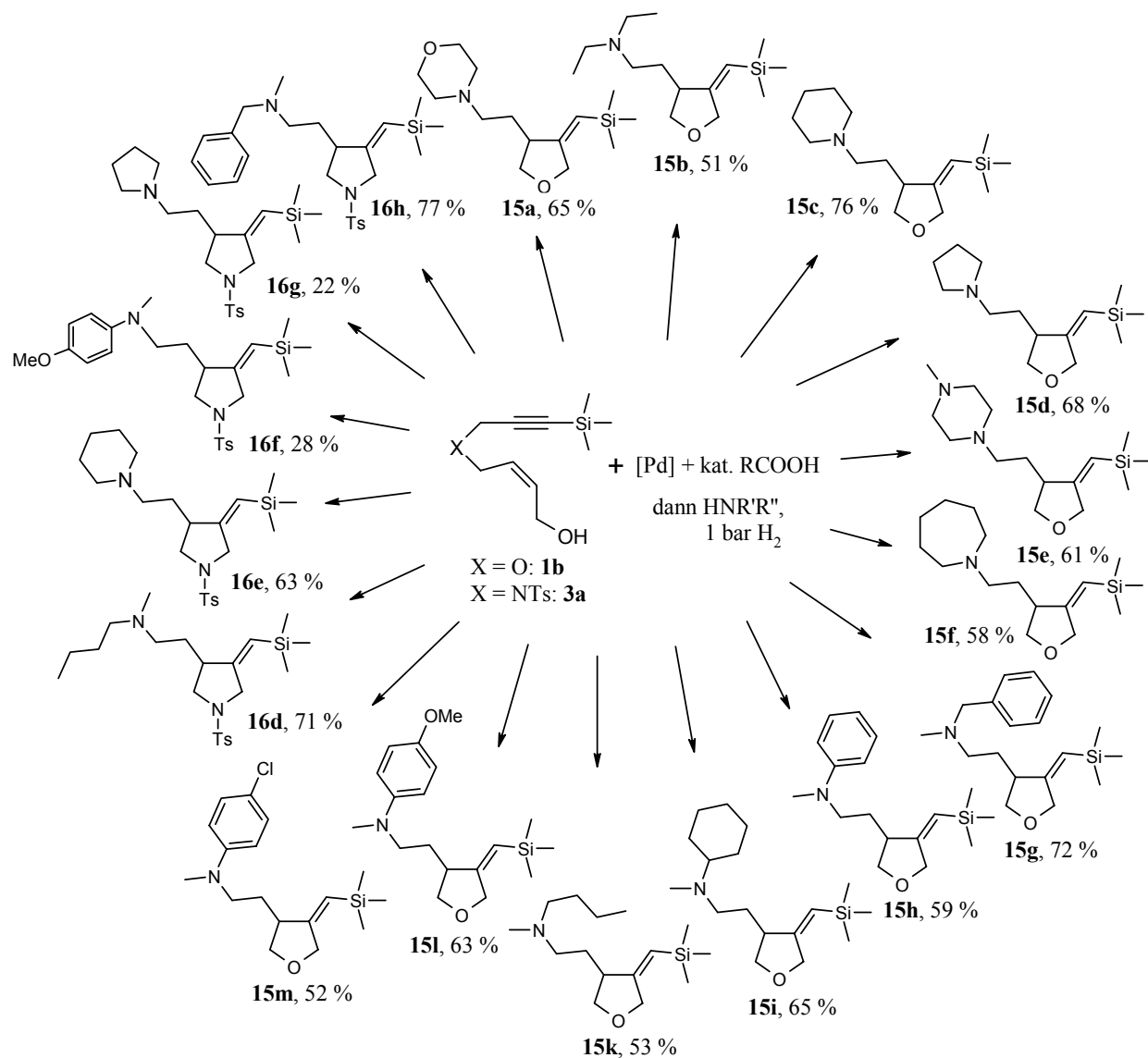
Neben den bereits besprochenen Reaktionssequenzen *Alder*-En-Reaktion/*Leuckart-Wallach*-Reaktion wurde hier noch ein völlig neuer Ansatz verfolgt, im Anschluss an die erfolgte Cycloisomerisierungsreaktion eine reduktive Aminierung anzuschließen. Im Hinblick auf die Katalysatoren, die am Ende der *Alder*-En-Reaktionen noch vorliegen, wurde versucht, diese auch für die Folgereaktion nutzbar zu machen, da sowohl Palladium als auch Rhodium dafür bekannt sind, Hydrierungen zu katalysieren, und so sequenzielle Katalysen zu entwickeln. Im Gegensatz zu Rhodium (vgl. z.B. *Wilkinsons* Katalysator  $\text{Rh}(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_3$ ) sind jedoch auf Seiten des Palladiums bislang keine homogenen Hydrierkatalysatoren in der Literatur erwähnt worden. Die Durchführung dieser Ein-Topf-Synthesen gestaltete sich recht einfach. Zunächst wurden die *Alder*-En-Reaktionen unter den jeweiligen Standardbedingungen durchgeführt wie zuvor beschrieben, wobei sowohl rhodium- als auch palladiumkatalysierte *Alder*-En-Reaktionen mit den erwähnten In-Allylalkoholen durchgeführt wurden. Bei den durchgeführten palladiumkatalysierten Reaktionssequenzen wurde hier in jedem Fall die Carbonsäure *rac*-**34** verwendet und nicht Ameisensäure, um eine auch denkbare *Leuckart-Wallach*-Reaktion als Konkurrenzreaktion auf jeden Fall auszuschließen. Im Anschluss daran wurden die Reaktionsmischungen mit sekundärem Amin versetzt. Unter starkem Rühren wurde weiterhin eine Wasserstoffgas-Atmosphäre mit 1 bar Druck in das Reaktionsgefäß eingeführt. Die Katalysatoren starteten daraufhin die reduktive Aminierung. Ob dabei ein intermediär gebildetes Iminiumion oder ein Enamin hydriert wurde, kann so nicht festgestellt werden (*Schema 117*).



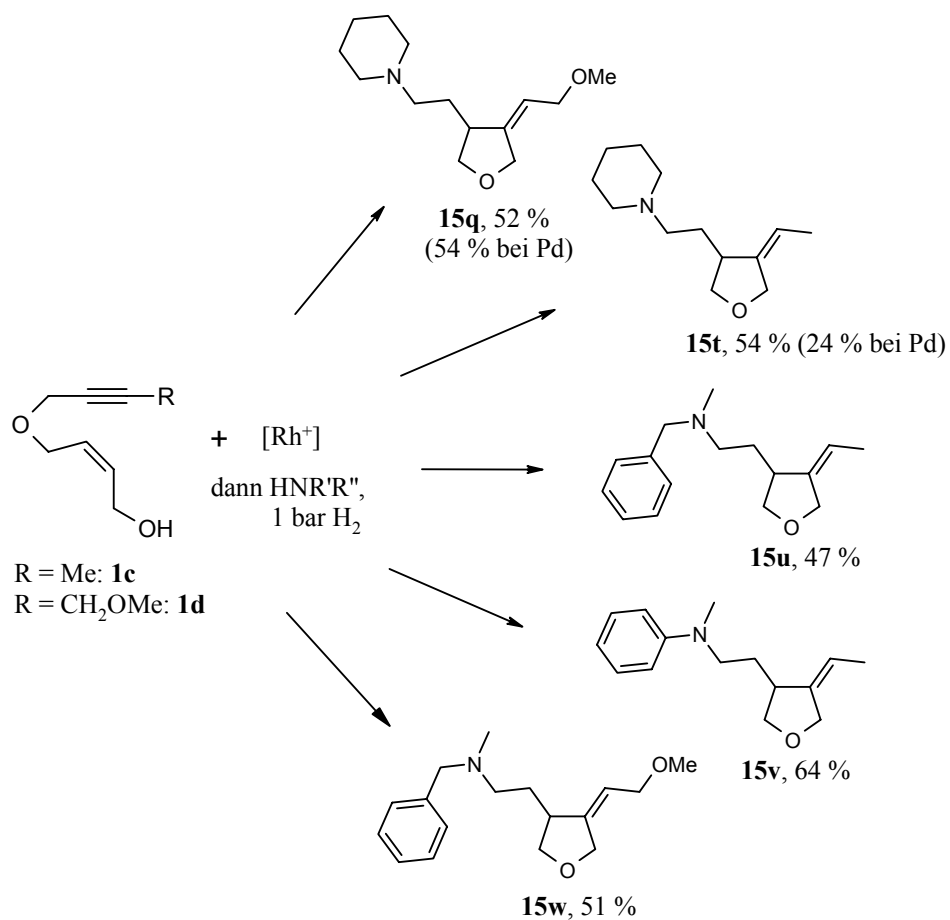
**Schema 117.** Mögliche Hydrierung über ein Iminium- oder En-Amin-Zwischenprodukt.

Die Bildung des abgespaltenen Wassers konnte in vielen Fällen anhand einer Trübung der Reaktionsmischung festgestellt werden.

Unter Ausnutzung der beiden Katalysatorsysteme konnte eine Reihe von Verbindungen synthetisiert werden, die im Folgenden gezeigt sind (vgl. *Schema 118* und *Schema 119*).



**Schema 118.** Produkte aus den Reaktionssequenzen Alder-En-Reaktion/  
palladiumkatalysierte reduktive Aminierung.



**Schema 119.** Produkte durch sequenzielle Katalyse, bestehend aus palladium- oder rhodiumkatalysierter Alder-En-Reaktion und reduktiver Aminierung.

Die einzelnen Reaktionspartner und -bedingungen für die rhodiumkatalysierten Reaktionssequenzen können aus der folgenden *Tabelle 10* entnommen werden.



**Tabelle 10.** *Versuchsübersicht der Ein-Topf-Synthesen aus rhodiumkatalysierter Alder-En-Reaktion und reduktiver Aminierung durch Hydrierung.*<sup>[a],[b]</sup>

Nr.	Substrat	reduktive Aminierung	Reaktionsbedingungen <sup>[c]</sup>	Ausbeute <sup>[d]</sup>
1	<b>1c</b>	1.5 eq. Piperidin, 1 bar H <sub>2</sub>	a) 20 min, b) 3 h	54 % <b>15t</b>
2	<b>1c</b>	1.5 eq. <i>N</i> -Methyl- benzylamin, 1 bar H <sub>2</sub>	a) 30 min, b) 3 h	47 % <b>15u</b>
3	<b>1c</b>	1.5 eq. <i>N</i> -Methylanilin, 1 bar H <sub>2</sub>	a) 30 min, b) 3 h	64 % <b>15v</b>
4	<b>1d</b>	1.5 eq. Piperidin, 1 bar H <sub>2</sub>	a) 1 h, b) 4 h	52 % <b>15q</b>
5	<b>1d</b>	1.5 eq. <i>N</i> -Methyl- benzylamin, 1 bar H <sub>2</sub>	a) 1 h, b) 3 h	51 % <b>15w</b>
6	<b>1d</b>	1 bar H <sub>2</sub>	a) 1 h, b) 3 h	---

[a] allg. Reaktionsbedingungen für die Alder-En-Reaktionen: 1 eq. Substrat **1** (0.1 M in DCE), 0.05 eq. **29**, 0.1 eq. dppb, 0.1 eq. AgBF<sub>4</sub>, Reaktionen bei Raumtemperatur. [b] reduktive Aminierungen bei Raumtemperatur. [c] Reaktionsbedingungen a) rhodiumkatalysierte Alder-En-Reaktion, b) reduktive Aminierung. [d] Bei den Ausbeuten handelt sich um isolierte Ausbeuten, nach Aufarbeitung und chromatographischer Trennung der Substanzgemische.

Die einzelnen Reaktionspartner und -bedingungen für die palladiumkatalysierten Reaktionssequenzen können aus der folgenden *Tabelle 11* entnommen werden.

**Tabelle 11.** *Versuchsübersicht der Ein-Topf-Synthesen aus palladiumkatalysierter Alder-En-Reaktion und reduktiver Aminierung durch Hydrierung.*<sup>[a],[b]</sup>

Nr.	Substrat	reduktive Aminierung	Ausbeute <sup>[c],[d]</sup>
1	<b>1b</b>	2 eq. Piperidin, 1 bar H <sub>2</sub>	76 % <b>15c</b>
2	<b>1b</b>	2 eq. Pyrrolidin, 1 bar H <sub>2</sub>	68 % <b>15d</b>
3	<b>1b</b>	2 eq. Morpholin, 1 bar H <sub>2</sub>	65 % <b>15a</b>
4	<b>1b</b>	2 eq. HN(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> , 1 bar H <sub>2</sub>	58 % <b>15f</b>

*Fortsetzung der Tabelle 11. Versuchsübersicht der Ein-Topf-Synthesen aus palladiumkatalysierter Alder-En-Reaktion und reduktiver Aminierung durch Hydrierung.*<sup>[a],[b]</sup>

Nr.	Substrat	reduktive Aminierung	Ausbeute <sup>[c],[d]</sup>
5	<b>1b</b>	2 eq. Diethylamin, 1 bar H <sub>2</sub>	51 % <b>15b</b>
6	<b>1b</b>	2 eq. 1-Methyl-piperazin, 1 bar H <sub>2</sub>	61 % <b>15e</b>
7	<b>1b</b>	2 eq. Diallylamin, 1 bar H <sub>2</sub>	n.t.
8	<b>1b</b>	2 eq. Butylamin, 1 bar H <sub>2</sub>	n.t.
9	<b>1b</b>	1.5 eq. Allyl-cyclohexylamin, 1 bar H <sub>2</sub>	21 % <b>15x</b>
10	<b>1b</b>	2 eq. Butyl-methylamin, 1 bar H <sub>2</sub>	53 % <b>15k</b>
11	<b>1b</b>	2 eq. Cyclohexyl-methylamin, 1 bar H <sub>2</sub>	65 % <b>15i</b>
12	<b>1b</b>	2 eq. 3-Methyl-aminopropionitril, 1 bar H <sub>2</sub>	k.U.
13	<b>1b</b>	2 eq. Diisopropylamin, 1 bar H <sub>2</sub>	k.U.
14	<b>1b</b>	2 eq. (4-Chlor-phenyl)-methyl-amin, 1 bar H <sub>2</sub>	52 % <b>15m</b>
15	<b>1b</b>	1.5 eq. <i>N</i> -Methyl-anilin, 1 bar H <sub>2</sub>	59 % <b>15h</b>
16	<b>1b</b>	1.5 eq. <i>N</i> -Methyl- <i>p</i> -anisidin, 1 bar H <sub>2</sub>	63 % <b>15l</b>
17	<b>1b</b>	1.05 eq. <i>N</i> -Methyl- <i>p</i> -fluoranilin, 1 bar H <sub>2</sub>	k.U.
18	<b>1b</b>	1.5 eq. <i>N</i> -Methyl-benzylamin, 1 bar H <sub>2</sub>	72 % <b>15g</b>
19	<b>1b</b>	1.5 eq. Methyl-naphthalen-1-yl-methyl-amin-hydrochlorid, 1 bar H <sub>2</sub>	k.U.
20	<b>1b</b>	1.5 eq. Diphenyl-amin, 1 bar H <sub>2</sub>	k.U.
21	<b>1b</b>	1.5 eq. Phenothiazin, 1 bar H <sub>2</sub>	k.U.

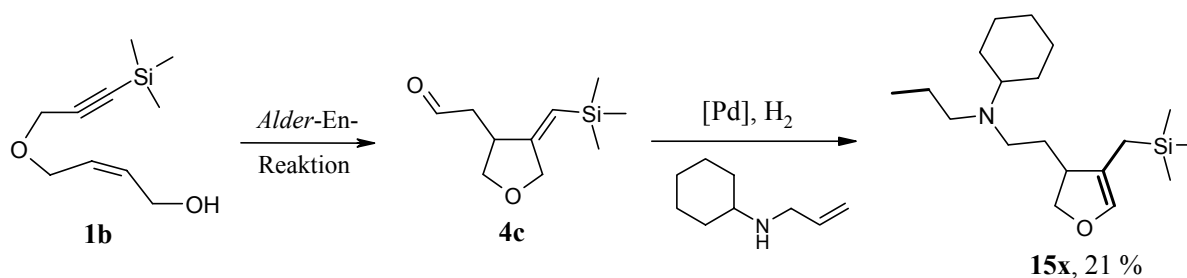
*Fortsetzung der Tabelle 11. Versuchsübersicht der Ein-Topf-Synthesen aus palladiumkatalysierter Alder-En-Reaktion und reduktiver Aminierung durch Hydrierung.*<sup>[a],[b]</sup>

Nr.	Substrat	reduktive Aminierung	Ausbeute <sup>[c],[d]</sup>
22 <sup>[e]</sup>	<b>1c</b>	1.5 eq. Piperidin, 1 bar H <sub>2</sub>	24 % <b>15t</b>
23 <sup>[f]</sup>	<b>1d</b>	1.5 eq. Piperidin, 1 bar H <sub>2</sub>	54 % <b>15q</b>
24	<b>3c</b>	2 eq. HN(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> , 1 bar H <sub>2</sub>	93 % <b>16a</b>
25	<b>3c</b>	2 eq. Piperidin, 1 bar H <sub>2</sub>	63 % <b>16e</b>
26	<b>3c</b>	2 eq. Butyl-methylamin, 1 bar H <sub>2</sub>	71 % <b>16d</b>
27	<b>3c</b>	2 eq. <i>N</i> -Methyl- <i>p</i> -anisidin, 1 bar H <sub>2</sub>	28 % <b>16f</b>
28	<b>3c</b>	2 eq. <i>g</i> Pyrrolidin, 1 bar H <sub>2</sub>	22 % <b>16g</b>
29	<b>3c</b>	2 eq. <i>N</i> -Methyl-benzylamin, 1 bar H <sub>2</sub>	77 % <b>16h</b>

[a] allg. Reaktionsbedingungen bei den Alder-En-Reaktionen: 1 eq. Substrat **1** oder **3** (0.1 M in DCE), 0.04 eq. **32**, 0.2 eq. *rac*-**34**, Reaktionen bei Raumtemperatur, Reaktionszeit 15 min. [b] reduktive Aminierungen bei Raumtemperatur, Reaktionszeiten zwischen 2 und 5 h. [c] n.t. = nicht trennbares Produktgemisch; k.U. = keine Umsetzung. [d] Bei den Ausbeuten handelt sich um isolierte Ausbeuten, nach Aufarbeitung und chromatographischer Trennung der Substanzgemische. [e] Reaktionszeit 2 h bei der Alder-En-Reaktion. [f] Reaktionszeit 3 h bei der Alder-En-Reaktion.

Bei den so erhaltenen Produkten handelt es sich erneut um tertiäre Amine, die zu einem großen Teil den Produkten entsprechen, die bereits aus den *Leuckart-Wallach*-Reaktionen bekannt waren. Die Ausbeuten sind im Allgemeinen nicht so hoch wie die zuvor erhaltenen. Dabei ist jedoch zu beachten, dass hier wesentlich mildere Reaktionsbedingungen zum Einsatz kommen. Es werden nur katalytische Mengen an Carbonsäure verwendet, die Aminmenge kann auf ca. 1.5 bis 2 eq. herabgesetzt werden und im Reaktionsschritt der reduktiven Aminierung sind keine erhöhten Reaktionstemperaturen erforderlich. Raumtemperatur reicht hier völlig aus. Außerdem muss noch erwähnt werden, dass die hier angewandte Methodik der katalysierten reduktiven Aminierung in gewisser Weise chemoselektiv verläuft. So werden z.B. interne Doppelbindungen nicht angegriffen und hydriert, wohingegen terminale Doppelbindungen hydriert werden können. Dies ist am

Beispiel des Reaktionsproduktes **15x** gezeigt worden, bei dem am Amins substituenten ein Allylrest hydriert werden konnte. Allerdings ist in diesem Fall auch eine ungewöhnliche Isomerisierung am Tetrahydrofuran-Grundkörper eingetreten, durch die das Dihydrofuran-Derivat **15x** als Hauptprodukt erzeugt wurde (vgl. *Schema 120*).

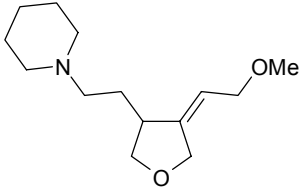
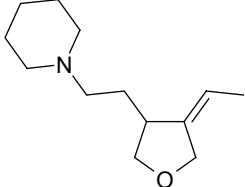


*Schema 120. Bildung des Produktes 15x.*

Die exocyclische Doppelbindung wurde ansonsten unter Palladiumkatalyse in keinem Fall angetastet. Unter Rhodiumkatalyse wurde am Substrat **1d** ebenfalls getestet, ob hier die exocyclische Doppelbindung hydriert werden kann. Dazu wurde nach erfolgter *Alder-En*-Reaktion nur die Wasserstoffgas-Atmosphäre eingeführt und kein Amin zugegeben. Aber auch hier war unter den verwendeten Bedingungen keine Hydrierung dieser CC-Doppelbindung feststellbar (vgl. *Tabelle 10*, Eintrag 6). Besonders zu erwähnen ist noch, dass auch Benzylreste nicht abgespalten werden, wie es sonst unter ähnlichen Hydrierbedingungen der Fall ist, z.B. bei Verwendung von Palladium auf Kohle. In diesem Fall bleiben sie unangetastet.

Die Reaktionsprodukte **15q** und **15t** wurden auf beide Arten hergestellt, wobei sich herausstellte, dass die Ergebnisse, die sich bei der einfachen *Alder-En*-Reaktion ergeben haben, auch auf diese sequenziellen Katalysen anwenden lassen. Ein Vergleich zeigt, dass bei den Reaktionen, bei denen die Rhodiumkatalyse bei der *Alder-En*-Cycloisomerisierung die besseren Ausbeuten liefert, auch die katalysierte reduktive Aminierung zu bevorzugen ist. Bei den Cycloisomerisierungen, bei denen beide Katalysatorsysteme gut funktionieren, sollte die palladiumkatalysierte Variante verwendet werden, da hier die reduktive Aminierung in der Regel bessere Ergebnisse liefert (vgl. *Tabelle 12*).

**Tabelle 12.** Vergleich zwischen rhodium- und palladiumkatalysierter reduktiver Aminierung.

Produkt	Rh-Katalyse	Pd-Katalyse
 <b>15q</b>	52 %	54 %
 <b>15t</b>	54 %	24 %

Um mehr Informationen über den Verlauf der palladiumkatalysierten reduktiven Aminierung zu erfahren, wurden weitere Kontrollexperimente mit In-Allylalkoholsubstrat **1b** durchgeführt. So wurde einmal im Schritt der reduktiven Aminierung die Wasserstoff-Atmosphäre weggelassen. Für zwei weitere Experimente wurde zunächst die *Alder*-En-Reaktion durchgeführt und das Cycloisomerisierungsprodukt **4c** isoliert. Dieses wurde anschließend zum einen mit *rac*-**34**, Piperidin und Wasserstoffgas versetzt und gerührt, also ohne Zugabe von Katalysator. Zum anderen wurde der Aldehyd **4c** mit Katalysator, Piperidin und Wasserstoff versetzt und gerührt, hier also ohne Zugabe von *rac*-**34**. In keinem dieser Fälle konnte das Produkt **15c**, das sonst mit 76 % Ausbeute zugänglich ist, isoliert werden (vgl. *Tabelle 13*).

**Tabelle 13.** *Kontrollexperimente der palladiumkatalysierten reduktiven Aminierung mit Substrat 1b.*<sup>[a]</sup>

Nr.	Substrat	Aldehyd	Katalysator	reduktive Aminierung	Produkt
1	<b>1b</b>	---	0.04 eq. <b>32</b> 0.2 eq. <b>33</b>	2 eq. Piperidin, ---	---
2	---	<b>4c</b>	0.04 eq. <b>32</b> ---	2 eq. Pyrrolidin, 1 bar H <sub>2</sub>	---
3	---	<b>4c</b>	---	2 eq. Pyrrolidin, 1 bar H <sub>2</sub>	---

[a] allg. Reaktionsbedingungen: Substrat **1b** oder Aldehyd **4c** (0.1 M in DCE), Reaktionen bei Raumtemperatur, Reaktionszeit 4h.

Diese Experimente zeigen deutlich, dass für die hier gezeigte Methode der palladiumkatalysierten reduktiven Aminierung wirklich die Anwesenheit aller drei Komponenten Katalysator, organische Säure und Wasserstoff erforderlich ist.

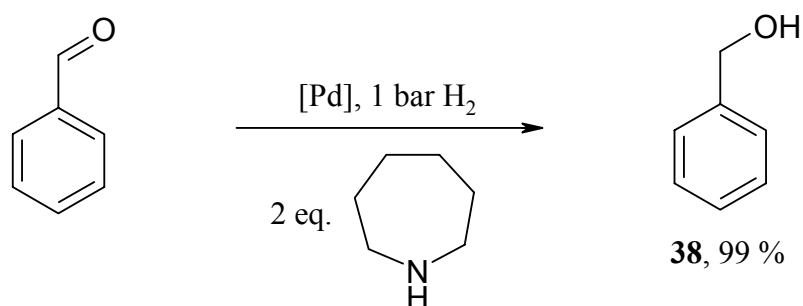
Um das Potenzial des gefundenen Palladium-Hydrierkatalysatorsystems auszutesten, wurden weitere Experimente durchgeführt, bei denen es sich aber nicht um Ein-Topf-Synthesen handelte. Hier wurden verschiedene Aldehyde und Amine in Gegenwart des Katalysators **32**, der organischen Säure *rac*-**34**, eines sekundärenamins und der Wasserstoff-Atmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. *Tabelle 14* zeigt die Einwaagen der Startmaterialien und der Produkte.

**Tabelle 14.** *Versuchsübersicht der palladiumkatalysierten reduktiven Aminierungen mit nicht-In-Allylalkohol-Substraten.*<sup>[a]</sup>

Nr.	Aldehyd	reduktive Aminierung	Ausbeute <sup>[b],[c]</sup>
1	1 eq. Benzaldehyd	2 eq. HN(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> , 1 bar H <sub>2</sub>	99 % <b>38</b>
2	1 eq. 2-Phenyl-acetaldehyd	2 eq. HN(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> , 1 bar H <sub>2</sub>	---
3	1 eq. Cyclohexylcarbaldehyd	2 eq. <i>N</i> -Methyl-benzylamin, 1 bar H <sub>2</sub>	---
4	1 eq. 2-Phenyl-acetaldehyd	1.5 eq. <i>N</i> -Methyl-benzylamin, 1 bar H <sub>2</sub>	81 % <b>39</b>

[a] allg Reaktionsbedingungen: 1 eq. Aldehyd (0.1 M in DCE), 0.04 eq. **32**, 0.2 eq. *rac*-**34**, Reaktionen bei Raumtemperatur, Reaktionszeiten 4 h. [b] n.t. = nicht trennbares Produktgemisch; k.U. = keine Umsetzung. [c] Bei den Ausbeuten handelt sich um isolierte Ausbeuten, nach Aufarbeitung und chromatographischer Trennung der Substanzgemische.

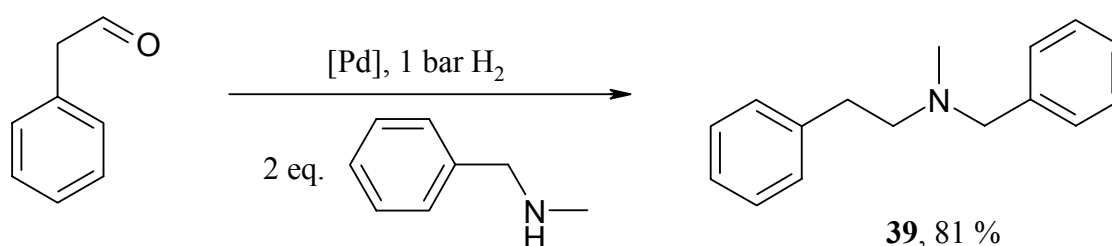
Im ersten Fall (*Tabelle 14*, Eintrag 1) wurde Benzaldehyd und Hexamethylenimin als Aldehyd-Komponente bzw. Amin-Komponente eingesetzt. Bemerkenswerterweise konnte hier keine reduktive Aminierung beobachtet werden. Stattdessen wurde hier mit fast quantitativer Ausbeute Benzylalkohol (**38**) als einziges Reaktionsprodukt isoliert. Das Katalysatorsystem hydrierte also die aromatische Aldehydgruppe des Benzaldehyds zum Alkohol (vgl. *Schema 121*).

**Schema 121.** *Bildung des Produktes 38.*

Die Bildung von Benzylalkohol aus Benzaldehyd durch übergangsmetallkatalysierte Hydrierung ist bislang am Beispiel Palladium nicht bekannt und wurde in der Literatur noch nicht erwähnt. Im Falle von Benzophenon und rhodiumkatalysierter reduktiver Aminierung

ist über solche Produkte als Nebenprodukte berichtet worden. Dabei kamen aber Wasserstoff-Drücke von bis zu 50 bar zur Anwendung.<sup>62,81</sup> In der hier durchgeführten Synthese bildete sich das Produkt **38** unter Palladiumkatalyse bei Raumtemperatur und Normaldruck fast quantitativ.

Im letzten Fall (*Tabelle 14*, Eintrag 4) war es möglich, das Produkt **39** mit einer sehr guten Ausbeute von 81 % zu isolieren. Hier kamen 2-Phenylacetaldehyd und *N*-Methyl-benzylamin als Aldehyd- bzw. Amin-Komponenten zum Einsatz (vgl. *Schema 122*).



*Schema 122. Bildung des Produktes 39.*

Hier im letzten Fall war die reduktive Aminierung erfolgreich, auch ohne vorgeschaltete *Alder-En*-Reaktion. Es handelt sich hier um ein sehr potentes Hydrierkatalysatorsystem, das aber noch weiteren Tests unterzogen werden sollte, damit sein wirkliches Potenzial bestimmt werden kann.

#### Spektroskopische Charakterisierung der Reaktionsprodukte **15**, **16**, **38** und **39**

Die so erhaltenen Produkte **15** sind teilweise mit den Produkten aus der Sequenz *Alder-En*-Reaktion/*Leuckart-Wallach*-Reaktion identisch. Ihre Strukturen können leicht durch simplen Vergleich der Spektren bestätigt werden. Dies trifft für diejenigen Produkte **15** zu, die bereits einmal synthetisiert worden waren. Die Weiteren konnten aufgrund ihrer sehr ähnlichen Spektren eindeutig identifiziert werden. Eine Besonderheit stellt das Produkt **15x** dar. Dieses Produkt wurde durch Heranziehen der NMR-Spektren charakterisiert. Eingesetzt für die Synthese des Produktes wurde Allyl-cyclohexyl-amin. Doch im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum war lediglich ein Signal zu erkennen, welches für ein olefinisches Proton zutreffend war. Dieses trat auf bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta$  5.93-5.96, also weiter tieffeldverschoben, als bei allen anderen Verbindungen **15**. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die sonst



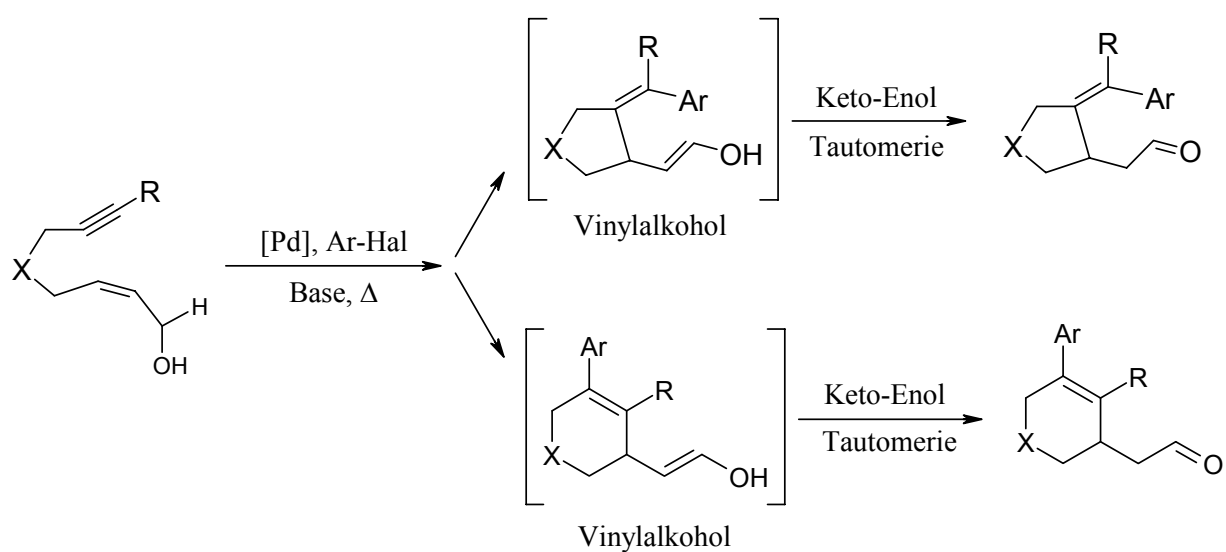
exocyclische Doppelbindung in den Ring gewandert sein muss. Außerdem trat ein Triplett bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta$  0.85 auf. Dieses konnte nur der endständigen Methylgruppe des während der Reaktion hydrierten Allyl-Restes am Stickstoff zugeordnet werden. Die gefundene Masse in den Massenspektren, sowie die exakt bestimmte molekulare Zusammensetzung in den hochaufgelösten Massenspektren bestätigten die vermutete Struktur der Verbindung **15x**.

Das Produkt **38** konnte unter Zuhilfenahme der NMR-Daten sehr gut identifiziert werden. Typisch waren v.a. aber auch die massenspektrometrischen Ergebnisse. So konnte das Produkt aufgrund seines Molpeaks eindeutig identifiziert werden, so dass hier keine Zweifel aufkamen, dass es sich um Benzylalkohol handeln muss.

Das Produkt **39** wurde vollständig durch NMR- und IR-Spektroskopie, sowie durch Massenspektrometrie, hochaufgelöste Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert. Die gefundenen Daten sprechen in allen Belangen für die vorgeschlagene Struktur. So lassen sich die NMR-Daten eindeutig zuordnen. Besonders charakteristisch sind die Fragmentierungsmuster im Massenspektrum. Neben dem Molpeak, der mit geringer Intensität auftritt, lassen sich auch die Fragmente erkennen, die durch  $\alpha$ -Spaltung am Stickstoff hervorgehen. Sie stellen die beiden Peaks mit den höchsten Intensitäten dar. Die hochaufgelöste Massenspektrometrie gibt die molekulare Zusammensetzung der Verbindung **39** mit sehr hoher Genauigkeit wieder. Daneben beweist die Verbrennungsanalyse die Reinheit der Verbindung.

#### 4.7 Heck-Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktionen mit In-Allylalkoholen

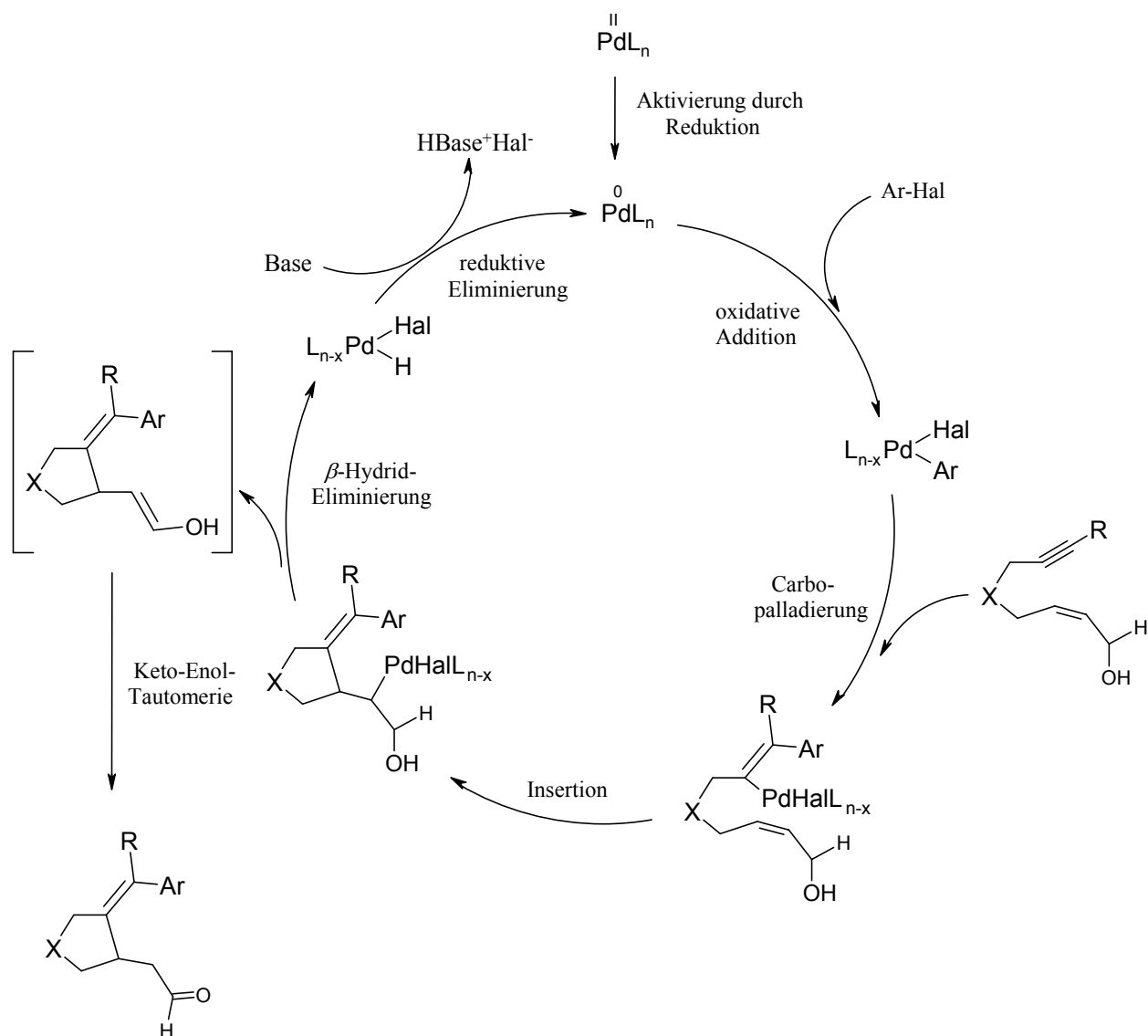
Wie unter 4.2 gezeigt wurde, können mit 1,6-Enin-Substraten intermolekular unter Zuhilfenahme von Palladiumkatalysatoren Heck-Carbopalladierungs-Cyclisierungssequenzen durchgeführt werden. Bei Verwendung von 1,6-In-Allylalkohol-Substraten schließt sich nach erfolgter Carbopalladierung und Heck-Cyclisierung noch eine Keto-Enol-Tautomerie an. Ähnlich der zuvor beschriebenen Alder-En-Reaktionen mit In-Allylalkoholen eröffnet auch diese Art der Reaktionsführung einen neuen Zugang zu  $\gamma,\delta$ -ungesättigten Aldehyden (Schema 123).



**Schema 123.** Heck-Carbopalladiierungs-Cyclisierungsreaktionen mit In-Allylalkohol-Substraten.

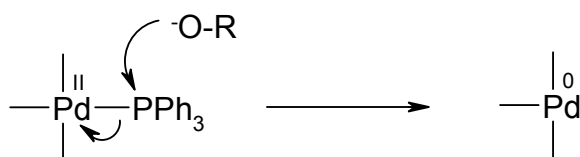
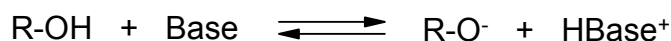
Hierbei wurden, in Abhängigkeit vom jeweiligen verwendeten Substrat, die beiden gezeigten Fälle beobachtet, wobei sich Tetrahydrofurane mit exocyclischer Doppelbindung oder 3,6-Dihydro-2*H*-pyrane bzw. 1,2,3,6-Tetrahydropyridine synthetisieren ließen.

Den Mechanismus dieser Heck-Carbopalladiierungs-Cyclisierungsreaktion kann man sich im Falle der 5-Ring-Cyclisierung wie folgt erklären (Schema 124).



**Schema 124.** Mechanismus der Heck-Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktion mit einem In-Allylalkohol-Substrat, die zu einem 5-Ring führt.

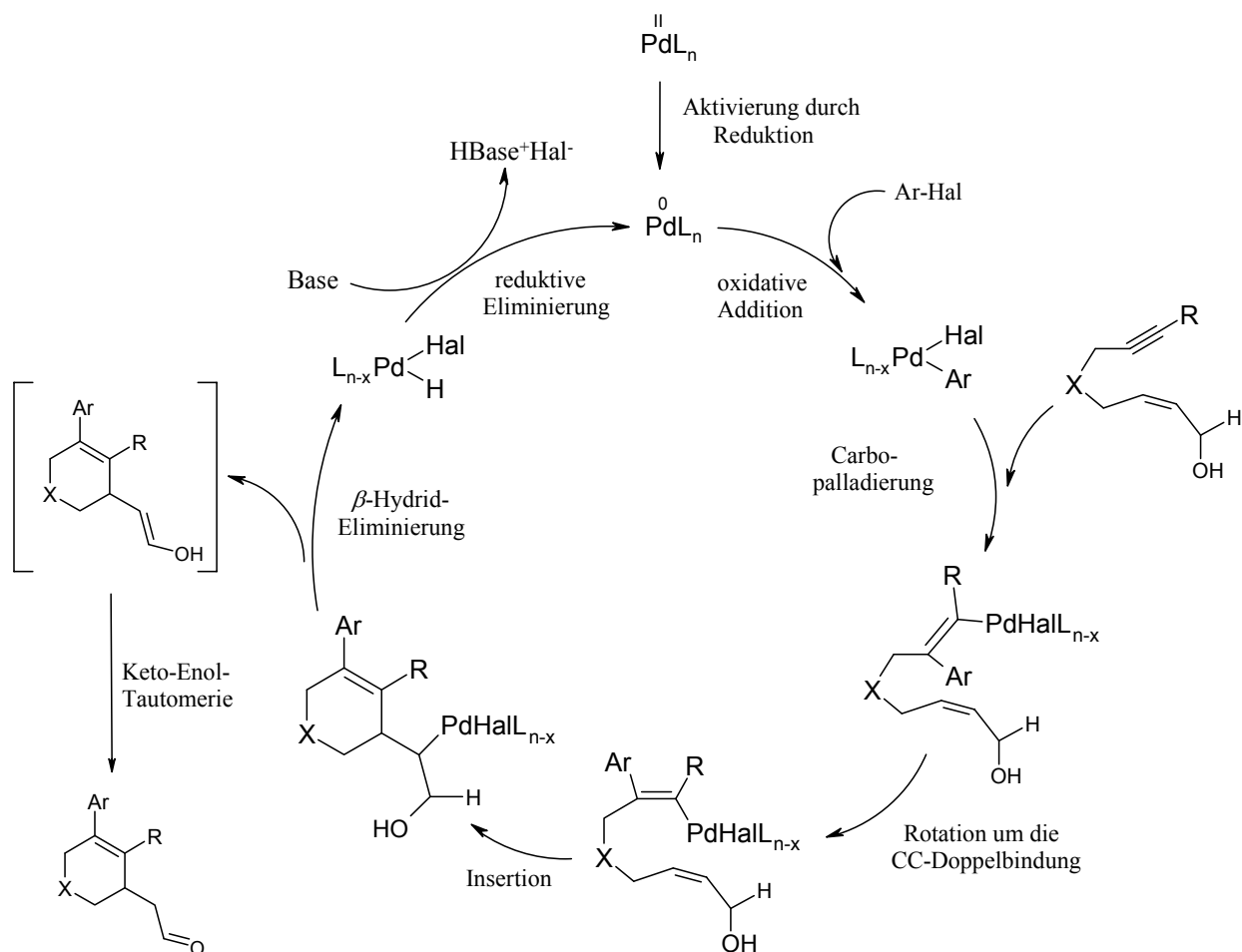
Dabei wird entweder mit einer Palladium(0)- ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (**44**)) oder mit einer Palladium(II)-Quelle ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (**45**)) gestartet. Im Falle einer Palladium(0)-Quelle entfällt der einleitende Schritt der Aktivierung. Im anderen Falle muss erst die katalytisch aktive Spezies durch Reduktion generiert werden. Dies kann beispielsweise durch Einwirkung der Base und des Substrates, welches eine funktionelle Gruppe in Form eines Alkohols enthält, auf den Palladiumkomplex geschehen (Schema 125).<sup>37</sup>



**Schema 125.** Mögliche Aktivierung einer Palladium(II)-Quelle durch Reduktion.

Daraufhin kann es zur oxidativen Addition einer aromatischen Halogenverbindung an das so erhaltene Palladium(0)-Zentrum kommen. Dieses koordiniert außerdem ein Molekül In-Allylalkohol und inseriert in einer Carbopalladierungsreaktion die CC-Dreifachbindung. Die gebildete Vinyl-Palladium-Spezies inseriert weiterhin in einer *Heck*-artigen Reaktion die koordinierte CC-Doppelbindung und die so resultierende Alkyl-Palladium-Spezies geht schließlich eine  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung ein, bei der ein Vinylalkohol generiert wird. Dieser ist so nicht stabil und lagert in einer Keto-Enol-Tautomerie in den entsprechenden Aldehyd um. Das eliminierte Palladium(II)-Fragment kann schließlich unter Einwirkung der Base reaktiv H-Hal eliminieren, wobei die katalytisch aktive Katalysatorspezies zurückgebildet wird, die dann für einen neuen Zyklus zur Verfügung steht.

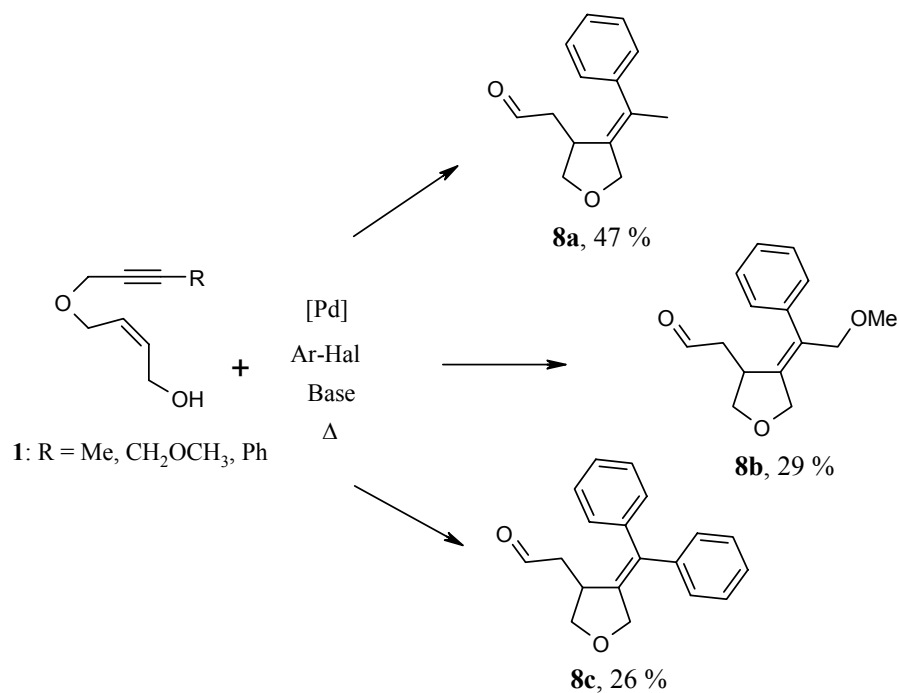
Die grundlegenden mechanistischen Schritte sind bei der 6-Ring-Cyclisierung völlig analog, es kommt lediglich nach dem Schritt der oxidativen Addition zu einer Carbopalladierung, bei der das Palladiumfragment geminal zum Substituenten R zum Liegen kommt. Die Insertion der CC-Dreifachbindung kann daraufhin erst nach einer Rotation um die erhaltene CC-Doppelbindung stattfinden. Diese Rotation kann nur dann vonstatten gehen wenn der Substituent R die geladenen Zwischenstufen zu stabilisieren vermag (vgl. *Schema 126*).



**Schema 126.** Mechanismus der Heck-Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktion mit einem In-Allylalkohol-Substrat, die zu einem 6-Ring führt.

Für die folgenden Transformationen der In-Allylalkohol-Substrate wurde überwiegend der Katalysator **45** verwendet. Dieser wurde vorgelegt und in Triethylamin, das gleichzeitig als Lösemittel und Base fungierte, gelöst. Dann erfolgte die Zugabe des Substrates und der Halogenverbindung. Es wurde im Allgemeinen, falls nicht anders angegeben, bei einer Substratkonzentration von 0.1 mol/l gearbeitet. Die jeweiligen Mischungen wurden unter Rückfluss zum Sieden oder in einem Mikrowellenreaktor erhitzt und die angegebene Zeit lang gerührt. Danach erfolgten die Aufreinigung und die Trennung der Produktgemische.

Durch diese Reaktionsführung und Verwendung der Substrate vom Typ **1** wurde eine Reihe von Verbindungen synthetisiert. Bei den Substraten **1c**, **1d** und **1e** wurde der Reaktionspfad der 5-Ring-Cyclisierung beschriftet, wobei sich die Produkte **8** ergaben. Die so erhaltenen Produkte sind in folgendem *Schema 127* aufgeführt.



**Schema 127.** Erhaltene Produkte **8** aus den Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktionen.

Die einzelnen Reaktionspartner und -bedingungen für diese palladiumkatalysierten Reaktionssequenzen mit den Substraten **1c**, **1d** und **1e** können aus der folgenden *Tabelle 15* entnommen werden.

**Tabelle 15.** *Versuchsübersicht der Heck-Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktionen mit den Substraten **1c**, **1d** und **1e**.*<sup>[a]</sup>

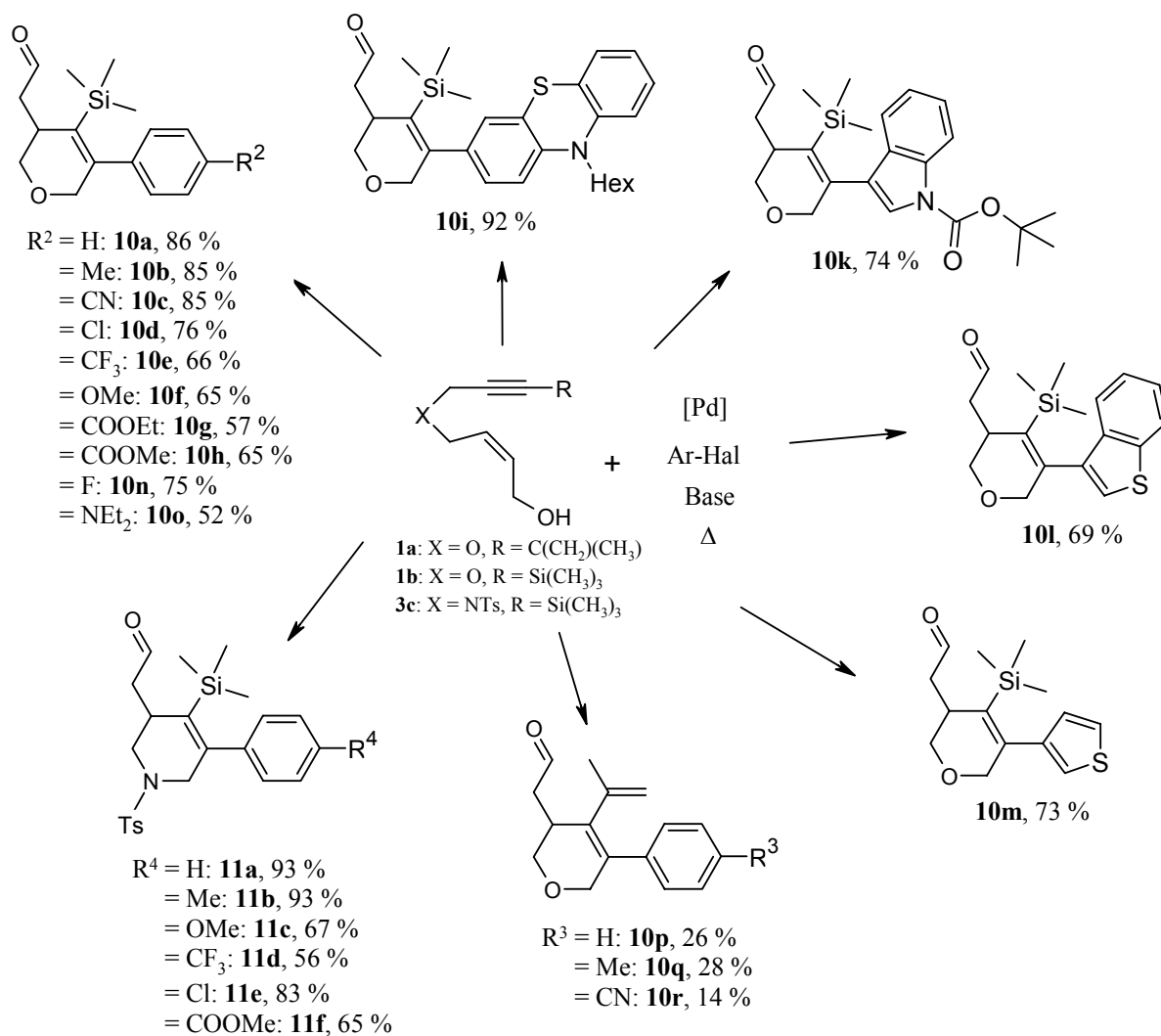
Nr.	Substrat	Halogenkomponente	t	Ausbeute <sup>[b],[c]</sup>
1 <sup>[d]</sup>	<b>1c</b>	1.1 eq. Iodbenzol	18 h	21 % <b>8a</b>
2	<b>1c</b>	1.1 eq. Iodbenzol	40 h	34 % <b>8a</b>
3 <sup>[e]</sup>	<b>1c</b>	1.1 eq. (Z)-3-Bromacrylsäuremethylester	5 h	k.U.
4	<b>1c</b>	1.1 eq. (Z)-3-Iodacrylsäuremethylester	24 h	k.U.
5	<b>1c</b>	1 eq. <b>46</b>	18 h	---
6 <sup>[f]</sup>	<b>1c</b>	1.1 eq. Iodbenzol	4.5 h	47 % <b>8a</b>
7	<b>1d</b>	1.1 eq. Iodbenzol	24 h	29 % <b>8b</b>
8 <sup>[g]</sup>	<b>1e</b>	1.2 eq. 2-Iodthiophen	18 h	---
9 <sup>[d]</sup>	<b>1e</b>	1 eq. Iodbenzol	28 h	23 % <b>8c</b>
10	<b>1e</b>	1.5 eq. Iodbenzol	28 h	26 % <b>8c</b>

[a] allg. Reaktionsbedingungen bei den Carbopalladierungs-Reaktionen: 1 eq. Substrat **1** (0.1 M in NEt<sub>3</sub>), 0.04 eq. **44**, Reaktionen bei Siedetemperatur des Lösemittels unter Rückfluss. [b] k.U. = keine Umsetzung. [c] Bei den Ausbeuten handelt sich um isolierte Ausbeuten, nach Aufarbeitung und chromatographischer Trennung der Substanzgemische. [d] 0.02 eq. **44** als Katalysator. [e] 0.1 M in THF, kat. NEt<sub>3</sub>. [f] 0.02 eq. **45** als Katalysator. [g] 0.1 M in Acetonitril, kat. NEt<sub>3</sub>.

Die Ausbeuten der so erhaltenen Produkte **8** lagen in einem präparativ nur schlecht nutzbaren Bereich von ca. 20 bis knapp 50 %. Weitere Produkte konnten nicht nachgewiesen werden.

Bei den Umsetzungen der Substrate **1a**, **1b** und **3c** konnte der Reaktionspfad der 6-Ring-Cyclisierung und damit einhergehend eine andere Klasse an Reaktionsprodukten beobachtet werden. Die Reaktionsführung war völlig analog den zuvor gezeigten und beschriebenen

Transformationen. Die Substrate **1a**, **1b** und **3c** lieferten folgende, zunächst nicht erwartete Heck-Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Produkte (Schema 128).



**Schema 128.** Erhaltene Produkte **10** und **11** aus den Heck-Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktionen mit den Substraten **1a**, **1b** und **3c**.

Die einzelnen Reaktionspartner und -bedingungen für diese palladiumkatalysierten Reaktionssequenzen mit den Substraten **1a**, **1b** und **3c** können aus der folgenden *Tabelle 16* entnommen werden.



**Tabelle 16.** *Versuchsübersicht der Heck-Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktionen mit den Substraten 1a, 1b und 3c.<sup>[a]</sup>*

Nr.	Substrat	Halogenkomponente	t	Ausbeute <sup>[b],[c]</sup>
1 <sup>[d]</sup>	<b>1a</b>	1.1 eq. Iodbenzol	30 min	26 % <b>10p</b>
2	<b>1a</b>	1.1 eq. 4-Iodtoluol	4 h	28 % <b>10q</b>
3 <sup>[d]</sup>	<b>1a</b>	1.1 eq. 4-Iod-chlorbenzol	30 min	14 % <b>10r</b>
4 <sup>[e]</sup>	<b>1b</b>	1.1 eq. Iodbenzol	24 h	62 % <b>10a</b>
5	<b>1b</b>	1.1 eq. Iodbenzol	5 h	86 % <b>10a</b>
6	<b>1b</b>	1.1 eq. 4-Iodtoluol	2.5 h	85 % <b>10b</b>
7	<b>1b</b>	1.1 eq. 4-Brombenzotrinitril	15 h	---
8 <sup>[d]</sup>	<b>1b</b>	1.1 eq. 4-Brombenzotrinitril	30 min	85 % <b>10c</b>
9	<b>1b</b>	1.1 eq. 4-Iod-chlorbenzol	2 h	76 % <b>10d</b>
10	<b>1b</b>	1.1 eq. 4-Iod-benzotrifluorid	15 h	66 % <b>10e</b>
11	<b>1b</b>	1.1 eq. 4-Iodanisol	5 h	65 % <b>10f</b>
12	<b>1b</b>	1.1 eq. 2-Iodthiophen	5 h	k.U.
13	<b>1b</b>	1.1 eq. 3-Iodpyridin	8 h	k.U.
14	<b>1b</b>	1.1 eq. 4-Iodnitrobenzol	5 h	k.U.
15	<b>1b</b>	1.1 eq. 4-Brom-ethylbenzoat	8 h	57 % <b>10g</b>
16	<b>1b</b>	1.1 eq. 4-Iod-methylbenzoat	8 h	65 % <b>10h</b>
17 <sup>[d]</sup>	<b>1b</b>	1.1 eq. 3-Brom-10-hexyl-10H-phenothiazin	30 min	92 % <b>10i</b>

*Fortsetzung der Tabelle 16. Versuchsübersicht der Heck-Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktionen mit den Substraten 1a, 1b und 3c.<sup>[a]</sup>*

Nr.	Substrat	Halogenkomponente	t	Ausbeute <sup>[b],[c]</sup>
18	<b>1b</b>	1.1 eq. 3-Iod-indol-1-carbonsäure- tert-butylester	3 h	74 % <b>10k</b>
19	<b>1b</b>	1.2 eq. <b>47</b>	5 h	k.U.
20 <sup>[d]</sup>	<b>1b</b>	1.1 eq. 4-Brombenzamid	30 min	k.U.
21	<b>1b</b>	1.1 eq. 1-(4-Brom-phenyl)-ethanon	18 h	k.U.
22 <sup>[d]</sup>	<b>1b</b>	1.1 eq. 2-Brombenzotrifluorid	30 min	k.U.
23 <sup>[d]</sup>	<b>1b</b>	1.1 eq. 2-Brom-ethylbenzoat	45 min	62 % n.t.
24 <sup>[d],[f]</sup>	<b>1b</b>	1.1 eq. 3-Brom-benzo[b]thiophen	1 h	69 % <b>10l</b>
25 <sup>[d]</sup>	<b>1b</b>	1.1 eq. 3-Bromthiophen	30 min	73 % <b>10m</b>
26 <sup>[d]</sup>	<b>1b</b>	1.1 eq. 2-Bromtoluol	30 min	83 % n.t.
27 <sup>[d]</sup>	<b>1b</b>	1.1 eq. 1-Brom-4-fluorbenzol	30 min	75 % <b>10n</b>
28 <sup>[d]</sup>	<b>1b</b>	1.1 eq. (4-Brom-phenyl)-dimethyl-amin	30 min	52 % <b>10o</b>
29 <sup>[e],[g]</sup>	<b>1b</b>	1.2 eq. 2-Iodthiophen	18 h	k.U.
30	<b>1m</b>	1 eq. 1-Brom-2-iodbenzol	6 h	n.t.
31 <sup>[d]</sup>	<b>1m</b>	1 eq. 1-Brom-2-iodbenzol	30 min	n.t.
32 <sup>[f]</sup>	<b>1m</b>	1 eq. 1,2-Diiodbenzol	6 h	n.t.
33	<b>3c</b>	1.1 eq. Iodbenzol	3 h	93 % <b>11a</b>
34	<b>3c</b>	1.1 eq. 4-Iodtoluol	2 h	93 % <b>11b</b>

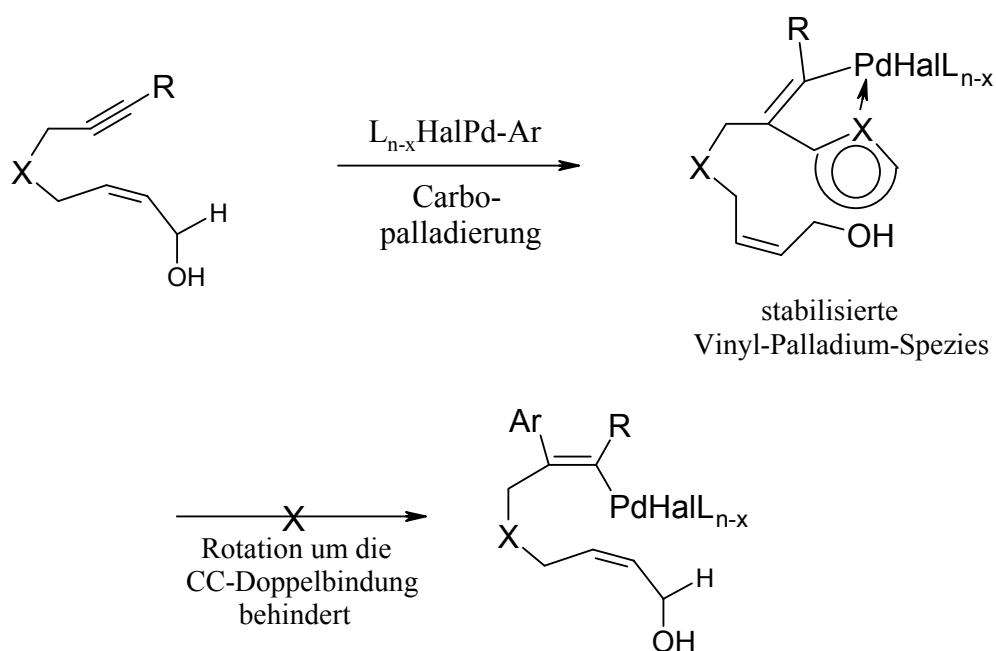
**Fortsetzung der Tabelle 16. Versuchsübersicht der Heck-Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktionen mit den Substraten 1a, 1b und 3c.<sup>[a]</sup>**

Nr.	Substrat	Halogenkomponente	t	Ausbeute <sup>[b],[c]</sup>
35	3c	1.1 eq. 4-Iodanisol	5 h	67 % 11c
36	3c	1.1 eq. 4-Iod-benzotrifluorid	15 h	56 % 11d
37	3c	1.1 eq. 4-Iodchlorbenzol	8 h	83 % 11e
38	3c	1.1 eq. 4-Iod-methylbenzoat	5 h	65 % 11f
39	3c	1.1 eq. 47	3 h	k.U.

[a] allg. Reaktionsbedingungen bei den Carbopalladierungsreaktionen: 1 eq. Substrat **1** oder **3** (0.1 M in NEt<sub>3</sub>), 0.02 eq. **45**, Reaktion bei Siedetemperatur unter Rückfluss. [b] k.U. = keine Umsetzung; n.t. = nicht trennbares Isomergemisch. [c] Bei den Ausbeuten handelt sich um isolierte Ausbeuten, nach Aufarbeitung und chromatographischer Trennung der Substanzgemische. [d] Reaktion wurde in einem Mikrowellenreaktor durchgeführt; 160 s Aufheizen mit 300 W bis 150 °C, 30 min Reaktionszeit bei 150 °C, 240 s Abkühlen bis 45 °C. [e] 0.04 eq. **44** als Katalysator. [f] 0.04 eq. **45** als Katalysator. [g] 0.1 M in Acetonitril, kat. NEt<sub>3</sub>.

Wie das Spektrum der erhaltenen Produkte zeigt, kann eine Vielzahl an aromatischen und heteroaromatischen Halogenverbindungen eingesetzt werden. Sowohl akzeptor- als auch donorsubstituierte Halogenaromaten können verwendet werden. In der thermischen Variante sind Iodaromaten am besten geeignet und liefern gute Ausbeuten. Bei Verwendung von Bromaromaten liefert die normale thermische Reaktionsführung nur schlechte Resultate oder keine Umsetzungen. Hier bildet die Reaktionsführung in einem Mikrowellenreaktor eine sehr gute Alternative, wie die erzielten Ergebnisse deutlich zeigen (vgl. *Tabelle 16*). In diesen Fällen wurde allerdings nicht die normale Siedetemperatur eingehalten, sondern es wurden überhitzte Lösungen in verschlossenen Reaktionsgefäßen verwendet. Diese Art der Reaktionsführung ist mit einem Autoklaven vergleichbar, so dass hier kein direkter Vergleich angestellt werden kann. Andere Halogenverbindungen, die ansonsten bei palladiumkatalysierten Kupplungsreaktionen eingesetzt werden können, wie 2-Brom- oder 2-Iodacrylsäuremethylester oder Iodethinylbenzol können hier für die einleitende Carbopalladierungsreaktion nicht verwendet werden. Außerdem bereiten *ortho*-heterosubstituierte Aromaten Schwierigkeiten bei der Carbopalladierungsreaktion, wie der

Vergleich zwischen 2-Iodthiophen (*Tabelle 16*, Eintrag 12) und 3-Bromthiophen (*Tabelle 16*, Eintrag 25) zeigt. Eine Erklärung dieser Tatsache kann evtl. darin gefunden werden, dass die Vinyl-Palladium-Spezies nach erfolgter Carbopalladierung durch Koordination des Heteroatoms im eingeführten aromatischen Rest zu stark stabilisiert wird, was einen Abbruch des Katalysezyklus zur Folge hat (vgl. *Schema 129*).



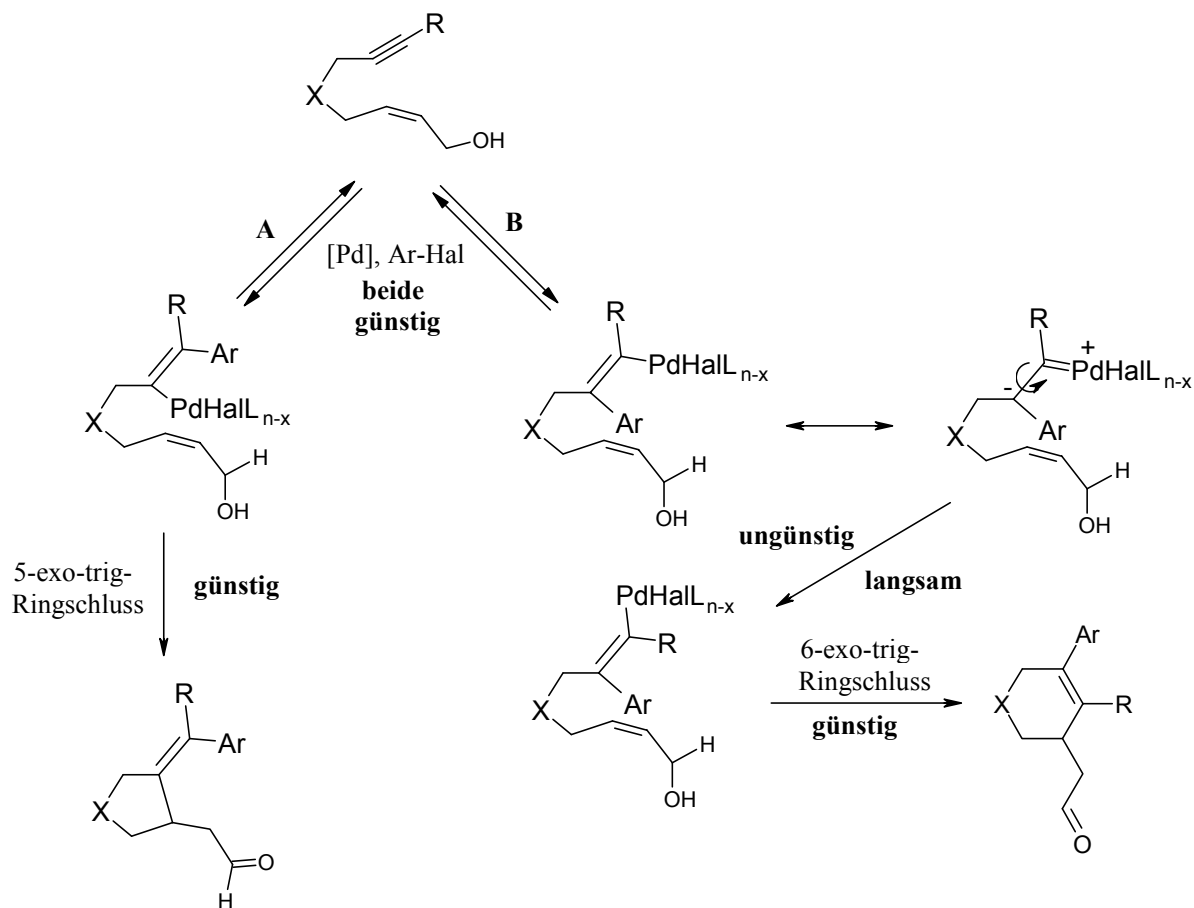
**Schema 129.** Katalysezyklus mit stabilisierter Vinyl-Palladium-Spezies durch ortho-substituierte Aromaten.

Auch bei Verwendung von 3-Iodpyridin (*Tabelle 16*, Eintrag 13) oder 4-Iodnitrobenzol (*Tabelle 16*, Eintrag 14) können keine Umsetzungen erzielt werden. Andere akzeptorsubstituierte Halogenaromaten wie 4-Iodbenzotrifluorid (*Tabelle 16*, Eintrag 10) oder 1-Brom-4-fluorbenzol (*Tabelle 16*, Eintrag 27) liefern dagegen gute Resultate.

Allgemein kann festgestellt werden, dass die Substrate, die am Alkinteil als Substituenten eine Trimethylsilylgruppe tragen, für die Carbopalladierungsreaktion am besten geeignet sind und die besten Resultate liefern, wie die erhaltenen Ergebnisse mit den Substraten **1b** und **3c** zeigen.

Man kann sich die Bildung dieser Reihe von Produkten erklären, indem man sich noch einmal die möglichen Mechanismen vor Augen führt, unter dem Aspekt, welche Substituenten am jeweiligen Substrat vorliegen. Wenn man diese Substrate miteinander vergleicht und die

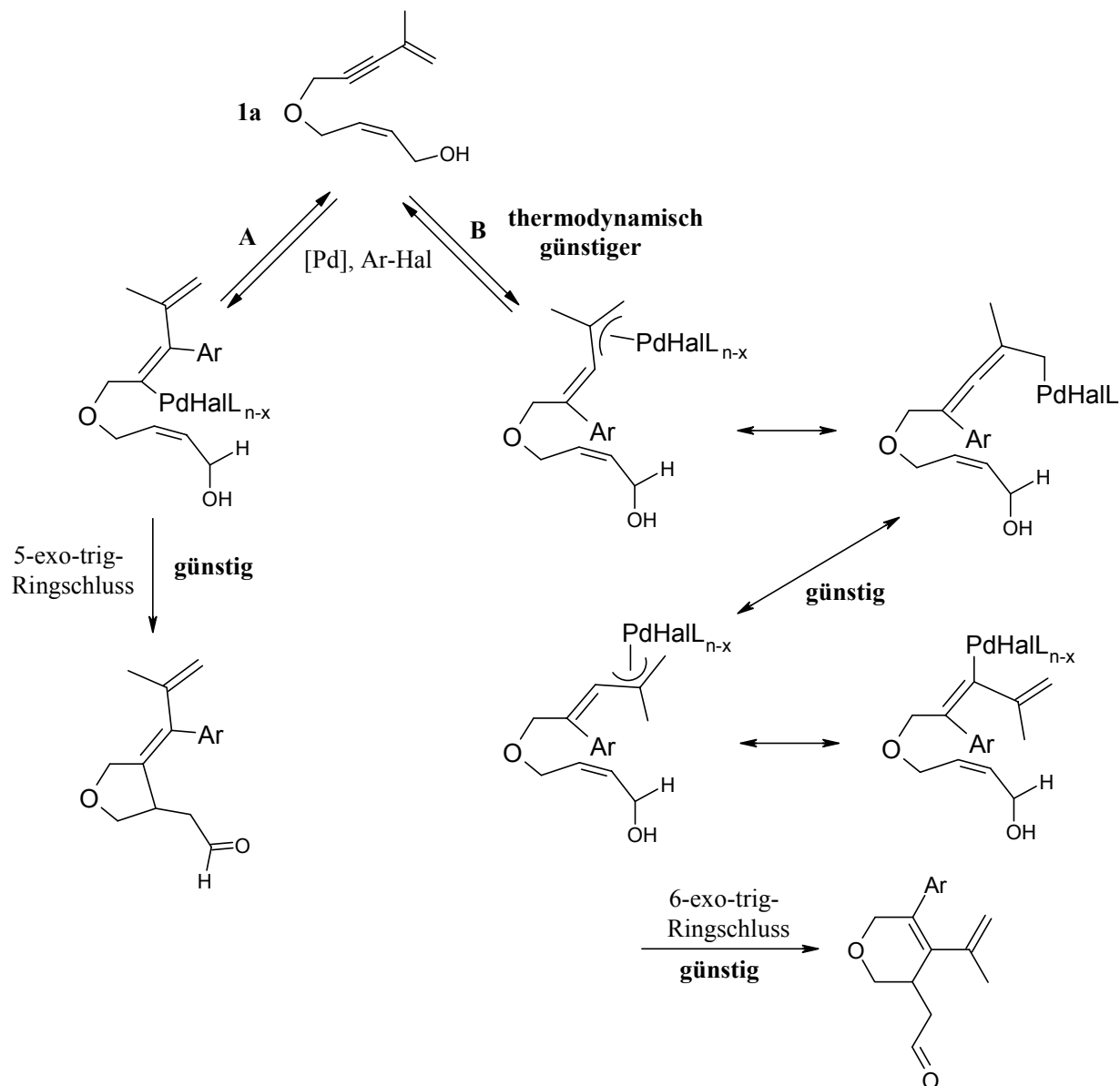
Auswirkungen der verschiedenen Substituenten auf den Reaktionspfad bedenkt, so kann man zu folgendem Schluss kommen.



**Schema 130.** Gegenüberstellung des 5-exo-trig- und 6-exo-trig-Ringschlusses.

Der einleitende Schritt der Carbopalladierung kann auf zweierlei Arten **A** und **B** (vgl. *Schema 130*) erfolgen. Beide sind, falls R einem Alkyl- oder Arylrest entspricht, energetisch in etwa gleichwertig. Das Zwischenprodukt aus der Carbopalladierung **A** kann in einem irreversiblen Schritt einen schnellen 5-exo-trig-Ringschluss mit nachfolgender  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung und Keto-Enol-Tautomerie eingehen und rasch zum Tetrahydrofuran-Cyclisierungsprodukt abreagieren. Dagegen kann das Carbopalladierungs-Zwischenprodukt **B** zunächst nicht cyclisieren. Erst nach Ladungstrennung (im *Schema 130* ist eine mögliche Struktur gezeigt) und Rotation um die ursprüngliche CC-Dreifachbindung ist die geeignete Geometrie eingenommen und es kann zu einem 6-exo-trig-Ringschluss

kommen. Alles in allem ist der Weg **A** mit abschließendem 5-exo-trig-Ringschluss thermodynamisch und kinetisch günstiger.

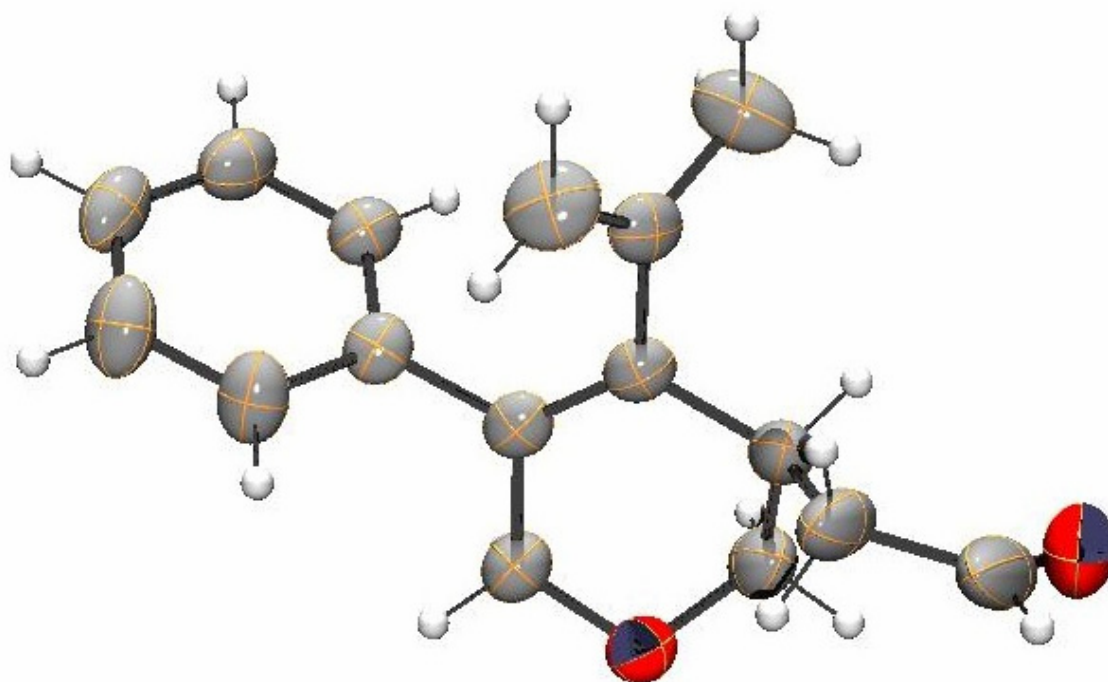


**Schema 131.** Gegenüberstellung des 5-exo-trig- und 6-exo-trig-Ringschlusses bei Substrat **1a**.

In diesem Fall ist der einleitende Schritt **B** der Carbopalladierung energetisch günstiger, da sich eine gut stabilisierte Allyl-Palladium-Spezies ausbilden kann, die über günstige Zwischenstufen die richtige Geometrie einnehmen kann, um einen 6-exo-trig-Ringschluss einzugehen. Der Schritt **A** mit nachfolgender 5-exo-trig-Cyclisierung ist hier theoretisch

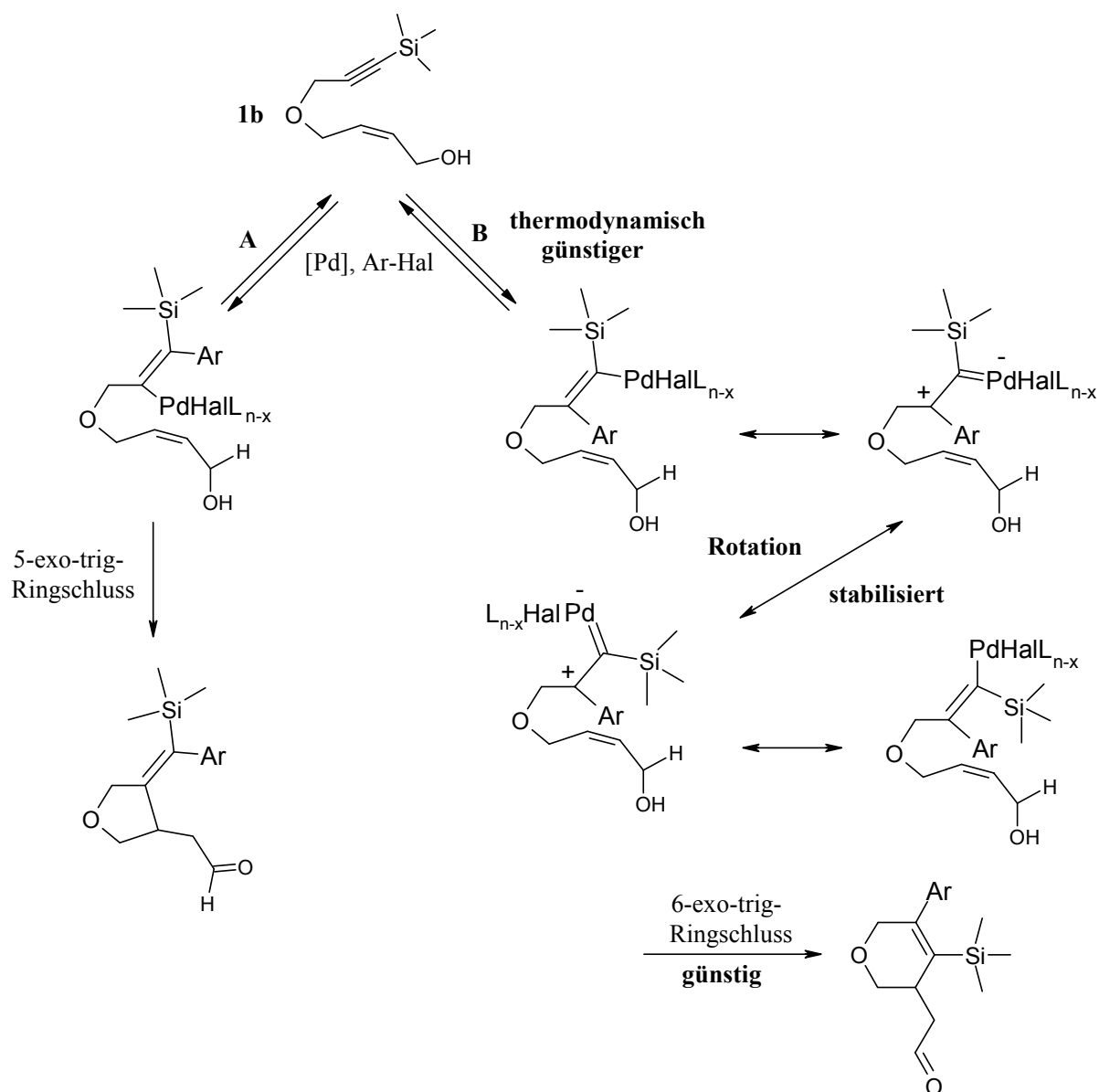
ebenfalls gegeben. Die Produkte aus diesem möglichen Reaktionsschritt konnten allerdings nicht eindeutig nachgewiesen und isoliert werden.

Die richtige Struktur der Verbindungen **10p**, **10q** und **10r** konnte mit Hilfe einer Kristallstrukturanalyse bewiesen werden, wobei stellvertretend die Verbindung **10p** untersucht wurde (vgl. *Abbildung 16*).



*Abbildung 16. ORTEP-Darstellung der Verbindung 10p.*

Es stellt sich weiterhin noch die Frage, warum bei Verwendung des Substrates **1b** ebenfalls der Mechanismus der 6-Ring-Cyclisierung beschriftet wird. Denkbar sind hier wieder beide möglichen Fälle der einleitenden Carbopalladierung. Wie die Ergebnisse der durchgeführten Carbopalladierungen zeigen, scheint fast ausschließlich der Weg der 6-Ring-Cyclisierung abzulaufen (vgl. *Schema 132*).



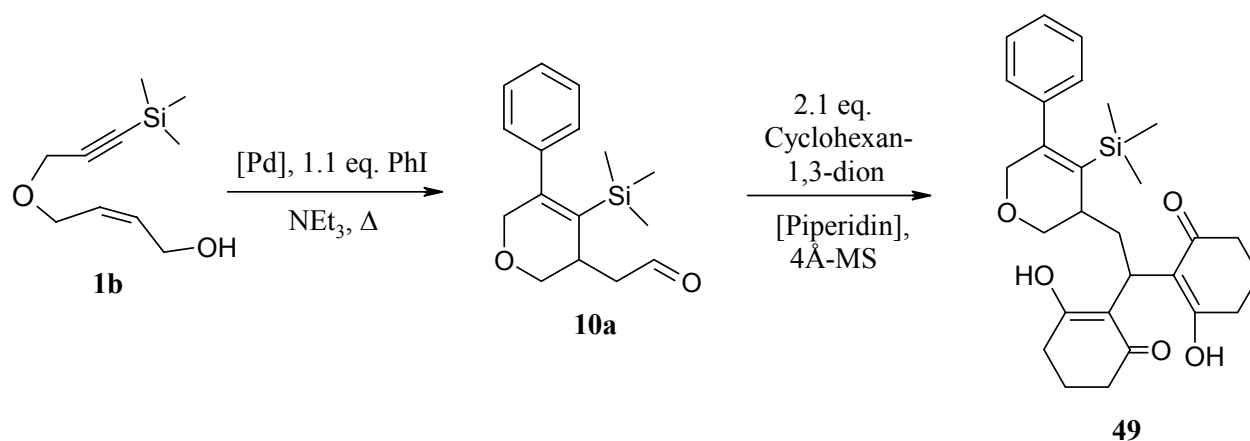
**Schema 132.** Gegenüberstellung des 5-exo-trig- und 6-exo-trig-Ringschlusses bei Substrat **1b**.

Die nach erfolgter Carbopalladierung entstandene Zwischenstufe, die der Vinyl-Palladium-Spezies scheint energetisch günstiger zu sein. Die Trimethylsilylgruppe steht in dieser Vinyl-Palladium-Spezies geminal zum Metallfragment, stabilisiert die ladungstrennte Zwischenstufe durch Hyperkonjugation und begünstigt somit die für die anschließende Cyclisierung erforderliche Rotation um die  $CC$ -Doppelbindung, die aus der Carbopalladierung hervorgegangen ist.

Die Strukturen der Verbindungen **10a** bis **10o** konnten zunächst nicht direkt bewiesen werden, da es sich bei den Verbindungen um ölige Flüssigkeiten handelt, die nicht

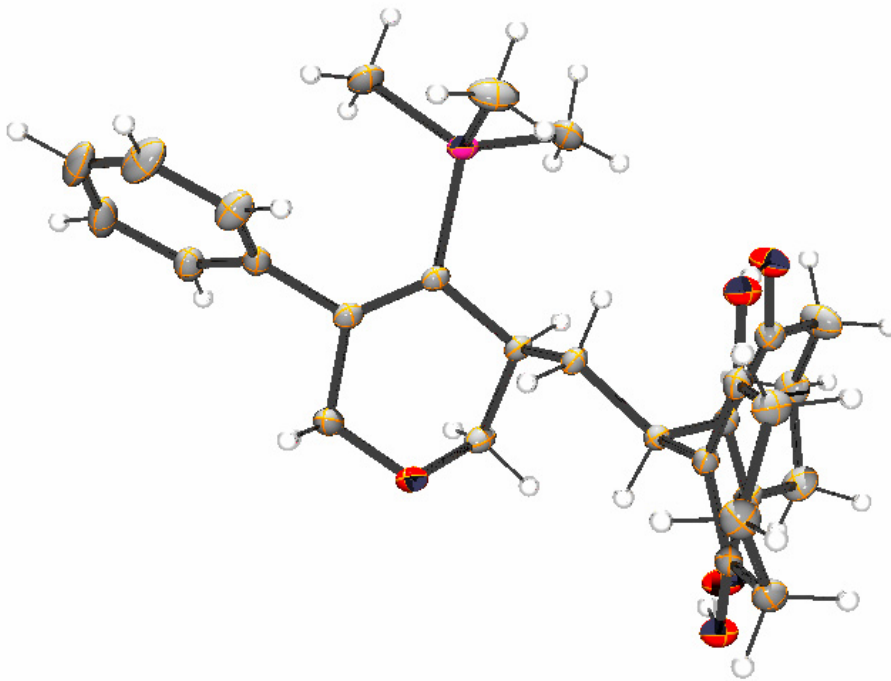


kristallisiert werden können. Ein Versuch, das Produkt **10a** in das 2,4-Dinitrophenylhydrazon **48** zu überführen war zwar erfolgreich, jedoch kristallisierte auch dieses nicht. Erst nach Derivatisierung (vgl. *Schema 133*) der Verbindung **10a** unter Zuhilfenahme einer *Knoevenagel*-Kondensationsreaktion mit anschließender *Michael*-Addition konnten Kristalle erhalten werden, wobei die Verbindung **49** isoliert werden konnte.

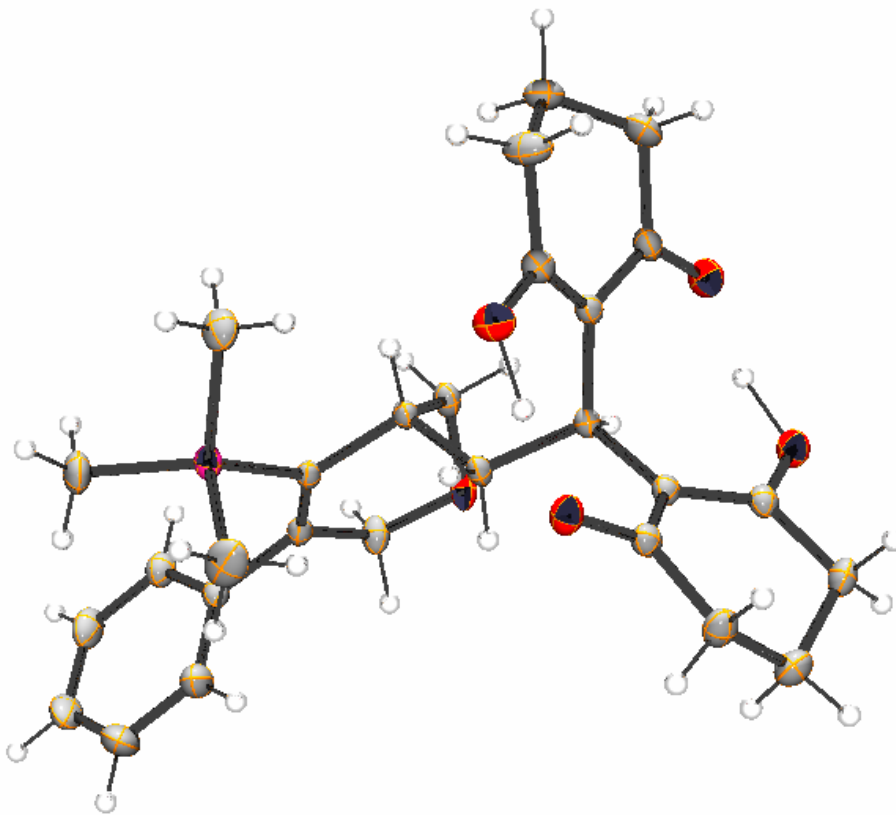


*Schema 133. Synthese der Verbindung **49** durch Knoevenagel-Kondensation/Michael-Addition aus **10a**.*

Mit dieser Verbindung **49** konnte eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden, mit deren Hilfe die Strukturen der Verbindungen **10a** bis **10o** eindeutig festgelegt werden konnten (vgl. *Abbildung 17* und *Abbildung 18*).

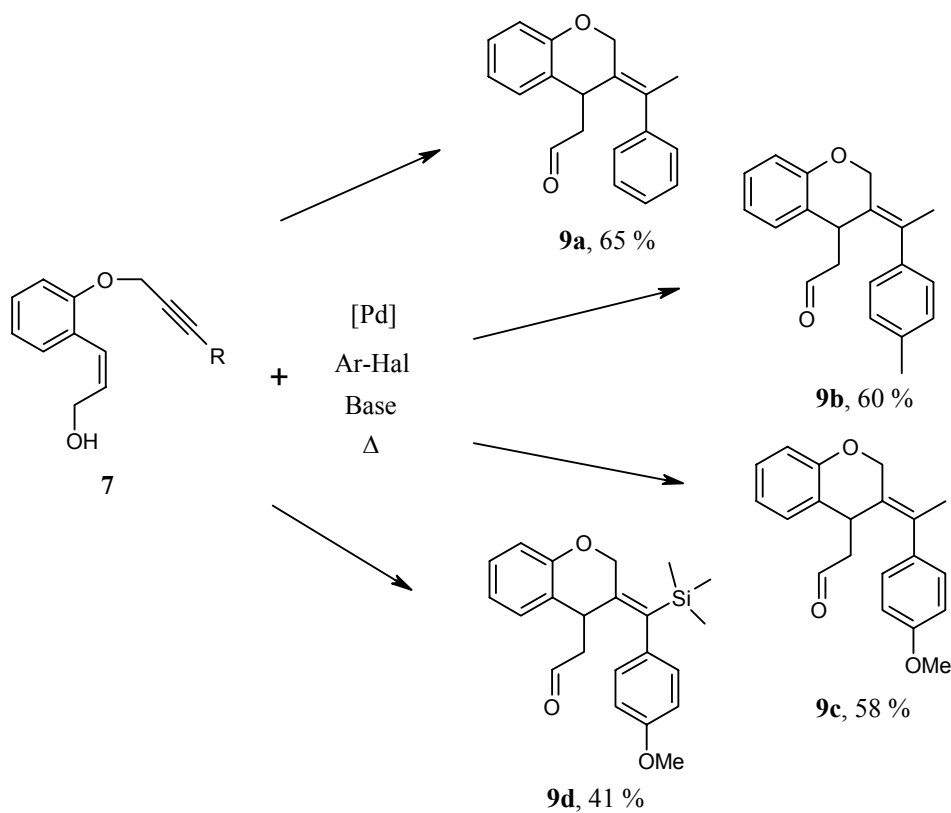


*Abbildung 17. ORTEP-Darstellung der Verbindung 49 mit erkennbarem Dihydro-2H-pyran-Grundgerüst.*



*Abbildung 18. ORTEP-Darstellung der Verbindung 49 mit erkennbaren Cyclohexan-1,3-dion-Substituenten inkl. H-Brückenbindungen.*

Mit den Substraten **7** konnten ebenfalls Heck-Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Produkte erzeugt werden, die im Folgenden aufgeführt sind (vgl. *Schema 134*).



**Schema 134.** Erhaltene Produkte **9** aus den Heck-Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktionen mit den In-Allylalkoholen **7**.

Die einzelnen Reaktionspartner und -bedingungen für diese palladiumkatalysierten Reaktionssequenzen mit den Substraten **7** können aus der folgenden *Tabelle 17* entnommen werden.

**Tabelle 17.** *Versuchsübersicht der Heck-Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktionen mit den Substraten 7.<sup>[a]</sup>*

Nr.	Substrat	Halogenkomponente	t	Ausbeute <sup>[b],[c]</sup>
1	<b>7a</b>	1.1 eq. Iodbenzol	6 h	65 % <b>9a</b>
2	<b>7a</b>	1.1 eq. 4-Iodtoluol	5 h	60 % <b>9b</b>
3	<b>7a</b>	1.1 eq. 4-Iodanisol	6 h	58 % <b>9c</b>
4	<b>7a</b>	1.1 eq. 4-Iodbenzotrifluorid	15 h	k.U.
5	<b>7a</b>	1.1 eq. 4-Iod-chlorbenzol	5 h	k.U.
6	<b>7a</b>	1.1 eq. 3-Bromthiophen	19 h	k.U.
7	<b>7b</b>	1.1 eq. 4-Iodanisol	8 h	41 % <b>9d</b>
8	<b>7b</b>	1.1 eq. Iodbenzol	24 h	n.t.
9	<b>7b</b>	1.1 eq. 4-Iodtoluol	5 h	n.t.

[a] allg. Reaktionsbedingungen bei den Carbopalladierungs-Reaktionen: 1 eq. Substrat **7** (0.1 M in NEt<sub>3</sub>), 0.02 eq. **45**, Reaktionen bei Siedetemperatur unter Rückfluss. [b] k.U. = keine Umsetzung; n.t. = nicht trennbares Isomerengemisch. [c] Bei den Ausbeuten handelt sich um isolierte Ausbeuten, nach Aufarbeitung und chromatographischer Trennung der Substanzgemische.

Die Bildung der Chroman-Derivate **9a**, **9b** und **9c** aus dem Substrat **7a** kann ohne Schwierigkeiten erklärt werden, wobei die Ausbeuten in einem mit ca. 60 % präparativ noch wertvollen Bereich lagen. Die Konstitution des Substrates lässt nach erfolgter Carbopalladierung theoretisch nur einen 6- oder 7-Ringschluss zu, wobei der Ringschluss zum 6-Ring natürlich kinetisch bevorzugt abläuft. Das Substrat **7b** lieferte nur in einem Fall ein eindeutig identifizierbares Produkt **9d**. In allen anderen Fällen wurden Produktgemische erhalten, die auf herkömmliche Weise nicht trennbar waren und deshalb nicht eindeutig identifiziert werden konnten. Wahrscheinlich handelte es sich dabei um (*E*)/(*Z*)-Isomerengemische.

Schließlich wurden noch die Substrate **2a** und **24** (vgl. *Tabelle 18*) getestet. In beiden Fällen konnten Cyclisierungsprodukte isoliert werden. Es handelte sich dabei aber um untrennbare Produktgemische, höchstwahrscheinlich auch hier um (*E*)/(*Z*)-Isomerengemische, deren genaue Zusammensetzungen nicht aufgeklärt werden konnten.

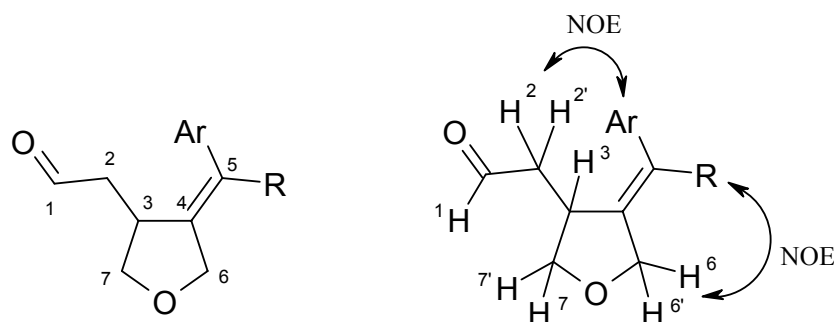
**Tabelle 18.** *Versuchsübersicht weiterer Heck-Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktionen mit den Substraten 2a und 24.*<sup>[a]</sup>

Nr.	Substrat	Halogenkomponente	t	Ausbeute <sup>[b],[c]</sup>
1 <sup>[d]</sup>	<b>2a</b>	1.2 eq. Iodbenzol	24 h	k.U.
2	<b>2a</b>	1.1 eq. Iodbenzol	25 h	57 % n.t.
3	<b>24</b>	1.1 eq. Iodbenzol	3 h	91 % n.t.

[a] allg. Reaktionsbedingungen bei den Carbopalladierungs-Reaktionen: 1 eq. Substrat **2** oder **24** (0.1 M in NEt<sub>3</sub>), 0.02 eq. **45**, Reaktionen bei Siedetemperatur unter Rückfluss. [b] k.U. = keine Umsetzung; n.t. = nicht trennbares Isomerengemisch. [c] Bei den Ausbeuten handelt sich um isolierte Ausbeuten, nach Aufarbeitung und chromatographischer Trennung der Substanzgemische. [d] 0.04 eq. **44** als Katalysator, 0.1 M in THF, kat. NEt<sub>3</sub>.

### Spektroskopische Charakterisierung der Reaktionsprodukte **8**, **9**, **10** und **11**

Die Aufklärung der Strukturen erfolgte durch Verwendung von <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-, sowie durch DEPT-, COSY-, NOESY-, HETCOR- und HMBC-Spektren. Außerdem wurden die gewonnenen Anhaltspunkte aus diesen Spektren durch Verwendung der IR-, UV/Vis-Spektroskopie und Massenspektrometrie untermauert. Da es sich bei den Verbindungen **8a**, **8b** und **8c** um strukturverwandte Substanzen handelt, die sich lediglich um einen Rest unterscheiden, sollen hier zunächst nur die spektroskopischen Besonderheiten des Tetrahydrofuran-Grundgerüsts (*Abbildung 19*) näher diskutiert werden.



**Abbildung 19.** Tetrahydrofuran-Grundgerüst der Reaktionsprodukte **8**.

Da alle so erhaltenen Tetrahydrofuran-Derivate an C-3 ein stereogenes Zentrum tragen, handelt es sich bei den Protonen H-2/H-2', H-6/H-6' und H-7/H-7' um diastereotope Protonenpaare. Diese Protonenpaare spalten in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren daher jeweils zu einem Satz von zwei einzelnen Signalen auf. Außerdem koppeln diese geminalen Protonen zueinander, wobei relativ hohe Kopplungskonstanten um 18 Hz auftreten. Die Konfiguration der Doppelbindung zwischen C-4 und C-5 kann mit Hilfe von NOESY-Spektren bestimmt werden. Eine besondere Auffälligkeit in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ist jeweils das Signal, das dem Proton H-3 zugeordnet werden kann. Es handelt sich dabei um relativ breite Multipletts bei Verschiebungen um  $\delta$  3.10-3.40. Weiterhin sind für alle derartigen Verbindungen Signale in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren bei Verschiebungen zwischen  $\delta$  9.30-9.40 sichtbar, die eindeutig den aldehydischen Protonen H-1 zugeordnet werden können. Die  $^{13}\text{C}$ - und DEPT-Spektren untermauern die bereits gewonnenen Erkenntnisse. So sind die entsprechenden Signale der  $\text{CH}_2$ -Gruppen an C-2, C-6 und C-7 in den DEPT-Spektren als Methylengruppen zu erkennen. Die Aldehyd-C-Atome C-1 lassen sich in den  $^{13}\text{C}$ -Spektren bei Verschiebungen von  $\delta$  200-201 finden, was typisch ist für eine derartige funktionelle Gruppe. Die Carbonylschwingung ist in den IR-Spektren bei ca.  $1720\text{ cm}^{-1}$  zu finden, was auch zu erwarten ist, da diese typisch ist für Aldehydgruppen. Die Massenspektren und hochaufgelösten Massenspektren untermauern die angenommenen Strukturen.

Bei den Verbindungen **9** wurde ähnlich vorgegangen wie eben beschrieben. Die Strukturen konnten überwiegend anhand der NMR-Spektren identifiziert werden. Die angenommenen Strukturen wurden durch ihr Fragmentierungsmuster in den Massenspektren und durch ihre IR-Spektren weitgehend untermauert. Hier war natürlich besonders das Auftreten der Carbonylschwingungen charakteristisch. Durch hochaufgelöste Massenspektrometrie konnten die molekularen Zusammensetzungen mit hoher Genauigkeit bestätigt werden.

Die Verbindungen **10** bereiteten zunächst Schwierigkeiten bei der Strukturzuordnung. So waren Hinweise vorhanden, die auf ein Tetrahydrofuran-Grundgerüst hindeuteten. Erst nach erhaltener Kristallstrukturanalyse der Verbindung **10p** war bewiesen, dass es sich um eine Dihydro-2*H*-pyran-Struktur handelt. Diese beiden möglichen Isomere konnten alleine durch NMR-Spektroskopie nicht unterschieden werden. Um die Strukturen der Verbindungen, die sich vom Substrat **1b** ableiten, ebenfalls sicherzustellen, wurden Anstrengungen unternommen, auch von Verbindung **10a** eine Kristallstrukturanalyse zu erhalten. Dies scheiterte zunächst. Erst nach Derivatisierung der Verbindung **10a** zum Produkt **49** war dies möglich und die Struktur des Dihydro-2*H*-pyran-Grundgerüsts konnte zweifelsfrei festgestellt und bewiesen werden, so dass auf eine weitere Diskussion dieser Strukturen nicht näher eingegangen werden muss. Die weiteren Verbindungen **10b** bis **10o** konnten leicht durch Spektrenvergleich aufgrund ihrer ähnlichen spektroskopischen Eigenschaften erkannt und identifiziert werden. Bestätigt wurden die angenommenen Strukturen in jedem Fall durch NMR- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und hochaufgelöste Massenspektrometrie. In vielen Fällen konnten außerdem korrekte Elementaranalysen erhalten werden.

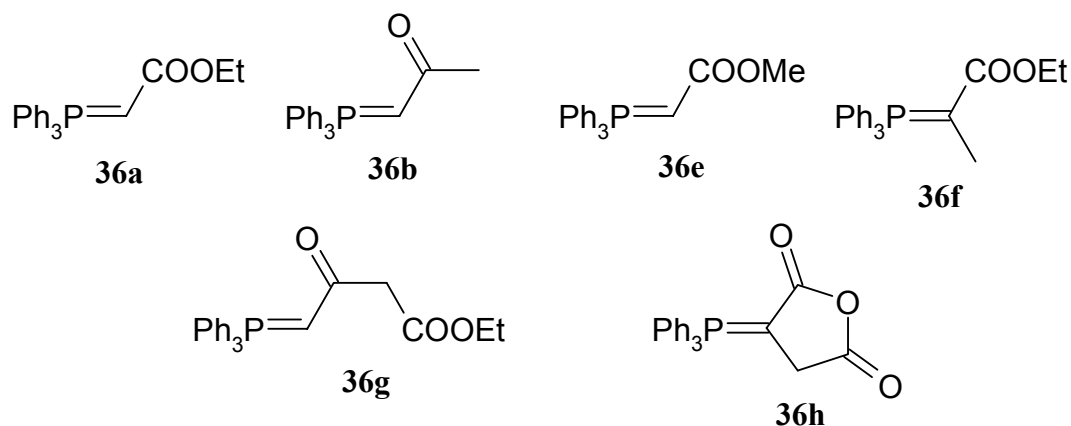
Die Verbindungen **11** wurden aufgrund ihrer Verwandtschaft zu den Verbindungen **10a** bis **10o** identifiziert und charakterisiert. Die NMR-Spektren zeigten in vielen Fällen Analogien zu den entsprechenden Verbindungen **10** und konnten so zugeordnet werden. Wie zuvor wurden natürlich auch hier die Strukturen durch ihr charakteristisches Erscheinungsbild in den IR- und Massenspektren bestätigt und ihre molekularen Zusammensetzungen durch hochaufgelöste Massenspektrometrie mit hoher Genauigkeit wiedergegeben.

#### 4.8 Ein-Topf-Reaktionssequenzen auf Basis der *Heck*-Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktionen mit In-Allylalkoholen

##### 4.8.1 *Heck*-Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktionen in Kombination mit der *Wittig*-Olefinierung

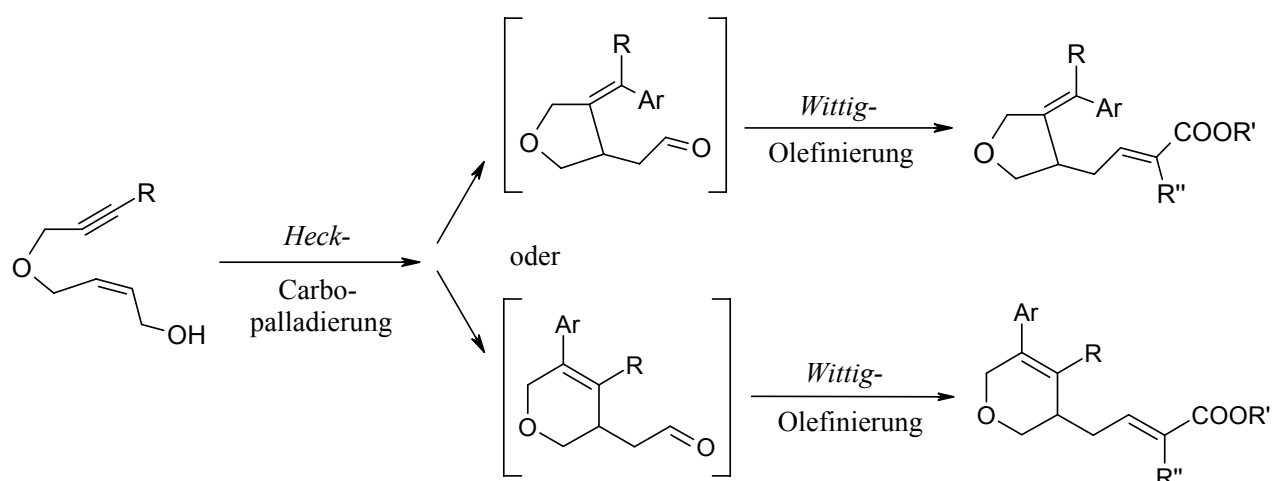
Bei den im Folgenden aufgeführten Reaktionen handelt es sich um die Ergebnisse der Kombination *Heck*-Carbopalladierung-Cyclisierung/*Wittig*-Olefinierung. Wie unter den *Heck*-Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktionen bereits beschrieben, wurde auch hier der erste Schritt der Cyclisierung durchgeführt. Es wurde der Katalysator **45**, in einigen Fällen auch **44**, vorgelegt, in Triethylamin, das als Base und Lösemittel diente, gelöst und anschließend mit

dem jeweiligen Substrat und mit der Halogenkomponente versetzt. Die Mischungen wurden auf Siedetemperatur unter Rückfluss oder in einem Mikrowellenreaktor erhitzt. Nachdem der Carbopalladierungs-Schritt bei der angegebenen Temperatur abgeschlossen war (dies wurde durch DC-Kontrolle überwacht) wurde die Mischung abgekühlt und die entsprechende Menge eines stabilisierten Phosphoniumylids (vgl. *Schema 135*) zugegeben. Zusätzlich wurde oft noch THF zugegeben, um die Löslichkeit des jeweiligen Phosphoniumylids zu verbessern.



*Schema 135. Eingesetzte stabilisierte Phosphoniumylide.*

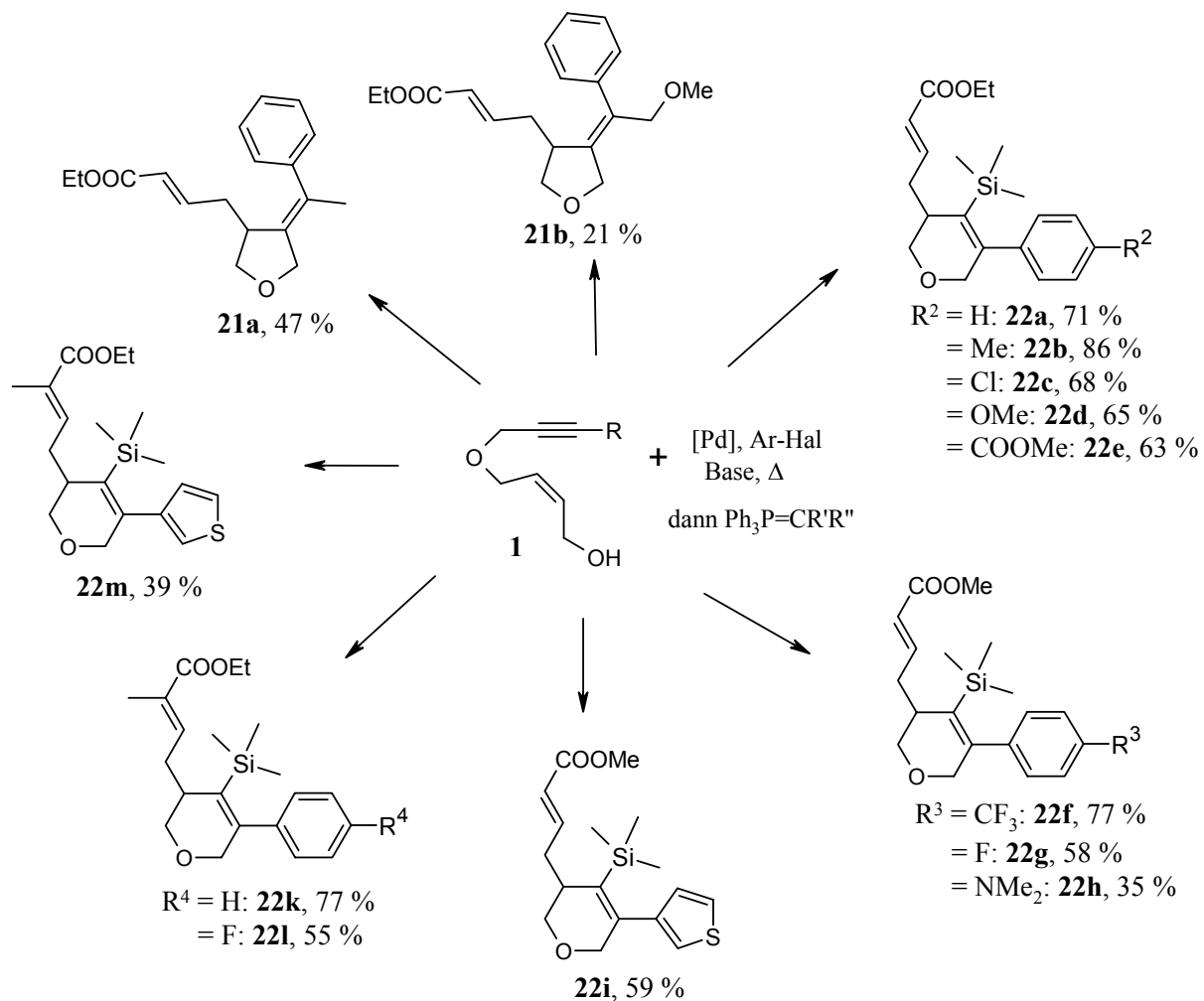
Dadurch wurde die *Wittig*-Olefinierung des in-situ gebildeten Aldehyds eingeleitet (vgl. *Schema 136*). Die Mischungen wurden bei Raumtemperatur die angegebene Zeit lang weitergerührt.



*Schema 136. Allgemeines Reaktionsschema für diese Ein-Topf-Sequenz.*



Nach jeweils 2-24 Stunden wurden die Reaktionen beendet und die Produkte gereinigt. Dabei konnte eine Reihe von Verbindungen isoliert und charakterisiert werden (*Schema 137*).



**Schema 137.** Erhaltene Tetrahydrofurane **21** und Dihydro-2H-pyrane **22** aus den Reaktionssequenzen Carbopalladierung/Wittig-Olefinierung.

Die einzelnen Reaktionspartner und -bedingungen für diese palladiumkatalysierten Ein-Topf-Reaktionen mit den Substraten **1** können aus der folgenden *Tabelle 19* entnommen werden.

**Tabelle 19.** *Versuchsübersicht der Heck-Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktionen mit anschließender Wittig-Olefinierung.<sup>[a]</sup>*

Nr.	Substrat	Arylhalogenid, Phosphoniumylid <sup>[b]</sup>	Reaktions- bedingungen <sup>[c]</sup>	Ausbeute <sup>[d],[e]</sup>
1 <sup>[f],[g]</sup>	<b>1b</b>	a) 1.1 eq. Iodbenzol b) 1.2 eq. <b>36a</b>	a) 24 h, b) 18 h	51 % <b>22a</b>
2	<b>1b</b>	a) 1.1 eq. 4-Iodtoluol b) 1.5 eq. <b>36a</b>	a) 2.5 h, b) 18 h	86 % <b>22b</b>
3	<b>1b</b>	a) 1.1 eq. 4-Iodchlorbenzol b) 1.5 eq. <b>36a</b>	a) 4 h, b) 18 h	68 % <b>22c</b>
4	<b>1b</b>	a) 1.1 eq. 4-Iodanisol b) 1.5 eq. <b>36a</b>	a) 5 h, b) 18 h	65 % <b>22d</b>
5	<b>1b</b>	a) 1.1 eq. Iodbenzol b) 1.5 eq. <b>36a</b>	a) 5 h, b) 18 h	71 % <b>22a</b>
6	<b>1b</b>	a) 1.1 eq. Iodbenzol b) 1.5 eq. <b>36b</b>	a) 5 h, b) 18 h	k.U.
7	<b>1b</b>	a) 1.1 eq. Iodbenzol b) 1.5 eq. <b>36b</b>	a) 5 h, b) 18 h	k.U.
8	<b>1b</b>	a) 1.1 eq. 4-Iodanisol b) 1.5 eq. <b>36b</b>	a) 5 h, b) 18 h	k.U.
9	<b>1b</b>	a) 1.1 eq. Iodbenzol b) 1.5 eq. <b>36b</b>	a) 3 h, b) 12 h	k.U.
10	<b>1b</b>	a) 1.1 eq. 4-Iodtoluol b) 1.5 eq. <b>36b</b>	a) 3 h, b) 12 h	k.U.
11	<b>1b</b>	a) 1.1 eq. 4-Iodchlorbenzol b) 1.5 eq. <b>36b</b>	a) 3 h, b) 12 h	k.U.
12	<b>1b</b>	a) 1.1 eq. 4-Iod-methylbenzoat b) 1.5 eq. <b>36a</b>	a) 8 h, b) 12 h	63 % <b>22e</b>
13	<b>1b</b>	a) 1.1 eq. 4-Iodbenzotrifluorid b) 1.5 eq. <b>36e</b>	a) 15 h, b) 18 h	77 % <b>22f</b>
14 <sup>[h]</sup>	<b>1b</b>	a) 1.1 eq. 4-Brombenzotrinitril b) 1.5 eq. <b>36e</b>	a) 0.5 h, b) 12 h	k.U.
15 <sup>[h]</sup>	<b>1b</b>	a) 1.1 eq. 3-Bromthiophen b) 1.5 eq. <b>36e</b>	a) 0.5 h, b) 12 h	59 % <b>22i</b>

*Fortsetzung der Tabelle 19. Versuchsübersicht der Heck-Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktionen mit anschließender Wittig-Olefinierung.<sup>[a]</sup>*

Nr.	Substrat	Arylhalogenid, Phosphoniumylid <sup>[b]</sup>	Reaktions- bedingungen <sup>[c]</sup>	Ausbeute <sup>[d],[e]</sup>
16 <sup>[h]</sup>	<b>1b</b>	a) 1.1 eq. 1-Brom-4-fluorbenzol b) 1.5 eq. <b>36e</b>	a) 0.5 h, b) 12 h	58 % <b>22g</b>
17 <sup>[h]</sup>	<b>1b</b>	a) 1.1 eq. 4-Brom- <i>N,N</i> - dimethylanilin b) 1.5 eq. <b>36e</b>	a) 0.5 h, b) 12 h	35 % <b>22h</b>
18 <sup>[h]</sup>	<b>1b</b>	a) 1.1 eq. 3-Brom-10-hexyl-10 <i>H</i> - phenothiazin b) 1.5 eq. <b>36e</b>	a) 0.5 h, b) 12 h	n.t.
19	<b>1b</b>	a) 1.1 eq. Iodbenzol b) 1.5 eq. <b>36f</b>	a) 4 h, b) 12 h	77 % <b>22k</b>
20	<b>1b</b>	a) 1.1 eq. Iodbenzol b) 1.5 eq. <b>36g</b>	a) 4 h, b) 12 h	k.U.
21	<b>1b</b>	a) 1.1 eq. Iodbenzol b) 1.5 eq. <b>36h</b>	a) 4 h, b) 12 h	k.U.
22 <sup>[h]</sup>	<b>1b</b>	a) 1.1 eq. 1-Brom-4-fluorbenzol b) 1.5 eq. <b>36f</b>	a) 0.5 h, b) 12 h	55 % <b>22i</b>
23 <sup>[h]</sup>	<b>1b</b>	a) 1.1 eq. 3-Bromthiophen b) 1.5 eq. <b>36f</b>	a) 0.5 h, b) 12 h	39 % <b>22m</b>
24 <sup>[f],[g]</sup>	<b>1c</b>	a) 1.1 eq. Iodbenzol b) 2 eq. <b>36a</b>	a) 40 h, b) 24 h	47 % <b>21a</b>
25 <sup>[f],[g]</sup>	<b>1d</b>	a) 1.1 eq. Iodbenzol b) 1.2 eq. <b>36a</b>	a) 24 h, b) 18 h	28 % <b>21b</b>
26	<b>3c</b>	a) 1.1 eq. Iodbenzol b) 1.5 eq. <b>36a</b>	a) 3 h, b) 18 h	71 % n.t.
27	<b>3c</b>	a) 1.1 eq. Iodbenzol b) 1.5 eq. <b>36b</b>	a) 3 h, b) 18 h	k.U.
28	<b>3c</b>	a) 1.1 eq. Iodbenzol b) 1.5 eq. <b>36b</b>	a) 4 h, b) 18 h	k.U.
29	<b>3c</b>	a) 1.1 eq. 4-Iodtoluol b) 1.5 eq. <b>36a</b>	a) 3 h, b) 18 h	k.U.
30	<b>3c</b>	a) 1.1 eq. 4-Iodtoluol b) 1.5 eq. <b>36a</b>	a) 3 h, b) 18 h	k.U.

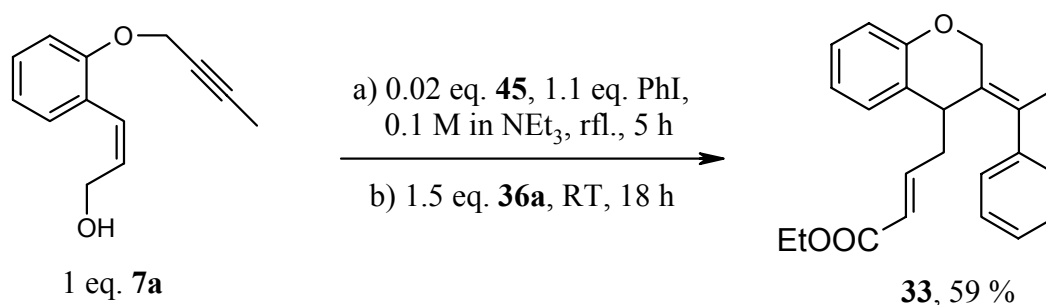
*Fortsetzung der Tabelle 19. Versuchsübersicht der Heck-Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktionen mit anschließender Wittig-Olefinierung.<sup>[a]</sup>*

Nr.	Substrat	Arylhalogenid, Phosphoniumylid <sup>[b]</sup>	Reaktions- bedingungen <sup>[c]</sup>	Ausbeute <sup>[d],[e]</sup>
31	<b>3c</b>	a) 1.1 eq. 4-Iod-chlorbenzol b) 1.4 eq. <b>36e</b>	a) 8 h, b) 12 h	k.U.
32	<b>3c</b>	a) 1.1 eq. Iodbenzol b) 1.5 eq. <b>36a</b>	a) 3 h, b) 12 h	n.t.

[a] allg. Reaktionsbedingungen bei den Carbopalladierungs-Reaktionen: 1 eq. Substrat **1** oder **3** (0.1 M in NEt<sub>3</sub>), 0.02 eq. **45**, Reaktionen bei Siedetemperatur unter Rückfluss; *Wittig*-Olefinierung bei Raumtemperatur durchgeführt. [b] Reaktionspartner a) Carbopalladierung, b) *Wittig*-Olefinierung. [c] Reaktionsbedingungen a) Carbopalladierung, b) *Wittig*-Olefinierung. [d] k.U. = keine Umsetzung; n.t. = nicht trennbares Produktgemisch. [e] Bei den Ausbeuten handelt sich um isolierte Ausbeuten, nach Aufarbeitung und chromatographischer Trennung der Substanzgemische. [f] 0.04 eq. **44** als Katalysator. [g] *Wittig*-Reaktion bei Siedetemperatur unter Rückfluss durchgeführt. [h] Die Carbopalladierungs-Reaktion wurde in einem Mikrowellenreaktor bei 150 °C durchgeführt, 0.2 M in NEt<sub>3</sub>.

Wie die erzielten Ergebnisse zeigen, ist auch hier die *Wittig*-Reaktion hervorragend als Konsekutivreaktion geeignet. Bemerkenswert ist hierbei auch, dass die Phosphonium-Ylide **36a**, **36b**, **35e** und **36f** sehr gute Ausbeuten liefern, wohingegen die Ylide **36g** und **36h** nicht umgesetzt werden können. Die Ylide **36a**, **36e** und **36f** ergeben außerdem bessere Ausbeuten als **36b**.

Mit dem Substrat **7a** wurde nur ein Beispiel mit anschließender *Wittig*-Olefinierung ausgeführt. Dabei kam das Ylid **36a** zum Einsatz, wobei auch hier ein gutes Ergebnis erzielt werden konnte (*Schema 138*).



*Schema 138. Transformation des In-Allylalkohols 7a zum Chromanderivat 33.*

Mit dem Substrat **24** konnten auch hier keine erfolgreichen Umsetzungen durchgeführt werden, bei denen es gelang, die entstandenen Produktgemische zu trennen und ein Produkt rein zu isolieren.

Die einzelnen Reaktionsbedingungen für diese palladiumkatalysierte Ein-Topf-Reaktion mit dem Substrat **24** können aus der folgenden *Tabelle 20* entnommen werden.

**Tabelle 20.** *Versuchsübersicht der Heck-Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktionen mit anschließender Wittig-Olefinierung.<sup>[a]</sup>*

Nr.	Substrat	Arylhalogenid, Phosphonium-Ylid <sup>[b]</sup>	Ausbeute <sup>[c],[d]</sup>
1 <sup>[e]</sup>	<b>24</b>	a) 1.1 eq. Iodbenzol, b) 1.1 eq. <b>36b</b>	k.U.
2 <sup>[f]</sup>	<b>24</b>	a) 1.1 eq. Iodbenzol, b) 1.5 eq. <b>36a</b>	75 % n.t.

[a] allg. Reaktionsbedingungen bei den Carbopalladierungsreaktionen: 1 eq. Substrat **24** (0.1 M in NEt<sub>3</sub>), 0.02 eq. **45**, Reaktionen bei Siedetemperatur unter Rückfluss, Reaktionszeit 3 h. [b] Reaktionspartner a) Carbopalladierung, b) Wittig-Olefinierung. [c] k.U. = keine Umsetzung; n.t. = nicht trennbares Produktgemisch. [d] Bei den Ausbeuten handelt es sich um isolierte Ausbeuten, nach Aufarbeitung und chromatographischer Trennung der Substanzgemische. [e] Wittig-Olefinierung bei 50 °C, Reaktionszeit 18 h. [f] Wittig-Olefinierung bei RT, Reaktionszeit 12 h.

### Spektroskopische Charakterisierung der Reaktionsprodukte **21**, **22** und **33**

Bei den Verbindungen **21a** und **21b** können die Tetrahydrofuran-Grundkörper eindeutig anhand der NMR-Spektren erkannt werden. Die  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Estergruppen können leicht durch die beiden neu auftretenden olefinischen Protonen identifiziert werden. Diese finden sich bei beiden Verbindungen **21a** und **21b** bei einer Verschiebung von ca.  $\delta$  5.63 und  $\delta$  6.65 auf, was typisch ist für derartige funktionelle Gruppen. Die restlichen Signale in den NMR-Spektren können eindeutig zugeordnet werden und bestätigen die angenommene Struktur. Die hochaufgelösten Massenspektren geben die vermutete molekulare Zusammensetzung mit sehr hoher Genauigkeit wieder.

Die Verbindungen **22** beruhen im Grunde auf den Verbindungen **10**. Ihr Dihydro-2*H*-pyran-Grundgerüst kann leicht anhand ihrer NMR-Spektren erkannt werden. Lediglich die eingeführten  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Estergruppen ergeben neue Signale, die aber ihrerseits stimmig mit den erwarteten Strukturen sind. So tritt eines dieser Protonen jeweils in einem

Bereich um  $\delta$  5.90 auf. Das andere ist weiter tieffeldverschoben und findet sich bei  $\delta$  6.60 bis 6.90. Wie zuvor bestätigen auch hier die Massen- und hochaufgelösten Massenspektren die molekulare Zusammensetzung mit sehr hoher Genauigkeit und die durchgeführten Elementaranalysen belegen in vielen Fällen die Reinheit der Verbindungen.

Bei der Strukturaufklärung der Verbindung **33** konnte ebenfalls auf ihren Vorgänger **9a** zurückgegriffen werden. So kann auch hier der Chroman-Grundkörper erkannt werden und lediglich die neu eingeführte  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Estergruppe zeigt neue und eindeutige Signale in den NMR-Spektren, die aber ihrerseits stimmig mit der vermuteten Struktur sind. Die weiteren durchgeführten Analysen bestätigen ebenfalls die vorgeschlagene Struktur eindeutig.

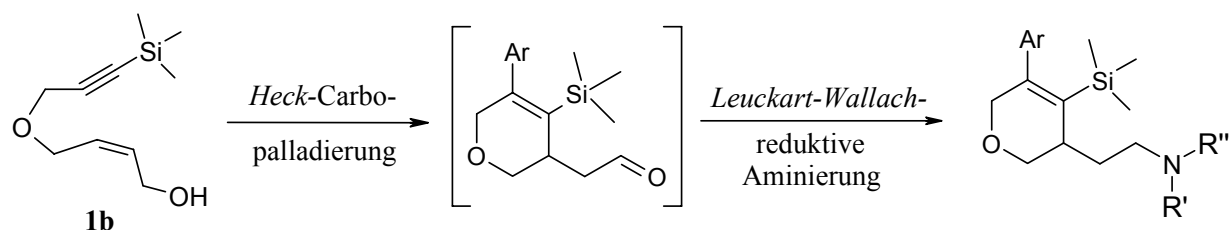
#### 4.8.2 Heck-Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktionen in Kombination mit der *Leuckart-Wallach*-Reaktion

Das größte Problem, diese Reaktionssequenz zu verwirklichen, lag darin, dass die Reaktionsbedingungen der Heck-Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktion zunächst nicht mit denen der *Leuckart-Wallach*-Reaktion kompatibel waren. Da der erste Reaktionsschritt gewöhnlich in reinem Triethylamin durchgeführt wird, kann hier keine reduktive Aminierung nach *Leuckart-Wallach* angeschlossen werden. Nach einigen Tests war ersichtlich, dass der erste Schritt der Carbopalladierung auch in 1,2-Dichlorethan mit einer geringen Menge an Triethylamin durchgeführt werden kann. So kommen hier im ersten Schritt nur 2 eq. Triethylamin bezüglich des Substrates zum Einsatz.

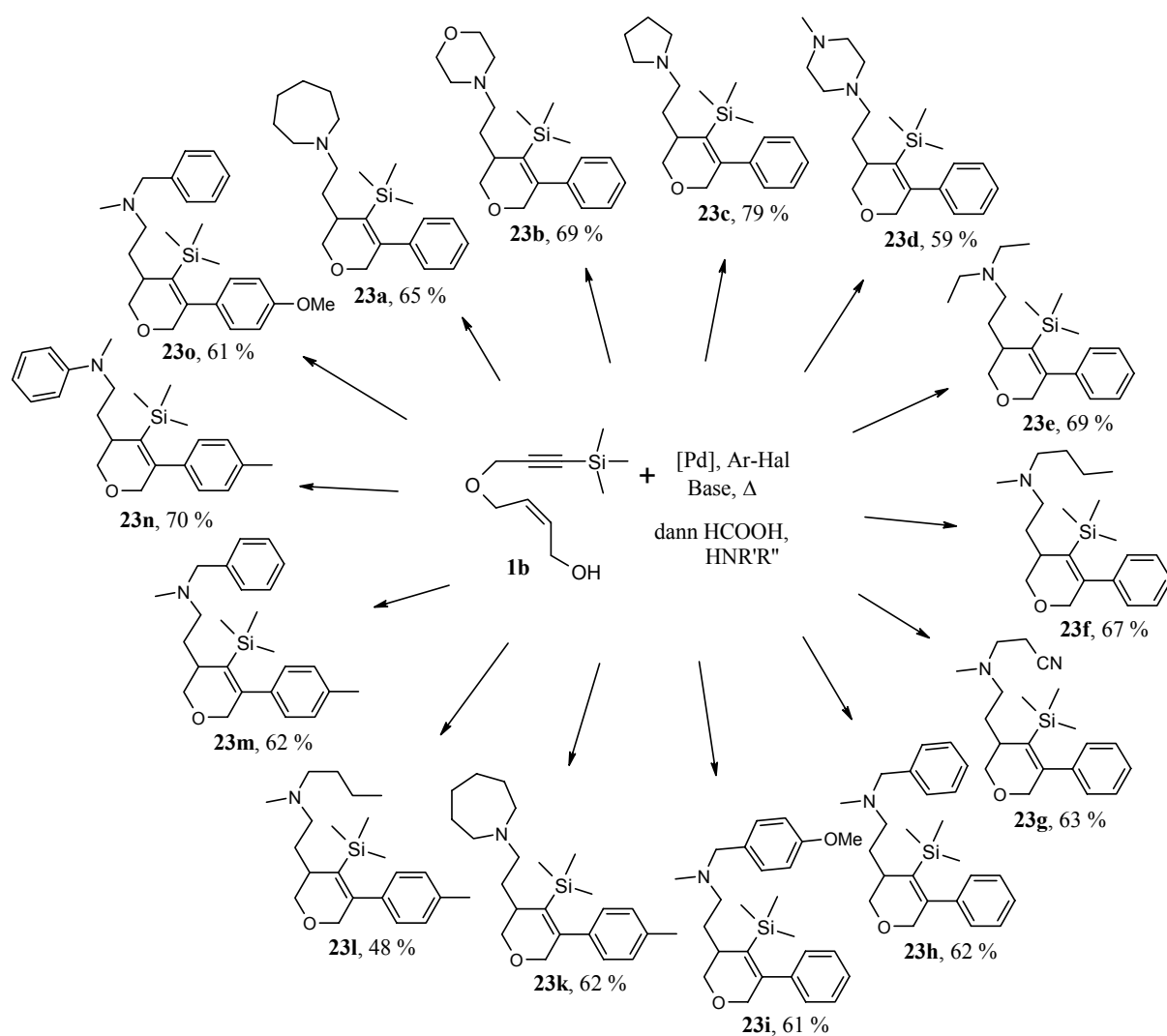
Ansonsten verliefen die Carbopalladierungs-Reaktionen analog den zuvor beschriebenen. Der Katalysator **45** wurde vorgelegt, in DCE und 2 eq. Triethylamin gelöst und anschließend mit dem jeweiligen In-Allylalkohol-Substrat **1b** und der Halogenkomponente versetzt. Die Mischungen wurden auf Siedetemperatur unter Rückfluss erhitzt. Nach erfolgter Carbopalladierungs-Cyclisierung ließ man die Mischung abkühlen, versetzte mit einem Überschuss an Ameisensäure und sekundärem Amin und erwärmte die Reaktionsmischung auf 60 °C, wobei nach kurzer Zeit eine beginnende Gasentwicklung zu erkennen war. Dies deutete auf die einsetzende reduktive Aminierung hin, bei der Kohlendioxid gebildet wird.

Als Substrat kam ausschließlich **1b** zum Einsatz, da dieses für den ersten Schritt die besten Ergebnisse liefert. Als Halogenkomponente wurde aus dem gleichen Grund meist Iodbenzol verwendet. Diese Kombination lieferte den besten Ausgangspunkt für die anschließende

reduktive Aminierung, um herauszufinden, welche Amine am besten dafür geeignet sind. Die allgemeine Vorgehensweise ist in folgendem *Schema 139* skizziert. Die so erhaltenen Produkte sind in *Schema 140* aufgeführt.



**Schema 139.** Allgemeines Reaktionsschema für diese Ein-Topf-Sequenz.



**Schema 140.** Erhaltene Dihydro-2H-pyran-Derivate **23** aus den Reaktionssequenzen Carbopalladierung/Leuckart-Wallach-Reaktion.

Die einzelnen Reaktionspartner und -bedingungen für diese palladiumkatalysierten Ein-Topf-Reaktionen mit dem Substrat **1b** können aus der folgenden *Tabelle 21* entnommen werden.

**Tabelle 21.** *Versuchsübersicht der Ein-Topf-Synthesen aus Heck-Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktion und Leuckart-Wallach-Reaktion.*<sup>[a],[b]</sup>

Nr.	Substrat	Carbopalladierung	Leuckart-Wallach-Reaktion	Ausbeute <sup>[c],[d]</sup>
1	<b>1b</b>	1.1 eq. Iodbenzol	12 eq. HCOOH, 5 eq. HN(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	65 % <b>23a</b>
2	<b>1b</b>	1.1 eq. 4-Iodtoluol	12 eq. HCOOH, 5 eq. Morpholin	58 % n.t.
3	<b>1b</b>	1.1 eq. 4-Iodanisol	12 eq. HCOOH, 5 eq. Piperidin	n.t.
4	<b>1b</b>	1.1 eq. 4-Iodtoluol	12 eq. HCOOH, 5 eq. HN(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	n.t.
5	<b>1b</b>	1.1 eq. Iodbenzol	12 eq. HCOOH, 5 eq. Morpholin	69 % <b>23b</b>
6	<b>1b</b>	1.1 eq. Iodbenzol	12 eq. HCOOH, 5 eq. Pyrrolidin	79 % <b>23c</b>
7	<b>1b</b>	1.1 eq. Iodbenzol	12 eq. HCOOH, 5 eq. 1-Methyl-piperazin	59 % <b>23d</b>
8	<b>1b</b>	1.1 eq. Iodbenzol	12 eq. HCOOH, 5 eq. Diethylamin	69 % <b>23e</b>
9	<b>1b</b>	1.1 eq. 4-Iodtoluol	12 eq. HCOOH, 5 eq. HN(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	62 % <b>23k</b>
10	<b>1b</b>	1.1 eq. 4-Iodanisol	12 eq. HCOOH, 5 eq. Pyrrolidin	n.t.
11	<b>1b</b>	1.1 eq. Iodbenzol	12 eq. HCOOH, 5 eq. Butyl-methyl-amin	83 % n.t.
12	<b>1b</b>	1.1 eq. Iodbenzol	12 eq. HCOOH, 5 eq. <i>N</i> -Methyl- <i>p</i> -anisidin	61 % <b>23i</b>
13	<b>1b</b>	1.1 eq. Iodbenzol	12 eq. HCOOH, 5 eq. <i>N</i> -Methyl-benzylamin	62 % <b>23h</b>
14	<b>1b</b>	1.1 eq. Iodbenzol	12 eq. HCOOH, 5 eq. Butyl-methyl-amin	67 % <b>23f</b>



*Fortsetzung der Tabelle 21. Versuchsübersicht der Ein-Topf-Synthesen aus Heck-Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktion und Leuckart-Wallach-Reaktion.<sup>[a],[b]</sup>*

Nr.	Substrat	Carbopalladierung	Leuckart-Wallach-Reaktion	Ausbeute <sup>[c],[d]</sup>
15	<b>1b</b>	1.1 eq. 4-Iodtoluol	12 eq. HCOOH, 5 eq. Butyl-methyl-amin	48 % <b>23i</b>
16	<b>1b</b>	1.1 eq. 4-Iodtoluol	12 eq. HCOOH, 5 eq. <i>N</i> -Methyl-anilin	70 % <b>23n</b>
17	<b>1b</b>	1.1 eq. 4-Iodanisol	12 eq. HCOOH, 5 eq. HN(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	n.t.
18	<b>1b</b>	1.1 eq. 4-Iodtoluol	12 eq. HCOOH, 5 eq. <i>N</i> -Methyl-benzylamin	62 % <b>23m</b>
19	<b>1b</b>	1.1 eq. 4-Iodanisol	12 eq. HCOOH, 5 eq. <i>N</i> -Methyl-benzylamin	61 % <b>23o</b>
20	<b>1b</b>	1.1 eq. 4-Iod-chlorbenzol	12 eq. HCOOH, 5 eq. <i>N</i> -Methyl-benzylamin	k.U.
21	<b>1b</b>	1.1 eq. 4-Iodanisol	12 eq. HCOOH, 5 eq. (4-Chlor-phenyl)-methyl-amin	k.U.
22	<b>1b</b>	1.1 eq. 4-Iod-chlorbenzol	12 eq. HCOOH, 5 eq. (4-Chlor-phenyl)-methyl-amin	k.U.
23	<b>1b</b>	1.1 eq. Iodbenzol	12 eq. HCOOH, 5 eq. 3-Methyl-amino-propionitril	63 % <b>23g</b>
24 <sup>[e]</sup>	<b>3c</b>	1.1 eq. Iodbenzol	12 eq. HCOOH, 5 eq. HN(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	k.U.
25	<b>7a</b>	1.1 eq. Iodbenzol	12 eq. HCOOH, 5 eq. HN(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	k.U.

[a] allg. Reaktionsbedingungen bei den Carbopalladierungs-Reaktionen: 1 eq. Substrat **1**, **3** oder **7** (0.1 M in DCE), 0.04 eq. **45**, 2 eq. NEt<sub>3</sub>, Reaktionen bei Siedetemperatur unter Rückfluss, Reaktionszeiten zwischen 3 und 15 h. [b] reduktive Aminierung bei 60 °C, Reaktionszeit in jedem Fall 12 h. [c] k.U. = keine Umsetzung; n.t. = nicht trennbares Produktgemisch. [d] Bei den Ausbeuten handelt sich um isolierte Ausbeuten, nach Aufarbeitung und chromatographischer Trennung der Substanzgemische. [e] 0.02 eq. **45** als Katalysator.

Wenn man die erhaltenen Ergebnisse betrachtet, so kann man behaupten, dass die reduktive Aminierung nach *Leuckart-Wallach* hier genauso gut geeignet ist wie bereits im Abschnitt *Alder-En-Reaktion/Leuckart-Wallach-Reaktion* beschrieben. Die Einsatzmöglichkeiten der sekundären Amine ist genauso breit gefächert wie dort, wobei hier auch noch andere sekundäre Amine getestet wurden (vgl. z.B. *Tabelle 21*, Eintrag 23). Primäre Amine wurden

aufgrund der schlechten Erfahrungen, die zuvor mit ihnen bei reduktiven Aminierungen gesammelt worden waren, hier nicht eingesetzt.

### Spektroskopische Charakterisierung der Reaktionsprodukte **23**

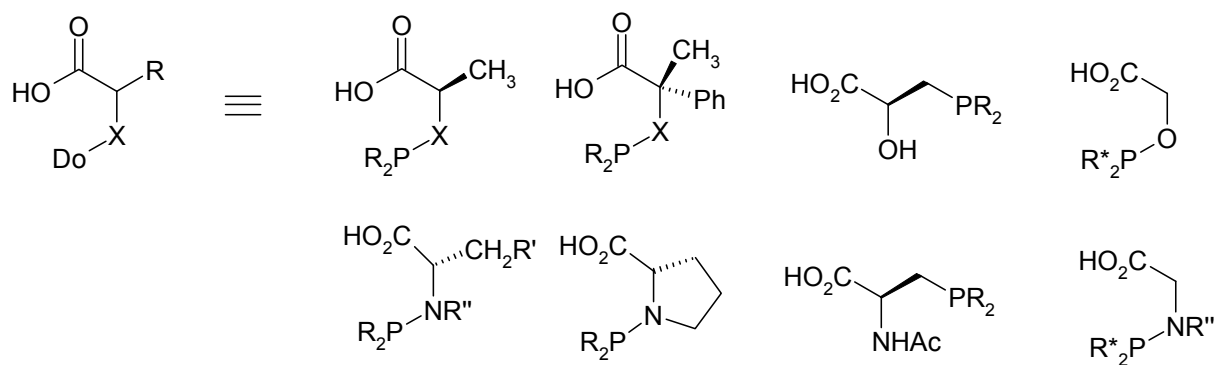
Die Charakterisierung der Produkte **23** erfolgte durch die bewährten Methoden der NMR- und IR-Spektroskopie, sowie durch Massen- und hochaufgelöste Massenspektrometrie und in vielen Fällen durch Elementaranalyse. Die Verbindungen zeigten dabei keine besonderen Auffälligkeiten. Der Dihydro-2*H*-pyran-Grundkörper war dabei in jedem Fall eindeutig erkennbar und soll hier nicht mehr näher erläutert werden. Lediglich die Substituenten in Form der tertiären Amine zeigten sich in charakteristischer Form in den Spektren. Die hochaufgelösten Massenspektren bzw. die durchgeführten Elementaranalysen bestätigten in den jeweiligen Fällen die richtige molekulare Zusammensetzung mit hoher Genauigkeit.

## 5 Schlussfolgerungen und Ausblick

Wie versucht wurde zu zeigen, handelt es sich bei den aufgeführten Synthesemethoden der rhodium- und palladiumkatalysierten *Alder*-En-Cycloisomerisierungen bzw. der *Heck*-Carbopalladierungs-Cyclisierungsreaktionen um besonders nützliche Werkzeuge zum Aufbau von Tetrahydrofuran- und Pyrrolidinderivaten. Speziell bei den *Heck*-Carbopalladierungs-Cyclisierungsreaktionen können außerdem auch neben Chromanderivaten die zunächst nicht erwarteten 3,6-Dihydro-2*H*-pyrane und 1,2,3,6-Tetrahydropyridine erhalten werden. Durch Verwendung von Konsekutivreaktionen ist es weiterhin möglich diese Synthesemethoden zu brauchbaren Ein-Topf-Reaktionssequenzen auszubauen. Die Gewinnung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Estern durch *Wittig*-Olefinierungen, tertiären Aminen durch *Leuckart-Wallach*-Reaktionen, aktivierten *Michael*-Systemen durch *Knoevenagel*-Kondensationen und Indolen durch *Fischer*-Indol-Synthesen ist so im Ein-Topf-Verfahren möglich.

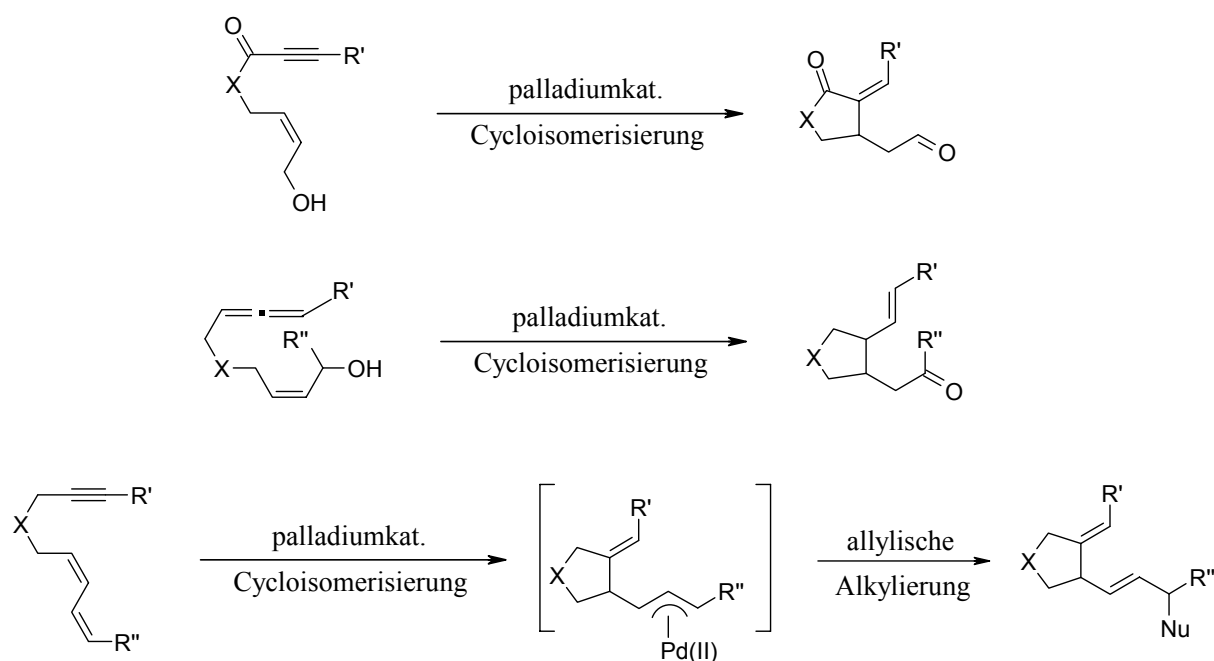
Durch Verwendung neuartiger Hydrierkatalysatorsysteme auf Basis molekularer Palladiumkomplex-Verbindungen wurde es außerdem möglich eine reduktive Aminierung im Sinne einer Hydrierung an eine erfolgte *Alder*-En-Reaktion mit In-Allylalkoholen als Substrate anzuschließen, wobei der jeweils in-situ generierte Aldehyd für die reduktive Aminierung genutzt wird. Auf diese Weise ergibt sich eine Alternative zur reduktiven Aminierung nach *Leuckart-Wallach* unter besonders milden Bedingungen, bei der die eingesetzten Substanzen wesentlich ökonomischer genutzt werden können. Dieses Katalysatorsystem könnte aber auch bei anderen Hydrierungen eingesetzt werden. So könnten beispielsweise CC-Dreifachbindungen hydriert werden, ähnlich eines *Lindlar*-Katalysatorsystems. Solche denkbaren Reaktionen bedürfen jedoch noch einer eingehenden intensiven Untersuchung.<sup>82</sup>

Die durchgeführten Experimente zur Entwicklung einer palladiumkatalysierten enantioselektiven *Alder*-En-Reaktion waren bislang nicht von Erfolg gekrönt. Hier müssen weitere Anstrengungen unternommen werden, die wahrscheinlich zunächst die Entwicklung neuer Liganden voraussetzen. Denkbar wären hier chirale Ligandensysteme der folgenden Typen (vgl. *Schema 141*). Diese Phosphan-, Phosphit-, Phosphinit- und Phosphoramidit-Carbonsäuren könnten gleichzeitig als chiraler Ligand und als Carbonsäure wirken. Ihre Synthese sollte sich bewerkstelligen lassen unter Verwendung leicht erhältlicher  $\alpha$ -Hydroxy- und Aminocarbonsäuren aus dem sog. „chiral pool“.



**Schema 141.** Denkable Ligandensysteme für eine palladiumkatalysierte, enantioselektive Alder-En-Reaktion.

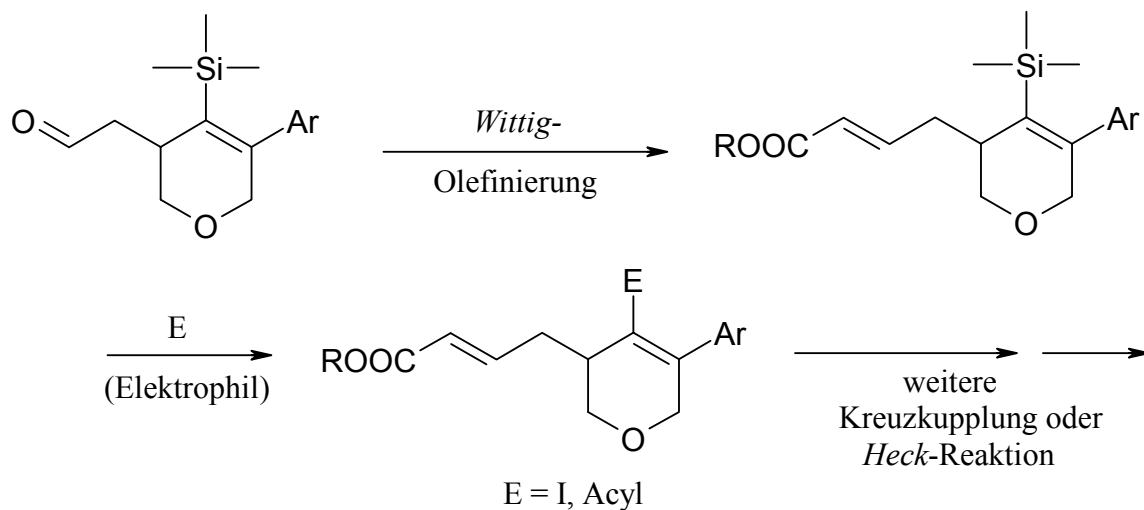
Daneben ist aber auch eine Erweiterung des Synthesepinzips auf neuartige Substrate oder auf neue Konsektivreaktionen bzw. Katalysesequenzen denkbar (vgl. *Schema 142*).<sup>83</sup>



**Schema 142.** Erweiterung des Synthesepinzips auf neuartige Substrate oder auf neue Konsektivreaktionen.

Aber auch auf Seiten der Heck-Carbopalladierungs-Cyclisierungsreaktionen sind weitere Entwicklungen denkbar. So lassen sich natürlich wie eben beschrieben auch hier neue Substrate einsetzen und auf ihre Anwendbarkeit testen. Aber auch neue Ein-Topf-Sequenzen sind denkbar, beispielsweise unter Ausnutzung der in den Verbindungen **10a** bis **10o** vorhandenen Trimethylsilylgruppe. So können diese Verbindungen leicht unter

*ipso*-Substitution der Silylgruppe in Iod-<sup>84</sup> oder Acylverbindungen<sup>85</sup> (vgl. *Schema 143*) transferiert werden.



**Schema 143.** Transformation einer vinylischen Trimethylsilylgruppe in ein Vinyljodid oder eine Acylverbindung.

Diese könnten weitere Folgereaktionen ermöglichen, die die Diversität der Produkte bei weitem erhöhen könnten.

## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Vorbemerkungen

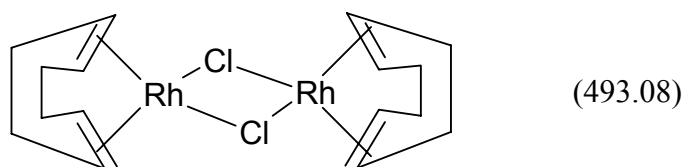
Sämtliche Reaktionen wurden, falls nicht anders angegeben, in ausgeheizten Schlenk- oder Mehrhalskolben unter Stickstoff und Verwendung der Septum-Spritzen-Technik durchgeführt. Dabei kamen ausschließlich frisch destillierte Lösemittel zum Einsatz, die nach Standardvorschriften<sup>86</sup> getrocknet worden waren. Bei der Säulenchromatographie kam Kieselgel 60 M (mesh 230-400) der Firma Macherey-Nagel, Düren, bzw. basisches Aluminiumoxid, Typ 5016 A der Firma Merck, Darmstadt, zum Einsatz. Im Falle von basischem Aluminiumoxid wurde in jedem Fall eine Brockmann-Aktivität von IV durch Zugabe von 10 % Wasser eingestellt. Alle säulenchromatographischen Trennungen wurden mit der Flash-Technik durchgeführt, wobei ein Überdruck von 2 bar (Druckluft) verwendet wurde. Für die Dünnschichtchromatographie wurden mit Kieselgel bzw. mit neutralem Aluminiumoxid beschichtete Aluminiumfolien (60 F<sub>254</sub> Merck, Darmstadt) verwendet. Dünnschichtchromatogramme wurden, sofern die Substrate Chromophore trugen, durch Verwendung von UV-Licht ausgewertet, andernfalls durch eine 10 %ige Lösung von Molybdätdiphosphorsäure in Ethanol als Anfärbereagenz. Alle nicht selbst hergestellten aber eingesetzten Verbindungen wurden von Aldrich, Fluka, Merck, Acros oder ABCR erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt. <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-, DEPT-, NOESY-, COSY-, HETCOR- und HMBC-Spektren wurden auf den Geräten Bruker ARX250, Bruker DRX300, Bruker DRX500 oder Bruker AC300 unter Verwendung der Lösemittel CDCl<sub>3</sub>, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder [D<sub>6</sub>]DMSO mit TMS ( $\delta$  0) bei <sup>1</sup>H- und CDCl<sub>3</sub> ( $\delta$  77.0), bzw. CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ( $\delta$  53.5) bei <sup>13</sup>C-Spektren als internem Standard aufgenommen. Spinmultiplizitäten wurden mit s (Singulett), d (Dublett), dd (Dublett von Dubletts), ddd (Dublett von Dubletts von Dubletts), dt (Dublett von Tripletts), td (Tripletts von Dubletts), t (Tripletts), q (Quartett), dq (Dublett von Quintetts), m (Multipletts) und br (breit) abgekürzt. Die Zuordnung der quartären C-Atome, CH-, CH<sub>2</sub>- und CH<sub>3</sub>-Gruppen wurde unter Zuhilfenahme von DEPT-Spektren vorgenommen. IR-Spektren wurden auf einem Bruker Vector 22 FT-IR aufgenommen, wobei Öle auf KBr-Platten gemessen wurden. Dabei wurden die Intensitäten der IR-Banden mit w (schwach), m (mittel) und s (stark) abgekürzt. Die Messung von UV/Vis-Spektren erfolgte auf dem Gerät Hewlett Packard HP8452 A, die der Massenspektren auf den Geräten Jeol JMS-700 und Finnigan TSQ 700 bzw. in einem GC/MS Saturn 2100T von Varian. Alle Schmelzpunkte wurden unter Verwendung eines „Stuart Scientific Melting Point Apparatus

SMP3' bestimmt und wurden nicht korrigiert. Alle Mikrowellenreaktionen wurden in einem Mikrowellenreaktor ‚SmithCreator‘ der Firma ‚personal chemistry‘ durchgeführt, der eine Strahlung von 2450 MHz bei max. 300 W Leistung bereitstellen kann. Die kinetischen Messungen mittels HPLC-Analyse erfolgten unter Verwendung eines Hewlett Packard Liquid Chromatograph 1090 Series II, wobei eine analytische HPLC-Kieselgelsäule EB 104 der Firma Knauer, Bad Homburg, zum Einsatz kam. Die Röntgenstrukturanalyse wurde mit Hilfe eines Bruker Smart APEX Röntgendiffraktometer vorgenommen. Alle Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor der Universität Heidelberg durchgeführt. Die verwendeten Rhodium-Komplexe wurden unter strikter Einhaltung von Sauerstofffreiheit synthetisiert und unter Schutzgas in Schlenkgefäßen aufbewahrt. Alle Arbeiten mit den entsprechenden Rhodium-Komplexen und Phosphanen erfolgten, soweit möglich, unter Inertbedingungen. Außerdem kamen bei allen Umsetzungen mit phosphanhaltigen, metallorganischen Komplexen entgaste Lösemittel zum Einsatz, um eine etwaige Oxidation der Phosphane in Lösung zu unterbinden.

## 6.2 Versuchsbeschreibungen und spektroskopische Daten

### 6.2.1 Synthese der eingesetzten Katalysatoren

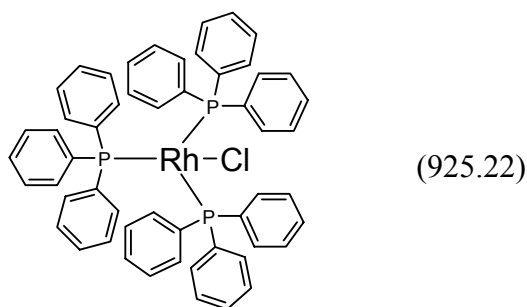
#### Bis- $\{\mu\text{-chloro-[1,2:5,6-\eta\text{-}(1,5\text{-cyclooctadien})]\text{-rhodium(I)}\}$ (**29**)<sup>87</sup>



In einem 50-ml-Schlenkcolben wurden 2.00 g (7.60 mmol) Rhodium(III)-chlorid-trihydrat und 2.20 g (7.70 mmol) Natriumcarbonat-decahydrat vorgelegt und in 20 ml eines Gemisches aus Wasser/Ethanol 1:5 gelöst. Diese Lösung wurde mit 3.00 ml (24.5 mmol) 1,5-Cyclooctadien versetzt und 20 h lang unter Rühren und unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, wobei sich langsam ein gelber Feststoff aus der Lösung abschied. Danach wurde die Reaktionsmischung auf 0 °C gekühlt, der ausgefallene gelb-orange Feststoff abfiltriert, mit *n*-Pentan und Methanol-Wasser (5:1) gewaschen und im Hochvakuum 3 h lang getrocknet. Man erhielt 1.61 g (3.27 mmol) **29** als gelb-orangen, kristallinen Feststoff. Der Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden. Bei ca. 239 °C trat Zersetzung des Komplexes ein. Ausbeute: 43 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  1.75 (m, 8 H), 2.50 (m, 8 H), 4.23 (s, 8 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  31.3 ( $\text{CH}_2$ ), 79.0 (CH). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2991 (m), 2938 (s), 2875 (s), 2830 (s), 1628 (w), 1469 (w), 1425 (w), 1325 (w), 1300 (w), 1173 (w), 1078 (w), 994 (m), 960 (m), 868 (w), 816 (m), 776 (w), 486 (w). – UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 236 nm (25462), 349 nm (4204). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 492 ( $[\text{M-H}]^+$ , 3), 416 (2), 310 (3), 207 (2), 181 (2), 108 ( $[\text{COD}]^+$ , 5), 93 (15), 80 (53), 67 (79), 54 (100), 39 (90).

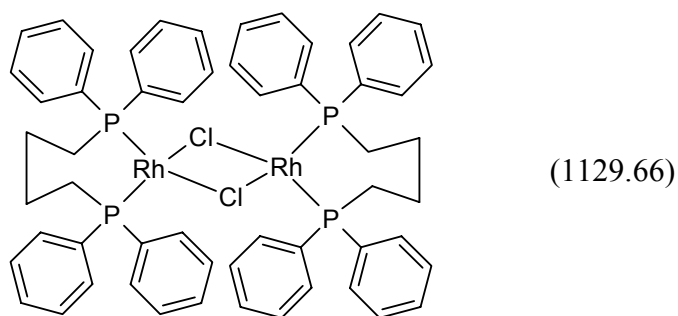
Chloro-tris-(triphenylphosphan)-rhodium(I) (**27**)<sup>88</sup>



In einem 250-ml-Schlenkkolben wurden 2.00 g (7.60 mmol) Rhodium(III)-chlorid-trihydrat und 10.0 g (38.1 mmol) Triphenylphosphan in einer Glovebox vorgelegt und in 150 ml entgastem Ethanol gelöst. Die Mischung wurde 18 h lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, wobei sich ein rot-brauner Feststoff abschied. Nach 18 h wurde die Mischung auf 0 °C gekühlt und der Niederschlag unter Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit (!) abfiltriert, mit eiskaltem, entgastem Diethylether gewaschen und 3 h lang im Hochvakuum getrocknet. Man erhielt so 6.28 g (6.79 mmol) **27** in Form eines rot-braunen amorphen Feststoffs. Bei 180-190 °C trat Zersetzung des Komplexes ein, ohne vorher zu schmelzen. Ausbeute: 89 %.

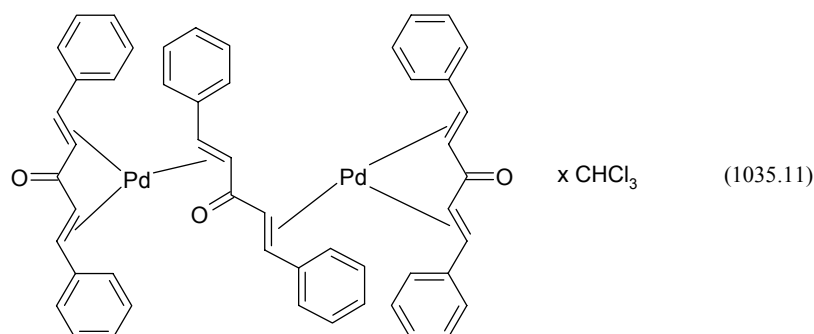
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  6.80-7.90 (m, 45 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  127.2 – 135.6 (nur CH). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 81 MHz):  $\delta$  31.6 (dd,  $J = 145.8$  Hz,  $J = 40.5$  Hz, 2 P), 48.7 (dt,  $J = 194.4$  Hz,  $J = 32.4$  Hz, 1 P). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3056 (w), 1629 (m), 1482 (w), 1435 (m), 1189 (w), 1120 (w), 1092 (w), 1028 (w), 999 (w), 743 (m), 723 (w), 696 (m), 542 (m), 522 (m). – UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 273 nm (98896), 266 nm (103277). –  $\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{ClRhP}_3$  (925.23): [%] ber.: C 70.10, H 4.90, Cl 3.83; gef.: 69.89, H 4.69, Cl 4.45.



Bis-( $\mu$ -chloro-[P,P'- $\eta$ -(1,4-bis(diphenylphosphino)-butan)]-rhodium(I)) (28)<sup>89</sup>

In einem 250-ml-Schlenkkolben wurden in einer Glovebox 1.37 g (3.55 mmol) **29** und 1.97 g (4.61 mmol) Bis(diphenylphosphino)-butan vorgelegt und in 60 ml entgastem Toluol gelöst. Die Mischung wurde 18 h lang bei Raumtemperatur gerührt, anschließend mit 100 ml entgastem *n*-Hexan versetzt und auf -78 °C gekühlt. Der ausgefallene gelbe Niederschlag wurde unter Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit (!) abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen und 3 h lang im Hochvakuum getrocknet. Man erhielt so 2.88 g (2.55 mmol) **28** in Form eines gelben, amorphen Feststoffs. Bei Temperaturen zwischen 170 und 180 °C trat Zersetzung ein, ohne vorher zu schmelzen. Ausbeute: 72 %.

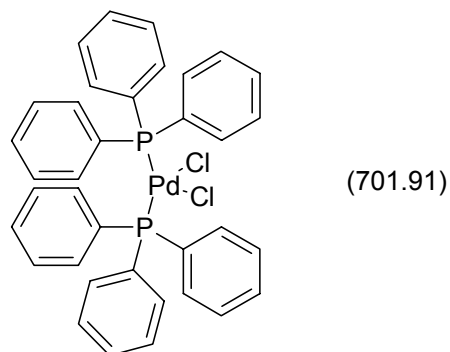
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  23.3 (CH<sub>2</sub>), 28.1 (CH<sub>2</sub>), 125.3 – 134.5 (nur CH). – <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 81 MHz):  $\delta$  27.4 (d,  $J = 153.9$  Hz). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3053 (w), 2934 (w), 2875 (w), 2829 (w), 1636 (m), 1483 (m), 1434 (s), 1186 (w), 1158 (w), 1099 (m), 1028 (w), 998 (w), 879 (w), 741 (m), 696 (s), 518 (m), 422 (m). – UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 289 nm (104700), 407 nm (9794). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 1128 ([M-H]<sup>+</sup>, 24), 1114 (3), 1050 (2), 810 (12), 748 (2), 656 (1), 624 (2), 564 ([([M-H]/2)<sup>+</sup>, 25), 528 (9), 474 (18), 381 (15), 257 (74), 241 (100), 229 (67), 201 (59), 183 (48), 78 (80).

Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(0) – Chloroform-Addukt (32)<sup>87</sup>

In einem 500-ml-Rundkolben wurden in 300 ml heissem Methanol 9.20 g (39.3 mmol) Dibenzylidenacetone, 7.80 g (95.1 mmol) Natriumacetat und 2.10 g (11.8 mmol) Palladium(II)-chlorid gelöst. Die Lösung wurde 4 h lang auf 40 °C gehalten und dabei gerührt. Anschließend ließ man auf Raumtemperatur abkühlen und isolierte den ausgefallenen Feststoff mittels Filtration und Nachwaschen mit Wasser und kaltem Aceton. Das so erhaltene Rohprodukt wurde mehrere Stunden lang im Hochvakuum getrocknet. Anschließend löste man den Feststoff in 250 ml heissem Chloroform und filtrierte die Mischung. In diese tiefweinrote Lösung ließ man langsam 340 ml kalten Ether einlaufen, wobei sich rasch tiefweinrote Kristalle abschieden. Diese wurden erneut durch Filtration isoliert. Die Kristalle wurden mit kaltem Ether gewaschen und mehrere Stunden lang im Hochvakuum getrocknet. Man erhielt so 5.45 g (5.26 mmol) **32** in Form tiefweinroter Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 125 °C (Lit. 129-130 °C). Ausbeute: 89 %.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3056 (w), 3024 (w), 1645 (m), 1619 (s), 1576 (s), 1545 (m), 1486 (m), 1445 (m), 1337 (s), 1284 (w), 1238 (w), 1185 (s), 1100 (w), 980 (w), 878 (w), 762 (s), 699 (s), 599 (w), 517 (w). – UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 262 nm (56455), 288 nm (41400), 236 nm (36695), 380 nm (30109), 528 nm (13173). – FAB MS ( $m/z$  (%)): 916 ([M(<sup>105</sup>Pd/<sup>108</sup>Pd)+H-HCCl<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 98), 914 ([M(<sup>104</sup>Pd/<sup>108</sup>Pd)-HCCl<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100). – HRMS [C<sub>51</sub>H<sub>43</sub>O<sub>3</sub><sup>105</sup>Pd<sup>108</sup>Pd ([M(<sup>105</sup>Pd/<sup>108</sup>Pd)+H-HCCl<sub>3</sub>]<sup>+</sup>): ber.: 916.1302, gef.: 916.1365. – HRMS [C<sub>51</sub>H<sub>42</sub>O<sub>3</sub><sup>104</sup>Pd<sup>108</sup>Pd ([M(<sup>104</sup>Pd/<sup>108</sup>Pd)-HCCl<sub>3</sub>]<sup>+</sup>): ber.: 914.1213, gef.: 914.1268. – C<sub>52</sub>H<sub>43</sub>Cl<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Pd<sub>2</sub> (1035.11): [%] ber.: C 60.34, H 4.19, Cl 10.28; gef.: C 60.68, H 4.26, Cl 9.28.

Dichlorobis(triphenylphosphan)palladium(II) (**45**)<sup>87</sup>



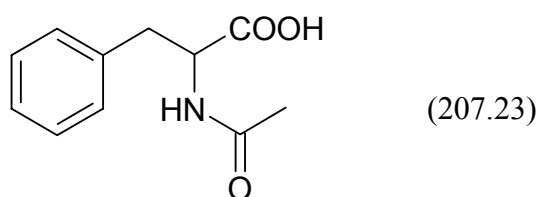
In einem 500-ml-Schlenkkolben wurden in 350 ml trockenem Methanol 10.0 g (56.4 mmol) Palladium(II)-chlorid und 10.6 g (0.250 mol) Lithiumchlorid gelöst. Die Mischung wurde ca.

30 min lang auf 60 °C erhitzt, bis eine klare, dunkelrote Lösung entstanden war. Dazu gab man anschließend rasch 37.0 g (0.141 mol) Triphenylphosphan, gelöst in ca. 100 ml trockenem THF. Die Lösung wurde schlagartig gelb und ein gelber Niederschlag setzte sich innerhalb kurzer Zeit ab. Die Lösung wurde ca. 20 min lang bei 50 bis 60 °C weitergerührt, anschließend wurde der Niederschlag durch Filtration isoliert, zweimal mit je 50 ml Methanol und einmal mit 50 ml Ether gewaschen. Das so erhaltene Produkt wurde mehrere Stunden lang im Hochvakuum getrocknet und ohne weitere Reinigung verwendet. Man erhielt auf diese Art 39.2 g (55.8 mmol) **45** in Form eines amorphen, gelben Pulvers mit einem Schmelzpunkt von 259 °C (Lit. 267-270 °C). Ausbeute: 99 %.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3054 (w), 1627 (w), 1572 (w), 1481 (m), 1435 (s), 1312 (w), 1186 (w), 1096 (m), 1028 (w), 999 (w), 745 (m), 705 (m), 692 (s), 520 (s), 511 (m). – UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 278 nm (78412), 290 nm (60837), 348 nm (224419). – FAB MS ( $m/z$  (%)): 665 ([M(<sup>37</sup>Cl/<sup>104</sup>Pd o. <sup>35</sup>Cl/<sup>106</sup>Pd)-Cl]<sup>+</sup>, 14), 630 ([M(<sup>106</sup>Pd)-2Cl]<sup>+</sup> o. [M(<sup>105</sup>Pd)+H-2Cl]<sup>+</sup>, 100). – HRMS [C<sub>36</sub>H<sub>30</sub><sup>37</sup>ClP<sub>2</sub><sup>104</sup>Pd ([M(<sup>37</sup>Cl/<sup>104</sup>Pd)-Cl]<sup>+</sup>): ber.: 665.0522, gef.: 665.0599. – C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pd (701.91): [%] ber.: C 61.43, H 4.58, Cl 10.07, P 8.80; gef.: C 61.82, H 4.34, Cl 10.08, P 9.05.

### 6.2.2 Vorstufen- und Substratsynthesen

#### 2-Acetylamino-3-phenyl-propionsäure (*rac*-**34**)<sup>90</sup>

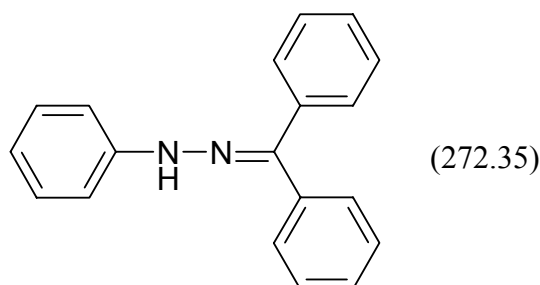


In einem 2-l-Rundkolben wurden 15.0 g (0.091 mol) *DL*-Phenylalanin in einer Mischung aus 680 ml Wasser und 230 ml Aceton vorgelegt und vollständig gelöst. Zu dieser Mischung ließ man anschließend bei Raumtemperatur unter ständigem Rühren 10.2 g (0.100 mol, 9.50 ml) Acetanhydrid tropfen. Die Reaktionsmischung wurde 1 h lang bei Raumtemperatur weitergerührt. Dann entfernte man einen Großteil des Acetons unter vermindertem Druck, stellte mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung einen pH-Wert von 9-10 ein und extrahierte die wässrige Lösung dreimal mit Ethylacetat (je ca. 200 ml). Die organischen Phasen wurden verworfen. Nach Einstellen eines pH-Wertes von 3 mittels 6 M Salzsäure

erfolgte erneut eine dreimalige Extraktion mit Ethylacetat (je ca. 200 ml). Die organischen Phasen der zweiten Extraktion wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration und Entfernen des Lösemittels wurde ein fast farbloses Öl erhalten. Dieses wurde mit wenig Ether versetzt und einige Minuten stehen gelassen. Das Produkt fiel in Form von weißen Kristallen aus der Lösung aus und wurde durch Filtration und Nachwaschen mit wenig eiskaltem Ether isoliert. Man erhielt so 13.3 g (0.064 mol) 2-Acetylamino-3-phenyl-propionsäure in Form von weißen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 162 °C (Lit. 165-167 °C). Das Produkt wurde nicht weiter gereinigt. Ausbeute: 71 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  1.90 (s, 3 H), 2.99 (dd,  $J = 13.9$  Hz,  $J = 8.2$  Hz, 1 H), 3.19 (dd,  $J = 13.9$  Hz,  $J = 5.3$  Hz, 1 H), 4.68-4.78 (m, 1 H), 7.17-7.30 (m, 5 H), 7.34-7.44 (m, 1 H), 11.25 (br, 1 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  22.5 ( $\text{CH}_3$ ), 38.1 ( $\text{CH}_2$ ), 54.3 (CH), 127.4 (CH), 129.1 (CH), 130.1 (CH), 138.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 170.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 173.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3358 (s), 3037 (m), 2935 (m), 1709 (s), 1617 (s), 1549 (s), 1213 (s), 698 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 207 ( $[\text{M}]^+$ , 4), 148 ( $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}]^+$ , 100), 120 (29), 91 ( $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ , 95), 74 (39).

#### *N*-Benzhydryliden-*N'*-phenyl-hydrazin (37)<sup>91</sup>

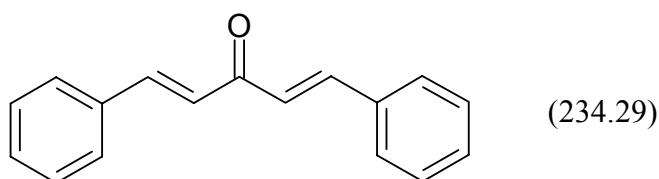


In einem 1-l-Rundkolben wurden 20.0 g (0.185 mol) Phenylhydrazin und 33.7 g (0.185 mol) Benzophenon in 500 ml Ethanol gelöst. Nach Zugabe von 2.00 g (11.6 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure wurde die Mischung 5 h lang auf 80 °C erhitzt und gerührt. Anschließend wurde die Mischung abgekühlt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit eiskaltem Ethanol gewaschen. Der Rückstand wurde 18 h lang im Hochvakuum getrocknet. Man erhielt 34.8 g (0.128 mol) *N*-Benzhydryliden-*N'*-phenyl-hydrazin in Form von farblosen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 132-134 °C (Lit. 136-137 °C). Ausbeute: 69 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  6.80-6.87 (m, 1 H), 7.03-7.11 (m, 2 H), 7.19-7.35 (m, 7 H), 7.45-7.61 (m, 6 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  112.8 (CH), 119.9 (CH), 126.5 (CH),

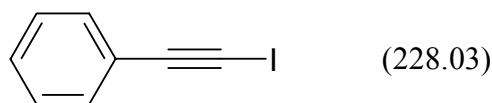
128.0 (CH), 128.2 (CH), 129.2 (CH), 129.3 (CH), 129.4 (CH), 129.7 (CH), 132.8 (C<sub>quart.</sub>), 138.4 (C<sub>quart.</sub>), 144.2 (C<sub>quart.</sub>), 144.7 (C<sub>quart.</sub>). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3324 (s), 1601(s), 1578 (s), 1557 (s), 1503 (s), 1492 (s), 1443 (s), 1250 (s), 1122 (s), 1070 (s), 780 (s), 771 (s), 757 (s), 700 (s), 693 (s), 511 (m). – EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 272 ([M]<sup>+</sup>, 100), 180 ([M-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH]<sup>+</sup>, 60).

(1E,4E)-1,5-Diphenyl-penta-1,4-dien-3-on<sup>92</sup>



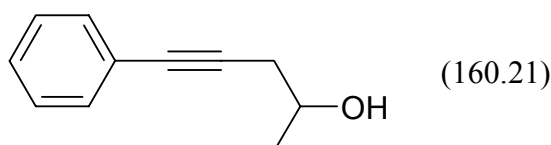
In einem 3-l-Rundkolben wurden 150 g (1.41 mol) Benzaldehyd und 39.0 g (0.672 mol) Aceton in einer Mischung aus 1.5 l Ethanol und 600 ml Wasser vorgelegt und durch Zugabe von 270 ml 10 %iger Natronlauge zur Reaktion gebracht. Bereits nach wenigen Minuten schied sich das Produkt in Form gelber Kristalle ab. Die Mischung wurde ca. 4 Stunden lang gerührt. Anschließend wurde der entstandene Kristallbrei abfiltriert und mit wenig eiskaltem, wässrigem Ethanol gewaschen. Der gelbe kristalline Feststoff wurde zunächst unter vermindertem Druck von einem Großteil der Lösemittel befreit und dann mehrere Stunden bei 60 °C im Hochvakuum getrocknet. Man erhielt 147 g (0.629 mol) (1E,4E)-1,5-Diphenyl-penta-1,4-dien-3-on in Form eines gelben, kristallinen Feststoffs mit einem Schmelzpunkt von 109-110 °C (Lit. 113-116 °C). Ausbeute: 94 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  7.10 (d, *J* = 15.8 Hz, 2 H), 7.37-7.47 (m, 6 H), 7.58-7.67 (m, 4 H), 7.76 (d, *J* = 16.1 Hz, 2 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  125.4 (CH), 128.4 (CH), 129.0 (CH), 130.5 (CH), 134.8 (C<sub>quart.</sub>), 143.3 (CH), 188.9 (C<sub>quart.</sub>). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3434 (m), 3055 (w), 3027 (w), 1651 (s), 1623 (w), 1594 (s), 1495 (w), 1448 (m), 1342 (s), 1194 (s), 1101 (m), 1075 (m), 984 (s), 762 (s), 696 (s). – UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 324 nm (27130). – EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 234 ([M]<sup>+</sup>, 100), 233 ([M-H]<sup>+</sup>, 77), 131 (39), 103 (34), 77 (36).

Iodethinylbenzol (46)<sup>93</sup>

In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 6.08 g (0.250 mol) Magnesium in ca. 250 ml trockenem THF vorgelegt und langsam mit 18.7 ml (0.250 mol, 27.2 g) Ethylbromid versetzt. Nach vollständiger Zugabe erwärmte man 30 min lang auf 60-65 °C und kühlte anschließend wieder auf Raumtemperatur ab. Dann versetzte man diese Mischung mit 27.5 ml (0.250 mol, 25.5 g) Phenylacetylen und wartete das Ende der Gasentwicklung (Ethan) ab. Man kühlte auf 0 °C und tropfte eine Lösung von 67.3 g (0.265 mol) Iod in 200 ml trockenem THF zu. Nach vollständiger Zugabe der Iodlösung ließ man über Nacht (ca. 18 h lang) bei Raumtemperatur rühren und versetzte anschließend mit 150 ml Wasser. Die Mischung wurde dreimal mit je 250 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumthiosulfatlösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen der Lösemittel unter vermindertem Druck erhielt man die Rohmischung, die im Hochvakuum fraktioniert destilliert wurde. Die Hauptfraktion (Sdp. 78 °C bei  $8 \cdot 10^{-2}$  mbar) enthielt 43.2 g (0.189 mol) Iodethinylbenzol in Form eines farblosen Öls. Ausbeute: 76 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  7.30-7.35 (m, 3 H), 7.43-7.47 (m, 2 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  6.2 (C<sub>quart.</sub>), 94.1 (C<sub>quart.</sub>), 123.3 (C<sub>quart.</sub>), 128.2 (CH), 128.8 (CH), 132.3 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3055 (w), 1597 (w), 1488 (m), 1442 (w), 753 (s), 689 (s), 522 (m). – UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 250 nm (17719). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 228 ([M]<sup>+</sup>, 100), 127 ([I]<sup>+</sup>, 2), 101 ([M-I]<sup>+</sup>, 9). – HRMS [C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>I]: ber.: 227.9436, gef.: 227.9432.

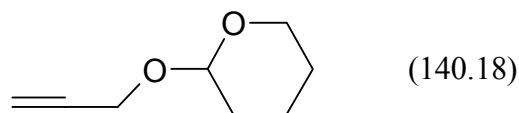
5-Phenyl-pent-4-in-2-ol<sup>94</sup>

In einem 1-l-Dreihalskolben wurden 15.8 g (0.650 mol) Magnesium in ca. 550 ml trockenem THF vorgelegt. Zu dieser Mischung wurden langsam 49.7 ml (0.650 mol, 70.8 g) Ethylbromid getropft, wobei die Temperatur unter 40 °C gehalten wurde. Nach vollständiger

Zugabe wurde die Mischung 30 min lang auf 60 °C erwärmt und anschließend wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Daraufhin wurden 71.4 ml (0.650 mol, 66.4 g) Phenylacetylen zugetropft, wobei starke Gasentwicklung (Ethan) beobachtet wurde. Nach vollständiger Zugabe wurde erneut 30 min lang auf 60 °C erwärmt und schließlich versetzte man die Mischung bei Raumtemperatur mit 54.6 ml (0.780 mol, 45.3 g) 2-Methyl-oxiran. Die Reaktionsmischung wurde anschließend 18 h lang auf 85 °C erhitzt. Danach kühlte man ab und versetzte mit 250 ml 2 M Salzsäure. Die hydrolysierte Reaktionsmischung wurde dreimal mit je 200 ml Ether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration und Entfernen der Lösemittel unter vermindertem Druck erhielt man ein schwach gelb gefärbtes Öl. Dieses wurde zur Reinigung einer fraktionierenden Destillation im Vakuum unterzogen (Sdp. 90-118 °C bei  $6.5 \cdot 10^{-1}$  mbar), welche 66.5 g eines schwach gelb gefärbten Öls lieferte. Dieses stellte jedoch eine Mischung aus mehreren Substanzen dar. Zur weiteren Reinigung wurde dieses Substanzgemisch in 60 ml Ether und 300 ml n-Pentan aufgenommen und zur Kristallisation bei -20 °C aufbewahrt. Es ergaben sich nach sieben Tagen 15.9 g (0.100 mol) reines 5-Phenyl-pent-4-in-2-ol mit einem Schmelzpunkt von 33 °C (Lit. 35 °C). Ausbeute: 15 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  1.32 (d,  $J = 6.6$  Hz, 3 H), 1.98 (br, 1 H), 2.50-2.67 (m, 2 H), 3.98-4.10 (m, 1 H), 7.24-7.33 (m, 3 H), 7.37-7.46 (m, 2 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  22.4 ( $\text{CH}_3$ ), 30.0 ( $\text{CH}_2$ ), 66.5 (CH), 83.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 86.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 123.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 127.9 (CH), 128.2 (CH), 131.6 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3406 (s), 2972 (m), 1598 (m), 1490 (s), 1443 (m), 1114 (m), 1086 (m), 938 (m), 756 (s), 692 (s). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 160 ( $[\text{M}]^+$ , 35), 145 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 5), 116 ( $[\text{M}-\text{CH}_3\text{CHOH}]^+$ , 90).

### 2-Prop-2-inyloxy-tetrahydropyran<sup>95</sup>

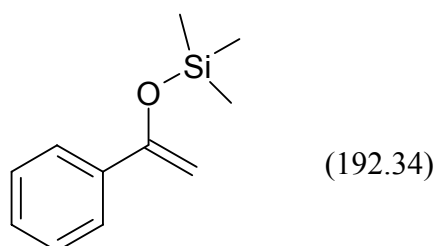


In einem 2-l-Rundkolben wurden 117 ml (2.00 mol, 112 g) Propargylalkohol und 1.00 g *p*-Toluolsulfonsäure in 1 l Dichlormethan vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurden langsam tropfenweise 201 ml (2.20 mol, 185 g) 3,4-Dihydro-2*H*-pyran zugegeben. Nach vollständiger Zugabe ließ man auf Raumtemperatur erwärmen und rührte weitere 2 h lang. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend mit jeweils 250 ml Wasser, gesättigter Natriumhydrogencarbonat- und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und die

vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck erfolgte zur Reinigung eine fraktionierende Destillation im Vakuum. Diese lieferte 274 g (1.95 mol) 2-Prop-2-inyloxy-tetrahydropyran (Sdp. 63-65 °C bei 12 mbar) in Form eines farblosen Öls. Ausbeute: 98 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  1.47-1.92 (m, 6 H), 2.44 (t,  $J = 2.6$  Hz, 1 H), 3.49-3.58 (m, 1 H), 3.78-3.89 (m, 1 H), 4.18-4.34 (m, 2 H), 4.82 (t,  $J = 3.5$  Hz, 1 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  18.7 ( $\text{CH}_2$ ), 25.1 ( $\text{CH}_2$ ), 29.9 ( $\text{CH}_2$ ), 53.6 ( $\text{CH}_2$ ), 61.6 ( $\text{CH}_2$ ), 73.7 (CH), 79.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 96.5 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3292 (s), 2944 (s), 2871 (s), 1443 (m), 1389 (m), 1348 (m), 1265 (m), 1203 (m), 1122 (s), 1079 (s), 1059 (s), 1029 (s), 902 (m), 667 (m). – CI MS ( $m/z$  (%)): 169 ( $[\text{M}+\text{CH}_2\text{CH}_3]^+$ , 100), 139 ( $[\text{M}-\text{H}]^+$ , 11).

#### Trimethyl-(1-phenyl-vinyloxy)-silan<sup>96</sup>



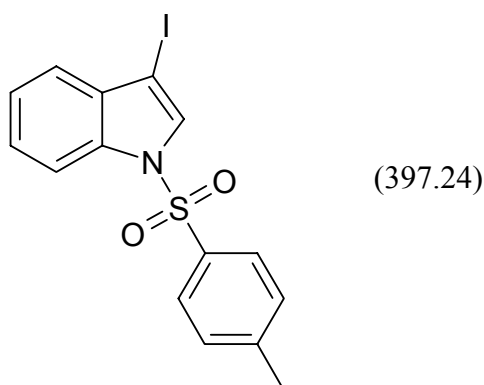
In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurden 13.4 g (0.124 mol) Trimethylchlorsilan, 12.5 g (0.124 mol) Triethylamin und 12.0 g (0.100 mol) Acetophenon vorgelegt. Zu dieser Mischung wurde langsam eine Lösung von 18.6 g (0.124 mol) Natriumiodid in 150 ml Acetonitril zugetropft, wobei Niederschlagsbildung und Braunfärbung der zunächst farblosen Lösung erkennbar war. Nach vollständiger Zugabe ließ man 15 min lang rühren. Anschließend wurden 100 ml kaltes *n*-Pentan und 100 ml Eiswasser zugegeben. Die Mischung wurde dreimal mit je 150 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit kaltem Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen der Lösemittel unter vermindertem Druck wurde der Rückstand im Vakuum fraktioniert destilliert. Die Destillation lieferte 15.6 g (0.081 mol) Trimethyl-(1-phenyl-vinyloxy)-silan als gelbes Öl (Sdp. 94-98 °C bei 16 mbar). Ausbeute: 81 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  0.27 (s, 9 H), 4.43 (d,  $J = 1.8$  Hz, 1 H), 4.91 (d,  $J = 1.8$  Hz, 1 H), 7.26-7.36 (m, 3 H), 7.56-7.62 (m, 2 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  -0.1 ( $\text{CH}_3$ ), 91.0 ( $\text{CH}_2$ ), 125.2 (CH), 128.1 (CH), 128.2 (CH), 128.3 (CH), 128.6 (CH), 137.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ).



155.6 ( $C_{\text{quart}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3063 (w), 2958 (m), 2900 (w), 1704 (s), 1688 (s), 1600 (m), 1540 (m), 1359 (w), 1315 (m), 1291 (s), 1253 (s), 1157 (m), 1118 (m), 1076 (m), 1011 (m), 978 (m), 847 (s), 758 (s), 713 (m), 690 (s). – UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 242 nm (10200), 276 nm (1000). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 193 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 9), 179 (2), 136 (6), 122 (45), 105 (100), 91 (3), 77 (63).

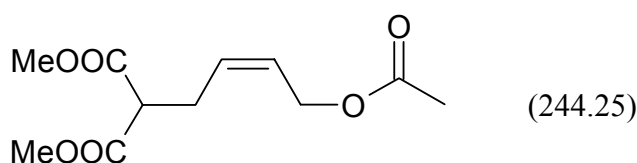
3-Iod-1-(toluol-4-sulfonyl)-1H-indol (47)<sup>97</sup>



In einem 1-l-Schlenkcolben wurden 20.0 g (0.171 mol) 1H-Indol und 23.7 g (0.423 mol) Kaliumhydroxid in ca. 300 ml trockenem DMF gelöst. Zu dieser Mischung tropfte man bei Raumtemperatur langsam eine Lösung von 44.5 g (0.175 mol) Iod in weiteren 300 ml DMF. Nach vollständiger Zugabe ließ man weitere 45 min lang bei Raumtemperatur rühren. Die Mischung wurde im Anschluss auf 4 l Wasser, welches 0.5 % Ammoniak und 0.1 % Natriummetabisulfit enthielt, gegossen. Den ausgefallenen Feststoff filtrierte man ab und wusch ihn mit kaltem Wasser. Das so erhaltene Rohprodukt wurde mehrere Stunden lang im Hochvakuum getrocknet. Ohne weitere Reinigung wurden 33.1 g (0.136 mol) dieses Rohprodukts in einem 1-l-Rundkolben zusammen mit 6.60 g (0.165 mol) Natriumhydroxid in 500 ml trockenem Dichlormethan vorgelegt. Dieses versetzte man langsam bei Raumtemperatur portionsweise mit 32.5 g (0.170 mol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid. Die Mischung wurde 8 h lang bei dieser Temperatur gerührt, dann mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen der Lösemittel unter vermindertem Druck erfolgte zur Reinigung eine Flash-Chromatographie (*n*-Hexan:Ether 2:1) an Kieselgel. Man erhielt 27.5 g (0.069 mol) 3-Iod-1-(toluol-4-sulfonyl)-1H-indol ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:1,  $\text{SiO}_2$ ] = 0.60) in Form von gelb-braunen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 134-135 °C (Lit. 138-139 °C). Ausbeute: 51 %.

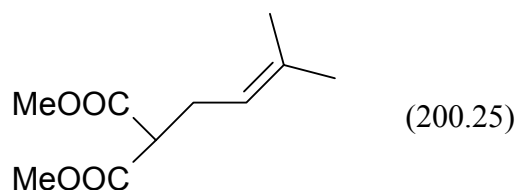
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  2.29 (s, 3 H), 7.15-7.22 (m, 2 H), 7.23-7.39 (m, 3 H), 7.69 (s, 1 H), 7.73-7.80 (m, 2 H), 7.93-7.99 (m, 1 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  21.4 ( $\text{CH}_3$ ), 66.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 113.3 (CH), 121.9 (CH), 123.9 (CH), 125.6 (CH), 126.9 (CH), 129.7 (CH), 130.0 (CH), 132.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 134.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 134.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 145.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3121 (w), 1595 (m), 1443 (m), 1372 (s), 1268 (m), 1188 (s), 1174 (s), 1128 (s), 1090 (m), 1025 (m), 923 (w), 762 (m), 703 (s), 690 (s), 657 (s), 582 (s), 536 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 397 ( $[\text{M}]^+$ , 100), 242 ( $[\text{M-SO}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_3]^+$ , 86), 155 (31), 115 (37).

2-((Z)-4-Acetoxy-but-2-enyl)-malonsäuredimethylester<sup>98,111,114</sup>



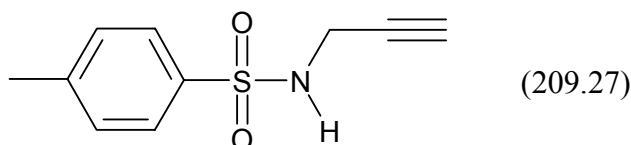
In einem 1-l-Schlenk Kolben wurden 650 ml THF und 11.7 g (0.292 mol) 60 %iges Natriumhydrid vorgelegt und unter Rühren auf 0 °C gekühlt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 44.5 ml (38.6 g, 0.292 mol) Dimethylmalonat, wobei sich stetig Wasserstoff entwickelte. Nach vollständiger Zugabe und Beendigung der Gasentwicklung tropfte man langsam 56.4 g (0.292 mmol) Essigsäure-(Z)-4-brom-but-2-enylester zu. Man ließ auf Raumtemperatur erwärmen und rührte 18 h lang bei dieser Temperatur. Danach hydrolysierte man durch Gießen der Reaktionsmischung auf 300 ml Wasser und extrahierte dreimal mit je 250 ml Diethylether. Nach dem Trocknen der vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat wurde vom Trockenmittel abfiltriert. Die Lösemittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte durch Flash-Chromatographie (*n*-Hexan:Ether 1:1) an Kieselgel. Man erhielt 57.8 g (0.237 mol) 2-((Z)-4-Acetoxy-but-2-enyl)-malonsäuredimethylester in Form einer farblosen, klaren Flüssigkeit ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:1,  $\text{SiO}_2$ ] = 0.35). Ausbeute: 81 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  2.06 (t,  $J$  = 1.2 Hz, 3 H), 2.72 (t,  $J$  = 6.9 Hz, 1 H), 3.37-3.49 (m, 2 H), 3.75 (s, 6 H), 4.65 (d,  $J$  = 5.6 Hz, 2 H), 5.48-5.76 (m, 2 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  20.5 (CH), 26.6 ( $\text{CH}_2$ ), 50.9 ( $\text{CH}_3$ ), 52.2 ( $\text{CH}_3$ ), 59.7 ( $\text{CH}_2$ ), 126.5 (CH), 129.3 (CH), 166.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 168.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 170.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ).

2-(3-Methyl-but-2-enyl)-malonsäuredimethylester<sup>111,114</sup>

In einem 1-l-Schlenkkolben wurden 7.20 g (0.180 mol) 60 %iges Natriumhydrid in ca. 450 ml trockenem THF vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Dann versetzte man tropfenweise mit 23.8 g (0.180 mol) Dimethylmalonat und wartete das Ende der Wasserstoffentwicklung ab. Daraufhin wurden langsam 26.8 g (0.180 mol) Prenylbromid zugetropft. Man ließ die Mischung auf Raumtemperatur erwärmen und 24 h lang rühren. Es erfolgte Hydrolyse mit 150 ml Wasser und dreimalige Extraktion mit jeweils 150 ml Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet und die Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rückstandes erfolgte durch Flash-Chromatographie (*n*-Hexan:Ether 6:1) an Kieselgel und lieferte 29.4 g (0.147 mol) 2-(3-Methyl-but-2-enyl)-malonsäuredimethylester in Form eines fast farblosen Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 5:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.30). Ausbeute: 82 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  1.63 (s, 3 H), 1.68 (s, 3 H), 2.59 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 2 H), 3.36 (t,  $J$  = 7.7 Hz, 1 H), 3.72 (s, 6 H), 5.00-5.10 (m, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  17.4 (CH), 25.4 (CH<sub>3</sub>), 27.3 (CH<sub>2</sub>), 51.6 (CH<sub>3</sub>), 52.1 (CH<sub>3</sub>), 119.3 (CH), 134.7 (C<sub>quart.</sub>), 169.3 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2955 (m), 1735 (s), 1437 (m), 1339 (m), 1241 (m), 1151 (m), 1040 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 200 ([M]<sup>+</sup>, 42), 169 ([M-OCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 8), 140 ([M-COOCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 61), 125 ([M-COOCH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 78), 109 (33), 81 ([M-2COOCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100), 69 ([C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, 64).

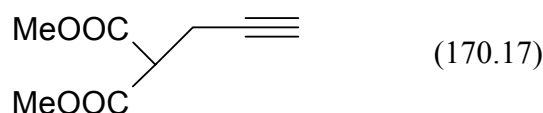
4-Methyl-*N*-prop-2-ynyl-benzolsulfonamid<sup>99</sup>

In einem 1-l-Dreihalskolben wurden in 500 ml Dichlormethan 93.4 g (0.490 mol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Dann wurden nacheinander 49 ml Pyridin und 25.0 g (0.454 mol) Propargylamin langsam zugetropft. Die Mischung wurde

30 min lang bei 0 °C gerührt, dann ließ man auf Raumtemperatur auftauen und 18 h lang bei dieser Temperatur weiterrühren. Die Mischung wurde daraufhin auf 300 ml 0.5 M Salzsäure gegossen und dreimal mit je 200 ml Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen wurden im Anschluss mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Dieses wurde abfiltriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt war ein fast farbloses Öl, das durch Flash-Chromatographie (*n*-Hexan:Ether 1:1) an Kieselgel gereinigt wurde. Beim Produkt handelte es sich um 71.1 g (0.340 mol) 4-Methyl-*N*-prop-2-ynyl-benzolsulfonamid in Form eines farblosen Feststoffs ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, SiO<sub>2</sub>] = 0.53) mit einem Schmelzpunkt von 68-70 °C (Lit. 70-74 °C). Ausbeute: 75 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  2.10 (t,  $J = 2.6$  Hz, 1 H), 2.43 (s, 3 H), 3.83 (dd,  $J = 5.9$  Hz,  $J = 2.6$  Hz, 2 H), 4.88 (t,  $J = 5.9$  Hz, 1 H), 7.32 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2 H), 7.78 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  21.3 (CH<sub>3</sub>), 32.6 (CH<sub>2</sub>), 72.7 (CH), 77.8 (C<sub>quart.</sub>), 127.2 (CH), 129.5 (CH), 136.4 (C<sub>quart.</sub>), 143.6 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3424 (w), 3272 (s), 2926 (w), 2860 (w), 1598 (w), 1438 (m), 1327 (s), 1159 (s), 1093 (m), 1068 (m), 872 (w), 814 (m), 705 (m), 684 (m), 577 (m), 548 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 209 ([M]<sup>+</sup>, 2), 155 ([M-C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>, 12), 144 (23), 130 (16), 118 (30), 91 ([C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 100).

### 2-Prop-2-ynyl-malonsäuredimethylester<sup>100</sup>



In einem 1-l-Schlenkkolben wurden 18.0 g (0.450 mol) 60 %iges Natriumhydrid in ca. 500 ml trockenem THF vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Dann versetzte man tropfenweise mit 66.1 g (0.500 mol) Dimethylmalonat und wartete das Ende der Wasserstoffentwicklung ab. Daraufhin wurde langsam eine Lösung von 50.0 g (0.420 mol) Propargylbromid in 50 ml trockenem THF zugetropft und die Mischung 18 h lang auf 60-65 °C unter Rückfluss erhitzt. Man kühlte ab und hydrolysierte die Reaktionsmischung mit 150 ml Wasser. Es folgte dreimalige Extraktion mit jeweils 150 ml Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet und die Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde einer fraktionierten Destillation im Hochvakuum unterzogen. Diese lieferte 54.3 g (0.319 mol) eines farblosen Öls, welches als Hauptanteil 2-Prop-2-ynyl-

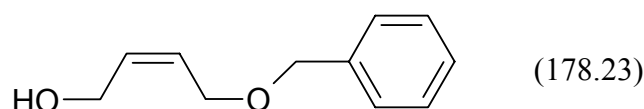
malonsäuredimethylester enthielt und mit geringen Mengen Dimethylmalonat verunreinigt war. Das Produkt kristallisierte nach wenigen Tagen bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ausbeute: 76 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  1.98 (t,  $J = 2.6$  Hz, 1 H), 2.73 (dd,  $J = 7.7$  Hz,  $J = 2.6$  Hz, 2 H), 3.56 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1 H), 3.72 (s, 6 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  18.4 ( $\text{CH}_3$ ), 50.8 (CH), 52.7 ( $\text{CH}_2$ ), 70.4 (CH), 79.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 168.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3288 (m), 2957 (m), 1739 (s), 1438 (s), 1343 (m), 1281 (m), 1241 (s), 1205 (s), 1158 (s), 1028 (m), 664 (w). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 171 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 20), 149 (17), 139 (33), 111 (100), 79 (33), 59 ( $[\text{COOCH}_3]^+$ , 54).

### ((Z)-4-Prop-2-inyloxy-but-2-enyloxymethyl)-benzol

Die Synthese der Verbindung erfolgte in zwei Stufen.

a) (Z)-4-Benzyloxy-but-2-en-1-ol<sup>101</sup>

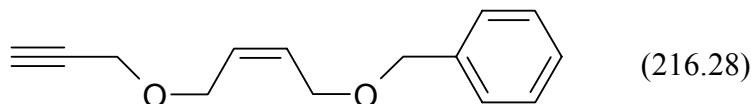


In einem 1-l-Schlenkkolben wurden in ca. 500 ml trockenem THF 5.28 g (0.220 mol) 60 %iges Natriumhydrid vorgelegt und bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  langsam mit 27.2 ml (0.330 mol, 29.1 g) (Z)-2-Buten-1,4-diol versetzt, wobei starke Wasserstoffentwicklung zu beobachten war. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde die Mischung 1 h lang auf  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden anschließend langsam 26.3 ml (0.220 mol, 37.6 g) Benzylbromid zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 18 h lang bei  $60\text{--}65\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt, dann abgekühlt und mit ca. 300 ml Wasser hydrolysiert. Die Mischung wurde dreimal mit je ca. 150 ml Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat getrocknet und die Lösemittel nach Filtration unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde zur Reinigung einer Flash-Chromatographie (*n*-Hexan:Ether 2:3) an Kieselgel unterzogen. Diese lieferte als Produkt 31.4 g (0.176 mol) (Z)-4-Benzyloxy-but-2-en-1-ol in Form eines schwach gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 2:3,  $\text{SiO}_2$ ] = 0.36). Ausbeute: 80 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  2.63 (s, 1 H), 4.06–4.08 (m, 2 H), 4.12 (d,  $J = 6.1$  Hz, 2 H), 5.50–5.55 (m, 1 H), 4.51 (s, 2 H), 5.67–5.83 (m, 2 H), 7.25–7.38 (m, 5 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  58.3 ( $\text{CH}_2$ ), 65.4 ( $\text{CH}_2$ ), 72.1 ( $\text{CH}_2$ ), 127.8 (CH), 127.9 (CH), 128.0 (CH), 128.5

(CH), 132.3 (CH), 137.7 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3383 (s), 3028 (m), 2861 (s), 1496 (w), 1454 (s), 1089 (s), 1072 (s), 1028 (s), 943 (m), 738 (s), 698 (s). – EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 160 ([M-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 13), 134 (14), 117 (15), 106 (15), 104 (23), 92 (15), 91 ([C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 100), 79 (11).

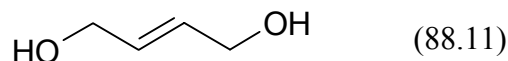
b) ((Z)-4-Prop-2-inyloxy-but-2-enyloxymethyl)-benzol<sup>102</sup>



In einem 500-ml-Schlenkkolben wurden in ca. 250 ml trockenem THF 7.76 g (0.194 mol) 60 %iges Natriumhydrid vorgelegt und bei 0 °C langsam mit 31.2 g (0.175 mol) (Z)-4-Benzoyloxy-but-2-en-1-ol versetzt, wobei starke Wasserstoffentwicklung zu beobachten war. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde die Mischung 1 h lang bei Raumtemperatur gerührt und dann langsam mit 23.1 g (0.194 mol) Propargylbromid versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 18 h lang bei 60-65 °C gerührt, dann abgekühlt und mit ca. 300 ml Wasser hydrolysiert. Die Mischung wurde dreimal mit je ca. 150 ml Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet. Die Lösemittel wurden nach Filtration unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde zur Reinigung einer Flash-Chromatographie (*n*-Hexan:Ether 5:1) an Kieselgel unterzogen. Diese lieferte als Produkt 31.4 g (0.145 mol) ((Z)-4-Prop-2-inyloxy-but-2-enyloxymethyl)-benzol in Form eines schwach gelb gefärbten Öls (*R*<sub>f</sub> [*n*-Hexan:Ether 5:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.34). Ausbeute: 83 %.

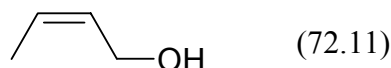
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  2.41-2.43 (m, 1 H), 4.12-4.19 (m, 6 H), 4.52 (s, 2 H), 5.68-5.87 (m, 2 H), 7.25-7.36 (m, 5 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  57.1 (CH<sub>2</sub>), 65.1 (CH<sub>2</sub>), 65.7 (CH<sub>2</sub>), 72.3 (CH<sub>2</sub>), 74.6 (C<sub>quart.</sub>), 79.6 (C<sub>quart.</sub>), 127.7 (CH), 127.8 (CH), 128.4 (CH), 128.6 (CH), 130.4 (CH), 138.1 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3290 (m), 3087 (w), 3064 (w), 3029 (m), 2855 (m), 2115 (w), 1653 (m), 1454 (m), 1361 (m), 1331 (m), 1088 (s), 1028 (m), 943 (m), 739 (s), 699 (s). – EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 215 ([M-H]<sup>+</sup>, 38), 105 (11), 91 ([C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 60).

## 6.2.2.1 Synthese der Allyl- und Propargylalkohole

(E)-But-2-en-1,4-diol<sup>103</sup>

Zu einer auf 0 °C gekühlten Suspension von 10.6 g (0.280 mol) LiAlH<sub>4</sub> in 500 ml THF wurde tropfenweise eine Lösung von 20.0 g (0.230 mol) 2-Butin-1,4-diol in ca. 25 ml THF gegeben, wobei starke H<sub>2</sub>-Entwicklung auftrat. Das Reaktionsgemisch ließ man nach vollständiger Zugabe langsam auf RT erwärmen und erhitzte 24 h lang unter Rückfluss zum Sieden. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur gab man unter Eiskühlung vorsichtig tropfenweise 10.0 ml Wasser, dann 10.0 ml 15 %ige Natronlauge und schließlich 30.0 ml Wasser zu. Die Mischung wurde mit Diethylether extrahiert und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde zur Reinigung fraktioniert destilliert. Als Hauptfraktion erhielt man 11.2 g (0.127 mol) (E)-But-2-en-1,4-diol in Form eines klaren Öls (Sdp. 74-76 °C bei 2.5·10<sup>-2</sup> mbar), welches im Kühlschrank bei 0 °C auskristallisierte. Ausbeute: 55 %.

<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO, 250 MHz): δ 3.82-3.91 (m, 2 H), 3.93-4.08 (m, 4 H), 5.69-5.87 (m, 2 H). – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO, 75.5 MHz): δ 61.4 (CH<sub>2</sub>), 130.6 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2921 (s), 2868 (s), 1678 (w), 1428 (m), 1227 (w), 1086 (s), 994 (s), 890 (w), 666 (w), 553 (w), 454 (w). – EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 88 ([M]<sup>+</sup>, 3), 70 ([M-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 25), 57 ([C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O]<sup>+</sup>, 100).

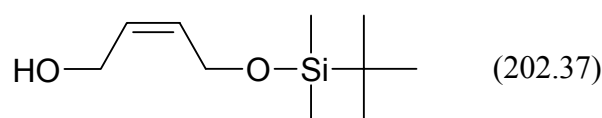
(Z)-But-2-en-1-ol<sup>104</sup>

In einem 1-l-Schlenkkolben wurden 25.0 g (0.357 mol) But-2-in-1-ol und 10.0 ml Chinolin in ca. 400 ml Methanol vorgelegt. Anschließend wurden unter Schutzgas 0.650 g Palladium auf Bariumsulfat (5 % Palladium, reduziert) zugegeben. Der Kolben wurde durch mehrmaliges Evakuieren und Spülen mit Wasserstoffgas unter leichtem Überdruck unter Wasserstoffatmosphäre gesetzt. Die Mischung wurde 18 h lang bei Raumtemperatur heftig gerührt. Wegen nicht vollendeter Reaktion wurden weitere 1.20 g Palladium auf Bariumsulfat zugegeben und 12 h lang weitergerührt. Danach wurde die Mischung durch Celite 545 vom Katalysator abfiltriert. Der Rückstand wurde fraktioniert destilliert. Man erhielt so 20.8 g

einer azeotrop siedenden Mischung (Sdp. 60 °C bei 80 mbar) aus (*Z*)-But-2-en-1-ol und Methanol im Verhältnis 3:2. Eine eindeutige Ausbeute kann nicht angegeben werden.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta$  1.55-1.60 (m, 3 H), 4.06-4.13 (m, 2 H), 5.45-5.56 (m, 2 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  12.7 (CH<sub>3</sub>), 57.7 (CH<sub>2</sub>), 126.5 (CH), 129.2 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3343 (s), 3023 (m), 2922 (m), 1659 (m), 1444 (m), 1029 (s), 972 (s). – EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 72 ([M]<sup>+</sup>, 32), 57 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100), 43 (20).

(*Z*)-4-(*tert*-Butyl-dimethyl-silanyloxy)-but-2-en-1-ol<sup>105</sup>



Die Verbindung wurde auf zwei unterschiedliche Arten dargestellt.

a) In einem 100-ml-Schlenkkolben wurden 1.33 g (0.033 mol) 60 %iges Natriumhydrid in 30 ml trockenem THF vorgelegt und unter Rühren langsam mit 2.92 g (0.033 mol) (*Z*)-2-Buten-1,4-diol versetzt, wobei H<sub>2</sub>-Entwicklung festgestellt wurde. Man erhitze 2 h lang auf Siedetemperatur und gab 5.02 g (0.033 mol) *tert*-Butyl-dimethyl-chlorsilan, gelöst in 10 ml trockenem THF, zu. Danach erhitze man erneut 20 h lang auf Siedetemperatur, kühlte auf Raumtemperatur und versetzte die Mischung mit 20 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung. Dreimalige Extraktion mit Diethylether, Trocknung mit Magnesiumsulfat und Entfernen der Lösemittel unter vermindertem Druck ergab ein schwach gelb gefärbtes Öl als Rohprodukt. Dieses wurde zur Reinigung fraktioniert im Vakuum destilliert. Als Hauptprodukt fielen 4.32 g (0.021 mol) (*Z*)-4-(*tert*-Butyl-dimethyl-silanyloxy)-but-2-en-1-ol als farbloses Öl (*R<sub>f</sub>* [*n*-Hexan:Aceton 2:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.46) an. Ausbeute: 64 %.

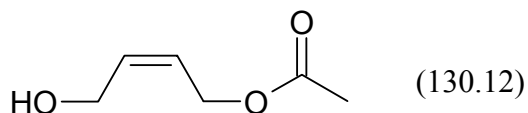
b) In einem 500-ml-Schlenkkolben wurden 75.0 ml Dichlormethan, 14.6 g (0.166 mol) 2-Buten-1,4-diol und 27.4 ml (0.199 mol) Triethylamin vorgelegt. Unter Rühren wurde langsam eine Lösung von 25.0 g (0.166 mol) *tert*-Butyl-dimethyl-chlorsilan in 50.0 ml Dichlormethan zugetropft. Nach 30 min rühren bei dieser Temperatur erfolgte die Zugabe von 200 ml Wasser und eine dreimalige Extraktion mit Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen der Lösemittel unter vermindertem Druck erfolgte eine fraktionierte Destillation des Rückstandes im Vakuum. Man erhielt als Hauptprodukt 31.2 g (0.154 mol) (*Z*)-4-(*tert*-Butyl-



dimethyl-silanyloxy)-but-2-en-1-ol als farbloses Öl ( $R_f$  [ $n$ -Hexan:Aceton 2:1,  $\text{SiO}_2$ ] = 0.46). Ausbeute: 93 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta$  0.02 (s, 6 H), 0.84 (s, 9 H), 2.97-3.28 (m, 1 H), 4.05-4.11 (m, 2 H), 4.13-4.18 (m, 2 H), 5.53-5.68 (m, 2 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  -5.5 ( $\text{CH}_3$ ), 18.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 25.6 ( $\text{CH}_3$ ), 58.4 ( $\text{CH}_2$ ), 59.3 ( $\text{CH}_2$ ), 130.0 (CH), 130.8 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3349 (s), 3024 (w), 2956 (s), 2929 (s), 2885 (m), 2857 (s), 1472 (m), 1407 (m), 1255 (s), 1087 (s), 1038 (s), 837 (s), 815 (m), 777 (s), 668 (w). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 145 ( $[\text{M-CH}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 32), 127 (15), 75 (100).

#### Essigsäure-(Z)-4-hydroxy-but-2-enylester<sup>106</sup>



Die Verbindung wurde auf zwei unterschiedliche Arten dargestellt.

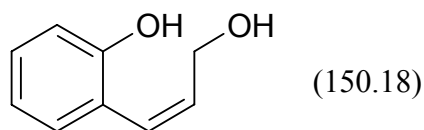
a) In einem 1-l-Dreihalskolben wurden 400 ml trockenes THF vorgelegt und 11.1 g (0.462 mol) 60 %iges Natriumhydrid darin suspendiert. Bei 0 °C erfolgte die langsame Zugabe von 40.7 g (0.462 mol) (Z)-2-Buten-1,4-diol in die Reaktionsmischung, wobei  $\text{H}_2$ -Entwicklung festgestellt wurde. Die Mischung wurde 1 h lang auf Siedetemperatur erhitzt und bei dieser Temperatur mit 47.2 g (0.462 mol) Acetanhydrid versetzt. Die Mischung wurde weitere 18 h lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Anschließend ließ man auf Raumtemperatur abkühlen, versetzte mit 150 ml Wasser und extrahierte die Mischung dreimal mit Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen trocknete man mit Magnesiumsulfat. Nach Entfernen der Lösemittel unter vermindertem Druck erhielt man als Rohprodukt ein schwach gelb gefärbtes Öl, welches zur Reinigung einer Flash-Chromatographie (Gradient  $n$ -Hexan:Aceton 5:1  $\rightarrow$  3:1  $\rightarrow$  1:1) an Kieselgel unterzogen wurde. Als Hauptprodukt erhielt man 31.4 g (0.241 mol) Essigsäure-(Z)-4-hydroxy-but-2-enyl-ester als farblose Flüssigkeit ( $R_f$  [ $n$ -Hexan:Aceton 2:1,  $\text{SiO}_2$ ] = 0.30). Ausbeute: 52 %.

b) Die Reaktion erfolgte in 1.60 l einer Mischung aus 640 ml Ethylacetat und 960 ml  $n$ -Hexan, wobei Ethylacetat als Acetylierungsreagens diente. In dieser Mischung wurden 44.1 g (0.500 mol) (Z)-2-Buten-1,4-diol gelöst und diese Mischung mit 18.9 g  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{SiO}_2$  als Katalysator versetzt. Dieser Katalysator wurde zuvor hergestellt, indem Kieselgel mit Natriumhydrogensulfat versetzt und 3 h lang bei 160 °C im Hochvakuum unter Rühren getrocknet worden war, wobei 1.00 g  $\text{SiO}_2$  auf 0.360 g Natriumhydrogensulfat kamen. Die so

erhaltene Mischung wurde 5 h lang bei 50 °C gehalten und anschließend vom Feststoff abfiltriert. Nachwaschen mit Diethylether, Entfernen der Lösemittel unter vermindertem Druck und Flash-Chromatographie (*n*-Hexan:Aceton 4:1) an Kieselgel zur Reinigung lieferte 28.0 g (0.215 mol) Essigsäure-(*Z*)-4-hydroxy-but-2-enyl-ester als farblose Flüssigkeit ( $R_f$  [*n*-Hexan:Aceton 2:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.30). Ausbeute: 43 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta$  1.99 (s, 3 H), 2.72 (br, 1 H), 4.17 (d,  $J = 6.7$  Hz, 2 H), 4.59 (d,  $J = 6.8$  Hz, 2 H), 5.48-5.61 (m, 1 H), 5.70-5.84 (m, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  20.6 (CH<sub>3</sub>), 57.9 (CH<sub>2</sub>), 60.0 (CH<sub>2</sub>), 125.0 (CH), 133.2 (CH), 171.0 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3409 (s), 3030 (w), 2940 (w), 2878 (w), 1739 (s), 1441 (m), 1375 (s), 1238 (s), 1030 (s), 959 (m), 842 (w), 643 (w), 608 (w). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 131 ([M+H]<sup>+</sup>, 100), 113 ([M-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 100), 100 (26), 87 (8).

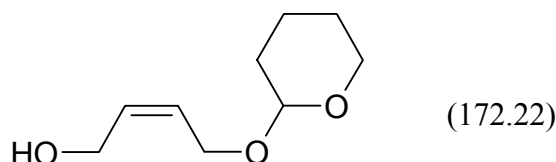
#### 2-((*Z*)-3-Hydroxy-propenyl)-phenol<sup>107</sup>



In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurde eine Suspension von 19.0 g (0.500 mol) Lithiumaluminiumhydrid in 500 ml trockenem Diethylether vorgelegt. Zu dieser Mischung tropfte man langsam innerhalb von 20 min eine Lösung von 36.5 g (0.250 mol) Coumarin in 250 ml trockenem Diethylether und kühlte gegebenenfalls leicht mit einem Eisbad. Nach 30 min langem Rühren bei Raumtemperatur erfolgte die Aufarbeitung durch Zugabe von 200 ml kaltem Wasser. Die erhaltene Mischung wurde durch Zugabe von verd. Schwefelsäure sauer eingestellt. Es erfolgte eine mehrmalige Extraktion mit Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet. Unter vermindertem Druck wurde das Lösemittel vollständig entfernt. Der erhaltene feste Rückstand wurde aus Dichlormethan kristallisiert. Dazu wurde der Rückstand in wenig Dichlormethan gelöst. Die Mischung ließ man zur Kristallisation 1 h lang bei -20 °C stehen. Anschließend wurde das kristalline Produkt durch Filtration und Nachwaschen mit wenig eiskaltem Dichlormethan rein gewonnen. Man erhielt so 15.8 g (0.105 mol) 2-((*Z*)-3-Hydroxypropenyl)-phenol als farbloser, kristalliner Feststoff (Schmp. 111.4 °C). Ausbeute: 42 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  4.28 (dd,  $J = 6.3$  Hz, 2 H), 5.82 (dt,  $J = 11.7$  Hz,  $J = 6.3$  Hz, 1 H), 6.67 (d,  $J = 11.7$  Hz, 1 H), 6.77-6.85 (m, 2 H), 7.05-7.15 (m, 2 H).

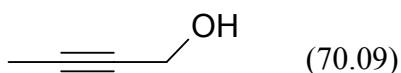
(Z)-4-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-but-2-en-1-ol<sup>108</sup>



In einem 1-l-Rundkolben wurden 640 ml *n*-Hexan und 80 ml THF, sowie 3.00 g  $\text{NaHSO}_4\text{:SiO}_2$  vorgelegt. Nach der Zugabe von 9.50 ml (10.0 g, 0.112 mol) (*Z*)-But-2-en-1,4-diol und 10.5 ml (9.40 g, 0.112 mol) 3,4-Dihydro-2*H*-pyran erwärmte man unter Rühren 16 h lang auf 40 °C. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde vom Feststoff abfiltriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt war ein farbloses Öl. Die Reinigung erfolgte durch Flash-Chromatographie (*n*-Hexan:Aceton 3:1) an Kieselgel. Als Produkt fielen 8.68 g (50.4 mmol) einer farblosen Flüssigkeit an ( $R_f$  [*n*-Hexan:Aceton 3:1,  $\text{SiO}_2$ ] = 0.37). Ausbeute: 45 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  1.53-1.83 (m, 6 H), 2.82 (s, 1 H), 3.49-3.58 (m, 1 H), 3.82-3.91 (m, 1 H), 4.09-4.31 (m, 4 H), 4.68 (t,  $J = 3.2$  Hz, 1 H), 5.64-5.89 (m, 2 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  19.2 ( $\text{CH}_2$ ), 25.3 ( $\text{CH}_2$ ), 30.4 ( $\text{CH}_2$ ), 58.2 ( $\text{CH}_2$ ), 62.1 ( $\text{CH}_2$ ), 62.5 ( $\text{CH}_2$ ), 97.6 (CH), 127.9 (CH), 132.4 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3406 (m), 3023 (w), 2943 (CH<sub>2</sub>), 97.6 (CH), 127.9 (CH), 132.4 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3406 (m), 3023 (w), 2943 (s), 2868 (m), 1441 (m). – CI MS ( $m/z$  (%)): 173 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 40), 85 ( $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2]^+$ , 100).

But-2-in-1-ol<sup>109</sup>



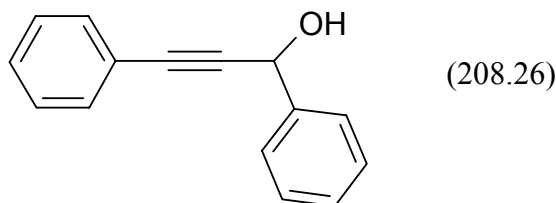
Die Verbindung wurde auf zwei unterschiedliche Arten dargestellt.

a) In einem 250-ml-Schlenkkolben wurden 100 ml trockenes THF und 5.01 g (0.089 mol) Propargylalkohol vorgelegt und bei -78 °C langsam mit 71.5 ml 2.5 M (0.179 mol) *n*-Butyllithium versetzt. Nach 2 h bei dieser Temperatur wurden zu dieser Mischung langsam 5.56 ml (0.089 mol) Methyljodid getropft. Nach weiteren 3 h bei -78 °C ließ man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und versetzte diese langsam mit ca. 50 ml Wasser. Dreimalige Extraktion mit Diethylether, Trocknung der organischen Phasen mit

Magnesiumsulfat und Entfernen der Lösemittel am Rotationsverdampfer lieferte 4.68 g (0.067 mol) But-2-in-1-ol in Form eines leicht gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Aceton 5:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.17), welches für weitere Umsetzungen rein genug war. Ausbeute: 75 %.

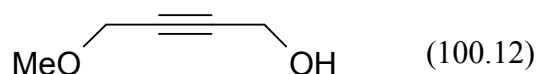
b) In einem 2-l-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 34.5 g (1.42 mol) Magnesiumspäne vorgelegt und mit 1 l trockenem THF versetzt. Unter Rühren wurden langsam 154 g (1.42 mol) Ethylbromid zugetropft, so dass die Temperatur im Reaktionsgefäß unter 50 °C blieb. Das Magnesium löste sich unter starker Wärmeentwicklung auf. Nach vollständiger Zugabe des Ethylbromids erwärmte man 30 min lang auf 60-65 °C bis sich das Magnesium gelöst hatte. Man ließ die Mischung auf Raumtemperatur abkühlen und versetzte diese langsam tropfenweise mit 39.8 g (0.710 mol) Propargylalkohol, kühlte ggf. mit einem Eisbad, so dass die Mischung nicht siedete. Dabei trat starke Gasentwicklung (Ethan) auf. Man wartete diese ab und erwärmte im Anschluss ca. 1 h lang auf 60-65 °C. Dann ließ man die Mischung erneut erkalten und versetzte tropfenweise mit 111 g (0.710 mol) Methyljodid. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde diese erneut 1 h lang auf 60 °C erwärmt und anschließend 18 h lang unter Rückfluss auf Siedetemperatur erhitzt. Im Anschluss daran ließ man abkühlen und versetzte zuerst mit gesättigter Ammoniumchloridlösung, dann mit soviel 2 M Salzsäure, bis sich gebildete Niederschläge aufgelöst hatten. Die Reaktionsmischung wurde dreimal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Entfernen der Lösemittel unter vermindertem Druck lieferte ein intensiv gelb gefärbtes Rohprodukt, welches zur Reinigung im Vakuum destilliert wurde. Die Destillation ergab 35.1 g (0.501 mol) But-2-in-1-ol als farbloses Öl ( $R_f$  [*n*-Hexan:Aceton 5:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.17, Sdp. 68-72 °C bei 70-80 mbar). Ausbeute: 70 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta$  1.87 (t,  $J$  = 2.1 Hz, 3 H), 2.95 (s, 1 H), 4.15 (s, 2 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  3.2 (CH<sub>3</sub>), 50.6 (CH<sub>2</sub>), 77.3 (C<sub>quart.</sub>), 81.3 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3297 (s), 2922 (m), 2869 (m), 2299 (w), 2228 (w), 1437 (m), 1363 (m), 1228 (w), 1140 (s), 1006 (s), 767 (m), 649 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 69 ([M]<sup>+</sup>-H, 45), 53 ([M-OH]<sup>+</sup>, 100), 39 (11), 32 (24), 28 (81).

1,3-Diphenyl-prop-2-in-1-ol<sup>110</sup>

In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 5.16 g (0.212 mol) Magnesium vorgelegt und mit 300 ml trockenem THF versetzt. Unter Rühren wurden langsam tropfenweise 23.1 g (0.212 mol) Ethylbromid zugegeben, wobei starke Erwärmung der Mischung feststellbar war. Ggf. wurde mit einem Eisbad gekühlt, so dass die Temperatur der Mischung unter 50 °C blieb. Nach Zugabe des Ethylbromids erwärmte man 2 h lang auf ca. 60 °C bis sich das Magnesium vollständig gelöst hatte, kühlte dann auf 0 °C und gab langsam tropfenweise 19.6 g (0.192 mol) Phenylacetylen zu, wobei Gasentwicklung (Ethan) auftrat. Nach Zugabe erwärmte man erneut 1 h lang auf 60 °C, kühlte wiederum auf 0 °C ab und gab tropfenweise 20.4 g (0.192 mol) Benzaldehyd zu. Die Mischung verfärbte sich nach grün bis gelb. Nach vollständiger Zugabe des Benzaldehyds erwärmte man zunächst 1 h lang auf 60 °C und erhitzte dann 18 h lang unter Rückfluss auf Siedetemperatur. Im Anschluss erfolgte Hydrolyse bei Raumtemperatur zuerst mit gesättigter Ammoniumchloridlösung, dann mit soviel 2 M Salzsäure, bis sich gebildete Niederschläge wieder aufgelöst hatten. Dreimalige Extraktion mit Diethylether, Trocknung mit Magnesiumsulfat und Entfernen der Lösemittel im Vakuum ergab als Rohprodukt ein gelb gefärbtes Öl, welches mittels Flash-Chromatographie (Gradient *n*-Hexan:Aceton 5:1 → 3:1) an Kieselgel gereinigt wurde. Als Produkt fielen 34.1 g (0.164 mol) 1,3-Diphenyl-prop-2-in-1-ol in Form eines farblosen Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Aceton 5:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.23) an. Ausbeute: 85 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  3.93 (d,  $J$  = 5.0 Hz, 1 H), 5.76 (d,  $J$  = 4.2 Hz, 1 H), 7.34-7.49 (m, 6 H), 7.56-7.59 (m, 2 H), 7.68-7.72 (m, 2 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  64.8 (CH), 86.5 (C<sub>quart.</sub>), 89.1 (C<sub>quart.</sub>), 122.5 (C<sub>quart.</sub>), 126.8 (CH), 128.2 (CH), 128.3 (CH), 128.4 (CH), 131.7 (CH), 132.1 (CH), 140.7 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3374 (s), 3062 (m), 3032 (m), 2198 (s), 1638 (m), 1598 (m), 1490 (s), 1453 (s), 1318 (m), 1288 (m), 1190 (m), 1175 (m), 1032 (s), 962 (m), 757 (s), 692 (s), 550 (m), 526 (m). – UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 254 nm (15386), 272 nm (2023). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 207 ([M-H]<sup>+</sup>, 100), 191 (28), 178 (69), 165 (26), 152 (7), 129 (32), 102 (23), 77 (22).

4-Methoxy-but-2-in-1-ol<sup>111</sup>

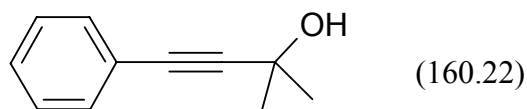
Die Verbindung wurde auf zwei unterschiedliche Arten dargestellt.

a) In einem 500-ml-Schlenkkolben wurden 300 ml trockenes THF vorgelegt und 13.9 g (0.348 mol) 60 %iges Natriumhydrid in Mineralöl darin suspendiert. Unter Eisbadkühlung wurden tropfenweise 30.0 g (0.348 mol) 2-Butin-1,4-diol zugegeben, wobei H<sub>2</sub>-Entwicklung feststellbar war. Nach vollständiger Zugabe wurde die Mischung mehrere Stunden unter Rückfluss erhitzt und anschließend erneut auf 0 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur gab man 54.3 g (0.348 mol) Methyljodid rasch zu und erhitze anschließend zunächst 1 h lang auf 40 °C, dann 18 h lang auf Siedetemperatur. Nach Abkühlen wurde die Reaktion durch Gießen auf 300 ml Eiswasser gestoppt. Dreimalige Extraktion mit Diethylether, Trocknung mit Magnesiumsulfat und Entfernen der Lösemittel im Vakuum ergab als Rohprodukt ein rot gefärbtes Öl, welches zum Zwecke der Reinigung im Vakuum fraktioniert destilliert wurde. Man erhielt als Hauptfraktion 7.81 g (0.078 mol) vom gewünschten Produkt als farblose Flüssigkeit (Sdp. 75-80 °C bei 6 mbar). Ausbeute: 22 %.

b) In einem 1-l-Dreihalskolben wurden 13.9 g (0.570 mol) Magnesium in 450 ml trockenem THF vorgelegt. Unter Rühren wurden langsam tropfenweise 62.1 g (0.570 mol) Ethylbromid zugegeben, wobei starke Erwärmung der Mischung feststellbar war. Ggf. wurde mit einem Eisbad gekühlt, so dass die Temperatur der Mischung unter 50 °C blieb. Nach Zugabe des Ethylbromids erwärmte man 30 min lang auf ca. 60 °C bis sich das Magnesium vollständig gelöst hatte, kühlte dann auf 0 °C und gibt langsam tropfenweise 36.3 g (0.518 mol) Methylpropargylether zu, wobei Gasentwicklung (Ethan) auftrat. Nach Zugabe erwärmte man erneut 30 min lang auf 60 °C, kühlte wiederum auf 0 °C ab und gab 18.7 g (0.622 mol) Paraformaldehyd in mehreren Portionen zu. Nach vollständiger Zugabe des Formaldehyds erwärmte man 18 h lang unter Rückfluss auf Siedetemperatur. Im Anschluss erfolgte Hydrolyse bei Raumtemperatur zuerst mit 200 ml Wasser, dann mit soviel 2 M HCl-Lösung, bis sich gebildete Niederschläge wieder aufgelöst hatten. Dreimalige Extraktion mit Diethylether, Trocknung mit Natriumsulfat und Entfernen der Lösemittel im Vakuum ergab als Rohprodukt ein rotes Öl, welches zum Zwecke der Reinigung im Vakuum fraktioniert destilliert wurde. Als Produkt fielen 27.4 g (0.273 mol) 3-Phenyl-prop-2-in-1-ol in Form eines farblosen Öls ( $R_f$  [CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>] = 0.60, Sdp. 92-94 °C bei 3·10<sup>-3</sup> mbar) an. Ausbeute: 53 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta$  2.72 (br, 1 H), 3.19 (s, 3 H), 3.95 (t,  $J = 1.6$  Hz, 2 H), 4.11 (t,  $J = 1.6$  Hz, 2 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  50.4 ( $\text{CH}_2$ ), 57.4 ( $\text{CH}_3$ ), 59.6 ( $\text{CH}_2$ ), 80.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 84.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3375 (s), 2993 (m), 2937 (s), 2827 (m), 1728 (m), 1451 (s), 1379 (m), 1358 (s), 1188 (m), 1143 (s), 1123 (s), 1095 (s), 1016 (s), 947 (m), 904 (m), 585 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 99 ( $[\text{M-H}]^+$ , 15), 83 ( $[\text{M+H-H}_2\text{O}]^+$ , 80), 73 (54), 71 (93), 69 (100), 55 (44), 45 (34).

2-Methyl-4-phenyl-but-3-in-2-ol<sup>110</sup>

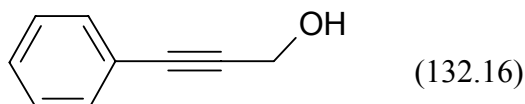


In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 5.16 g (0.212 mol) Magnesium vorgelegt und mit 200 ml trockenem THF versetzt. Unter Rühren wurden langsam tropfenweise 23.1 g (0.212 mol) Ethylbromid zugegeben, wobei starke Erwärmung der Mischung feststellbar war. Ggf. wurde mit einem Eisbad gekühlt, so dass die Temperatur der Mischung unter 50 °C blieb. Nach Zugabe des Ethylbromids erwärmte man 30 min lang auf ca. 65 °C bis sich das Magnesium vollständig gelöst hatte, kühlte dann auf 0 °C und gab langsam tropfenweise 19.6 g (0.192 mol) Phenylacetylen zu, wobei Gasentwicklung (Ethan) auftrat. Nach Zugabe erwärmte man erneut 30 min lang auf 65 °C, kühlte wiederum auf 0 °C ab und gab tropfenweise 11.2 g (0.192 mol) Aceton zu. Nach vollständiger Zugabe des Acetons erwärmte man zunächst 1 h lang auf 65 °C und erhitzte schließlich 18 h lang unter Rückfluss auf Siedetemperatur. Im Anschluss erfolgte Hydrolyse bei Raumtemperatur zuerst mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung, dann mit soviel 2 M HCl-Lösung, bis sich gebildete Niederschläge wieder aufgelöst hatten. Dreimalige Extraktion mit Diethylether, Trocknung mit Magnesiumsulfat und Entfernen der Lösemittel im Vakuum ergab als Rohprodukt ein gelb gefärbtes Öl, welches mittels Flash-Chromatographie ( $n$ -Hexan:Aceton 4:1) an Kieselgel gereinigt wurde. Als Produkt fielen 21.2 g (0.132 mol) 2-Methyl-4-phenyl-but-3-in-2-ol in Form eines farblosen Öls ( $R_f$  [ $n$ -Hexan:Aceton 5:1,  $\text{SiO}_2$ ] = 0.14), welches nach einigen Tagen kristallisierte, an. Ausbeute: 69 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  1.66 (s, 6 H), 3.88 (s, 1 H), 7.24-7.26 (m, 3 H), 7.41-7.44 (m, 2 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  31.3 ( $\text{CH}_3$ ), 65.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 81.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 94.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 122.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 131.5 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3354 (s), 2981 (s),

2932 (m), 1598 (m), 1490 (s), 1444 (m), 1363 (s), 1273 (s), 1162 (s), 963 (m), 907 (m), 756 (s), 691 (s), 561 (w). – UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 252 nm (14227). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 160 ([M]<sup>+</sup>, 24), 145 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100), 129 (11), 115 (23), 43 (14).

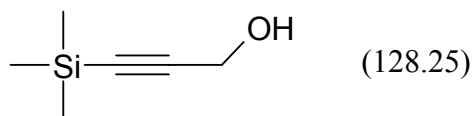
### 3-Phenyl-prop-2-in-1-ol<sup>110</sup>



In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 9.48 g (0.390 mol) Magnesium vorgelegt und mit 350 ml trockenem THF versetzt. Unter Rühren wurden langsam tropfenweise 42.5 g (0.390 mol) Ethylbromid zugegeben, wobei starke Erwärmung der Mischung feststellbar war. Ggf. wurde mit einem Eisbad gekühlt, so dass die Temperatur der Mischung unter 50 °C blieb. Nach Zugabe des Ethylbromids erwärmte man 30 min lang auf ca. 60-65 °C bis sich das Magnesium vollständig gelöst hatte, kühlte dann auf 0 °C und gab langsam tropfenweise 38.6 g (0.378 mol) Phenylacetylen zu, wobei Gasentwicklung (Ethan) auftrat. Nach Zugabe erwärmte man erneut 1 h lang auf 60-65 °C, kühlte wiederum auf 0 °C ab und gab 11.7 g (0.390 mol) Paraformaldehyd in mehreren Portionen zu. Nach vollständiger Zugabe des Formaldehyds erwärmte man 3 h lang auf 65 °C und erhitzte schließlich 18 h lang unter Rückfluss auf Siedetemperatur. Im Anschluss erfolgte Hydrolyse bei Raumtemperatur zuerst mit 200 ml Wasser, dann mit soviel 2 M HCl-Lösung, bis sich gebildete Niederschläge wieder aufgelöst hatten. Dreimalige Extraktion mit Diethylether, Trocknung mit Magnesiumsulfat und Entfernen der Lösemittel im Vakuum ergab als Rohprodukt ein gelb gefärbtes Öl, welches zum Zwecke der Reinigung im Vakuum fraktioniert destilliert wurde. Als Produkt fielen 42.8 g (0.324 mol) 3-Phenyl-prop-2-in-1-ol in Form eines farblosen Öls ( $R_f$  [CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>] = 0.60, Sdp. 92-94 °C bei 3·10<sup>-3</sup> mbar) an. Ausbeute: 86 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta$  2.48 (s, 1 H), 4.40 (s, 2 H), 7.16-7.24 (m, 3 H), 7.31-7.37 (m, 2 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  51.5 (CH<sub>2</sub>), 85.6 (C<sub>quart.</sub>), 87.2 (C<sub>quart.</sub>), 122.5 (C<sub>quart.</sub>), 128.3 (CH), 128.4 (CH), 131.6 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3320 (s), 3061 (w), 2917 (w), 2864 (w), 2235 (w), 1598 (w), 1490 (s), 1442 (m), 1360 (w), 1257 (w), 1226 (w), 1070 (w), 1032 (s), 999 (m), 953 (m), 916 (w), 756 (s), 691 (s), 572 (w), 525 (w). – UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 242 nm (30800), 252 nm (24607), 270 nm (978), 278 nm (815). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 131 ([M-H]<sup>+</sup>, 100), 115 (21), 103 (48), 89 (5), 77 (29), 63 (7), 51 (8).



3-Trimethylsilylanyl-prop-2-in-1-ol<sup>110</sup>

Die Verbindung wurde auf zwei unterschiedliche Arten dargestellt.

a) In einem 250-ml-Schlenkkolben wurden 50 ml trockenes THF vorgelegt und 5.00 g (0.051 mol) Trimethylsilylacetylen darin gelöst. Die Mischung wurde auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und unter Rühren mit 22.4 ml 2.5 M (0.056 mol) *n*-Butyllithium versetzt. Nach 2 h ließ man die Mischung auf  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmen und versetzte diese mit 1.69 g (0.056 mol) Paraformaldehyd. Nach weiteren 5 min rühren bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  ließ man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und rührte weitere 2.5 h lang bei dieser Temperatur. Danach kühlte man erneut auf  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  und versetzte die Mischung langsam unter Rühren mit 100 ml Wasser. Dreimalige Extraktion mit Diethylether, Trocknung mit Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck lieferte 6.26 g (0.049 mol) eines farblosen Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Aceton 5:1,  $\text{SiO}_2$ ] = 0.36) als Rohprodukt mit ausreichender Reinheit, welches ohne weitere Reinigung für anschließende Reaktionen eingesetzt werden konnte. Ausbeute: 96 %.

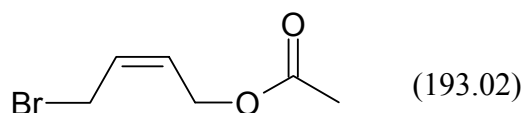
b) In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 19.9 g (0.819 mol) Magnesiumspäne vorgelegt und mit 400 ml trockenem THF versetzt. Unter Rühren wurden langsam 89.3 g (0.819 mol) Ethylbromid zugetropft, so dass die Temperatur im Reaktionsgefäß unter  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  blieb. Das Magnesium löste sich unter starker Wärmeentwicklung auf. Nach vollständiger Zugabe des Ethylbromids erwärmte man 30 min lang auf  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis sich das Magnesium vollständig gelöst hatte. Man ließ die Mischung auf Raumtemperatur abkühlen und versetzte diese langsam tropfenweise mit 21.9 g (0.390 mol) Propargylalkohol, kühlte ggf. mit einem Eisbad, so dass die Mischung nicht siedete. Dabei trat starke Gasentwicklung (Ethan) auf. Man wartete diese ab und erwärmte im Anschluss ca. 1 h lang auf  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Dann ließ man die Mischung erneut erkalten und versetzte tropfenweise mit Trimethylchlorsilan, wobei sich wieder eine starke Erwärmung der Reaktionsmischung feststellen ließ. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Mischung erneut 1 h lang auf  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzt und im Anschluss daran auf  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung versetzt, bis sich gebildete Niederschläge aufgelöst hatten. Die Reaktionsmischung wurde dreimal mit Diethylether extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Entfernen der Lösemittel unter vermindertem Druck lieferte 48.3 g (0.377 mol) 3-Trimethylsilylanyl-prop-2-in-1-ol in Form

eines fast farblosen Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Aceton 5:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.36) als Rohprodukt, welches ohne weitere Reinigung für anschließende Reaktionen eingesetzt werden konnte. Ausbeute: 97 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta$  0.20 (s, 9 H), 3.54 (br, 1 H), 4.28 (s, 2 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  -0.2 (CH<sub>3</sub>), 51.2 (CH<sub>2</sub>), 90.2 (C<sub>quart.</sub>), 103.9 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3316 (s), 2960 (s), 2900 (m), 2865 (m), 2177 (m), 1410 (m), 1352 (m), 1251 (s), 1041 (s), 984 (s), 843 (s), 761 (s), 700 (s), 648 (m). – EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 128 ([M]<sup>+</sup>, 2), 113 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100), 98 (7), 85 (82), 75 (22), 61 (22), 45 (21).

### 6.2.2.2 Synthese der Allylbromide und Propargylbromide und -tosylate

#### Essigsäure-(Z)-4-brom-but-2-enylester<sup>112</sup>



Die Verbindung wurde auf zwei unterschiedliche Arten dargestellt.

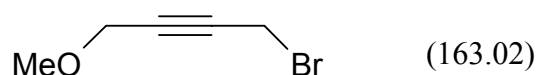
a) In einem 250-ml-Rundkolben wurden 100 ml Diethylether vorgelegt und 5.00 g (0.038 mol) Essigsäure-(Z)-4-hydroxy-but-2-enyl-ester, 15.1 g (0.058 mol) Triphenylphosphan und 25.5 g (0.077 mol) Tetrabrommethan darin gelöst. Sofort war eine Trübung der Reaktionsmischung und Bildung von Niederschlag erkennbar. Die Reaktion wurde erst nach drei Tagen durch Filtration, Waschen des Rückstandes mit Diethylether und Entfernen des Lösemittels im Vakuum beendet. Reinigung des Rückstandes erfolgte durch Flash-Chromatographie (*n*-Hexan:Aceton 7:1) an Kieselgel und lieferte 5.25 g (0.027 mol) Essigsäure-(Z)-4-brom-but-2-enylester als farbloses Öl ( $R_f$  [*n*-Hexan:Aceton 5:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.43). Ausbeute: 71 %.

b) In einem 250-ml-Schlenkkolben wurden 100 ml trockener Ether und 12.5 g (0.046 mol) Phosphortribromid vorgelegt. Bei 0 °C erfolgte langsame Zugabe von 15.0 g (0.115 mol) Essigsäure-(Z)-4-hydroxy-but-2-enyl-ester. Nach 15 min ließ man die Mischung auf Raumtemperatur erwärmen und 23 h lang bei dieser Temperatur rühren. Die Reaktionsmischung wurde anschließend auf 150 ml Wasser gegossen und mit Kaliumcarbonat schwach basisch gestellt. Dreimalige Extraktion mit je 150 ml Diethylether, Trocknung mit Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck lieferte 21.5 g (0.111 mol) Essigsäure-(Z)-4-brom-but-2-enylester als Rohprodukt in Form

eines farblosen Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Aceton 5:1,  $\text{SiO}_2$ ] = 0.43), welches mittels fraktionierender Destillation im Vakuum gereinigt wurde (Sdp. 70-72 °C bei  $5 \cdot 10^{-1}$  mbar). Ausbeute: 93 %.

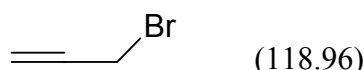
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta$  2.07 (s, 3 H), 3.95 (d,  $J = 6.8$  Hz, 2 H), 4.58 (d,  $J = 5.5$  Hz, 2 H), 5.79-6.05 (m, 2 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  20.6 ( $\text{CH}_3$ ), 25.5 ( $\text{CH}_2$ ), 58.9 ( $\text{CH}_2$ ), 127.9 (CH), 129.5 (CH), 170.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3035 (w), 2972 (w), 1740 (s), 1442 (w), 1372 (s), 1231 (s), 1030 (s), 968 (w), 762 (w), 605 (w). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 193 ( $[\text{M}]^+$ , 3), 135 (12), 113 (79).

### 1-Brom-4-methoxy-but-2-in<sup>112</sup>



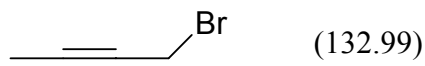
In einem 250-ml-Schlenkkolben wurden 150 ml trockener Ether und 12.0 g (0.120 mol) 4-Methoxy-but-2-in-1-ol vorgelegt und mit 5.00 ml Pyridin versetzt. Nach Kühlung auf 0 °C wurden langsam tropfenweise 16.2 g (0.060 mol) Phosphortribromid zugegeben. Nach 15 min rühren bei 0 °C wurde die Kühlung entfernt und die Mischung 18 h lang auf Siedetemperatur erhitzt, danach auf Raumtemperatur abgekühlt und langsam auf 250 ml Wasser gegossen. Es schloss sich dreimalige Extraktion mit Diethylether, Waschen der organischen Phasen mit Wasser und gesättigter Natriumcarbonatlösung und Trocknung mit Magnesiumsulfat an. Nach Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck erhielt man als Rohprodukt ein schwach gelb gefärbtes Öl, welches im Vakuum fraktioniert destilliert wurde. Als Hauptprodukt erhielt man 10.1 g (0.062 mol) 1-Brom-4-methoxy-but-2-in als farblose Flüssigkeit (Sdp. 40-45 °C bei  $8 \cdot 10^{-2}$  mbar). Ausbeute: 52 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta$  3.24 (s, 3 H), 3.82 (t,  $J = 2.0$  Hz, 2 H), 4.01 (t,  $J = 1.9$  Hz, 2 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  14.0 ( $\text{CH}_2$ ), 57.5 ( $\text{CH}_2$ ), 59.6 ( $\text{CH}_3$ ), 81.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 82.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2993 (m), 2934 (m), 2891 (m), 2845 (m), 2822 (m), 1464 (w), 1449 (m), 1377 (m), 1359 (m), 1211 (s), 1187 (s), 1159 (m), 1140 (s), 1097 (s), 1001 (w), 950 (w), 906 (s), 614 (s), 555 (w). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 163 ( $[\text{M}]^+$ , 5), 133 (21), 83 ( $[\text{M-Br}]^+$ , 86), 68 (12), 55 (100).

3-Brom-propin<sup>112</sup>

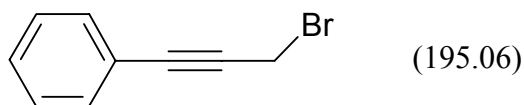
In einem 500-ml-Schlenkkolben wurden 200 ml trockener Ether und 23.6 g (0.420 mol) Propargylalkohol vorgelegt und mit 3.00 ml Pyridin versetzt. Nach Kühlung auf 0 °C wurden langsam tropfenweise 45.5 g (0.168 mol) Phosphortribromid zugegeben. Nach 15 min rühren bei 0 °C wurde die Kühlung entfernt und die Mischung 18 h lang auf Siedetemperatur erhitzt, danach auf Raumtemperatur abgekühlt und langsam mit 200 ml Wasser versetzt. Es schloss sich dreimalige Extraktion mit Diethylether und Trocknung mit Natriumsulfat an. Nach Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck erhielt man als Rohprodukt 41.0 g (0.344 mol) 3-Brom-propin als farblose Flüssigkeit, welche für weitere Umsetzungen rein genug war. Ausbeute: 82 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): δ 2.51 (t, *J* = 2.7 Hz, 1 H), 3.82 (d, *J* = 2.7 Hz, 2 H).

1-Brom-but-2-in<sup>113</sup>

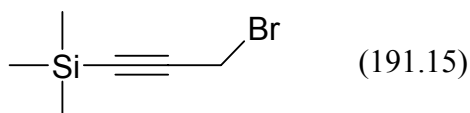
In einem 500-ml-Schlenkkolben wurden 350 ml trockener Diethylether, 2.00 ml Pyridin und 21.0 g (0.300 mol) But-2-in-1-ol vorgelegt. Unter Kühlung auf 0 °C tropfte man vorsichtig 32.4 g (0.120 mol, 11.3 ml) Phosphortribromid zu. Nach vollständiger Zugabe wurde 18 h lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Anschließend ließ man auf Raumtemperatur abkühlen, hydrolysierte die Mischung mit 200 ml Eiswasser und extrahierte dreimal mit je 200 ml Diethylether. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat filtrierte man vom Trockenmittel ab und entfernte das Lösemittel unter vermindertem Druck. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte durch fraktionierte Destillation. Diese ergab 28.8 g (0.217 mol) 1-Brom-but-2-in in Form eines farblosen, stechend riechenden Öls (Sdp. 85-90 °C bei 70 mbar). Ausbeute: 72 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): δ 1.89 (t, *J* = 2.6 Hz, 3 H), 3.91 (q, *J* = 2.6 Hz, 2 H).

(3-Brom-prop-1-ynyl)-benzol<sup>112</sup>

In einem 500-ml-Schlenkkolben wurden 350 ml trockener Ether und 40.7 g (0.308 mol) 3-Phenyl-prop-2-in-1-ol vorgelegt und mit 1.50 ml Pyridin versetzt. Nach Kühlung auf 0 °C wurden langsam tropfenweise 33.3 g (0.123 mol) Phosphortribromid zugegeben. Nach 15 min rühren bei 0 °C wurde die Kühlung entfernt und die Mischung 18 h lang auf Siedetemperatur erhitzt, danach auf Raumtemperatur abgekühlt und langsam mit ca. 150 ml Wasser versetzt. Es schloss sich dreimalige Extraktion mit Diethylether und Trocknung mit Natriumsulfat an. Nach Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck erhielt man als Rohprodukt ein schwach gelb gefärbtes Öl, welches im Vakuum fraktioniert destilliert wurde. Als Hauptprodukt erhielt man 57.3 g (0.294 mol) (3-Brom-prop-1-ynyl)-benzol als farbloses Öl ( $R_f$  [*n*-Hexan:Aceton 5:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.85, Sdp. 80-85 °C bei  $7 \cdot 10^{-3}$  mbar). Ausbeute: 95 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta$  4.09 (s, 2 H), 7.19-7.29 (m, 3 H), 7.34-7.40 (m, 2 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  15.2 (CH<sub>2</sub>), 84.2 (C<sub>quart.</sub>), 86.7 (C<sub>quart.</sub>), 122.1 (C<sub>quart.</sub>), 128.2 (CH), 128.7 (CH), 131.7 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3059 (w), 2217 (w), 1694 (s), 1674 (s), 1597 (m), 1491 (s), 1449 (m), 1443 (m), 1318 (m), 1272 (m), 1204 (s), 1176 (m), 1071 (m), 1029 (m), 1001 (m), 917 (m), 758 (s), 714 (m), 690 (s), 608 (s), 529 (m). – UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 252 nm (7004). – EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 196 ([M(<sup>81</sup>Br)]<sup>+</sup>, 11), 194 ([M(<sup>79</sup>Br)]<sup>+</sup>, 19), 115 ([M-Br]<sup>+</sup>, 100), 105 (32), 89 (6), 77 (11), 63 (6).

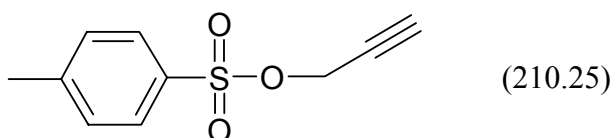
(3-Brom-prop-1-ynyl)-trimethylsilan<sup>112</sup>

In einem 500-ml-Schlenkkolben wurden 200 ml trockener Ether und 48.3 g (0.377 mol) 3-Trimethylsilanyl-prop-2-in-1-ol vorgelegt und mit 1.00 ml Pyridin versetzt. Nach Kühlung auf 0 °C wurden langsam tropfenweise 40.8 g (0.151 mol) Phosphortribromid zugegeben. Nach 15 min langem Rühren bei 0 °C wurde die Kühlung entfernt und die Mischung 5 h lang auf Siedetemperatur erhitzt, danach auf Raumtemperatur abgekühlt und auf 200 ml Eiswasser gegossen. Es schloss sich dreimalige Extraktion mit Diethylether, Waschen der organischen

Phasen mit Wasser, gesättigter Natriumcarbonat- und gesättigter Ammoniumchloridlösung und Trocknung mit Magnesiumsulfat an. Nach Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck erhielt man als Rohprodukt 68.8 g (0.360 mol) (3-Brom-prop-1-ynyl)-trimethylsilan als gelb gefärbte Flüssigkeit, welche für weitere Umsetzungen rein genug war. Ausbeute: 96 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta$  0.01 (s, 9 H), 3.74 (s, 2 H).

Toluol-4-sulfonsäure-prop-2-ynyl-ester<sup>111</sup>



In einem 1-l-Rundkolben in 500 ml Wasser wurden 170.1 g (0.892 mol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid und 50.0 g (0.892 mol) Propargylalkohol gelöst und gerührt. Nach Kühlung der Mischung auf 0 °C wurde tropfenweise eine Lösung von 40.0 g (1.00 mol) Natriumhydroxid in 250 ml Wasser zugegeben. Nach 3 h rühren ließ man auf Raumtemperatur erwärmen und 18 h bei dieser Temperatur rühren. Danach erfolgte dreimalige Extraktion mit Diethylether und Trocknung mit Magnesiumsulfat. Nach Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck erfolgte fraktionierte Destillation des Rückstandes im Vakuum, wobei man als Hauptprodukt 141.3 g (0.672 mol) Toluol-4-sulfonsäure-prop-2-ynyl-ester als bräunlich gefärbtes Öl (Sdp. 118-121 °C bei  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar) erhielt. Ausbeute: 75 %.

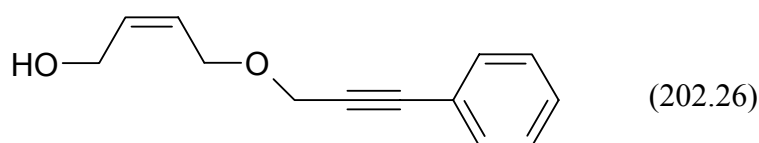
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta$  2.35 (s, 3 H), 2.43 (t,  $J = 2.5$  Hz, 1 H), 4.89 (d,  $J = 2.5$  Hz, 2 H), 7.26 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2 H), 7.70 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  21.4 ( $\text{CH}_3$ ), 57.2 ( $\text{CH}_2$ ), 75.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 77.2 (CH), 127.9 (CH), 129.7 (CH), 132.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 145.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3289 (m), 2133 (w), 1598 (m), 1448 (w), 1369 (s), 1191 (s), 1177 (s), 1096 (m), 980 (s), 929 (s), 815 (s), 761 (m), 667 (s), 576 (s), 554 (s). – UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 256 nm (750), 262 nm (753), 268 nm (679), 274 nm (529). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 211 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 14), 155 (54), 139 (53), 130 (64), 118 (52), 91 ( $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ , 100), 65 (60).

## 6.2.2.3 Synthese der In-Allylalkohole

(Z)-4-(4-Methoxy-but-2-inyloxy)-but-2-en-1-ol (1d)<sup>111,114</sup>

In einem 500-ml-Schlenkkolben wurden 3.73 g (0.093 mol) 60 %iges Natriumhydrid in 200 ml trockenem THF suspendiert. Unter Kühlung wurden langsam 11.0 g (0.124 mol) (Z)-2-Buten-1,4-diol zugegeben und das Ende der Wasserstoffentwicklung abgewartet. Anschließend wurde die Mischung 1 h lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden daraufhin 10.1 g (0.062 mol) 1-Brom-4-methoxy-but-2-in langsam zugegeben. Die erhaltene Mischung wurde weitere 18 h lang auf Siedetemperatur gehalten. Nach Abkühlen erfolgte Hydrolyse durch Zugabe von ca. 100 ml Wasser, Extraktion mit Diethylether und Trocknung mit Magnesiumsulfat. Nach Entfernen der Lösemittel unter vermindertem Druck erfolgte Reinigung durch Flash-Chromatographie (*n*-Hexan:Aceton 3:1) an Kieselgel. Diese ergab 8.15 g (0.048 mol) (Z)-4-(4-Methoxy-but-2-inyloxy)-but-2-en-1-ol als Hauptprodukt in Form eines rot-braunen Öls ( $R_f$  [ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :Ether 15:1,  $\text{SiO}_2$ ] = 0.28). Ausbeute: 77 %.

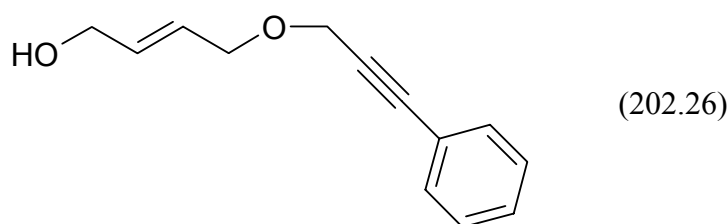
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  2.79 (br, 1 H), 3.39 (s, 3 H), 4.13-4.17 (m, 4 H), 4.18-4.24 (m, 4 H), 5.61-5.71 (m, 1 H), 5.78-5.88 (m, 1 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  57.4 ( $\text{CH}_2$ ), 57.6 ( $\text{CH}_3$ ), 58.4 ( $\text{CH}_2$ ), 59.8 ( $\text{CH}_2$ ), 65.0 ( $\text{CH}_2$ ), 82.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 82.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 127.0 (CH), 133.0 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3405 (s), 3023 (m), 2935 (s), 2853 (s), 1685 (w), 1450 (m), 1379 (s), 1268 (m), 1188 (s), 1139 (s), 1119 (s), 1097 (s), 1032 (s), 941 (m), 905 (m), 600 (w). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 170 ( $[\text{M}]^+$ , 2), 152 ( $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$ , 10), 139 ( $[\text{M}-\text{OCH}_3]^+$ , 12), 120 (16), 109 (34), 95 (32), 83 (52), 70 (100).

(Z)-4-(3-Phenyl-prop-2-inyloxy)-but-2-en-1-ol (1e)<sup>111,114</sup>

In einem 1-l-Schlenkkolben wurden 6.78 g (0.170 mol) 60 %iges Natriumhydrid in 500 ml trockenem THF suspendiert. Unter Kühlung wurden langsam 19.9 g (0.226 mol) (Z)-2-Buten-1,4-diol zugegeben und das Ende der Wasserstoffentwicklung abgewartet. Anschließend wurde die Mischung 1 h lang auf 60-65 °C erhitzt und dann mit 22.0 g (0.113 mol) (3-Brom-prop-1-ynyl)-benzol versetzt. Die erhaltene Mischung wurde weitere 18 h lang auf Siedetemperatur gehalten. Nach Abkühlen erfolgte Hydrolyse durch Zugabe von ca. 150 ml Wasser, Extraktion mit Diethylether und Trocknung mit Magnesiumsulfat. Nach Entfernen der Lösemittel unter vermindertem Druck erfolgte Reinigung durch Flash-Chromatographie (*n*-Hexan:Aceton 3:1) an Kieselgel. Diese ergab 17.6 g (0.087 mol) (Z)-4-(3-Phenyl-prop-2-inyloxy)-but-2-en-1-ol als Hauptprodukt in Form eines gelben Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Aceton 3:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.44). Ausbeute: 77 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  2.43 (s, 1 H), 4.17-4.22 (m, 4 H), 4.34 (s, 2 H), 5.65-5.71 (m, 1 H), 5.79-5.85 (m, 1 H), 7.25-7.30 (m, 3 H), 7.40-7.44 (m, 2 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  57.9 (CH<sub>2</sub>), 58.4 (CH<sub>2</sub>), 64.9 (CH<sub>2</sub>), 84.6 (C<sub>quart.</sub>), 86.5 (C<sub>quart.</sub>), 122.3 (C<sub>quart.</sub>), 127.3 (CH), 128.2 (CH), 128.4 (CH), 131.6 (CH), 133.0 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3394 (s), 3056 (w), 3023 (w), 2852 (m), 1598 (w), 1490 (s), 1442 (m), 1357 (m), 1256 (m), 1072 (s), 1030 (s), 920 (m), 758 (s), 692 (s), 527 (w). – UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 244 nm (177870), 250 nm (147286). – EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 201 ([M-H]<sup>+</sup>, 2), 183 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 5), 171 (18), 155 (20), 147 (20), 141 (18), 131 (21), 115 (100), 103 (24), 89 (15), 77 (14), 63 (11). – HRMS [C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>]: ber.: 202.0994, gef.: 202.1003.

(E)-4-(3-Phenyl-prop-2-inyloxy)-but-2-en-1-ol (1g)<sup>111,114</sup>



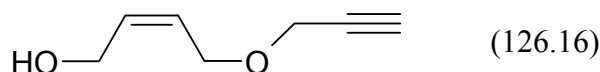
In einem 500-ml-Schlenkkolben wurden 3.45 g (0.086 mol) 60 %iges Natriumhydrid vorgelegt und in 200 ml THF suspendiert. Zu dieser Suspension tropfte man langsam 10.1 g (0.115 mol) (E)-But-2-en-1,4-diol. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung erhitze man 1 h lang auf 65 °C und gab anschließend in der Wärme 11.2 g (0.058 mol) (3-Brom-prop-1-ynyl)-benzol zu. Daraufhin erhitze man 20 h lang auf Siedetemperatur unter Rückfluss. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung durch Zugabe von 150 ml Wasser



hydrolysiert und dreimal mit je 150 ml Diethylether extrahiert. Nach dem Trocknen der gesammelten organischen Phasen mit Natriumsulfat wurde filtriert. Die Lösemittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde durch Flash-Chromatographie (*n*-Hexan:Aceton 2:1) an Kieselgel gereinigt. Man erhielt auf diesem Wege als Produkt 3.60 g (0.018 mol) (*E*)-4-(3-Phenyl-prop-2-inyloxy)-but-2-en-1-ol als gelb gefärbtes Öl. Ausbeute: 31 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta$  2.92-3.25 (br, 1 H), 4.10-4.17 (m, 4 H), 4.36 (s, 2 H), 5.75-5.95 (m, 2 H), 7.24-7.34 (m, 3 H), 7.39-7.49 (m, 2 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  57.8 ( $\text{CH}_2$ ), 62.5 ( $\text{CH}_2$ ), 69.5 ( $\text{CH}_2$ ), 84.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 86.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 122.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 126.7 (CH), 128.2 (CH), 128.3 (CH), 131.6 (CH), 133.1 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3374 (m), 3058 (w), 2855 (m), 2360 (w), 2237 (w), 1689 (m), 1598 (w), 1571 (w), 1490 (s), 1443 (m), 1356 (s), 1257 (m), 1093 (s), 1000 (s), 973 (s), 920 (m), 758 (s), 692 (s), 528 (w). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 201 ( $[\text{M-H}]^+$ , 8), 183 ( $[\text{M-CH}_3]^+$ , 13), 171 ( $[\text{M-CH}_2\text{OH}]^+$ , 39), 155 (57), 147 (71), 141 (59), 131 (61), 115 (100), 103 (67), 89 (36), 77 (40). – HRMS [ $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$ ]: ber.: 202.0994, gef.: 202.0939.

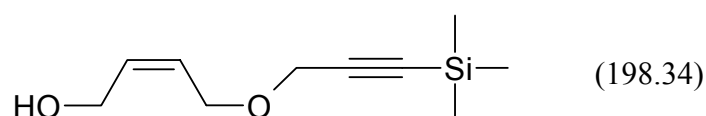
(*Z*)-4-Prop-2-inyloxy-but-2-en-1-ol (**1f**)<sup>111,114</sup>



In einem 1-l-Schlenkkolben wurden 26.8 g (0.670 mol) 60 %iges Natriumhydrid in ca. 650 ml trockenem THF suspendiert. Zu dieser Mischung tropfte man langsam 88.1 g (1.00 mol) (*Z*)-2-Buten-1,4-diol und wartete das Ende der Wasserstoffentwicklung ab. Danach erwärmte man 30 min lang auf 60-65 °C. Bei dieser Temperatur wurden langsam 79.7 g (0.670 mol) 3-Brom-propin zugegeben. Die erhaltene Mischung wurde 18 h lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch durch Zugabe von 250 ml Wasser hydrolysiert und erschöpfend mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen der Lösemittel unter vermindertem Druck erfolgte Reinigung durch Flash-Chromatographie (*n*-Hexan:Essigester 2:1) an Kieselgel, welche 62.4 g (0.494 mol) (*Z*)-4-Prop-2-inyloxy-but-2-en-1-ol als Hauptprodukt in Form eines schwach gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2,  $\text{SiO}_2$ ] = 0.28) lieferte. Ausbeute: 74 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  2.20 (s, 1 H), 2.41 (t,  $J = 2.3$  Hz, 1 H), 4.07-4.11 (m, 4 H), 4.14-4.18 (m, 2 H), 5.56-5.66 (m, 1 H), 5.73-5.83 (m, 1 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  15.0 (CH), 56.9 ( $\text{CH}_2$ ), 58.3 ( $\text{CH}_2$ ), 64.7 ( $\text{CH}_2$ ), 74.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 127.0 (CH), 133.0 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3292 (s), 3025 (w), 2860 (s), 2115 (w), 1442 (m), 1416 (m), 1360 (m), 1268 (m), 1080 (s), 1033 (s), 941 (m), 675 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 108 ( $[\text{M-H}_2\text{O}]^+$ , 16), 95 (14), 79 (30), 70 (49), 39 (100). – HRMS [ $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$  ( $[\text{M-H}_2\text{O}]^+$ ): ber.: 108.0575, gef.: 108.0582.

(Z)-4-(3-Trimethylsilylprop-2-inyloxy)-but-2-en-1-ol (1b)<sup>111,114</sup>

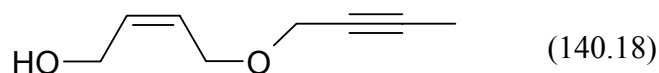


In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurden 7.39 g (0.304 mol) Magnesium in 300 ml trockenem THF vorgelegt und langsam tropfenweise mit 33.1 g (0.304 mol) Ethylbromid versetzt. Ggf. erfolgte Kühlung mit einem Eisbad, so dass die Temperatur im Reaktionsgefäß unter ca. 45 °C blieb. Nach vollständiger Zugabe des Ethylbromids wurde die Mischung 1 h lang auf 60-65 °C erwärmt, anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 19.2 g (0.153 mol) (Z)-4-Prop-2-ynyl-oxy-but-2-en-1-ol versetzt, wobei starke Gasentwicklung (Ethan) einsetzte. Die Mischung wurde erneut 30 min lang auf 60-65 °C erwärmt, und im Folgenden mit 33.0 g (0.304 mol) Trimethylchlorsilan versetzt. Nach erfolgter Zugabe wurde zunächst 15 min lang auf 65 °C erwärmt und schließlich 18 h lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlung erfolgte Hydrolyse durch Zugabe von 150 ml Wasser und so viel 2 M Salzsäure bis sich die zunächst gebildeten Niederschläge wieder aufgelöst hatten. Dreimalige Extraktion mit Diethylether, Trocknung mit Natriumsulfat und Entfernen der Lösemittel unter vermindertem Druck lieferte das Rohprodukt, welches durch Flash-Chromatographie (*n*-Hexan:Ether 1:1) an Kieselgel gereinigt wurde. Es konnten so 18.9 g (0.095 mol) (Z)-4-(3-Trimethylsilylprop-2-inyloxy)-but-2-en-1-ol als farbloses bis leicht gelb gefärbtes Öl ( $R_f$  [*n*-Hexan:Aceton 2:1,  $\text{SiO}_2$ ] = 0.43) erhalten werden. Ausbeute: 63 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  0.17 (s, 9 H), 2.26 (s, 1 H), 4.11-4.15 (m, 4 H), 4.19-4.22 (m, 2 H), 5.60-5.67 (m, 1 H), 5.77-5.88 (m, 1 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  -0.3 ( $\text{CH}_3$ ), 57.9 ( $\text{CH}_2$ ), 58.4 ( $\text{CH}_2$ ), 64.7 ( $\text{CH}_2$ ), 91.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 101.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 127.4 (CH), 133.1 (CH). – IR

(Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3405 (m), 3025 (w), 2960 (m), 2899 (m), 2174 (w), 1411 (w), 1353 (w), 1251 (s), 1082 (s), 1032 (s), 998 (s), 845 (s), 761 (m), 656 (w). – EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 198 ([M]<sup>+</sup>, 1), 165 (33), 151 (5), 111 (100), 83 (100), 73 ([Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100). – HRMS [C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>Si]: ber.: 198.1076, gef.: 198.1091.

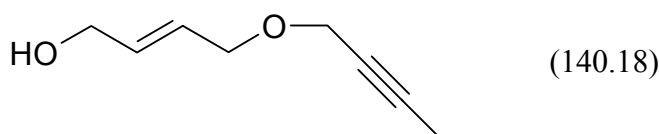
(Z)-4-But-2-inyloxy-but-2-en-1-ol (1c)<sup>111,114</sup>



In einem 1-l-Schlenkkolben wurden 9.00 g (0.255 mol) 60 %iges Natriumhydrid vorgelegt und in 500 ml THF suspendiert. Zu dieser Suspension gab man unter leichter Kühlung 26.4 g (0.300 mol) (Z)-2-Buten-1,4-diol tropfenweise zu, wobei starke Wasserstoffentwicklung einsetzte. Nach dem Abklingen der Gasentwicklung erhitze man 1 h lang auf 65 °C, wobei sich die Suspension milchigweiß färbte und gab anschließend in der Hitze 20.1 g (0.150 mol) 1-Brom-2-butin zu. Nach weiterem 20 h langem Erhitzen auf Siedetemperatur wurde die Reaktion beendet. Nach dem Erkalten der Lösung wurde die Mischung durch Zugabe von ca. 150 ml Wasser hydrolysiert und dreimal mit je 200 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren wurden die Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt war ein schwach gelb gefärbtes Öl, das durch Flash-Chromatographie (*n*-Hexan:Aceton 2:1) an Kieselgel gereinigt wurde. Dabei fielen 13.8 g (0.098 mol) (Z)-4-But-2-inyloxy-but-2-en-1-ol als schwach gelb gefärbtes Öl (*R<sub>f</sub>* [*n*-Hexan:Ether 1:2, SiO<sub>2</sub>] = 0.21) an. Ausbeute: 66 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  1.86 (t, *J* = 1.2 Hz, 3 H), 2.72 (s, 1 H), 4.12 (m, 4 H), 4.21 (m, 2 H), 5.68 (m, 1 H), 5.80 (m, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  3.9 (CH<sub>3</sub>), 58.2 (CH<sub>2</sub>), 59.0 (CH<sub>2</sub>), 65.2 (CH<sub>2</sub>), 75.2 (C<sub>quart</sub>), 83.3 (C<sub>quart</sub>), 128.1 (CH), 133.2 (CH).

(E)-4-But-2-inyloxy-but-2-en-1-ol (1h)<sup>111,114</sup>



In einem 500-ml-Schlenkkolben wurden 2.30 g (0.096 mol) 60 %iges Natriumhydrid vorgelegt und in 250 ml THF suspendiert. Dann wurden unter leichter Kühlung vorsichtig

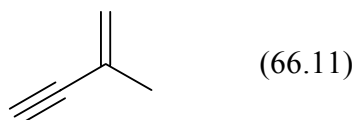
tropfenweise 6.71 g (0.076 mol) (*E*)-But-2-en-1,4-diol zugetropft, wobei starke Wasserstoffentwicklung einsetzte. Nach dem Abklingen der Gasentwicklung wurde 1 h lang auf 65 °C erhitzt. Anschließend wurden 8.44 g (0.064 mol) 1-Brom-2-butin in der Hitze zugegeben. Die Mischung wurde 20 h lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde unter leichter Kühlung durch Zugabe von 150 ml Wasser hydrolysiert. Die Mischung wurde dreimal mit je 150 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren der Feststoffe wurden unter vermindertem Druck die Lösemittel entfernt. Das Rohprodukt fiel in Form eines gelben Öls an, das mittels Flash-Chromatographie (Gradient *n*-Hexan:Ether 2:1 → 1:1) an Kieselgel gereinigt wurde. Man erhielt 1.96 g (0.014 mol) (*E*)-4-But-2-inyloxy-but-2-en-1-ol als leicht gelb gefärbtes Öl ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 2:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.20). Ausbeute: 33 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  1.86 (t,  $J = 2.2$  Hz, 3 H), 4.05 (m, 2 H), 4.11 (q,  $J = 2.2$  Hz, 2 H), 4.16 (dd,  $J = 4.9$  Hz,  $J = 1.0$  Hz, 2 H), 5.85 (m, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  3.50 (CH<sub>3</sub>), 57.7 (CH<sub>2</sub>), 62.7 (CH<sub>2</sub>), 69.3 (CH<sub>2</sub>), 74.8 (C<sub>quart.</sub>), 82.3 (C<sub>quart.</sub>), 126.9 (CH), 132.6 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3393 (w), 3010 (m), 2920 (s), 2857 (m), 2293 (m), 2222 (m), 1689 (m), 1445 (s), 1356 (s), 1262 (m), 1138 (s), 1092 (s), 1059 (m), 1004 (m), 974 (m), 773 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 139 ([M-H]<sup>+</sup>, 1), 125 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 1), 109 (27), 97 (4), 95 (23), 81 (14), 69 (33).

(Z)-4-(4-Methyl-pent-4-en-2-inyloxy)-but-2-en-1-ol (1a)

Die Synthese der Verbindung erfolgte in vier Stufen.

a) 2-Methyl-but-1-en-3-in<sup>115</sup>

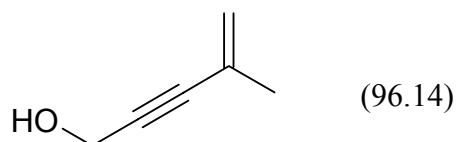


In einem 1-l-Dreihalskolben mit Tropftrichter und 40 cm-Vigreux-Kolonne mit Destillationsbrücke wurden 244 ml (2.60 mol, 265 g) Acetanhydrid und 14.0 g Toluolsulfonsäure vorgelegt. Innerhalb von 20 min wurden unter leichter Eisbadkühlung 196 ml (2.05 mol, 172 g) 2-Methyl-but-3-in-2-ol zugetropft. Die Vorlage an der Destillationsbrücke wurde auf –20 °C gekühlt und das Reaktionsgemisch anschließend langsam auf 60 °C, dann langsam weiter erhitzt, bis die Entwicklung von 2-Methyl-but-1-en-3-in einsetzte. Diese Temperatur wurde so lange gehalten bis die Temperatur am

Kolonnenkopf 100 °C erreichte. Dann wurde die Reaktion durch Entfernen der Heizung gestoppt. Das Destillat wurde zweimal mit eiskalter 3 M Kaliumhydroxid-Lösung gewaschen und nochmals von 15.0 g Magnesiumsulfat abdestilliert (Sdp. 35 °C bei 1012 mbar). Man erhielt 134 g (2.02 mol) 2-Methyl-but-1-en-3-in als farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 99 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  1.89-1.91 (m, 3 H), 2.88 (s, 1 H), 5.28 (m, 1 H), 5.37-5.40 (m, 1 H).

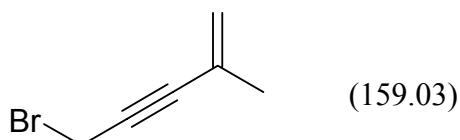
b) 4-Methyl-pent-4-en-2-in-1-ol<sup>110</sup>



In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 26.7 g (1.10 mol) Magnesium vorgelegt und mit 600 ml trockenem THF versetzt. Unter Rühren wurden langsam tropfenweise 82.1 ml (1.10 mol, 120 g) Ethylbromid zugegeben, wobei starke Erwärmung der Mischung feststellbar war. Ggf. wurde mit einem Eisbad gekühlt, so dass die Temperatur der Mischung unter 50 °C blieb. Nach Zugabe des Ethylbromids erwärmte man 30 min lang auf ca. 60-65 °C bis sich das Magnesium vollständig gelöst hatte, kühlte dann auf 0 °C ab und gab langsam tropfenweise 66.1 g (1.00 mol) 2-Methyl-but-1-en-3-in zu, wobei starke Gasentwicklung (Ethan) auftrat. Nach vollständiger Zugabe erwärmte man erneut 30 min lang auf 60-65 °C, kühlte wiederum auf 0 °C ab und gab 33.0 g (1.10 mol) Paraformaldehyd in mehreren kleinen Portionen zu. Nach Zugabe des Formaldehyds erhitzte man 18 h lang unter Rückfluss auf Siedetemperatur. Im Anschluss erfolgte Hydrolyse bei Raumtemperatur zuerst mit 200 ml Wasser, dann mit soviel 2 M HCl-Lösung, bis sich die zunächst gebildeten Niederschläge wieder aufgelöst hatten. Dreimalige Extraktion mit Diethylether, Trocknung mit Natriumsulfat und Entfernen der Lösemittel im Vakuum ergab als Rohprodukt eine gelb gefärbte Flüssigkeit, welche zum Zwecke der Reinigung im Vakuum fraktioniert destilliert wurde. Als Produkt fielen 64.3 g (0.668 mol) 4-Methyl-pent-4-en-2-in-1-ol in Form einer farblosen Flüssigkeit (Sdp. 70 °C bei 20 mbar) an. Ausbeute: 67 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  1.89-1.90 (m, 3 H), 2.22 (br, 1 H), 4.39 (s, 2 H), 5.23-5.27 (m, 1 H), 5.30-5.33 (m, 1 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  23.0 ( $\text{CH}_2$ ), 51.2 ( $\text{CH}_3$ ), 86.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 86.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 122.1 (CH), 126.0 ( $\text{CH}_2$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3333 (s), 2975 (m), 2922 (m), 2868 (m), 1614 (m), 1436 (m), 1375 (m), 1290 (s), 1072 (s), 1013 (s), 899 (s). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 96 ( $[\text{M}]^+$ , 100), 81 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 78), 67 (13).

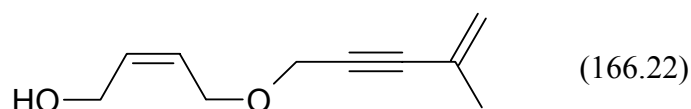
c) 5-Bromo-2-methyl-pent-1-en-3-in<sup>112</sup>



In einem 500-ml-Schlenkkolben wurden 250 ml trockener Ether und 25.0 g (0.260 mol) 4-Methyl-pent-4-en-2-in-1-ol vorgelegt und mit 2.00 ml Pyridin versetzt. Nach Kühlung auf 0 °C wurden langsam tropfenweise 28.2 g (0.104 mol) Phosphortribromid zugegeben. Nach 15 min rühren bei 0 °C wurde die Kühlung entfernt und die Mischung 5 h lang auf Siedetemperatur erhitzt, danach auf Raumtemperatur abgekühlt und langsam mit ca. 200 ml Wasser versetzt. Es schloss sich dreimalige Extraktion mit je 150 ml Diethylether und Trocknung mit Natriumsulfat an. Nach Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck erhielt man als Rohprodukt ein schwach gelb gefärbtes Öl, welches ohne zusätzliche Reinigung direkt weiter umgesetzt werden konnte. Man erhielt so 38.6 g (0.243 mol) 5-Bromo-2-methyl-pent-1-en-3-in als gelb gefärbtes Öl. Ausbeute: 93 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  1.86-1.88 (m, 3 H), 4.04 (s, 2 H), 5.25-5.27 (m, 1 H), 5.30-5.33 (m, 1 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  14.9 ( $\text{CH}_3$ ), 22.8 ( $\text{CH}_2$ ), 83.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 87.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 123.0 (CH), 125.8 ( $\text{CH}_2$ ).

d) (Z)-4-(4-Methyl-pent-4-en-2-inyloxy)-but-2-en-1-ol (**1a**)<sup>111,114</sup>



In einem 1-l-Schlenkkolben wurden 8.00 g (0.200 mol) 60 %iges Natriumhydrid vorgelegt und in 500 ml THF suspendiert. Zu dieser Suspension gab man unter leichter Kühlung 26.4 g (0.300 mol) (Z)-2-Buten-1,4-diol tropfenweise zu, wobei starke Wasserstoffentwicklung einsetzte. Nach dem Abklingen der Gasentwicklung erhitzte man 1 h lang auf 65 °C.

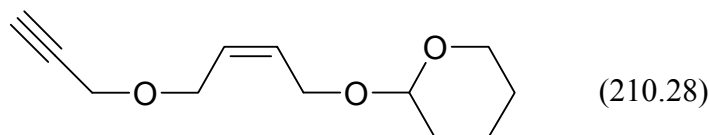
Anschließend gab man in der Hitze 31.8 g (0.200 mol) 5-Bromo-2-methyl-pent-1-en-3-in zu. Nach weiterem, 18 h langem Erhitzen auf Siedetemperatur wurde die Reaktion beendet. Nach dem Erkalten der Lösung wurde die Mischung durch Zugabe von ca. 150 ml Wasser hydrolysiert und dreimal mit je 200 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit. Das Rohprodukt war ein intensiv gelb gefärbtes Öl, das durch Flash-Chromatographie (*n*-Hexan:Essigester 2:1) an Kieselgel gereinigt wurde. Dabei fielen 19.5 g (0.117 mol) (*Z*)-4-(4-Methyl-pent-4-en-2-inyloxy)-but-2-en-1-ol als gelb gefärbtes Öl ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, SiO<sub>2</sub>] = 0.37) an. Ausbeute: 59 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  1.79-1.83 (m, 3 H), 2.91-3.01 (br, 1 H), 4.03-4.08 (m, 2 H), 4.09-4.14 (m, 2 H), 4.17 (s, 2 H), 5.14-5.18 (m, 1 H), 5.21-5.24 (m, 1 H), 5.52-5.63 (m, 1 H), 5.68-5.79 (m, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  23.6 (CH<sub>3</sub>), 58.2 (CH<sub>2</sub>), 58.6 (CH<sub>2</sub>), 65.2 (CH<sub>2</sub>), 84.1 (C<sub>quart.</sub>), 88.1 (C<sub>quart.</sub>), 122.8 (CH<sub>2</sub>), 126.5 (C<sub>quart.</sub>), 127.5 (CH), 133.5 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3395 (m), 3097 (w), 3024 (w), 2922 (m), 2855 (m), 2223 (w), 1614 (m), 1440 (m), 1375 (m), 1357 (m), 1290 (m), 1093 (s), 1032 (s), 902 (m), 703 (w). – EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 165 ([M-H]<sup>+</sup>, 1), 147 (9), 133 (20), 119 (23), 105 (63), 91 (37), 77 (100). – HRMS [C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>]: ber.: 166.0994, gef.: 166.1013.

#### 4-((*Z*)-4-Hydroxy-but-2-enyloxy)-but-2-insäuremethylester (1i)

Die Synthese der Verbindung erfolgte in zwei Stufen.

a) 2-((*Z*)-4-Prop-2-inyloxy-but-2-enyloxy)-tetrahydropyran<sup>95</sup>

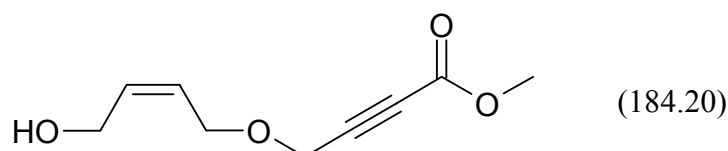


In einem 1-l-Rundkolben wurden 59.3 g (0.470 mol) (*Z*)-4-Prop-2-inyloxy-but-2-en-1-ol und 43.7 g (0.520 mol) 3,4-Dihydro-2*H*-pyran in ca. 300 ml Dichlormethan vorgelegt und nach Kühlung auf 0 °C mit 0.300 g *p*-Toluolsulfonsäure versetzt und 1 h lang gerührt. Anschließend ließ man die Mischung auf Raumtemperatur erwärmen und 5 h lang rühren. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend mit jeweils 200 ml Wasser, gesättigter Natriumhydrogencarbonat- und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und die vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des

Lösemittels unter vermindertem Druck und Trocknung im Hochvakuum über mehrere Stunden erhielt man 102 g (0.486 mol) 2-((Z)-4-Prop-2-inyloxy-but-2-enyloxy)-tetrahydro-  
pyran in Form eines gelben Öls als Rohprodukt, welches ohne weitere Reinigung für die  
Folgereaktion eingesetzt wurde. Ausbeute: 100 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  1.44-1.93 (m, 6 H), 2.46 (t,  $J = 2.5$  Hz, 1 H), 3.46-3.57 (m, 1 H), 3.80-3.92 (m, 1 H), 4.06-4.20 (m, 5 H), 4.24-4.34 (m, 1 H), 4.61-4.66 (m, 1 H), 5.64-5.86 (m, 2 H).

b) 4-((Z)-4-Hydroxy-but-2-enyloxy)-but-2-ensäuremethylester (**1i**)<sup>116</sup>



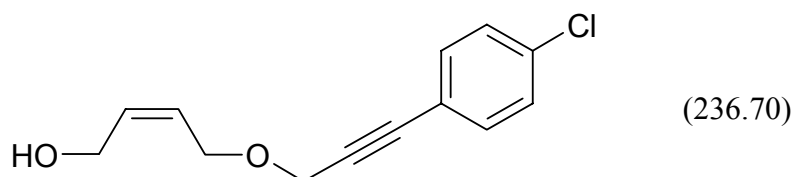
In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 3.89 g (0.160 mol) Magnesium vorgelegt und mit 150 ml trockenem THF versetzt. Unter Rühren wurden langsam tropfenweise 12.0 ml (0.160 mol, 17.4 g) Ethylbromid zugegeben, wobei starke Erwärmung der Mischung feststellbar war. Ggf. wurde mit einem Eisbad gekühlt, so dass die Temperatur der Mischung unter 50 °C blieb. Nach Zugabe des Ethylbromids erwärmte man 30 min lang auf ca. 60-65 °C bis sich das Magnesium vollständig gelöst hatte, kühlte dann auf 0 °C ab und gab langsam tropfenweise 33.6 g (0.160 mol) 2-((Z)-4-Prop-2-inyloxy-but-2-enyloxy)-tetrahydro-  
pyran zu, wobei Gasentwicklung (Ethan) auftrat. In einem zweiten 1-l-Schlenkkolben wurden parallel dazu 18.1 g (0.192 mol) Chlorameisensäure-  
methylester in 150 ml trockenem THF vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. Daraufhin wurde die Grignard-Mischung langsam zur Lösung des Chlorameisensäure-methylesters getropft und 2 h lang bei -78 °C gerührt. Man ließ dann auftauen und weitere 18 h lang bei Raumtemperatur rühren. Es erfolgte Hydrolyse mit 250 ml Wasser, dreimalige Extraktion mit Diethylether und Trocknung der vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat. Die Lösemittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 300 ml Methanol aufgenommen, mit 3.00 g *p*-Toluolsulfonsäure versetzt und 3 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wurde abschließend mit 300 ml Wasser versetzt und dreimal mit je 150 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit je 150 ml Wasser, gesättigter Natriumhydrogen- und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen der Lösemittel unter vermindertem Druck



erfolgte Reinigung durch Flash-Chromatographie (*n*-Hexan:Ether 1:2) an Kieselgel, welche 16.9 g (0.092 mol) 4-((*Z*)-4-Hydroxy-but-2-enyloxy)-but-2-insäure-methylester als Hauptprodukt in Form eines schwach gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, SiO<sub>2</sub>] = 0.20) lieferte. Ausbeute: 57 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  2.80 (br, 1 H), 3.73 (s, 3 H), 4.08-4.17 (m, 4 H), 4.23 (s, 2 H), 5.52-5.62 (m, 1 H), 5.72-5.83 (m, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  52.6 (CH<sub>3</sub>), 56.6 (CH<sub>2</sub>), 58.1 (CH<sub>2</sub>), 65.3 (CH<sub>2</sub>), 77.6 (C<sub>quart.</sub>), 83.3 (C<sub>quart.</sub>), 126.3 (CH), 133.3 (CH), 153.3 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3412 (m), 2955 (w), 2238 (m), 1719 (s), 1437 (s), 1255 (s), 1058 (s), 939 (m), 751 (m). – EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 151 ([M-CH<sub>3</sub>OH]<sup>+</sup>, 9), 137 (10), 125 ([M-COOCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 19), 115 (42), 98 (50), 69 (100). – HRMS [C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>]: ber.: 184.0736, gef.: 184.0676.

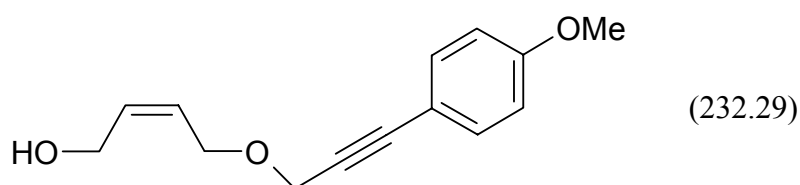
(*Z*)-4-[3-(4-Chloro-phenyl)-prop-2-inyloxy]-but-2-en-1-ol (**1k**)<sup>117</sup>



In einem 500-ml-Schlenkkolben wurde eine Mischung aus 200 ml Triethylamin und 50 ml THF vorgelegt und 15 min lang durch Einleiten von Argon entgast. Darin wurden 9.81 g (0.078 mol) (*Z*)-4-Prop-2-inyloxy-but-2-en-1-ol und 20.5 g (0.086 mol) 1-Chlor-4-iodbenzol gelöst. Als letztes erfolgte die Zugabe von 0.550 g (0.780 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 0.150 g (0.780 mmol) CuI als Katalysatoren. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur gerührt, wobei innerhalb der ersten 30 min mit einem kalten Wasserbad leicht gekühlt wurde. Man ließ die Mischung bei Raumtemperatur 48 h lang rühren. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf 300 ml Wasser gegossen und dreimal mit je ca. 150 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand zur Reinigung einer Flash-Chromatographie (*n*-Hexan:Ether 1:2) an Kieselgel unterworfen. Diese lieferte als Produkt 12.0 g (0.051 mol) (*Z*)-4-[3-(4-Chloro-phenyl)-prop-2-inyloxy]-but-2-en-1-ol in Form eines gelb-braunen Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, SiO<sub>2</sub>] = 0.30). Ausbeute: 65 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  3.05 (s, 1 H), 4.16-4.24 (m, 4 H), 4.34 (s, 2 H), 5.63-5.73 (m, 1 H), 5.78-5.89 (m, 1 H), 7.24-7.30 (m, 2 H), 7.33-7.39 (m, 2 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  57.7 ( $\text{CH}_2$ ), 58.1 ( $\text{CH}_2$ ), 64.9 ( $\text{CH}_2$ ), 85.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 85.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 120.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 126.9 (CH), 128.4 (CH), 132.7 (CH), 133.0 (CH), 134.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3395 (m), 2853 (m), 1489 (s), 1398 (w), 1355 (m), 1259 (m), 1090 (s), 1030 (s), 1015 (s), 829 (s), 753 (m), 527 (m). – UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 242 nm (17523), 250 nm (22696), 260 nm (18513). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 236 ( $[\text{M-H}]^+$ , 2), 205 ( $[\text{M+H-CH}_3\text{OH}]^+$ , 8), 182 ( $[\text{M-H}_2\text{O-Cl}]^+$ , 9), 171 (16), 149 (100), 115 (41), 89 (33), 87 (11). – HRMS: [ $\text{C}_{13}\text{H}_{12}^{35}\text{ClO}_2$ ]: ber.: 235.0526, gef.: 235.0505; [ $\text{C}_{13}\text{H}_{12}^{37}\text{ClO}_2$ ]: ber.: 237.0496, gef.: 237.0505.

(Z)-4-[3-(4-Methoxy-phenyl)-prop-2-inyloxy]-but-2-en-1-ol (11)<sup>117</sup>



In einem 500-ml-Schlenkkolben wurde eine Mischung aus 250 ml Triethylamin und 80 ml THF vorgelegt und 15 min lang durch Einleiten von Argon entgast. Darin wurden 11.4 g (0.090 mol) (Z)-4-Prop-2-inyloxy-but-2-en-1-ol und 23.4 g (0.100 mol) 4-Iodanisol gelöst. Als letztes erfolgte die Zugabe von 0.632 g (0.900 mmol)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  und 0.171 g (0.900 mmol)  $\text{CuI}$  als Katalysatoren. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur gerührt, wobei innerhalb der ersten 30 min mit einem kalten Wasserbad leicht gekühlt wurde. Man ließ die Mischung bei Raumtemperatur 72 h lang rühren. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf 300 ml Wasser gegossen und dreimal mit je ca. 150 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand zur Reinigung einer Flash-Chromatographie ( $n$ -Hexan:Ether 1:2) an Kieselgel unterworfen. Diese lieferte als Produkt 8.48 g (0.037 mol) (Z)-4-[3-(4-Methoxy-phenyl)-prop-2-inyloxy]-but-2-en-1-ol in Form eines gelb-roten Öls ( $R_f$  [ $n$ -Hexan:Ether 1:2,  $\text{SiO}_2$ ] = 0.25). Ausbeute: 41 %.

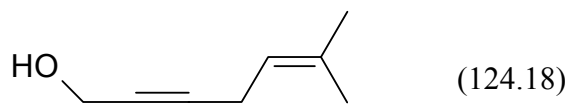
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  2.60 (br, 1 H), 3.75 (s, 3 H), 4.13-4.22 (m, 4 H), 4.32 (s, 2 H), 5.61-5.71 (m, 1 H), 5.76-5.87 (m, 1 H), 6.77-6.83 (m, 2 H), 7.33-7.38 (m, 2 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  55.0 ( $\text{CH}_3$ ), 57.9 ( $\text{CH}_2$ ), 58.3 ( $\text{CH}_2$ ), 64.7 ( $\text{CH}_2$ ), 83.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 86.3

(C<sub>quart.</sub>), 113.7 (CH), 114.3 (C<sub>quart.</sub>), 127.2 (CH), 132.9 (CH), 133.0 (CH), 159.6 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3382 (m), 2935 (w), 2839 (m), 2236 (w), 1607 (s), 1511 (s), 1464 (m), 1442 (m), 1292 (s), 1249 (s), 1174 (s), 1076 (s), 1032 (s), 834 (s), 537 (m). – UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 256 nm (20816), 282 nm (2606). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 231 ([M]<sup>+</sup>, 1), 213 ([M-H-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 1), 201 ([M-CH<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>, 16), 185 (6), 171 (11), 159 (15), 145 (100), 135 (36), 131 (30), 121 (14), 103 (25).

(Z)-4-(6-Methyl-hept-5-en-2-inyloxy)-but-2-en-1-ol (1m)

Die Synthese der Verbindung erfolgte in drei Stufen.

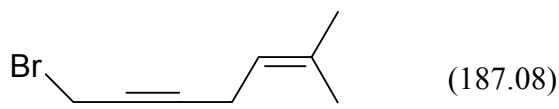
a) 6-Methyl-hept-5-en-2-in-1-ol<sup>118</sup>



In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 12.8 g (0.525 mol) Magnesiumspäne vorgelegt und mit 450 ml trockenem THF versetzt. Unter Rühren wurden langsam 57.2 g (0.525 mol) Ethylbromid zugetropft, so dass die Temperatur im Reaktionsgefäß unter 50 °C blieb. Das Magnesium löste sich unter starker Wärmeentwicklung auf. Nach vollständiger Zugabe des Ethylbromids erwärmte man 30 min lang auf 60-65 °C bis sich das Magnesium gelöst hatte. Man ließ die Mischung auf Raumtemperatur abkühlen und versetzte diese langsam tropfenweise mit 14.0 g (0.250 mol) Propargylalkohol, kühlte ggf. mit einem Eisbad, so dass die Mischung nicht siedete. Dabei trat starke Gasentwicklung (Ethan) auf. Man wartete diese ab und erwärmte im Anschluss ca. 1 h lang auf 60-65 °C. Dann ließ man die Mischung erneut erkalten und versetzte diese tropfenweise mit 39.2 g (0.263 mol) Prenylbromid. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde diese erneut 1 h lang auf 60 °C erwärmt und anschließend 18 h lang unter Rückfluss auf Siedetemperatur erhitzt. Im Anschluss daran ließ man abkühlen und versetzte zuerst mit gesättigter Ammoniumchloridlösung, dann mit soviel 2 M Salzsäure, bis sich gebildete Niederschläge aufgelöst hatten. Die Reaktionsmischung wurde dreimal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Entfernen der Lösemittel unter vermindertem Druck lieferte ein intensiv gelb gefärbtes Rohprodukt, welches zur Reinigung im Vakuum destilliert wurde. Die Destillation ergab 19.6 g (0.158 mol) 6-Methyl-hept-5-en-2-in-1-ol als gelb gefärbtes Öl (Sdp. 90-95 °C bei 10-15 mbar). Ausbeute: 63 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta$  1.61-1.65 (m, 3 H), 1.69-1.73 (m, 3 H), 1.99 (s, 1 H), 2.88-2.96 (m, 2 H), 4.24 (t,  $J = 2.2$  Hz, 2 H), 5.13-5.22 (m, 1 H).

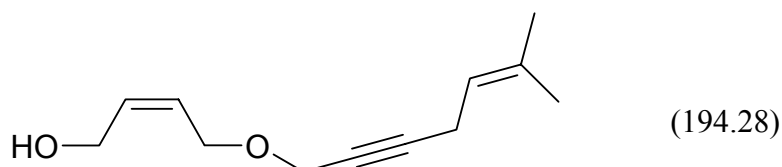
b) 7-Bromo-2-methyl-hept-2-en-5-in<sup>112</sup>



In einem 500-ml-Schlenkkolben wurden 200 ml trockener Ether und 19.4 g (0.308 mol) 6-Methyl-hept-5-en-2-in-1-ol vorgelegt und mit 1.00 ml Pyridin versetzt. Nach Kühlung auf 0 °C wurden langsam tropfenweise 16.8 g (0.062 mol) Phosphortribromid zugegeben. Nach 15 min rühren bei 0 °C wurde die Kühlung entfernt und die Mischung 18 h lang auf Siedetemperatur erhitzt, danach auf Raumtemperatur abgekühlt und langsam mit ca. 150 ml Wasser versetzt. Es schloss sich dreimalige Extraktion mit Diethylether und Trocknung mit Natriumsulfat an. Nach Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck erhielt man als Rohprodukt ein intensiv gelb gefärbtes Öl, welches im Vakuum fraktioniert destilliert wurde. Als Hauptprodukt erhielt man 22.8 g (0.122 mol) 7-Bromo-2-methyl-hept-2-en-5-in als intensiv gelb gefärbtes Öl (Sdp. 85-90 °C bei 15-20 mbar). Ausbeute: 78 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta$  1.60 (s, 3 H), 1.69 (s, 3 H), 2.86-2.94 (m, 2 H), 3.88-3.93 (m, 2 H), 5.11-5.13 (m, 1 H).

c) (Z)-4-(6-Methyl-hept-5-en-2-inyloxy)-but-2-en-1-ol (**1m**)<sup>117</sup>



In einem 500-ml-Schlenkkolben wurden 4.80 g (0.120 mol) 60 %iges Natriumhydrid vorgelegt und in 350 ml THF suspendiert. Zu dieser Suspension gab man unter leichter Kühlung 15.9 g (0.180 mol) (Z)-2-Buten-1,4-diol tropfenweise zu, wobei starke Wasserstoffentwicklung einsetzte. Nach dem Abklingen der Gasentwicklung erhitzte man 1 h lang auf 65 °C, wobei sich die Suspension milchigweiß färbte und gab anschließend in der Hitze 22.5 g (0.120 mol) 7-Bromo-2-methyl-hept-2-en-5-in zu. Nach weiterem 20 h langem Erhitzen auf Siedetemperatur wurde die Reaktion beendet. Nach dem Erkalten der Lösung

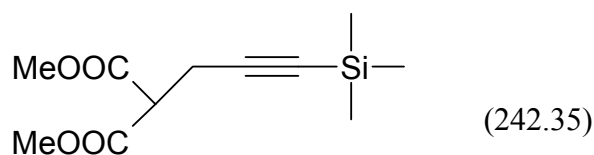
wurde die Mischung durch Zugabe von ca. 150 ml Wasser hydrolysiert und dreimal mit je 150 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren wurden die Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt war ein intensiv gelb gefärbtes Öl, das durch Flash-Chromatographie (*n*-Hexan:Ether 1:2) an Kieselgel gereinigt wurde. Dabei fielen 14.8 g (0.076 mol) (*Z*)-4-(6-Methyl-hept-5-en-2-inyloxy)-but-2-en-1-ol als intensiv gelb gefärbtes Öl ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, SiO<sub>2</sub>] = 0.43) an. Ausbeute: 63 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  1.54 (s, 3 H), 1.62 (s, 3 H), 2.81-2.89 (m, 3 H), 3.99-4.16 (m, 6 H), 5.06-5.10 (m, 1 H), 5.53-5.59 (m, 1 H), 5.69-5.74 (m, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  17.2 (CH<sub>3</sub>), 17.7 (CH<sub>2</sub>), 25.1 (CH<sub>3</sub>), 57.5 (CH<sub>2</sub>), 58.1 (CH<sub>2</sub>), 64.4 (CH<sub>2</sub>), 74.9 (C<sub>quart</sub>), 85.8 (C<sub>quart</sub>), 118.4 (CH), 127.1 (CH), 132.7 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3404 (m), 3024 (w), 2968 (m), 2914 (m), 2856 (m), 2280 (w), 2237 (w), 1673 (w), 1447 (m), 1377 (m), 1357 (m), 1289 (w), 1134 (m), 1094 (s), 1073 (s), 1031 (s), 984 (m), 934 (w). – CI MS ( $m/z$  (%)): 195 ([M+H]<sup>+</sup>, 67), 177 ([M-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 33), 147 ([M+H-H<sub>2</sub>O-2CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 22), 107 ([C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>]<sup>+</sup>, 100).

2-((*Z*)-4-Hydroxy-but-2-enyl)-2-(3-trimethyl-silanyl-prop-2-ynyl)-malonsäure-dimethylester (2a)

Die Synthese der Verbindung erfolgte in drei Stufen.

a) 2-(3-Trimethyl-silanyl-prop-2-ynyl)-malonsäuredimethylester<sup>119</sup>

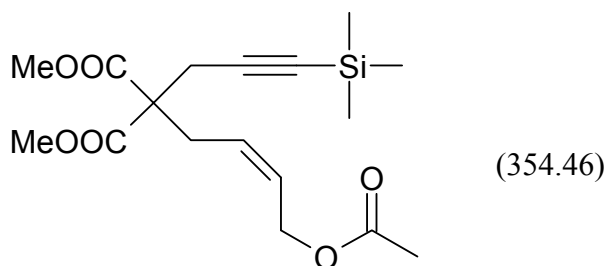


In einem 1-l-Dreihalskolben wurden 9.20 g (0.230 mol) 60 %iges Natriumhydrid in 400 ml trockenem THF vorgelegt. Unter Kühlung wurden langsam 33.0 g (0.250 mol) Malonsäuredimethylester zugegeben und das Ende der Wasserstoffentwicklung abgewartet. Anschließend wurde die Mischung mit 40.1 g (0.210 mol) (3-Brom-prop-1-ynyl)-trimethylsilan versetzt. Die erhaltene Mischung wurde 18 h lang auf 60 °C erwärmt. Nach Abkühlen erfolgte Hydrolyse durch Zugabe von ca. 150 ml Wasser, Extraktion mit Diethylether und Trocknung mit Natriumsulfat. Nach Entfernen der Lösemittel unter vermindertem Druck erfolgte Reinigung durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum.

Diese ergab 42.0 g (0.173 mol) 2-(3-Trimethyl-silanyl-prop-2-ynyl)-malonsäuredimethylester als Hauptprodukt in Form eines farblosen Öls. Ausbeute: 82 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta$  0.13 (s, 9 H), 2.81 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1 H), 2.97 (s, 1 H), 3.60 (t,  $J = 7.9$  Hz, 1 H), 3.75 (s, 6 H).

b) 2-((Z)-4-Acetoxy-but-2-enyl)-2-(3-trimethylsilanyl-prop-2-ynyl)-malonsäure-dimethylester<sup>119</sup>

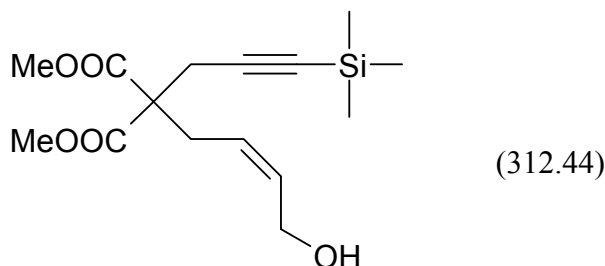


In einem 1-l-Dreihalskolben wurden 6.20 g (0.155 mol) 60 %iges Natriumhydrid in 650 ml trockenem THF vorgelegt. Unter Kühlung wurden langsam 37.4 g (0.155 mol) 2-(3-Trimethyl-silanyl-prop-2-ynyl)-malonsäuredimethylester zugegeben und das Ende der Wasserstoffentwicklung abgewartet. Anschließend wurde die Mischung mit 29.9 g (0.155 mol) Essigsäure-(Z)-4-brom-but-2-enylester versetzt. Die erhaltene Mischung wurde 15 h lang auf 60-65 °C erwärmt. Nach Abkühlen erfolgte Hydrolyse durch Zugabe von ca. 250 ml Wasser, Extraktion mit Diethylether und Trocknung mit Natriumsulfat. Nach Entfernen der Lösemittel unter vermindertem Druck erfolgte Reinigung durch Flash-Chromatographie (*n*-Hexan:Aceton 8:1) an Kieselgel. Diese ergab 26.8 g (0.075 mol) 2-((Z)-4-Acetoxy-but-2-enyl)-2-(3-trimethylsilanyl-prop-2-ynyl)-malonsäuredimethylester als Hauptprodukt in Form eines farblosen Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Aceton 5:1,  $\text{SiO}_2$ ] = 0.36). Ausbeute: 49 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  0.14 (s, 9 H), 2.06 (s, 3 H), 2.80 (s, 2 H), 2.85-2.90 (m, 2 H), 3.74 (s, 6 H), 4.65-4.69 (m, 2 H), 5.38-5.50 (m, 1 H), 5.67-5.78 (m, 1 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  -0.3 ( $\text{CH}_3$ ), 20.8 ( $\text{CH}_3$ ), 24.0 ( $\text{CH}_2$ ), 30.2 ( $\text{CH}_2$ ), 52.7 ( $\text{CH}_3$ ), 56.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 60.0 ( $\text{CH}_2$ ), 88.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 100.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 127.3 (CH), 128.4 (CH), 169.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 170.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2957 (m), 2179 (m), 1740 (s), 1438 (m), 1374 (m), 1322 (m), 1291 (s), 1247 (s), 1027 (s), 847 (s), 762 (m), 700 (w), 643 (w). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 354 ( $[\text{M}]^+$ , 2), 339 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 14), 312 (27), 295 (15), 279 (15), 252 (38), 235 (95), 219 (35), 190 (25), 158

(40), 131 (93), 117 (100), 89 (76), 73 ( $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 94). – HRMS  $[\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{Si}]$ : ber.: 354.1499, gef.: 354.1458.

c) 2-(4-Hydroxy-(*Z*)-but-2-enyl)-2-(3-trimethyl-silanyl-prop-2-ynyl)-malonsäure-dimethylester (**2a**)<sup>120</sup>

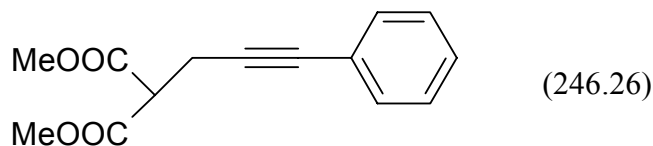


In einem 500-ml-Rundkolben wurden 400 ml trockenes Methanol vorgelegt und 26.8 g (0.076 mol) 2-((*Z*)-4-Acetoxy-but-2-enyl)-2-(3-trimethylsilanyl-prop-2-ynyl)-malonsäure-dimethylester darin gelöst. Nach Zugabe von 5 ml konz. Schwefelsäure erhitze man 24 h lang unter Rückfluss auf Siedetemperatur. Nach dieser Zeit wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Wasser aufgenommen, mit Natriumcarbonat neutralisiert und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet. Unter vermindertem Druck wurde das Lösemittel entfernt und der Rückstand durch Flash-Chromatographie (*n*-Hexan:Aceton 3.5:1) an Kieselgel gereinigt. Als Produkt konnten 15.5 g (0.050 mol) 2-((*Z*)-4-Hydroxy-but-2-enyl)-2-(3-trimethyl-silanyl-prop-2-ynyl)-malonsäuredimethylester in Form eines schwach gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Aceton 3.5:1,  $\text{SiO}_2$ ] = 0.30) erhalten werden. Ausbeute: 65 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  0.15 (s, 9 H), 2.15 (br, 1 H), 2.80 (s, 2 H), 2.85 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2 H), 3.75 (s, 6 H), 4.19-4.24 (m, 2 H), 5.26-5.38 (m, 1 H), 5.76-5.87 (m, 1 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  -0.4 ( $\text{CH}_3$ ), 23.9 ( $\text{CH}_2$ ), 30.0 ( $\text{CH}_2$ ), 52.4 ( $\text{CH}_3$ ), 57.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 57.9 ( $\text{CH}_2$ ), 88.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 100.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 124.6 (CH), 134.3 (CH), 169.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3435 (m), 3019 (w), 2956 (s), 2900 (w), 2179 (s), 1739 (s), 1437 (s), 1320 (m), 1293 (s), 1251 (s), 1207 (s), 1103 (w), 1023 (s), 846 (s), 761 (m), 700 (w), 642 (w). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 313 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 2), 297 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 5), 279 (10), 265 (14), 252 (63), 235 (100), 221 (50), 183 (15), 163 (35), 131 (92), 103 (68), 89 (62), 73 ( $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 100). – HRMS  $[\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{Si} ([\text{M}+\text{H}]^+)]$ : ber.: 313.1471, gef.: 313.1456.

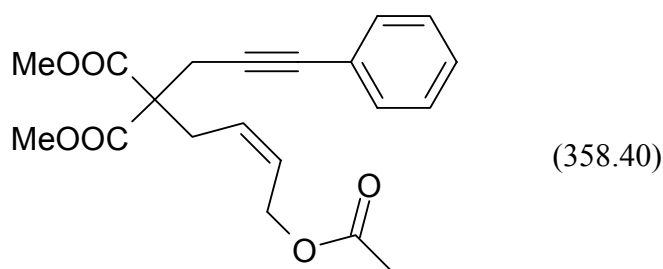
2-((Z)-4-Hydroxy-but-2-enyl)-2-(3-phenyl-prop-2-ynyl)-malonsäuredimethylester (2b)

Die Synthese der Verbindung erfolgte in drei Stufen.

a) 2-(3-Phenyl-prop-2-ynyl)-malonsäuredimethylester<sup>121</sup>

In einem 500-ml-Schlenkkolben wurden 7.20 g (0.180 mol) 60%iges Natriumhydrid in ca. 350 ml trockenem THF vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Dann versetzte man tropfenweise mit 27.8 g (0.210 mol) Dimethylmalonat und wartete das Ende der Wasserstoffentwicklung ab. Daraufhin wurde langsam eine Lösung von 29.3 g (0.150 mol) (3-Brom-prop-1-ynyl)-benzol in 50 ml trockenem THF zugetropft und die Mischung 18 h lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Man kühlte ab und hydrolysierte die Reaktionsmischung mit 150 ml Wasser. Es folgte dreimalige Extraktion mit jeweils 150 ml Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet und die Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rückstandes erfolgte durch Flash-Chromatographie (*n*-Hexan:Aceton 7:1) an Kieselgel und lieferte 47.8 g eines gelben Öls, welches als Hauptprodukt 2-(3-Phenyl-prop-2-ynyl)-malonsäuredimethylester ( $R_f$  [*n*-Hexan:Aceton 10:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.09) enthielt und noch mit Dimethylmalonat verunreinigt war. Eine weitere Reinigung wurde nicht durchgeführt, sondern das so gewonnene Rohprodukt wurde direkt weiter umgesetzt.

EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 246 ([M]<sup>+</sup>, 14), 215 ([M-OCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 5), 186 ([M-COOCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100), 171 ([M-COOCH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 28), 155 (30), 144 (11), 127 (16), 115 (68), 101 (25), 59 ([COOCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 24).

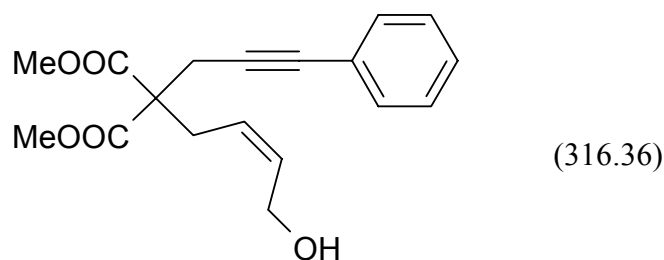
b) 2-((Z)-4-Acetoxy-but-2-enyl)-2-(3-phenyl-prop-2-ynyl)-malonsäuredimethylester<sup>119</sup>



In einem 500-ml-Schlenkkolben wurden 2.80 g (0.070 mol) 60%iges Natriumhydrid in ca. 250 ml trockenem THF vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Dann versetzte man tropfenweise mit 17.2 g (0.070 mol) 2-(3-Phenyl-prop-2-ynyl)-malonsäuredimethylester und wartete das Ende der Wasserstoffentwicklung ab. Daraufhin wurden langsam 13.5 g (0.070 mol) Essigsäure-(Z)-4-brom-but-2-enyl-ester in 50 ml trockenem THF zugetropft und die Mischung 18 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach Hydrolysieren der Reaktionsmischung durch Zugabe von 150 ml Wasser folgte dreimalige Extraktion mit jeweils 150 ml Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet und die Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rückstandes erfolgte mittels Flash-Chromatographie (*n*-Hexan:Ether 3:2) an Kieselgel und lieferte 30.3 g (0.084 mol) 2-((Z)-4-Acetoxy-but-2-enyl)-2-(3-phenyl-prop-2-ynyl)-malonsäuredimethylester in Form eines gelben Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.41). Ausbeute: 44 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  2.01 (s, 3 H), 2.94 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2 H), 3.01 (s, 2 H), 3.71-3.77 (m, 6 H), 4.65-4.71 (m, 2 H), 5.44-5.57 (m, 1 H), 5.66-5.79 (m, 1 H), 7.23-7.31 (m, 3 H), 7.31-7.40 (m, 2 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  20.8 (CH<sub>3</sub>), 23.7 (CH<sub>2</sub>), 30.3 (CH<sub>2</sub>), 52.8 (CH<sub>3</sub>), 57.1 (C<sub>quart.</sub>), 60.1 (CH<sub>2</sub>), 83.8 (C<sub>quart.</sub>), 83.9 (C<sub>quart.</sub>), 123.0 (C<sub>quart.</sub>), 127.4 (CH), 128.1 (CH), 128.2 (CH), 128.4 (CH), 131.6 (CH), 170.1 (C<sub>quart.</sub>), 170.7 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2954 (w), 1738 (s), 1491 (m), 1437 (m), 1373 (m), 1294 (s), 1231 (s), 1029 (m), 759 (m), 693 (m). – UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 242 nm (17900), 252 nm (15835). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 358 ([M]<sup>+</sup>, 5), 327 ([M-HOCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 30), 316 (27), 238 (90), 179 (100), 115 (90), 105 (40). – HRMS [C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>]: ber.: 358.1416, gef.: 358.1470.

c) 2-((Z)-4-Hydroxy-but-2-enyl)-2-(3-phenyl-prop-2-ynyl)-malonsäuredimethylester (**2b**)<sup>120</sup>



In einem 1-l-Rundkolben wurden 500 ml trockenes Methanol vorgelegt und 30.3 g (0.084 mol) 2-((Z)-4-Acetoxy-but-2-enyl)-2-(3-phenyl-prop-2-ynyl)-malonsäuredimethylester darin gelöst. Nach Zugabe von 5 ml konz. Schwefelsäure erhitzte man 2 h lang unter

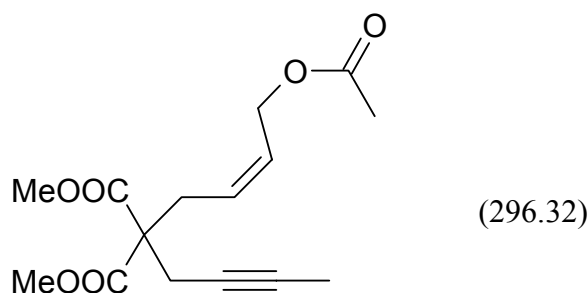
Rückfluss auf Siedetemperatur. Nach dieser Zeit wurde abgekühlt, das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Wasser aufgenommen, mit Natriumcarbonat neutralisiert und dreimal mit je 150 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet. Unter vermindertem Druck wurde das Lösemittel entfernt und der Rückstand durch Flash-Chromatographie (*n*-Hexan:Ether 2:3) an Kieselgel gereinigt. Als Produkt konnten 20.3 g (0.064 mol) 2-((*Z*)-4-Hydroxy-but-2-enyl)-2-(3-phenyl-prop-2-ynyl)-malonsäuredimethylester in Form eines schwach gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.18) rein isoliert werden. Ausbeute: 76 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  2.38 (s, 1 H), 2.88 (d,  $J = 7.6$  Hz, 2 H), 2.99 (s, 2 H), 3.69-3.74 (m, 6 H), 4.16-4.22 (m, 2 H), 5.28-5.39 (m, 1 H), 5.72-5.83 (m, 1 H), 7.20-7.28 (m, 3 H), 7.30-7.37 (m, 2 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  23.6 (CH<sub>2</sub>), 30.2 (CH<sub>2</sub>), 52.7 (CH<sub>3</sub>), 57.0 (C<sub>quart.</sub>), 57.9 (CH<sub>2</sub>), 83.6 (C<sub>quart.</sub>), 83.9 (C<sub>quart.</sub>), 122.7 (C<sub>quart.</sub>), 124.5 (CH), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 131.4 (CH), 133.5 (CH), 170.1 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3411 (w), 3020 (w), 2954 (m), 1733 (s), 1491 (m), 1437 (s), 1294 (s), 1209 (s), 1026 (m), 759 (m), 693 (m). – UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 242 nm (18433), 252 nm (16678). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 317 ([M+H]<sup>+</sup>, 3), 284 ([M-HOCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 11), 256 (42), 239 (65), 21 (53), 197 (59), 179 (98), 167 (40), 115 (100), 105 (100). – HRMS [C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>]: ber.: 316.1311, gef.: 316.1286. – C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub> (316.36): [%] ber.: C 68.34, H 6.37; gef.: C 67.96, H 6.35.

### 2-But-2-ynyl-2-((*Z*)-4-hydroxy-but-2-enyl)-malonsäuredimethylester (2c)

Die Synthese der Verbindung erfolgte in zwei Stufen:

a) 2-((*Z*)-4-Acetoxy-but-2-enyl)-2-but-2-ynyl-malonsäuredimethylester<sup>121</sup>

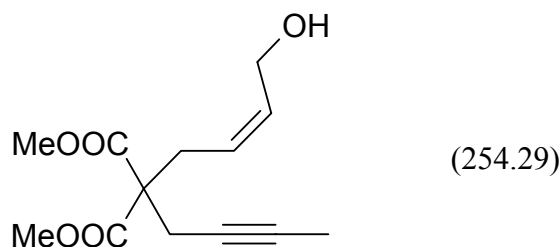


In einem 500-ml-Schlenkkolben wurden 250 ml THF und 3.00 g (75.0 mmol) 60 %iges Natriumhydrid vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Danach wurden langsam 18.3 g (75.0 mmol) 2-((*Z*)-4-Acetoxy-but-2-enyl)-malonsäuredimethylester zugegeben, wobei sich stetig

Wasserstoff entwickelte. Nach vollständiger Zugabe und Beendigung der Gasentwicklung erfolgte die Zugabe von 9.97 g (75.0 mmol) 1-Bromo-but-2-in. Man ließ auf Raumtemperatur erwärmen und rührte 18 h lang bei dieser Temperatur. Die Hydrolyse erfolgte mit 200 ml Wasser, die anschließende Extraktion mit dreimal je 200 ml Diethylether. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde vom Trockenmittel abfiltriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das leicht gelb gefärbte Rohprodukt wurde durch Flash-Chromatographie (*n*-Hexan:Ether 2:1) an Kieselgel gereinigt. So konnten 14.5 g (50.0 mmol) reines Produkt in Form eines farblosen Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 2:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.22) gewonnen werden. Ausbeute: 67 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  1.68 (t,  $J = 2.5$  Hz, 3 H), 1.98 (s, 3 H), 2.65 (q,  $J = 2.5$  Hz, 2 H), 2.78 (d,  $J = 7.7$  Hz, 2 H), 3.66 (s, 6 H), 4.59 (d,  $J = 5.9$  Hz, 2 H), 5.30-5.45 (m, 1 H), 5.47-5.72 (m, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  3.0 (CH<sub>3</sub>), 23.0 (CH<sub>2</sub>), 30.2 (CH<sub>2</sub>), 52.6 (CH<sub>3</sub>), 56.8 (C<sub>quart.</sub>), 60.1 (CH<sub>2</sub>), 73.0 (C<sub>quart.</sub>), 79.1 (C<sub>quart.</sub>), 127.4 (CH), 128.1 (CH), 170.1 (C<sub>quart.</sub>), 170.6 (C<sub>quart.</sub>). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 297 ([M+H]<sup>+</sup>, 3), 265 (18), 194 (28), 176 (56), 117 (45), 115 (24), 91 (24), 43 ([CH<sub>3</sub>CO]<sup>+</sup>, 100).

b) 2-But-2-ynyl-2-((*Z*)-4-hydroxy-but-2-enyl)-malonsäuredimethylester (**2c**)<sup>120</sup>



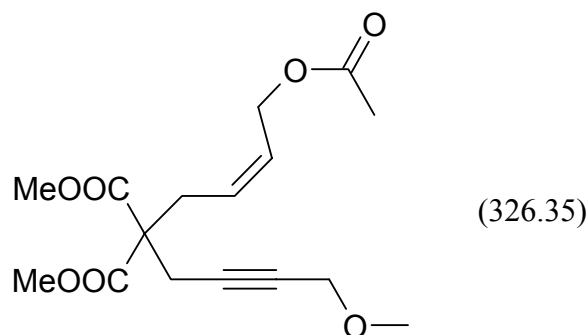
In einem 500-ml-Rundkolben wurden 250 ml Methanol und 1.00 ml konz. Salzsäure vorgelegt und mit 14.4 g (48.7 mmol) 2-((*Z*)-4-Acetoxy-but-2-enyl)-2-but-2-ynyl-malonsäuredimethylester versetzt. Danach erhitzte man 3 h lang auf 60 °C. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit Kaliumcarbonat neutralisiert und getrocknet, dieses abfiltriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Flash-Chromatographie (*n*-Hexan:Ether 1:2) an Kieselgel gereinigt. Man erhielt als Produkt 9.78 g (38.5 mmol) 2-But-2-ynyl-2-((*Z*)-4-hydroxy-but-2-enyl)-malonsäuredimethylester in Form eines farblosen Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, SiO<sub>2</sub>] = 0.20). Ausbeute: 79 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  1.72 (t,  $J = 2.6$  Hz, 3 H), 2.02-2.12 (br, 1 H), 2.68 (q,  $J = 2.6$  Hz, 2 H), 2.79 (d,  $J = 6.6$  Hz, 2 H), 3.70 (s, 6 H), 4.15 (d,  $J = 6.6$  Hz, 2 H), 5.20-5.37 (m, 1 H), 5.67-5.83 (m, 1 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  3.4 ( $\text{CH}_3$ ), 23.1 ( $\text{CH}_2$ ), 30.1 ( $\text{CH}_2$ ), 52.8 ( $\text{CH}_3$ ), 57.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 58.0 ( $\text{CH}_2$ ), 73.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 79.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 125.1 (CH), 133.3 (CH), 170.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3417 (m), 2955 (m), 1737 (s), 1438 (m), 1293 (m), 1210 (s). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 255 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 28), 223 (20), 204 (22), 194 (99), 184 (81), 177 (100), 135 (65), 117 (62). – HRMS [ $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_5$ ]: ber.: 254.1154, gef.: 254.1153.

### 2-But-2-ynyl-2-((Z)-4-hydroxy-but-2-enyl)-malonsäuredimethylester (2d)

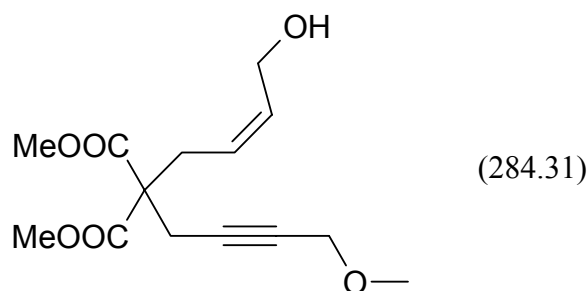
Die Synthese der Verbindung erfolgte in zwei Stufen:

a) 2-((Z)-4-Acetoxy-but-2-enyl)-2-(4-methoxy-but-2-ynyl)-malonsäuredimethylester<sup>121</sup>



In einem 500-ml-Schlenkkolben wurden 250 ml THF und 3.00 g (75.0 mmol) 60 %iges Natriumhydrid vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Danach wurden langsam 18.3 g (75.0 mmol) 2-((Z)-4-Acetoxy-but-2-enyl)-malonsäuredimethylester zugegeben, wobei sich stetig Wasserstoff entwickelte. Nach Beendigung der Gasentwicklung erfolgte die Zugabe von 12.2 g (75.0 mmol) 1-Bromo-4-methoxy-but-2-in. Man ließ auf Raumtemperatur erwärmen und rührte 18 h lang bei dieser Temperatur. Die Hydrolyse erfolgte mit 200 ml Wasser, die anschließende Extraktion mit dreimal je 200 ml Diethylether. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat, wurde vom Trockenmittel abfiltriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde ohne Aufreinigung weiter umgesetzt.

- b) 2-((*Z*)-4-Hydroxy-but-2-enyl)-2-(4-methoxy-but-2-ynyl)-malonsäure-dimethylester (**2d**)<sup>120</sup>



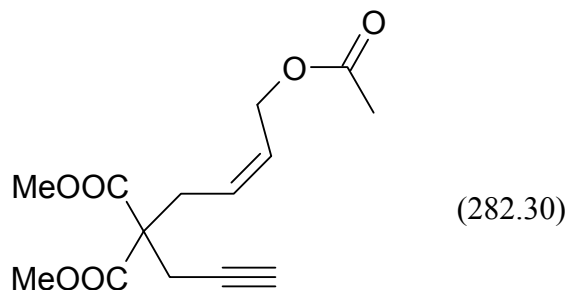
In einem 250-ml-Rundkolben wurden 180 ml Methanol und 1.00 ml konz. Salzsäure vorgelegt und das Rohprodukt von 2-((*Z*)-4-Acetoxy-but-2-enyl)-2-(4-methoxy-but-2-ynyl)-malonsäuredimethylester darin gelöst. Diese Mischung erhitze man 3 h lang auf 60 °C. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit Kaliumcarbonat neutralisiert und getrocknet, dieses abfiltriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Zur Reinigung des Produktes wurde eine Flash-Chromatographie (*n*-Hexan:Ether 1:2) an Kieselgel durchgeführt. Man erhielt als reines Produkt 9.16 g (32.2 mmol) 2-((*Z*)-4-Hydroxy-but-2-enyl)-2-(4-methoxy-but-2-ynyl)-malonsäuredimethylester in Form eines farblosen Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, SiO<sub>2</sub>] = 0.15). Ausbeute über zwei Stufen: 43 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  2.06-2.36 (br, 1 H), 2.56-2.87 (m, 4 H), 3.27-3.32 (m, 3 H), 3.68-3.73 (m, 6 H), 3.99-4.04 (m, 2 H), 4.13-4.19 (m, 2 H), 5.19-5.39 (m, 1 H), 5.64-5.89 (m, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  23.1 (CH<sub>2</sub>), 30.2 (CH<sub>2</sub>), 52.9 (CH<sub>3</sub>), 56.8 (CH<sub>2</sub>), 57.4 (C<sub>quart.</sub>), 58.0 (CH<sub>2</sub>), 58.9 (CH<sub>2</sub>), 79.1 (C<sub>quart.</sub>), 81.1 (C<sub>quart.</sub>), 124.5 (CH), 133.6 (CH), 170.2 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3434 (m), 2955 (m), 1737 (s), 1438 (s), 1294 (s), 1209 (s), 1096 (s). – EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 214 (44), 193 (100), 175 (97), 161 (76), 150 (63), 133 (100), 115 (54), 105 (78), 91 (67). – HRMS [C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>]: ber.: 285.1260 gef.: 285.1134.

2-((Z)-4-Hydroxy-but-2-enyl)-2-prop-2-ynyl-malonsäuredimethylester (**2e**)

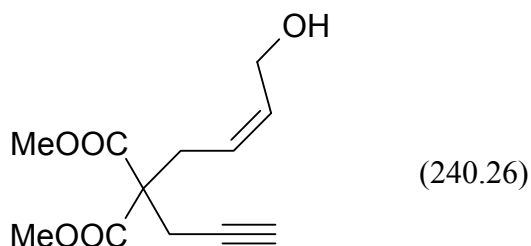
Die Synthese der Verbindung erfolgte in zwei Stufen:

a) 2-((Z)-4-Acetoxy-but-2-enyl)-2-prop-2-ynyl-malonsäuredimethylester<sup>121</sup>



In einem 500-ml-Schlenkkolben wurden 250 ml THF und 3.00 g (75.0 mmol) 60 %iges Natriumhydrid vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Danach wurden langsam 18.3 g (75.0 mmol) 2-((Z)-4-Acetoxy-but-2-enyl)-malonsäuredimethylester zugegeben, wobei sich stetig Wasserstoff entwickelte. Nach Beendigung der Gasentwicklung erfolgte die Zugabe von 11.2 g (75.0 mmol) 3-Brom-propin. Man ließ auf Raumtemperatur erwärmen und rührte 18 h lang bei dieser Temperatur. Die Hydrolyse erfolgte durch Zugabe von 200 ml Wasser, die anschließende Extraktion mit dreimal je 200 ml Diethylether. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde vom Trockenmittel abfiltriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde ohne Aufreinigung weiter umgesetzt.

b) 2-((Z)-4-Hydroxy-but-2-enyl)-2-prop-2-ynyl-malonsäuredimethylester (**2e**)<sup>120</sup>



In einem 250-ml-Rundkolben wurden 180 ml Methanol und 1.00 ml konz. Salzsäure vorgelegt. Anschließend fügte man das Rohprodukt des 2-((Z)-4-Acetoxy-but-2-enyl)-2-prop-2-ynyl-malonsäuredimethylesters hinzu. Man erhitzte 3 h lang auf 60 °C. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit Kaliumcarbonat neutralisiert und getrocknet, dieses abfiltriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Zur Reinigung wurde eine Flash-Chromatographie (*n*-Hexan:Ether 1:2) an Kieselgel durchgeführt. Man erhielt als Produkt 8.16 g (34.0 mmol) 2-((Z)-4-Hydroxy-but-2-enyl)-2-prop-2-ynyl-malonsäuredimethylester in

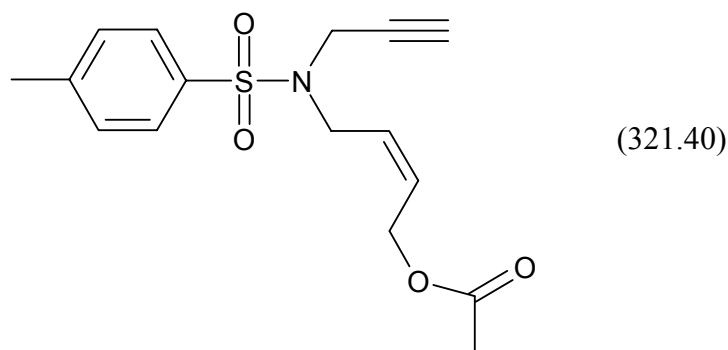
Form eines farblosen Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, SiO<sub>2</sub>] = 0.55). Ausbeute über zwei Stufen: 45 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  2.05 (t,  $J$  = 2.6 Hz, 1 H), 2.07- 2.15 (s, 1 H), 2.76 (d,  $J$  = 2.6 Hz, 2 H), 2.82 (d,  $J$  = 7.0 Hz, 2 H), 3.72 (s, 6 H), 4.17 (d,  $J$  = 6.6 Hz, 2 H), 5.22-5.37 (m, 1 H), 5.68-5.83 (m, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  22.8 (CH<sub>2</sub>), 30.1 (CH<sub>2</sub>), 52.9 (CH<sub>3</sub>), 56.8 (C<sub>quart.</sub>), 58.1 (CH<sub>2</sub>), 71.7 (CH), 78.7 (C<sub>quart.</sub>), 124.6 (CH), 133.6 (CH), 170.1 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3288 (m), 2956 (m), 1733 (s), 1438 (m), 1295 (s), 1211 (s), 1044 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 223 ([M+H-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 3), 170 (100), 163 (100), 149 (57), 121 (50), 103 (76), 91 (86). – HRMS [C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>]: ber.: 223.0970 gef.: 223.0955.

*N*-((*Z*)-4-Hydroxy-but-2-enyl)-4-methyl-*N*-prop-2-inyl-benzolsulfonamid (**3a**)

Die Synthese der Verbindung erfolgte in zwei Stufen:

a) Essigsäure-(*Z*)-4-[prop-2-inyl-(toluol-4-sulfonyl)-4-amino]-but-2-enylester<sup>122</sup>

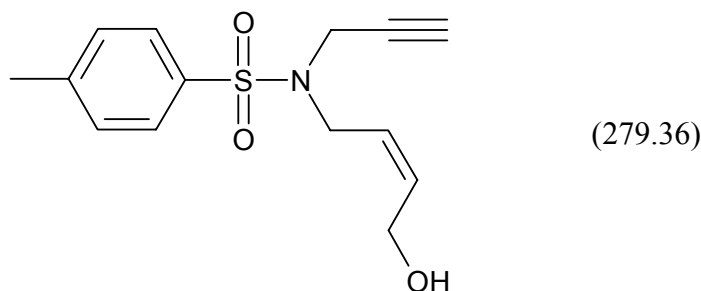


In einem 250-ml-Schlenkkolben wurden in 150 ml THF 0.960 g (23.9 mmol) 60 %iges Natriumhydrid vorgelegt. Zu dieser Suspension gab man langsam unter Rühren 5.00 g (23.9 mmol) 4-Methyl-*N*-prop-2-inyl-benzolsulfonamid, wobei nach kurzer Zeit Gasentwicklung (Wasserstoff) einsetzte. Nach Ende der Gasentwicklung erfolgte die Zugabe von 4.62 g (23.9 mmol) Essigsäure-(*Z*)-4-bromo-but-2-enylester. Anschließend erwärmte man unter Rühren 18 h lang auf 40 °C. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit 150 ml Wasser hydrolysiert und die Mischung dreimal mit je ca. 200 ml Diethylether extrahiert. Die Trocknung der vereinigten organischen Phasen erfolgte mit Natriumsulfat. Dieses wurde abfiltriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte durch Flash-Chromatographie (*n*-Hexan:Ether 3:2) an Kieselgel und lieferte 5.88 g (18.3 mmol) Essigsäure-(*Z*)-4-[prop-2-inyl-(toluol-4-sulfonyl)-4-amino]-but-2-

enylester in Form eines farblosen Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, SiO<sub>2</sub>] = 0.46) als Produkt, welches bei -20 °C nach einigen Tagen kristallisierte. Ausbeute: 77 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  2.00-2.04 (m, 4 H), 2.40 (s, 3 H), 3.89 (d,  $J = 7.4$  Hz, 2 H), 4.06 (d,  $J = 2.2$  Hz, 2 H), 4.61 (d,  $J = 7.0$  Hz, 2 H), 5.52-5.78 (m, 2 H), 7.28 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2 H), 7.71 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  21.5 (CH<sub>3</sub>), 36.0 (CH<sub>2</sub>), 43.1 (CH<sub>2</sub>), 59.7 (CH<sub>2</sub>), 74.0 (C<sub>quart.</sub>), 76.4 (C<sub>quart.</sub>), 127.7 (CH), 127.9 (CH), 129.1 (CH), 129.6 (CH), 135.6 (C<sub>quart.</sub>), 143.8 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 1738 (m), 1375 (m), 1348 (m), 1236 (m), 1162 (s), 662 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 322.3 ([M+H]<sup>+</sup>, 10), 155 ([M-C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 82), 106 (83), 91 (100), 79 (39).

b) *N*-((*Z*)-4-Hydroxy-but-2-enyl)-4-methyl-*N*-prop-2-ynyl-benzolsulfonamid (**3a**)<sup>120</sup>



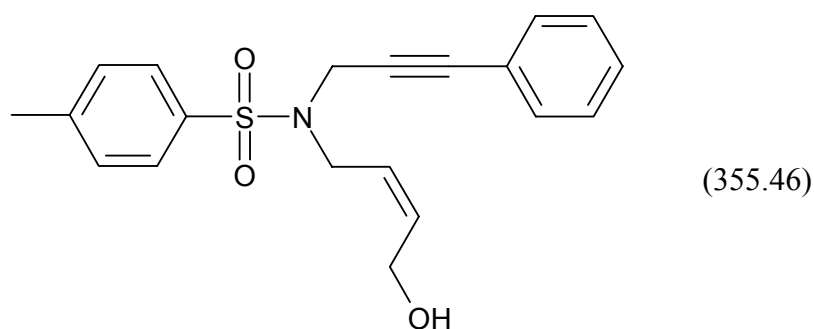
In einem 100-ml-Rundkolben wurden 75 ml Methanol und 2.00 g NaHSO<sub>4</sub>:SiO<sub>2</sub> vorgelegt. Zu dieser Mischung gab man 5.86 g (18.2 mmol) Essigsäure-(*Z*)-4-[prop-2-ynyl-(toluol-4-sulfonyl)-4-amino]-but-2-enylester. Nach erfolgter Zugabe erhitze man unter Rühren 18 h lang auf 50 °C. Anschließend ließ man auf Raumtemperatur abkühlen und filtrierte vom Feststoff ab. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte durch Flash-Chromatographie (*n*-Hexan:Ether 1:2) an Kieselgel. Als Produkt konnten 4.03 g (14.4 mmol) *N*-((*Z*)-4-Hydroxy-but-2-enyl)-4-methyl-*N*-prop-2-ynyl-benzolsulfonamid in Form eines farblosen Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, SiO<sub>2</sub>] = 0.17) isoliert werden. Dieses begann nach einigen Tagen bei -20 °C auszukristallisieren. Ausbeute: 79 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  2.07 (t,  $J = 2.5$  Hz, 1 H), 2.24 (s, 1 H), 2.43 (s, 3 H), 3.88 (d,  $J = 7.4$  Hz, 2 H), 4.08 (d,  $J = 2.5$  Hz, 2 H), 4.21 (d,  $J = 7.6$  Hz, 2 H), 5.39-5.54 (m, 1 H), 5.78-5.93 (m, 1 H), 7.30 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2 H), 7.72 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  21.4 (CH<sub>3</sub>), 35.9 (CH<sub>2</sub>), 42.9 (CH<sub>2</sub>), 57.8 (CH<sub>2</sub>), 73.8 (C<sub>quart.</sub>), 73.9 (C<sub>quart.</sub>), 125.1 (CH), 127.6 (CH), 129.4 (CH), 135.5 (C<sub>quart.</sub>), 143.7 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3289 (m),



1345 (m), 1161 (s), 1091 (m), 895 (m), 662 (m). – UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 254 nm (11075), 264 nm (6304), 270 nm (4468), 276 nm (2971). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 279 ([M]<sup>+</sup>, 2), 261 ([M-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 5), 210 (78), 155 (76), 151 (17), 124 (39), 91 (100). – HRMS [C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>S]: ber.: 261.0824, gef.: 261.0815.

*N*-((*Z*)-4-Hydroxy-but-2-enyl)-4-methyl-*N*-(3-phenyl-prop-2-ynyl)-benzolsulfonamid (**3b**)<sup>117</sup>

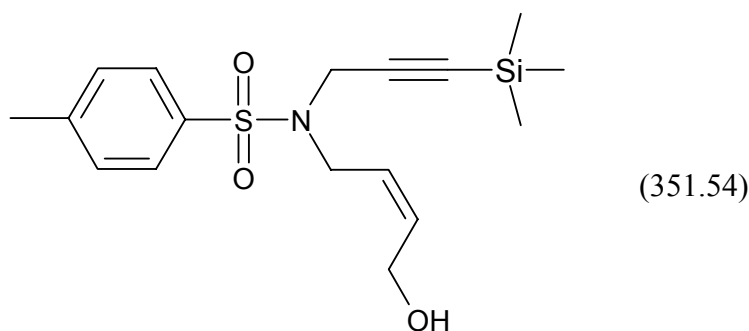


In einem 500-ml-Schlenkkolben wurden 200 ml Triethylamin und 50 ml THF vorgelegt und 15 min lang entgast. Anschließend löste man in dieser Mischung 22.4 g (80.0 mmol) *N*-((*Z*)-4-Hydroxy-but-2-enyl)-4-methyl-*N*-prop-2-ynyl-benzolsulfonamid und 18.0 g (88.0 mmol) Iodbenzol. Diese Mischung wurde des Weiteren mit 0.562 g (0.800 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 0.152 g (0.800 mmol) Kupfer(I)-iodid versetzt und 72 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wurde anschließend mit 350 ml Wasser versetzt und dreimal mit je 150 ml Diethylether extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet und von allen Niederschlägen abfiltriert. Anschließend wurden alle Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde erneut in Diethylether aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und von festen Stoffen abfiltriert. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie (*n*-Hexan:Aceton 2:1) an Kieselgel. Als Produkt konnten 22.6 g (64.0 mmol) *N*-((*Z*)-4-Hydroxy-but-2-enyl)-4-methyl-*N*-(3-phenyl-prop-2-ynyl)-benzolsulfonamid in Form eines gelb-rot gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:3, SiO<sub>2</sub>] = 0.42) erhalten werden. Dieses begann nach wenigen Tagen bei -20 °C zu kristallisieren. Ausbeute: 79 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  1.94 (s, 1 H), 2.33 (s, 3 H), 3.96 (d,  $J$  = 7.2 Hz, 2 H), 4.23 (d,  $J$  = 6.8 Hz, 2 H), 4.29 (s, 2 H), 5.49-5.61 (m, 1 H), 5.83-5.96 (m, 1 H), 7.02-7.11 (m, 2 H), 7.18-7.34 (m, 5 H), 7.76 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 2 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  21.3 (CH<sub>3</sub>), 36.8 (CH<sub>2</sub>), 43.1 (CH<sub>2</sub>), 57.9 (CH<sub>2</sub>), 81.5 (C<sub>quart.</sub>), 85.7 (C<sub>quart.</sub>), 121.8 (C<sub>quart.</sub>), 125.4 (CH),

127.7 (CH), 128.2 (CH), 129.5 (CH), 129.6 (CH), 131.4 (CH), 134.4 (CH), 135.5 (C<sub>quart.</sub>), 143.7 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3419 (m), 3027 (w), 2927 (m), 2869 (w), 1705 (w), 1598 (m), 1490 (s), 1347 (s), 1157 (s), 1091 (s), 1059 (m), 897 (s), 760 (m), 714 (s), 692 (s), 661 (s), 583 (m), 545 (s). – UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 242 nm (20047), 252 nm (13574). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 355 ([M]<sup>+</sup>, 3), 324 ([M-CH<sub>2</sub>OH]<sup>+</sup>, 5), 286 (4), 250 (4), 223 (10), 200 ([M-SO<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 82), 115 ([C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 100), 91 ([C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 42). – HRMS [C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub>S]: ber.: 355.1242, gef.: 355.1238. – C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub>S (355.46): [%] ber.: C 67.58, H 5.95, N 3.94, S 9.02; gef.: C 67.20, H 6.00, N 4.01, S 9.20.

*N*-((*Z*)-4-Hydroxy-but-2-enyl)-4-methyl-*N*-(3-trimethylsilanyl-prop-2-ynyl)-benzolsulfonamid (**3c**)<sup>110</sup>

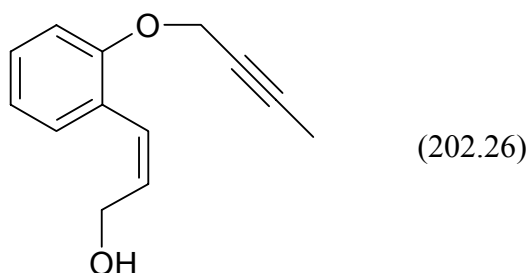


In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 4.85 g (0.200 mol) Magnesium vorgelegt und mit 300 ml trockenem THF versetzt. Unter Rühren wurden langsam tropfenweise 21.8 g (0.200 mol, 14.9 ml) Ethylbromid zugegeben, wobei starke Erwärmung der Mischung feststellbar war. Ggf. wurde mit einem Eisbad gekühlt, so dass die Temperatur der Mischung unter 50 °C blieb. Nach Zugabe des Ethylbromids erwärmte man 30 min lang auf ca. 60-65 °C bis sich das Magnesium vollständig gelöst hatte, kühlte dann auf 0 °C und gab langsam tropfenweise 26.7 g (96.0 mmol) *N*-((*Z*)-4-Hydroxybut-2-enyl)-4-methyl-*N*-prop-2-ynyl-benzolsulfonamid zu, wobei Gasentwicklung (Ethan) auftrat. Nach Beendigung der Gasentwicklung erfolgte die Zugabe von 21.7 g (0.200 mol, 25.4 ml) Trimethylchlorsilan tropfenweise. Die Mischung wurde 5 h lang bei Raumtemperatur gerührt und dann auf 350 ml Eiswasser gegossen. Die Mischung wurde soviel verd. Salzsäure versetzt bis sich alle gebildeten Niederschläge wieder gelöst hatten. Es erfolgte dreimalige Extraktion mit Diethylether und Trocknung der vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat. Die Lösemittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Zur Reinigung des Rohproduktes erfolgte eine Flash-Chromatographie (*n*-Hexan:Ether 1:2) an Kieselgel. Diese lieferte als Produkt 20.3 g (58.0 mmol) *N*-((*Z*)-4-Hydroxybut-2-enyl)-4-

methyl-*N*-(3-trimethylsilanyl-prop-2-ynyl)-benzolsulfonamid in Form eines farblosen Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, SiO<sub>2</sub>] = 0.41), welches nach wenigen Tagen bei -20 °C kristallisierte. Ausbeute: 60 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ -0.04 (s, 9 H), 1.96 (s, 1 H), 2.39 (s, 3 H), 3.83-3.89 (m, 2 H), 4.06 (s, 2 H), 4.13-4.20 (m, 2 H), 5.39-5.52 (m, 1 H), 5.78-5.90 (m, 1 H), 7.26 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 2 H), 7.69 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 2 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$ -0.5 (CH<sub>3</sub>), 21.4 (CH<sub>3</sub>), 36.8 (CH<sub>2</sub>), 42.7 (CH<sub>2</sub>), 57.7 (CH<sub>2</sub>), 91.1 (C<sub>quart.</sub>), 97.8 (C<sub>quart.</sub>), 125.3 (CH), 127.7 (CH), 129.4 (CH), 134.4 (CH), 135.5 (C<sub>quart.</sub>), 143.5 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2960 (m), 2147 (m), 1598 (m), 1348 (s), 1250 (s), 1162 (s), 1091 (m), 1000 (m), 846 (m), 815 (s), 666 (m), 643 (s), 546 (s). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 320 ([M+H-2CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 13), 282 (100), 196 (70), 155 (18), 91 ([C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 42), 73 ([Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 27). – HRMS [C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>NO<sub>3</sub>SSi]: ber.: 352.1403, gef.: 352.1348. – C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>3</sub>SSi (351.54): [%] ber.: C 58.08, H 7.17, N 3.98, S 9.12; gef.: C 57.80, H 7.25, N 4.08, S 9.42.

(Z)-3-(2-But-2-inyloxy-phenyl)-prop-2-en-1-ol (7a)



In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden in ca. 350 ml THF 6.60 g (0.165 mol) 60 %iges Natriumhydrid vorgelegt. Zu dieser Suspension gab man langsam unter Rühren 22.5 g (0.150 mol) 2-((Z)-3-Hydroxy-propenyl)-phenol, wobei nach kurzer Zeit Gasentwicklung (Wasserstoff) einsetzte. Nach Ende der Gasentwicklung erfolgte die Zugabe von 21.9 g (0.165 mol) 1-Brom-but-2-in. Anschließend erwärmte man unter Rühren 18 h lang auf 65 °C. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Mischung auf 300 ml Eiswasser gegossen und dreimal mit je ca. 200 ml Diethylether extrahiert. Die Trocknung der vereinigten organischen Phasen erfolgte mit Natriumsulfat. Dieses wurde abfiltriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte durch Flash-Chromatographie (*n*-Hexan:Ether 1:2) an Kieselgel und lieferte 26.2 g (0.130 mol) (Z)-3-(2-But-2-inyloxy-phenyl)-prop-2-en-1-ol in Form eines gelb

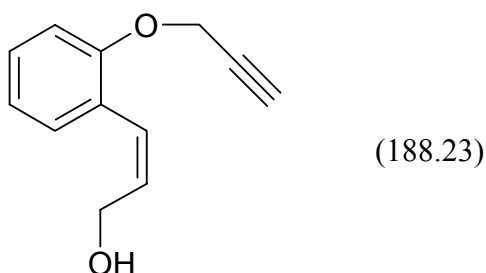
gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, SiO<sub>2</sub>] = 0.47) als Produkt. Ausbeute: 86 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  1.72-1.79 (m, 3 H), 3.32 (s, 1 H), 4.18-4.28 (m, 2 H), 4.54-4.62 (m, 2 H), 5.78-5.89 (m, 1 H), 6.61 (d,  $J = 11.7$  Hz, 1 H), 6.84-6.94 (m, 2 H), 7.03-7.10 (m, 1 H), 7.13-7.22 (m, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  3.7 (CH<sub>3</sub>), 56.8 (CH<sub>2</sub>), 59.9 (CH<sub>2</sub>), 74.0 (C<sub>quart.</sub>), 83.9 (C<sub>quart.</sub>), 112.3 (CH), 120.9 (CH), 126.0 (C<sub>quart.</sub>), 126.6 (CH), 128.6 (CH), 130.4 (CH), 131.2 (CH), 155.1 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3027 (m), 2920 (m), 2869 (m), 2302 (w), 2229 (w), 2004 (w), 1642 (w), 1598 (s), 1578 (m), 1486 (s), 1451 (s), 1370 (s), 1293 (s), 1222 (s), 1164 (m), 1143 (m), 1006 (s), 946 (m), 848 (w), 754 (s), 600 (m). – UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 287 nm (3286), 244 nm (10188). – CI MS ( $m/z$  (%)): 202 ([M]<sup>+</sup>, 4), 201 ([M-H]<sup>+</sup>, 6), 187 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 15), 169 ([M-CH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 15), 159 (49), 149 (43), 131 (100), 119 (34), 103 (22), 91 (50), 77 (23), 65 (8), 53 (22). – C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (202.25): [%] ber.: C 77.20, H 6.98; gef.: C 77.12, H 6.96.

(Z)-3-[2-(3-Trimethylsilanyl-prop-2-inyloxy)-phenyl]-prop-2-en-1-ol (7b)

Die Synthese der Verbindung erfolgte in zwei Stufen:

a) (Z)-3-(2-Prop-2-inyloxy-phenyl)-prop-2-en-1-ol

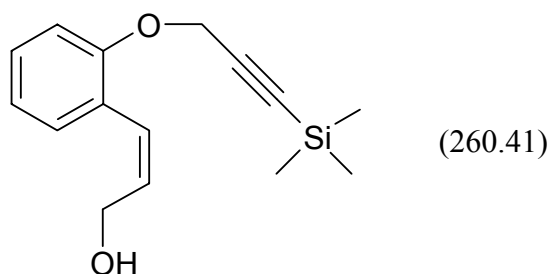


In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden in ca. 500 ml THF 8.00 g (0.200 mol) 60 %iges Natriumhydrid vorgelegt. Zu dieser Suspension gab man langsam unter Rühren 30.0 g (0.200 mol) 2-((Z)-3-Hydroxy-propenyl)-phenol, wobei nach kurzer Zeit Gasentwicklung (Wasserstoff) einsetzte. Nach Ende der Gasentwicklung erfolgte die Zugabe von 23.8 g (0.200 mol) Propargylbromid. Anschließend erwärmte man unter Rühren 18 h lang auf 65 °C. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit 250 ml Wasser hydrolysiert und die Mischung dreimal mit je ca. 200 ml Diethylether extrahiert. Die Trocknung der vereinigten organischen Phasen erfolgte mit Natriumsulfat. Dieses wurde abfiltriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des

Rohproduktes erfolgte durch Flash-Chromatographie (*n*-Hexan:Essigester 2:1) an Kieselgel und lieferte 33.4 g (0.177 mol) (*Z*)-3-(2-Prop-2-inyloxy-phenyl)-prop-2-en-1-ol in Form eines schwach gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, SiO<sub>2</sub>] = 0.49) als Produkt. Ausbeute: 89 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  2.08 (t,  $J = 5.1$  Hz, 1 H), 2.51 (t,  $J = 2.4$  Hz, 1 H), 4.24-4.31 (m, 2 H), 4.68 (d,  $J = 2.3$  Hz, 2 H), 5.90 (dt,  $J = 11.6$  Hz,  $J = 5.1$  Hz, 1 H), 6.65 (d,  $J = 11.6$  Hz, 1 H), 6.93-7.01 (m, 2 H), 7.08 (m, 1 H), 7.21-7.29 (m, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  56.1 (CH<sub>2</sub>), 59.7 (CH<sub>2</sub>), 75.5 (CH), 78.4 (C<sub>quart.</sub>), 112.3 (CH), 121.2 (CH), 125.9 (C<sub>quart.</sub>), 126.3 (CH), 128.6 (CH), 130.4 (CH), 131.3 (CH), 154.7 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3566 (w), 3290 (s), 3026 (w), 2921 (w), 2868 (w), 2121 (w), 1599 (m), 1578 (w), 1486 (s), 1455 (s), 1374 (m), 1294 (m), 1221 (s), 1109 (s), 1022 (s), 946 (m), 927 (m), 756 (s), 680 (m), 645 (m). – UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 246 nm (10006). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 188 ([M]<sup>+</sup>, 25), 149 ([M-CH<sub>2</sub>CCH]<sup>+</sup>, 75), 144 (41), 131 ([M-CHCHCH<sub>2</sub>OH]<sup>+</sup>, 59), 121 (73), 103 (45), 91 ([C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 100). – HRMS [C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>]: ber.: 188.0837, gef.: 188.0830.

b) (*Z*)-3-[2-(3-Trimethylsilanyl-prop-2-inyloxy)-phenyl]-prop-2-en-1-ol (**7b**)<sup>110</sup>

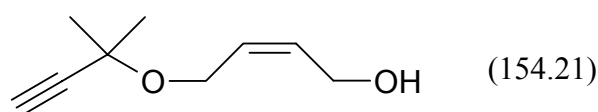


In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 8.41 g (0.346 mol) Magnesium vorgelegt und mit 650 ml trockenem THF versetzt. Unter Rühren wurden langsam tropfenweise 37.7 g (0.346 mol, 26.0 ml) Ethylbromid zugegeben, wobei starke Erwärmung der Mischung feststellbar war. Ggf. wurde mit einem Eisbad gekühlt, so dass die Temperatur der Mischung unter 50 °C blieb. Nach Zugabe des Ethylbromids erwärmte man 45 min lang auf ca. 65 °C bis sich das Magnesium vollständig gelöst hatte, kühlte dann auf Raumtemperatur ab und gab langsam tropfenweise 31.0 g (0.165 mol) (*Z*)-3-(2-Prop-2-inyloxy-phenyl)-prop-2-en-1-ol, in 50 ml THF gelöst, zu, wobei Gasentwicklung (Ethan) auftrat. Nach Beendigung der Gasentwicklung erfolgte die Zugabe von 37.6 g (0.346 mol, 45.0 ml) Trimethylchlorsilan tropfenweise. Die Mischung wurde 3 h lang bei 60 °C gerührt und dann auf 350 ml Eiswasser gegossen. Die Mischung wurde mit

soviel verd. Salzsäure versetzt bis sich alle gebildeten Niederschläge wieder gelöst hatten. Es erfolgte dreimalige Extraktion mit Diethylether und Trocknung der vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat. Die Lösemittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Zur Reinigung des Rohproduktes erfolgte eine Flash-Chromatographie (*n*-Hexan:Ether 1:1) an Kieselgel. Diese lieferte als Produkt 33.4 g (0.128 mol) (*Z*)-3-[2-(3-Trimethylsilanyl-prop-2-inyloxy)-phenyl]-prop-2-en-1-ol in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, SiO<sub>2</sub>] = 0.65). Ausbeute: 78 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  0.02 (s, 9 H), 2.43-2.50 (br, 1 H), 4.07-4.15 (m, 2 H), 4.47-4.52 (m, 2 H), 5.68-5.79 (m, 1 H), 6.45-6.54 (m, 1 H), 6.76-6.86 (m, 2 H), 6.92-6.98 (m, 1 H), 7.03-7.12 (m, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  -0.5 (CH<sub>3</sub>), 57.1 (CH<sub>2</sub>), 59.5 (CH<sub>2</sub>), 92.7 (C<sub>quart.</sub>), 100.1 (C<sub>quart.</sub>), 112.6 (CH), 121.0 (CH), 126.0 (C<sub>quart.</sub>), 126.1 (CH), 128.4 (CH), 130.2 (CH), 131.3 (CH), 155.0 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3345 (m), 3027 (w), 2959 (m), 2899 (w), 2178 (w), 1599 (m), 1578 (w), 1486 (s), 1453 (s), 1410 (w), 1370 (m), 1293 (m), 1251 (s), 1221 (m), 1108 (s), 1034 (s), 988 (m), 945 (w), 845 (s), 759 (s), 701 (w). – UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 246 nm (11227). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 260 ([M]<sup>+</sup>, 4), 245 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 11), 229 (15), 170 (25), 149 (71), 131 (100), 119 (70), 83 (79), 73 ([Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 62). – HRMS [C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>Si]: ber.: 260.1233, gef.: 260.1226. – C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>Si (260.41): [%] ber.: C 69.19, H 7.74; gef.: C 68.75, H 7.68.

(Z)-4-(1,1-Dimethyl-prop-2-inyloxy)-but-2-en-1-ol (25)



In einem 500-ml-Dreihalskolben wurden 350 ml trockenes THF vorgelegt und mit 8.80 g (0.220 mol) 60 %igem Natriumhydrid versetzt. Bei 0 °C erfolgte langsam die Zugabe von 18.5 g (0.220 mol) 2-Methyl-but-3-in-2-ol. Dabei war starke Wasserstoffentwicklung erkennbar. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde die Mischung auf -20 °C abgekühlt, mit 50.0 ml DMSO, 3.32 g (20.0 mmol) Kaliumiodid und dann tropfenweise mit 38.6 g (0.200 mol) Essigsäure-(*Z*)-4-brom-but-2-enylester versetzt und anschließend 30 min lang bei -20 °C gerührt. Danach ließ man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und goss sie auf 300 ml Eiswasser. Man extrahierte dreimal mit je 200 ml Diethylether und trocknete die gesammelten organischen Phasen mit Natriumsulfat. Nach Filtration und Entfernen der Lösemittel unter vermindertem Druck erfolgte zur Reinigung eine Flash-

Chromatographie (*n*-Hexan:Ether 2:1) an Kieselgel. Diese lieferte als Produkt 14.1 g (0.072 mol) Essigsäure-(*Z*)-4-(1,1-dimethyl-prop-2-inyloxy)-but-2-enylester. Dieses wurde in 200 ml Methanol gelöst und mit 10.0 g (58.0 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure versetzt. Man erhitzte 2.5 h lang auf 55 °C, kühlte dann ab und versetzte die Mischung mit festem Natriumcarbonat. Alle Feststoffe wurden abfiltriert, das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde zur Reinigung erneut einer Flash-Chromatographie (*n*-Hexan:Ether 2:3) an Kieselgel unterzogen. Diese lieferte als Produkt 6.10 g (40.0 mmol) (*Z*)-4-(1,1-Dimethyl-prop-2-inyloxy)-but-2-en-1-ol in Form eines farblosen Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.63). Ausbeute über zwei Stufen: 20 %.

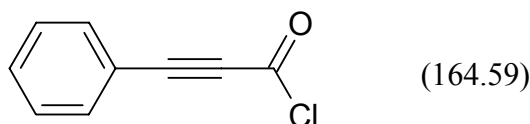
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  1.49 (s, 6 H), 2.51 (s, 1 H), 3.18 (s, 1 H), 4.09-4.27 (m, 4 H), 5.62-5.82 (m, 2 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  28.5 (CH<sub>3</sub>), 58.1 (CH<sub>2</sub>), 59.9 (CH<sub>2</sub>), 70.2 (C<sub>quart.</sub>), 72.4 (CH), 85.4 (C<sub>quart.</sub>), 128.1 (CH), 131.7 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3295 (s), 2986 (s), 2936 (m), 2869 (m), 1380 (m), 1362 (m), 1228 (m), 1188 (m), 1158 (s), 1036 (s), 942 (m), 667 (m), 551 (m). – EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 154 ([M]<sup>+</sup>, 1), 139 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 13), 121 ([M-CH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 17), 109 (20), 95 (25), 70 (100). – HRMS [C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>]: ber.: 154.0994, gef.: 154.1016.

#### 6.2.2.4 Synthese weiterer 1,6-Enine

##### Phenylpropinsäure-(*Z*)-4-hydroxy-but-2-enylester (26)

Die Synthese der Verbindung erfolgte in zwei Stufen.

##### a) Phenylpropinsäurechlorid<sup>123</sup>

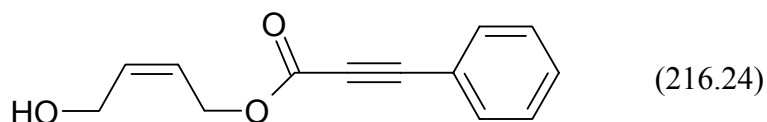


In einem 100-ml-Rundkolben wurden 14.6 g (0.100 mol) Phenylpropinsäure und 13.0 g (0.110 mol) Thionylchlorid in 40 ml Chloroform gelöst. Anschließend wurde 4 h lang auf 30-40 °C erhitzt, bis die HCl-Gasentwicklung nachließ. Man befreite bei 100 °C vom größten Teil des Lösemittels und dem Überschuss des Thionylchlorids. Unter leicht vermindertem Druck wurde dann das Lösemittel vollständig abgetrennt und der Rückstand fraktioniert

destilliert. Man erhielt 11.2 g (0.068 mol) Phenylpropinsäurechlorid als ein gelb gefärbtes Öl (Sdp. 92 °C bei 9 mbar). Ausbeute: 67 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  7.40-7.47 (m, 2 H), 7.52-7.59 (m, 1 H), 7.61-7.67 (m, 2 H).

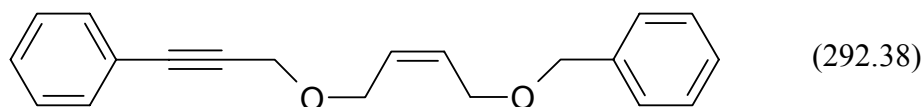
b) Phenylpropinsäure-(Z)-4-hydroxy-but-2-enylester (**26**)



In einem 500-ml-Schlenkkolben wurden 4.08 g (0.102 mol) 60 %iges Natriumhydrid vorgelegt und in 200 ml THF suspendiert. Zu dieser Suspension tropfte man bei 0 °C langsam 12.0 g (0.136 mol) (Z)-But-2-en-1,4-diol, wobei rasch Wasserstoffentwicklung einsetzte. Anschließend erwärmte man 1 h lang auf 65 °C und gab dann 11.2 g (0.068 mol) Phenylpropinsäurechlorid in der Hitze vorsichtig zu. Nach vollständiger Zugabe erhitzte man 4 h lang unter Rückfluss auf Siedetemperatur. Nach dem Abkühlen wurde durch Zugabe von 100 ml Wasser hydrolysiert und die Mischung dreimal mit je 150 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet und das Produkt nach Abfiltrieren der Feststoffe unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Chromatographie ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :Ether 15:1) gereinigt. Man erhielt so 2.05 g (0.009 mol) Phenylpropinsäure-(Z)-4-hydroxy-but-2-enylester als schwach gelb gefärbtes Öl ( $R_f$  [ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :Ether 15:1,  $\text{SiO}_2$ ] = 0.32). Ausbeute: 14 %.

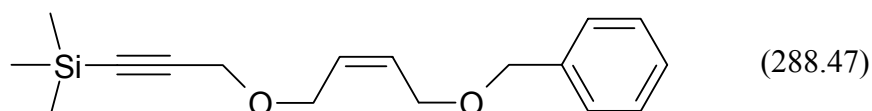
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta$  2.15 (br, 1 H), 4.32 (d,  $J = 6.4$  Hz, 2 H), 4.86 (d,  $J = 6.9$  Hz, 2 H), 5.72 (m, 1 H), 5.93 (m, 1 H), 7.42 (m, 3 H), 7.60 (m, 2 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  58.5 ( $\text{CH}_2$ ), 61.4 ( $\text{CH}_2$ ), 80.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 86.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 119.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 124.5 (CH), 128.6 (CH), 130.8 (CH), 133.0 (CH), 134.2 (CH), 154.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3398 (m), 2878 (w), 2221 (s), 1701 (s), 1490 (w), 1444 (w), 1362 (m), 1285 (m), 1245 (s), 1170 (s), 1070 (m), 1029 (w), 1000 (w), 986 (w), 960 (w), 874 (w), 758 (m), 688 (m), 603 (w), 535 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 215 ( $[\text{M}]^+$ , 3), 197 ( $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$ , 3), 189 ( $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_2]^+$ , 5), 169 (6), 157 (5), 142 (7), 141 (11), 129 ( $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_6\text{O}]^+$ , 100), 102 ( $[\text{C}_8\text{H}_6]^+$ , 13), 89 (4), 75 (10), 74 (6), 57 (2), 39 (3). – HRMS [ $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3$ ]: ber.: 216.0781, gef.: 216.0785. –  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3$  (216.08): [%] ber.: C 72.22, H 5.56, gef.: C 71.86, H 5.63.



1-[3-((Z)-4-Benzyloxy-but-2-enyloxy)-prop-1-ynyl]-benzol (42a)<sup>117</sup>

In einem 250-ml-Dreihalskolben wurden 150 ml Triethylamin und 70 ml Ethanol vorgelegt und mit 15.5 g (76.0 mmol) Iodbenzol und 14.9 g (69.0 mmol) ((Z)-4-Prop-2-inyloxy-but-2-enyloxymethyl)-benzol versetzt. Die Lösung wurde 15 min lang entgast. Anschließend wurden unter Schutzgas zunächst 0.484 g (0.690 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 0.131 g (0.690 mmol) Kupfer(I)-iodid als Katalysatoren zugegeben. Nach 72 h langem Rühren bei Raumtemperatur wurde die Mischung mit 100 ml Wasser versetzt und dreimal mit je 150 ml Diethylether extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration und Entfernen der Lösemittel unter vermindertem Druck erfolgte zur Reinigung eine Flash-Chromatographie (*n*-Hexan:Ether 5:1) an Kieselgel. Diese lieferte als Produkt 18.2 g (62.1 mmol) 1-[3-((Z)-4-Benzyloxy-but-2-enyloxy)-prop-1-ynyl]-benzol in Form eines gelben Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 5:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.28). Ausbeute: 90%.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  4.19 (dd,  $J = 15.0$  Hz,  $J = 5.5$  Hz, 4 H), 4.38 (s, 2 H), 4.53 (s, 2 H), 5.75-5.93 (m, 2 H), 7.23-7.37 (m, 5 H), 7.42-7.49 (m, 5 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  57.8 (CH<sub>2</sub>), 65.0 (CH<sub>2</sub>), 65.6 (CH<sub>2</sub>), 72.1 (CH<sub>2</sub>), 84.9 (C<sub>quart.</sub>), 86.2 (C<sub>quart.</sub>), 122.4 (C<sub>quart.</sub>), 127.7 (CH), 127.8 (CH), 128.3 (CH), 128.4 (CH), 128.5 (CH), 128.8 (CH), 130.4 (CH), 131.8 (CH), 138.0 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3030 (w), 2854 (m), 1598 (w), 1490 (m), 1454 (m), 1443 (m), 1381 (m), 1357 (m), 1330 (m), 1256 (m), 1073 (s), 1028 (m), 1001 (m), 758 (s), 738 (m), 693 (s). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 201 (24), 155 (12), 151 (15), 131 (18), 115 (75), 105 (36), 91 ([C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 60). – HRMS [C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>]: ber.: 292.1463, gef.: 292.1475.

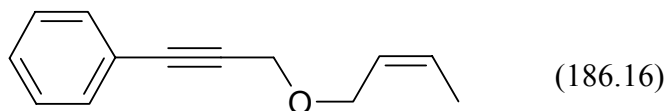
[3-((Z)-4-Benzyloxy-but-2-enyloxy)-prop-1-ynyl]-trimethylsilan (42b)<sup>110</sup>

In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 3.72 g (0.153 mol) Magnesium vorgelegt und mit ca. 250 ml trockenem THF versetzt. Unter Rühren wurden langsam tropfenweise 11.4 ml (0.153 mol, 16.7 g) Ethylbromid zugegeben, wobei

starke Erwärmung der Mischung feststellbar war. Ggf. wurde mit einem Eisbad gekühlt, so dass die Temperatur der Mischung unter 50 °C blieb. Nach Zugabe des Ethylbromids erwärmte man 30 min lang auf ca. 60-65 °C bis sich das Magnesium vollständig gelöst hatte, kühlte dann auf 0 °C und gab langsam tropfenweise 30.1 g (0.139 mol) ((Z)-4-Prop-2-inyloxy-but-2-enyloxymethyl)-benzol zu, wobei Gasentwicklung (Ethan) auftrat. Nach Beendigung der Gasentwicklung erfolgte die Zugabe von 16.7 g (0.153 mol, 19.6 ml) Trimethylchlorsilan tropfenweise. Man erhitzte die Mischung 3 h lang auf Siedetemperatur unter Rückfluss, kühlte dann ab und goss die Mischung auf 250 ml Eiswasser. Es erfolgte dreimalige Extraktion mit Diethylether und Trocknung der vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat. Die Lösemittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand zur Reinigung einer Flash-Chromatographie (*n*-Hexan:Ether 5:1) an Kieselgel unterworfen. Diese lieferte als Produkt 32.5 g (0.113 mol) [3-((Z)-4-Benzyloxy-but-2-enyloxy)-prop-1-ynyl]-trimethylsilan in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 5:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.46). Ausbeute: 81 %.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0.18 (s, 9 H), 4.02-4.05 (m, 6 H), 4.51 (s, 2 H), 5.66-5.71 (m, 2 H), 7.22-7.26 (m, 5 H). – <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -0.2 (CH<sub>3</sub>), 57.8 (CH<sub>2</sub>), 65.0 (CH<sub>2</sub>), 65.7 (CH<sub>2</sub>), 72.2 (CH<sub>2</sub>), 91.4 (C<sub>quart.</sub>), 101.4 (C<sub>quart.</sub>), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 128.3 (CH), 128.6 (CH), 130.3 (CH), 138.0 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3030 (m), 2954 (m), 2853 (m), 2173 (m), 1496 (w), 1454 (m), 1553 (m), 1251 (s), 1088 (s), 1029 (s), 997 (s), 845 (s), 761 (m), 648 (m). – EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 181 ([M-C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O]<sup>+</sup>, 8), 165 (28), 160 ([M-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OSi]<sup>+</sup>, 24), 141 ([M-C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O]<sup>+</sup>, 11), 111 ([M-C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 76), 105 (83), 91 ([C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 100), 73 ([Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100). – HRMS [C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>Si ([M-H]<sup>+</sup>): ber.: 287.1468, gef.: 287.1480.

{3-(((Z)-But-2-enyl)oxy)-prop-1-ynyl}-benzol (40a)<sup>111,114</sup>

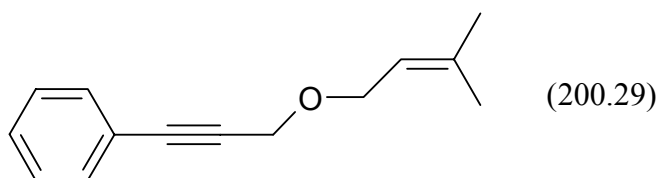


In einem 500-ml-Schlenkkolben wurden 3.72 g (0.093 mol) 60 %iges Natriumhydrid in 250 ml trockenem THF vorgelegt und bei 0 °C langsam mit 6.10 g (0.085 mol) (Z)-Crotylalkohol versetzt. Dabei war starke Wasserstoffentwicklung erkennbar. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde die Mischung bei Raumtemperatur mit 18.1 g (0.093 mol) (3-Bromo-prop-1-ynyl)-benzol versetzt und anschließend 18 h lang auf Siedetemperatur unter Rückfluss erhitzt. Danach ließ man abkühlen, goss die Mischung auf

300 ml Eiswasser und extrahierte dreimal mit je 150 ml Diethylether. Die gesammelten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration und Entfernen der Lösemittel unter vermindertem Druck erfolgte zur Reinigung eine Flash-Chromatographie (*n*-Hexan:Ether 30:1) an Kieselgel. Diese lieferte als Produkt 10.6 g (0.057 mol) {3-[[*(Z)*-But-2-enyl]oxy]-prop-1-ynyl}-benzol in Form eines intensiv gelben Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 20:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.39). Ausbeute: 67 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  1.67-1.72 (m, 3 H), 4.16-4.23 (m, 2 H), 4.35 (s, 2 H), 5.53-5.65 (m, 1 H), 5.66-5.78 (m, 1 H), 7.25-7.32 (m, 3 H), 7.40-7.48 (m, 2 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  13.2 (CH<sub>3</sub>), 57.7 (CH<sub>2</sub>), 64.8 (CH<sub>2</sub>), 85.4 (C<sub>quart.</sub>), 86.2 (C<sub>quart.</sub>), 122.8 (C<sub>quart.</sub>), 126.2 (CH), 128.3 (CH), 128.4 (CH), 128.9 (CH), 131.8 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3023 (w), 2850 (w), 1598 (w), 1490 (s), 1442 (s), 1359 (m), 1256 (w), 1080 (s), 1029 (m), 999 (m), 961 (m), 917 (m), 757 (s), 691 (s), 526 (m). – UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 244 nm (17506), 252 nm (14497). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 186 ([M]<sup>+</sup>, 1), 162 ([M+H-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 5), 129 (30), 115 (100), 103 (17), 89 (10). – HRMS [C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O]: ber.: 186.1045, gef.: 186.1076.

[3-(3-Methyl-but-2-enyloxy)-prop-1-ynyl]-benzol (40b)<sup>111,114</sup>



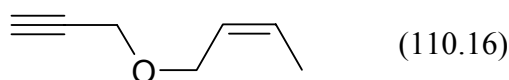
In einem 500-ml-Schlenkkolben wurden 2.60 g (0.065 mol) 60 %iges Natriumhydrid in ca. 200 ml trockenem THF vorgelegt und langsam mit 8.59 g (0.065 mol) 3-Phenyl-prop-2-in-1-ol versetzt. Am Ende der Wasserstoffentwicklung wurden 9.69 g (0.065 mol) Prenylbromid langsam zugetropft. Die entstandene Mischung wurde daraufhin 18 h lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach wässriger Aufarbeitung mit 150 ml Wasser, dreimaliger Extraktion mit je 150 ml Diethylether und Trocknung der vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat wurden die Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mittels Flash-Chromatographie (*n*-Hexan:Ether 10:1) an Kieselgel gereinigt. Als Produkt konnten 10.6 g (0.053 mol) [3-(3-Methyl-but-2-enyloxy)-prop-1-ynyl]-benzol in Form eines schwach gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 5:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.65) erhalten werden. Ausbeute: 81 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  1.75 (s, 3 H), 1.79 (s, 3 H), 4.15 (d,  $J = 7.1$  Hz, 2 H), 4.35-4.39 (m, 2 H), 5.37-5.44 (m, 1 H), 7.29-7.36 (m, 3 H), 7.43-7.50 (m, 2 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  18.0 ( $\text{CH}_3$ ), 25.8 ( $\text{CH}_3$ ), 57.5 ( $\text{CH}_2$ ), 65.9 ( $\text{CH}_2$ ), 85.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 85.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 120.3 (CH), 122.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 128.2 (CH), 128.3 (CH), 131.7 (CH), 138.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3391 (m), 2974 (m), 2932 (m), 1720 (s), 1599 (m), 1490 (m), 1445 (m), 1380 (m), 1356 (m), 1253 (m), 1072 (s), 758 (s), 692 (s). – UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 242 nm (12051), 252 nm (10000). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 185 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 24), 170 ( $[\text{M}-2\text{CH}_3]^+$ , 16), 155 (36), 129 (36), 115 ( $[\text{PhCCCH}_2]^+$ , 100).

{3-[(*Z*)-But-2-enyl]oxy}-prop-1-ynyl}-trimethylsilan (**40c**)

Die Synthese der Verbindung erfolgte in zwei Stufen:

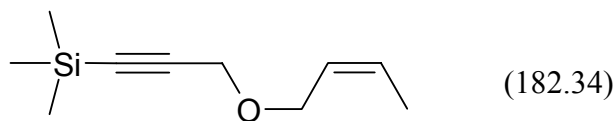
a) (*Z*)-1-Prop-2-inyloxy-but-2-en<sup>102</sup>



In einem 500-ml-Schlenkkolben wurden 6.12 g (0.153 mol) 60 %iges Natriumhydrid in ca. 250 ml trockenem THF vorgelegt und bei 0 °C langsam mit 10.0 g (0.139 mol) (*Z*)-Crotylalkohol versetzt, wobei starke Wasserstoffentwicklung zu beobachten war. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde die Mischung mit 18.2 g (0.153 mol) 3-Brom-propin versetzt und anschließend 18 h lang auf Siedetemperatur unter Rückfluss erhitzt. Danach ließ man abkühlen, goss die Mischung auf 200 ml Eiswasser und extrahierte dreimal mit je ca. 150 ml Diethylether. Nach Trocknung mit Natriumsulfat wurde vom Trockenmittel abfiltriert. Die Lösemittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Zur Reinigung schloss sich eine fraktionierte Destillation an. Als Produkt ließen sich so 8.51 g (77.0 mmol) (*Z*)-1-Prop-2-inyloxy-but-2-en in Form eines farblosen Öls (Sdp. 85-90 °C bei 120 mbar) isolieren. Ausbeute: 56 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  1.67-1.72 (m, 3 H), 2.44 (t,  $J = 2.4$  Hz, 1 H), 4.11-4.17 (m, 4 H), 5.48-5.64 (m, 1 H), 5.65-5.77 (m, 1 H).

b) {3-[(*Z*)-But-2-enyl]oxy}-prop-1-ynyl}-trimethylsilan (**40c**)<sup>110</sup>



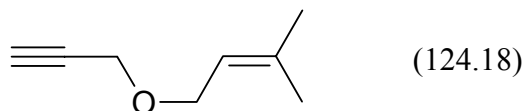
In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 2.07 g (0.085 mol) Magnesium vorgelegt und mit 150 ml trockenem THF versetzt. Unter Rühren wurden langsam tropfenweise 9.26 g (85.0 mmol, 6.50 ml) Ethylbromid zugegeben, wobei starke Erwärmung der Mischung feststellbar war. Ggf. wurde mit einem Eisbad gekühlt, so dass die Temperatur der Mischung unter 50 °C blieb. Nach vollständiger Zugabe des Ethylbromids erwärmte man 30 min lang auf ca. 60-65 °C bis sich das Magnesium vollständig gelöst hatte, kühlte dann auf 0 °C ab und gab langsam tropfenweise 8.40 g (76.3 mmol) (*Z*)-1-Prop-2-inyloxy-but-2-en zu, wobei Gasentwicklung (Ethan) auftrat. Nach Beendigung der Gasentwicklung erfolgte die Zugabe von 10.1 g (93.0 mmol, 12.0 ml) Trimethylchlorsilan tropfenweise. Man erhitzte die Mischung 3 h lang auf Siedetemperatur unter Rückfluss, kühlte dann ab und goss die Mischung auf 300 ml Eiswasser. Es erfolgte dreimalige Extraktion mit Diethylether und Trocknung der vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat. Die Lösemittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wurde einer fraktionierten Destillation unterworfen. Diese lieferte als Produkt 10.9 g (60.0 mmol) {3-[(*Z*)-But-2-enyl]oxy}-prop-1-ynyl}-trimethylsilan in Form eines gelb gefärbten Öls (Sdp. 90 °C bei 95 mbar). Ausbeute: 78 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  0.01 (s, 9 H), 1.64-1.67 (m, 3 H), 4.07-4.14 (m, 4 H), 5.50-5.55 (m, 1 H), 5.62-5.70 (m, 1H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  -0.3 (CH<sub>3</sub>), 13.0 (CH<sub>3</sub>), 57.5 (CH<sub>2</sub>), 64.5 (CH<sub>2</sub>), 70.2 (C<sub>quart.</sub>), 91.1 (C<sub>quart.</sub>), 126.0 (CH), 128.9 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3024, 2961, 2899, 2854, 2174, 1659, 1442, 1351, 1251, 1085, 1031, 996, 929, 897, 846, 761, 702, 656. – EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 167 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 29), 141 ([M-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup>, 2), 136 (13), 111 ([M-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O]<sup>+</sup>, 20), 97 (27), 96 (13), 85 ([M-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>Si]<sup>+</sup>, 7), 83 (40), 81 (17), 74 (31), 73 ([Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100).

Trimethyl-[3-(3-methyl-but-2-enyloxy)-prop-1-ynyl]-silan (40d)

Die Synthese der Verbindung erfolgte in zwei Stufen:

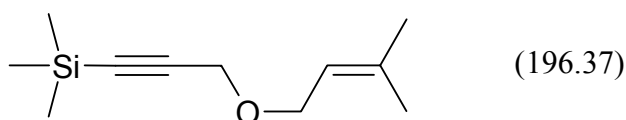
a) 3-Methyl-1-prop-2-inyloxy-but-2-en<sup>102</sup>



In einem 500-ml-Schlenkkolben wurden 8.83 g (0.220 mol) 60 %iges Natriumhydrid in ca. 250 ml trockenem THF vorgelegt und bei 0 °C langsam mit 17.2 g (0.200 mol, 20.5 ml) 3-Methyl-but-2-en-1-ol versetzt, wobei starke Wasserstoffentwicklung zu beobachten war. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde die Mischung mit 26.2 g (0.220 mol) 3-Brompropin versetzt und anschließend 18 h lang auf Siedetemperatur unter Rückfluss erhitzt. Danach ließ man abkühlen, goss die Mischung auf 250 ml Eiswasser und extrahierte dreimal mit je ca. 200 ml Diethylether. Nach Trocknung der gesammelten organischen Phasen mit Natriumsulfat wurde vom Trockenmittel abfiltriert. Die Lösemittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Zur Reinigung schloss sich eine fraktionierte Destillation an. Als Produkt ließen sich so 22.9 g (0.184 mol) 3-Methyl-1-prop-2-inyloxy-but-2-en in Form eines farblosen Öls (Sdp. 100 °C bei 100 mbar) isolieren. Ausbeute: 93 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  1.71 (s, 3 H), 1.76 (s, 3 H), 2.43 (t,  $J = 2.7$  Hz, 1 H), 4.03-4.09 (m, 2 H), 4.12 (d,  $J = 2.7$  Hz, 2 H), 5.30-5.38 (m, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  17.9 (CH<sub>3</sub>), 25.8 (CH<sub>3</sub>), 56.6 (CH<sub>2</sub>), 66.0 (CH<sub>2</sub>), 73.9 (CH), 79.9 (C<sub>quart.</sub>), 120.5 (CH), 138.1 (C<sub>quart.</sub>).

b) Trimethyl-[3-(3-methyl-but-2-enyloxy)-prop-1-ynyl]-silan (40d)<sup>110</sup>

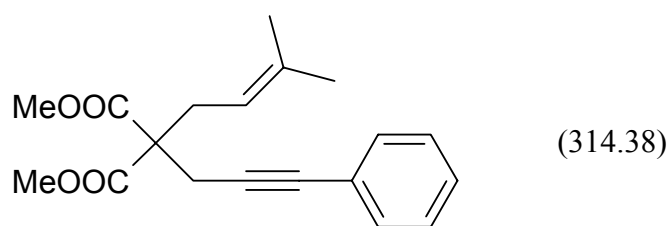


In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 4.96 g (0.204 mol) Magnesium vorgelegt und mit ca. 300 ml trockenem THF versetzt. Unter Rühren wurden langsam tropfenweise 22.2 g (0.204 mol, 15.2 ml) Ethylbromid zugegeben, wobei starke Erwärmung der Mischung feststellbar war. Ggf. wurde mit einem Eisbad gekühlt, so dass die Temperatur der Mischung unter 50 °C blieb. Nach vollständiger Zugabe des

Ethylbromids erwärmt man 30 min lang auf ca. 60-65 °C bis sich das Magnesium vollständig gelöst hatte, kühlt dann auf 0 °C und gab langsam tropfenweise 22.7 g (0.183 mol) 3-Methyl-1-prop-2-inyloxy-but-2-en zu, wobei Gasentwicklung (Ethan) auftrat. Nach Beendigung der Gasentwicklung erfolgte die Zugabe von 22.2 g (0.204 mol, 26.1 ml) Trimethylchlorsilan tropfenweise. Man erhitzte die Mischung 3 h lang auf Siedetemperatur unter Rückfluss, kühlt dann ab und goss die Mischung auf 300 ml Eiswasser. Es erfolgte dreimalige Extraktion mit Diethylether und Trocknung der vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat. Die Lösemittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand zur Reinigung einer Flash-Chromatographie (*n*-Hexan:Ether 50:1) an Kieselgel unterworfen. Diese lieferte als Produkt 30.2 g (0.154 mol) Trimethyl-[3-(3-methyl-but-2-enyloxy)-prop-1-ynyl]-silan in Form eines schwach gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 50:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.31). Ausbeute: 83 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  0.18 (s, 9 H), 1.71 (s, 3 H), 1.76 (s, 3 H), 4.03-4.08 (m, 2 H), 4.12 (s, 2 H), 5.30-5.38 (m, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  -0.18 (CH<sub>3</sub>), 17.9 (CH<sub>3</sub>), 25.4 (CH<sub>3</sub>), 57.5 (CH<sub>2</sub>), 65.8 (CH<sub>2</sub>), 91.0 (C<sub>quart.</sub>), 101.9 (C<sub>quart.</sub>), 120.5 (CH), 137.8 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2962 (w), 1378 (w), 1351 (w), 1250 (m), 1076 (m), 1024 (w), 993 (m), 844 (s), 761 (m). – EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 196 ([M]<sup>+</sup>, 4), 181 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 49), 151 ([M-3CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 25), 73 ([Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100). – HRMS [C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>OSi]: ber.: 196.1283, gef.: 196.1215.

### 2-(3-Methyl-but-2-enyl)-2-(3-phenyl-prop-2-ynyl)-malonsäuredimethylester (41a)

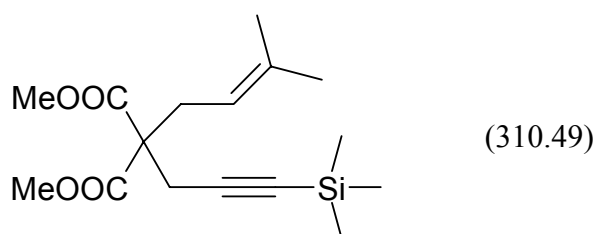


In einem 500-ml-Schlenkkolben wurden 2.96 g (0.074 mol) 60 %iges Natriumhydrid in ca. 200 ml trockenem THF vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Dann versetzte man tropfenweise mit 14.7 g (0.074 mol) 2-(3-Methyl-but-2-enyl)-malonsäuredimethylester und wartete das Ende der Wasserstoffentwicklung ab. Daraufhin wurden langsam 14.4 g (0.074 mol) (3-Brom-prop-1-ynyl)-benzol zugetropft und man ließ die Mischung auf Raumtemperatur erwärmen und 18 h lang rühren. Es erfolgte Hydrolyse mit 150 ml Wasser und dreimalige Extraktion mit jeweils 150 ml Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat

getrocknet und die Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rückstandes erfolgte mittels Flash-Chromatographie (*n*-Hexan:Ether 5:1) an Kieselgel und lieferte 20.9 g (0.066 mol) 2-(3-Methyl-but-2-enyl)-2-(3-phenyl-prop-2-ynyl)-malonsäuredimethylester in Form eines leicht gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 5:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.30). Ausbeute: 90 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  1.68 (s, 3 H), 1.71 (s, 3 H), 2.85 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 2 H), 3.00 (s, 2 H), 3.75 (s, 6 H), 4.90-4.99 (m, 1 H), 7.23-7.31 (m, 3 H), 7.32-7.40 (m, 2 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  17.7 (CH<sub>3</sub>), 23.2 (CH<sub>2</sub>), 25.8 (CH<sub>3</sub>), 30.7 (CH<sub>2</sub>), 52.4 (CH<sub>3</sub>), 57.3 (C<sub>quart.</sub>), 83.1 (C<sub>quart.</sub>), 84.5 (C<sub>quart.</sub>), 116.9 (CH), 123.1 (C<sub>quart.</sub>), 127.4 (CH), 128.0 (CH), 131.4 (CH), 136.6 (C<sub>quart.</sub>), 170.4 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2953 (m), 1738 (s), 1491 (w), 1438 (m), 1292 (s), 1225 (s), 1202 (s), 1177 (s), 1030 (m), 758 (m), 692 (m). – UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 242 nm (18299), 252 nm (15804). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 314 ([M]<sup>+</sup>, 3), 283 ([M-2CH<sub>3</sub>-H]<sup>+</sup>, 5), 254 ([M-COOCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 78), 239 (54), 195 (100), 179 (42), 145 (34), 115 (86), 91 (20).

#### 2-(3-Methyl-but-2-enyl)-2-(3-trimethylsilanyl-prop-2-ynyl)-malonsäuredimethylester (41b)



In einem 500-ml-Schlenkkolben wurden 3.30 g (0.081 mol) 60 %iges Natriumhydrid in ca. 250 ml trockenem THF vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Dann versetzte man tropfenweise mit 14.7 g (0.074 mol) 2-(3-Methyl-but-2-enyl)-malonsäuredimethylester und wartete das Ende der Wasserstoffentwicklung ab. Daraufhin wurden langsam 15.5 g (0.081 mol) (3-Bromo-prop-1-ynyl)-trimethyl-silan zugetropft und man ließ die Mischung auf Raumtemperatur erwärmen und 18 h lang rühren. Es erfolgte Hydrolyse mit 150 ml Wasser und dreimalige Extraktion mit jeweils 150 ml Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet und die Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rückstandes erfolgte durch Flash-Chromatographie (*n*-Hexan:Ether 5:1) an Kieselgel und lieferte 17.2 g (0.055 mol) 2-(3-Methyl-but-2-enyl)-2-(3-



trimethylsilanyl-prop-2-ynyl)-malonsäuredimethylester in Form eines leicht gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [ $n$ -Hexan:Ether 5:1,  $\text{SiO}_2$ ] = 0.53). Ausbeute: 75 %.

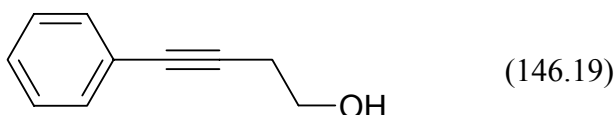
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  0.04 (s, 9 H), 1.58 (s, 3 H), 1.61 (s, 3 H), 2.67-2.74 (m, 4 H), 3.64 (s, 6 H), 4.76-4.83 (m, 1 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  -0.2 ( $\text{CH}_3$ ), 17.8 ( $\text{CH}_3$ ), 23.7 ( $\text{CH}_2$ ), 25.9 ( $\text{CH}_3$ ), 30.6 ( $\text{CH}_2$ ), 52.4 ( $\text{CH}_3$ ), 57.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 87.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 101.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 117.1 (CH), 136.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 170.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2956 (m), 2180 (m), 1741 (s), 1437 (s), 1319 (m), 1290 (s), 1251 (s), 1225 (s), 1200 (s), 1716 (s), 1074 (m), 1059 (m), 1033 (s), 845 (s), 761 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 310 ( $[\text{M}]^+$ , 9), 279 ( $[\text{M-H-2CH}_3]^+$ , 16), 251 ( $[\text{M-CH}_3\text{COO}]^+$ , 34), 235 (15), 227 (13), 167 (34), 147 (37), 135 (55), 119 (100), 89 (43), 73 ( $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 84), 69 (63). – HRMS [ $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{Si}$ ]: ber.: 310.1600, gef.: 310.1577.

#### 6.2.2.5 Synthese der 1,7-Enine

#### 4-(Cyclohex-2-enyloxy)-but-1-ynyl]-benzol (35)

Die Synthese der Verbindung erfolgte in zwei Stufen:

a) 4-Phenyl-but-3-in-1-ol<sup>124,125</sup>

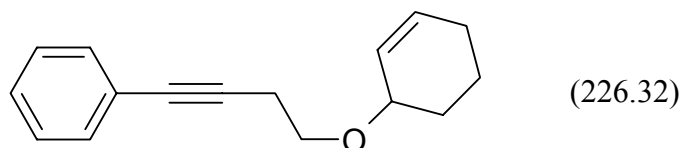


In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 12.2 g (0.500 mol) Magnesium vorgelegt und mit ca. 600 ml trockenem THF versetzt. Unter Rühren wurden langsam tropfenweise 54.5 g (0.500 mol, 37.3 ml) Ethylbromid zugegeben, wobei starke Erwärmung der Mischung feststellbar war. Ggf. wurde mit einem Eisbad gekühlt, so dass die Temperatur der Mischung unter 50 °C blieb. Nach vollständiger Zugabe des Ethylbromids erwärmte man 30 min lang auf ca. 60-65 °C bis sich das Magnesium vollständig gelöst hatte, kühlte dann auf 0 °C und gab langsam tropfenweise 51.1 g (0.500 mol) Phenylacetylen zu, wobei Gasentwicklung (Ethan) auftrat. Die Mischung ließ man bei Raumtemperatur weitererrühren. Parallel dazu wurden in einem 1-l-Schlenkkolben in ca. 400 ml trockenem Ether bei 0 °C 24.0 g (0.600 mol) 60 %iges Natriumhydrid suspendiert. Dazu ließ man langsam 48.3 g (0.600 mol, 40.3 ml) 2-Chlorethanol tropfen, wobei starke

Gasentwicklung (Wasserstoff) und Niederschlagsbildung (Natriumchlorid) auftraten. Nach vollständiger Zugabe ließ man weitere 2.5 h bei 0 °C rühren. Schließlich tropfte man bei 0 °C die so erzeugte Lösung von Oxiran in Ether langsam zur zuvor erzeugten Lösung des deprotonierten Phenylacetyls. Die erzeugte Mischung ließ man auf Raumtemperatur auftauen und weitere 12 h lang rühren. Danach erfolgte Hydrolyse durch Zugabe von Wasser und verd. Salzsäure, so dass alle zunächst gebildeten Niederschläge wieder in Lösung gingen. Es erfolgte fünfmalige Extraktion mit Diethylether und Trocknung der vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat. Das Trocknungsmittel wurde abfiltriert. Die Lösemittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand, der laut GC/MS einen Anteil von ca. 50 % erwünschtem Produkt enthielt, zur Reinigung einer fraktionierten Destillation unterworfen. Diese lieferte 30.3 g (0.207 mol) reines 4-Phenyl-but-3-in-1-ol in Form eines farblosen, zähflüssigen Öls (Sdp. 93-97 °C bei 2 mbar). Ausbeute: 41 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta$  2.66 (t,  $J = 6.3$  Hz, 2 H), 3.58 (s, 1 H), 3.71 (t,  $J = 6.4$  Hz, 2 H), 7.12-7.49 (m, 5 H). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 146 ( $[\text{M}]^+$ , 70), 115 ( $[\text{M}-\text{CH}_2\text{OH}]^+$ , 100), 89 (16).

b) [4-(Cyclohex-2-enyloxy)-but-1-ynyl]-benzol (**35**)<sup>126</sup>



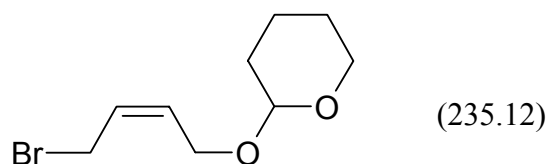
In einem 500-ml-Dreihalskolben wurden 4.60 g (0.115 mol) 60 %iges Natriumhydrid in ca. 300 ml trockenem THF vorgelegt und langsam mit 15.3 g (0.105 mol) 4-Phenyl-but-3-in-1-ol versetzt, wobei starke Wasserstoffentwicklung zu beobachten war. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurden 18.5 g (0.115 mol, 13.5 ml) 3-Brom-cyclohexen zugegeben. Die Mischung wurde 18 h lang auf Siedetemperatur unter Rückfluss erhitzt, danach abgekühlt und auf 200 ml Wasser gegossen. Nach dreimaliger Extraktion mit je ca. 150 ml Diethylether, Trocknung mit Natriumsulfat, Filtration und Entfernen der Lösemittel unter vermindertem Druck erfolgte Reinigung der Rohmischung durch Flash-Chromatographie (*n*-Hexan:Ether 12:1) an Kieselgel. Diese lieferte 8.76 g (39.0 mmol) [4-(Cyclohex-2-enyloxy)-but-1-ynyl]-benzol in Form eines intensiv gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 5:1,  $\text{SiO}_2$ ] = 0.65). Ausbeute: 37 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  1.48-2.18 (m, 6 H), 2.73 (t,  $J = 7.2$  Hz, 2 H), 3.65-3.81 (m, 2 H), 3.93-4.01 (m, 1 H), 5.80-5.96 (m, 2 H), 7.27-7.37 (m, 3 H), 7.40-7.49 (m, 2 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  19.0 ( $\text{CH}_2$ ), 21.2 ( $\text{CH}_2$ ), 25.1 ( $\text{CH}_2$ ), 28.2 ( $\text{CH}_2$ ), 66.4 ( $\text{CH}_2$ ), 72.9 ( $\text{CH}_2$ ), 81.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 86.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 123.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 128.0 (CH), 130.9 (CH), 131.4 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3028 (m), 2935 (s), 2863 (m), 1647 (w), 1593 (m), 1490 (s), 1442 (m), 1099 (s), 756 (s), 727 (m), 692 (s). – UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 242 nm (16366), 252 nm (14677). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 226 ( $[\text{M}]^+$ , 11), 198 ( $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4]^+$ , 63), 151 (14), 128 ( $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_9\text{OH}]^+$ , 30), 115 (22), 81 ( $[\text{C}_6\text{H}_9]^+$ , 100). – HRMS [ $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}$ ]: ber.: 226.1358, gef.: 226.1362.

(Z)-4-(4-Trimethylsilylanyl-but-3-inyloxy)-but-2-en-1-ol (24)

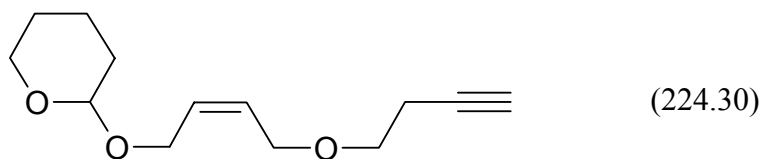
Die Synthese der Verbindung erfolgte in drei Stufen:

a) 2-((Z)-4-Brom-but-2-enyloxy)-tetrahydropyran



In einem 1-l-Schlenkkolben wurden 650 ml trockener Ether, 43.1 g (0.250 mol) (Z)-4-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-but-2-en-1-ol und 2 ml Pyridin vorgelegt. Bei 0 °C erfolgte die langsame Zugabe von 27.1 g (0.100 mol) Phosphortribromid. Nach 15 min bei 0 °C ließ man die Mischung auf Raumtemperatur erwärmen und erhitzte anschließend 18 h lang unter Rückfluss zum Sieden. Die Reaktionsmischung wurde anschließend auf 350 ml Wasser gegossen und mit Kaliumcarbonat schwach basisch gestellt. Dreimalige Extraktion mit je 250 ml Diethylether, Trocknung mit Natriumsulfat und Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck lieferte 42.3 g (0.180 mol) 2-((Z)-4-Bromo-but-2-enyloxy)-tetrahydropyran als Rohprodukt in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [ $n$ -Hexan:Ether 5:1,  $\text{SiO}_2$ ] = 0.40), welches ohne weitere Reinigung weiter eingesetzt wurde. Ausbeute: 72 %.

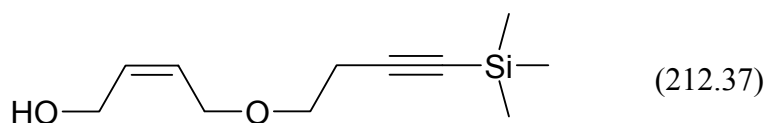
## b) 2-((Z)-4-But-3-inyloxy-but-2-enyloxy)-tetrahydropyran



In einem 1-l-Dreihalskolben wurden 7.20 g (0.179 mol) 60 %iges Natriumhydrid in ca. 500 ml trockenem THF vorgelegt und langsam mit 12.5 g (0.179 mol) But-3-in-1-ol versetzt, wobei starke Wasserstoffentwicklung zu beobachten war. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurden 42.1 g (0.179 mol) 2-((Z)-4-Brom-but-2-enyloxy)-tetrahydropyran zugetropft. Die Mischung wurde 18 h lang auf Siedetemperatur unter Rückfluss erhitzt, danach abgekühlt und auf 350 ml Wasser gegossen. Nach dreimaliger Extraktion mit je ca. 150 ml Diethylether, Trocknung mit Natriumsulfat, Filtration und Entfernen der Lösemittel unter vermindertem Druck erfolgte Reinigung der Rohmischung durch Flash-Chromatographie (*n*-Hexan:Ether 5:1) an Kieselgel. Diese lieferte 16.1 g (0.072 mol) 2-((Z)-4-But-3-inyloxy-but-2-enyloxy)-tetrahydropyran in Form eines intensiv gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 10:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.59). Ausbeute: 40 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta$  1.46-1.91 (m, 6 H), 1.98-2.03 (m, 1 H), 2.42-2.52 (m, 2 H), 3.46-3.51 (m, 3 H), 3.80-3.92 (m, 1 H), 4.00-4.15 (m, 3 H), 4.22-4.33 (m, 1 H), 4.60-4.66 (m, 1 H), 5.66-5.79 (m, 2 H).

## c) (Z)-4-(4-Trimethylsilanyl-but-3-inyloxy)-but-2-en-1-ol



In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 1.90 g (0.078 mol) Magnesium vorgelegt und mit 300 ml trockenem THF versetzt. Unter Rühren wurden langsam tropfenweise 8.50 g (0.078 mol, 5.85 ml) Ethylbromid zugegeben, wobei starke Erwärmung der Mischung feststellbar war. Ggf. wurde mit einem Eisbad gekühlt, so dass die Temperatur der Mischung unter 50 °C blieb. Nach vollständiger Zugabe des Ethylbromids erwärmte man 45 min lang auf ca. 65 °C bis sich das Magnesium vollständig gelöst hatte, kühlte dann auf Raumtemperatur ab und gab langsam tropfenweise 15.9 g (0.071 mol) 2-((Z)-4-But-3-inyloxy-but-2-enyloxy)-tetrahydropyran, in 50 ml THF gelöst, zu,

wobei Gasentwicklung (Ethan) auftrat. Nach Beendigung der Gasentwicklung erfolgte die Zugabe von 8.47 g (0.078 mol, 10.0 ml) Trimethylchlorsilan tropfenweise. Die Mischung wurde 3 h lang bei 60 °C gerührt und dann auf 200 ml Eiswasser gegossen. Die Mischung wurde mit soviel verd. Salzsäure versetzt bis sich alle gebildeten Niederschläge wieder gelöst hatten. Es erfolgte dreimalige Extraktion mit Diethylether und Trocknung der vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat. Die Lösemittel wurden unter vermindertem Druck vollständig entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde in 250 ml trockenem Methanol aufgenommen und mit 1.50 g Amberlyst 15 als saurem Katalysator versetzt. Die so erhaltene Reaktionsmischung wurde 3 h lang gerührt. Anschließend erfolgte die Abtrennung des Katalysators durch Filtration. Das Lösemittel wurde erneut unter vermindertem Druck vollständig entfernt. Zur Reinigung des Rohproduktes erfolgte eine Flash-Chromatographie (*n*-Hexan:Ether 1:2) an Kieselgel. Diese lieferte als Produkt 9.98 g (0.047 mol) (*Z*)-4-(4-Trimethylsilylanyl-but-3-inyloxy)-but-2-en-1-ol in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, SiO<sub>2</sub>] = 0.32). Ausbeute über zwei Stufen: 60 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ 0.09 (s, 9 H), 2.45 (t, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 2.68 (s, 1 H), 3.50 (t, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 4.03 (d, *J* = 6.2 Hz, 2 H), 4.13 (d, *J* = 6.3 Hz, 2 H), 5.56-5.66 (m, 1 H), 5.70-5.80 (m, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz): δ -0.1 (CH<sub>3</sub>), 21.1 (CH<sub>2</sub>), 58.3 (CH<sub>2</sub>), 66.3 (CH<sub>2</sub>), 68.5 (CH<sub>2</sub>), 85.8 (C<sub>quart.</sub>), 103.3 (C<sub>quart.</sub>), 127.7 (CH), 132.4 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3391 (m), 3024 (w), 2959 (m), 2898 (m), 2867 (m), 2178 (m), 1411 (w), 1329 (w), 1250 (m), 1107 (m), 1035 (m), 908 (w), 844 (s), 760 (m), 699 (w), 640 (w). – EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 212 ([M]<sup>+</sup>, 2), 194 ([M-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 5), 181 ([M-CH<sub>2</sub>OH]<sup>+</sup>, 31), 143 (23), 127 (36), 121 (43), 109 (43), 97 (55), 73 ([Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100). – HRMS [C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>Si ([M-H]<sup>+</sup>): ber.: 211.1155, gef.: 211.1131.

## 6.2.3 Rhodium- und palladiumkatalysierte *Alder*-En-Reaktionen

### 6.2.3.1 Rhodiumkatalysierte *Alder*-En-Reaktionen<sup>127</sup>

Alle rhodiumkatalysierten *Alder*-En-Reaktionen wurden nach zwei unterschiedlichen Standardvorschriften durchgeführt.

**Methode A:** In einem 25-ml-Schlenkkolben wurde der entsprechende Rh(I)-Phosphan-Komplex vorgelegt und in 10 ml DCE gelöst. Nach evtl. Kühlung auf 0 °C wurde das jeweilige Substrat zugegeben und die Mischung 3 min gerührt. Danach fügte man AgSbF<sub>6</sub>,

gelöst in ca. 5 ml DCE, hinzu. Nach kurzer Zeit bildete sich AgCl-Niederschlag und der aktive Katalysator wurde generiert. Der Reaktionsverlauf wurde mittels DC kontrolliert. Nach vollständiger Umsetzung des jeweiligen Substrates wurde die Reaktion durch Gießen der Reaktionsmischung auf 150 ml Diethylether gestoppt. Nach 10 min wurden alle ausgefallenen Niederschläge abfiltriert und die erhaltene Lösung vom Lösemittel befreit. Der Rückstand wurde mittels Flash-Chromatographie gereinigt.

**Methode B:** In einem 25-ml-Schlenkkolben wurde die entsprechende Menge  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{COD})]_2$  (**29**) als Katalysator-Vorstufe vorgelegt, in 13.5 ml DCE gelöst und mit dem Bisphosphan dppb versetzt. Nach ca. 2 min langem Rühren wurden das jeweilige Substrat und nach weiteren 3 min Rühren 1.5 ml einer 0.15 M (0.225 mmol, 0.077 g)  $\text{AgSbF}_6$ -Lösung in DCE hinzugefügt. Die weitere Reaktionskontrolle und Aufarbeitung erfolgte analog der Methode A.

In manchen Fällen wurden auch 1.00 mmol oder nur 0.50 mmol Substrat eingesetzt, wobei die Einwaagen der anderen Reaktionspartner angepasst wurden. Die jeweiligen genauen Einwaagen der Startmaterialien und die der entsprechenden Produkte sind in *Tabelle 22* zusammengefasst.

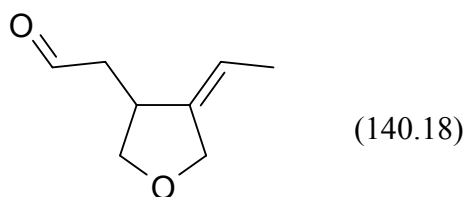
**Tabelle 22.** *Versuchsübersicht der rhodiumkatalysierten Alder-En-Reaktionen – Einwaagen und Ausbeuten.*

Nr.	Substrat	Kat. <sup>[a]</sup> + Additiv	$\text{AgSbF}_6$ [g]	LM	Temp.	t	Prod.	Ausb.
1 <sup>[b]</sup>	0.298 g <b>1b</b> (1.50 mmol)	0.085 g <b>28</b> (5 %)	0.052 (10 %)	15 ml DCE	60 °C	20 h	0.089 g <b>30</b>	30 %
2 <sup>[c]</sup>	0.298 g <b>1b</b> (1.50 mmol)	0.037 g <b>29</b> (5 %), 0.096 g dppb (15 %)	0.077 (15 %)	15 ml DCE	RT	2.5 h	---	---
3 <sup>[c]</sup>	0.210 g <b>1c</b> (1.50 mmol)	0.037 g <b>29</b> (5 %), 0.096 g dppb (15 %)	0.077 (15 %)	15 ml DCE	0 °C	20 min	0.151 g <b>4a</b>	72 %
4 <sup>[b]</sup>	0.210 g <b>1c</b> (1.50 mmol)	0.085 g <b>28</b> (5 %)	0.052 (10 %)	15 ml DCE	RT	28 h	0.095 g <b>4a</b>	45 %
5 <sup>[b]</sup>	0.255 g <b>1d</b> (1.50 mmol)	0.085 g <b>28</b> (5 %)	0.052 (10 %)	15 ml DCE	0 °C → RT	30 min → 90 min	0.250 g <b>4d</b>	98 %
6 <sup>[b]</sup>	0.255 g <b>1d</b> (1.50 mmol)	0.086 g <b>28</b> (5 %)	0.052 (10 %)	15 ml DCE	RT	15 min	0.235 g <b>4d</b>	92 %

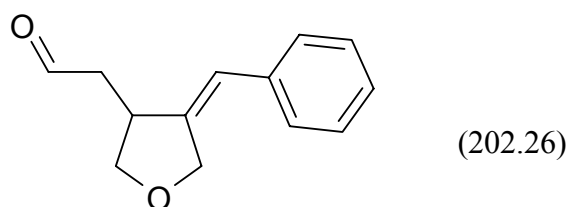
*Fortsetzung der Tabelle 22. Versuchsübersicht der rhodiumkatalysierten Alder-En-Reaktionen – Einwaagen und Ausbeuten.*

Nr.	Subst.	Kat. <sup>[a]</sup> + Additiv	AgSbF <sub>6</sub> [g]	LM	Temp.	t	Prod.	Ausb.
7 <sup>[b]</sup>	0.303 g <b>1e</b> (1.50 mmol)	0.085 g <b>28</b> (5 %)	0.052 (10 %)	15 ml DCE	RT	36 h	0.109 g <b>4b</b>	36 %
8 <sup>[c]</sup>	0.303 g <b>1e</b> (1.50 mmol)	0.085 g <b>28</b> (5 %)	0.062 (12 %)	15 ml DCE	RT	18 h	0.127 g <b>4b</b>	42 %
9 <sup>[b]</sup>	0.303 g <b>1e</b> (1.50 mmol)	0.139 g <b>27</b> (10 %)	0.052 (10 %)	15 ml DCE	RT	30 min	0.055 g <b>4b</b> , 0.097 g <b>31</b>	18 % <b>4b</b> , 32 % <b>31</b>
10 <sup>[b]</sup>	0.303 g <b>1e</b> (1.50 mmol)	0.139 g <b>27</b> (10 %)	0.053 (10 %)	15 ml DCE	0 °C → RT	2 h → 1 h	0.106 g <b>4b</b> , 0.100 g <b>31</b>	35 % <b>4b</b> , 33 % <b>31</b>
11 <sup>[b]</sup>	0.303 g <b>1e</b> (1.50 mmol)	0.139 g <b>27</b> (10 %)	0.052 (10 %)	15 ml DCE	-15 °C → RT → rfl.	5 min → 1.5 h → 1.5 h	0.112 g <b>4b</b> , 0.109 g <b>31</b>	37 % <b>4b</b> , 36 % <b>31</b>
12 <sup>[c]</sup>	0.189 g <b>1f</b> (1.50 mmol)	0.037 g <b>29</b> (5 %), 0.096 g dppb (15 %)	0.077 (15 %)	15 ml DCE	RT	10 min	0.059 g <b>4f</b>	31 %
13 <sup>[c]</sup>	0.189 g <b>1f</b> (1.50 mmol)	0.037 g <b>29</b> (5 %), 0.096 g dppb (15 %)	0.077 (15 %)	15 ml DCE	RT → rfl.	15 min → 30 min	---	---
14 <sup>[c]</sup>	0.210 g <b>1h</b> (1.50 mmol)	0.037 g <b>29</b> (5 %), 0.077 g dppb (15 %)	0.077 (15 %)	15 ml DCE	0 °C	18 h	---	---
15 <sup>[c]</sup>	0.312 g <b>2a</b> (1.00 mmol)	0.015 g <b>29</b> (3 %), 0.034 g dppb (8 %)	0.028 (8 %)	10 ml DCE	RT	18 h	---	---
16 <sup>[c]</sup>	0.154 g <b>25</b> (1.00 mmol)	0.025 g <b>29</b> (5 %), 0.068 g BINAP (15 %)	0.021 g AgBF <sub>4</sub> (10 %)	10 ml DCE	0 °C → RT → MW <sup>[d]</sup>	15 min → 30 min → 10 min	---	---
17 <sup>[c]</sup>	0.108 g <b>26</b> (0.50 mmol)	0.025 g <b>29</b> (5 %), 0.030 g dppb (15 %)	0.078 (15 %)	5 ml DCE	RT	5 h	---	---
18 <sup>[c]</sup>	0.108 g <b>26</b> (0.50 mmol)	0.025 g <b>29</b> (5 %), 0.030 g dppb (15 %)	0.078 (15 %)	5 ml DCE	60 °C	20 h	---	---

[a] **28** = [Rh(Cl)(dppb)<sub>2</sub>], **27** = RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, **29** = [Rh(Cl)(COD)]<sub>2</sub>. [b] Methode A. [c] Methode B. [d] In einem Mikrowellenreaktor erhitzt auf 150 °C.

[4-Eth-(Z)-yliden-tetrahydrofuran-3-yl]-acetaldehyd (4a)

Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **4a** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.31). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  1.53 (dq,  $J = 6.8$  Hz,  $J = 1.9$  Hz, 3 H), 2.58 (ddd,  $J = 12.4$  Hz,  $J = 5.3$  Hz,  $J = 1.5$  Hz, 2 H), 3.05 (m, 1 H), 3.45 (dd,  $J = 8.7$  Hz,  $J = 6.0$  Hz, 1 H), 4.04 (dd,  $J = 8.7$  Hz,  $J = 6.4$  Hz, 1 H), 4.29 (s, 2 H), 5.28 (m, 1 H), 9.75 (s, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  14.6 (CH<sub>3</sub>), 37.7 (CH), 47.2 (CH<sub>2</sub>), 69.0 (CH<sub>2</sub>), 73.4 (CH<sub>2</sub>), 115.1 (CH), 141.7 (C<sub>quart.</sub>), 141.7 (C<sub>quart.</sub>), 201.0 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2940 (w), 2855 (m), 2725 (m), 1722 (s), 1454 (w), 1384 (w), 1179 (w), 1082 (m), 1061 (m), 929 (w), 825 (s). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 139 ([M]<sup>+</sup>, 30), 125 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 6), 122 ([M-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 43), 112 ([M-CO]<sup>+</sup>, 10), 97 ([C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O]<sup>+</sup>, 100), 96 ([C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O]<sup>+</sup>, 57), 81 (20), 79 (24), 69 ([C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O]<sup>+</sup>, 30), 67 ([C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 36), 55 (21), 53 (23). – HRMS [C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>]: ber.: 140.0832, gef.: 140.0836.

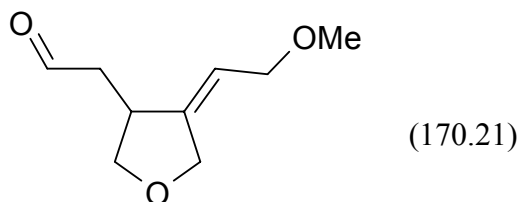
{4-[1-Phenyl-meth-(Z)-yliden]-tetrahydrofuran-3-yl}-acetaldehyd (4b)

Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **4b** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.33). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  2.71 (ddd,  $J = 17.5$  Hz,  $J = 8.5$  Hz,  $J = 1.2$  Hz, 1 H), 2.86 (ddd,  $J = 18.0$  Hz,  $J = 5.2$  Hz,  $J = 1.1$  Hz, 1 H), 3.26-3.39 (m, 1 H), 3.57 (dd,  $J = 8.8$  Hz,  $J = 5.5$  Hz, 1 H), 4.12 (dd,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 6.3$  Hz, 1 H), 4.56-4.70 (m, 2 H), 6.32-6.38 (m, 1 H), 7.08-7.16 (m, 2 H), 7.18-7.26 (m, 1 H), 7.30-7.38 (m, 2 H), 9.85 (s, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  39.5 (CH), 47.4 (CH<sub>2</sub>), 69.8 (CH<sub>2</sub>), 72.3 (CH<sub>2</sub>), 121.4 (CH), 126.8 (CH), 127.9 (CH), 128.4 (CH), 136.8 (C<sub>quart.</sub>), 143.5 (C<sub>quart.</sub>), 200.5 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3057 (w), 3026 (w), 2957 (s), 2925 (s), 2854 (s), 1719 (s), 1492 (m), 1449 (m), 1362 (m), 1222 (m), 1175 (m), 1063 (m), 929 (m), 758 (m), 697 (m). – UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ )



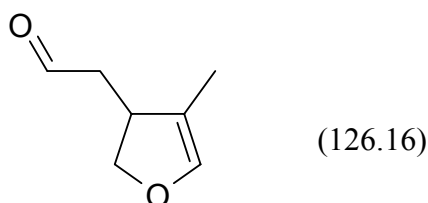
294 nm (1111), 284 nm (1726), 266 nm (5893), 254 nm (8305). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 202 ( $[M]^+$ , 75), 158 ( $[M-H_3CCO]^+$ , 78), 129 (100), 91 (99), 77 (32), 57 (33). – HRMS [ $C_{13}H_{14}O_2$ ]: ber.: 202.0994, gef.: 202.1005.

{4-[2-Methoxy-eth-(Z)-yliden]-tetrahydrofuran-3-yl}-acetaldehyd (4d)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **4d** in Form eines roten Öls ( $R_f$  [ $n$ -Hexan:Aceton 2:1,  $SiO_2$ ] = 0.39).  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz):  $\delta$  2.56 (ddd,  $J = 18.1$  Hz,  $J = 8.7$  Hz,  $J = 1.2$  Hz, 1 H), 2.72 (ddd,  $J = 18.1$  Hz,  $J = 4.9$  Hz,  $J = 1.1$  Hz, 1 H), 3.06-3.19 (m, 1 H), 3.28 (s, 3 H), 3.44 (dd,  $J = 8.6$  Hz,  $J = 5.9$  Hz, 1 H), 3.78-3.84 (m, 2 H), 4.06 (dd,  $J = 8.6$  Hz,  $J = 6.8$  Hz, 1 H), 4.31-4.36 (m, 2 H), 5.37-5.45 (m, 1 H), 9.75-9.78 (m, 1 H). –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  37.8 (CH), 47.0 ( $CH_2$ ), 58.1 ( $CH_3$ ), 68.7 ( $CH_2$ ), 69.7 ( $CH_2$ ), 72.9 ( $CH_2$ ), 117.0 (CH), 145.2 ( $C_{quart.}$ ), 200.4 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] 2980 (w), 2929 (m), 2828 (m), 2728 (w), 1722 (s), 1454 (w), 1386 (w), 1196 (w), 1163 (m), 1119 (m), 930 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 138 ( $[M-H_3COH]^+$ , 88), 125 (80), 110 (94), 95 (100), 79 (81), 58 (29), 41 (79). – HRMS [ $C_9H_{14}O_3$ ]: ber.: 170.0943, gef.: 170.0935.

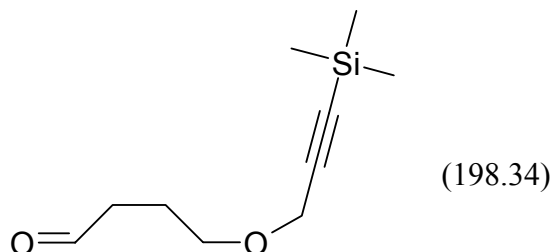
(4-Methyl-2,3-dihydrofuran-3-yl)-acetaldehyd (4f)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **4f** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [ $n$ -Hexan:Ether 2:1,  $SiO_2$ ] = 0.31).  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz):  $\delta$  1.55 (t,  $J = 1.1$  Hz, 3 H), 2.41 (ddd,  $J = 18.3$  Hz,  $J = 9.2$  Hz,  $J = 1.4$  Hz, 1 H), 2.71 (ddd,  $J = 18.4$  Hz,  $J = 2.9$  Hz,  $J = 1.0$  Hz, 1 H), 3.08-3.20 (m, 1 H), 3.84 (dd,  $J = 9.3$  Hz,  $J = 6.3$  Hz, 1 H), 4.45 (t,  $J = 9.5$  Hz, 1 H), 5.99-6.03 (m, 1 H), 9.75 (s, 1 H). –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  9.1 ( $CH_3$ ), 39.7 (CH), 47.2 ( $CH_2$ ), 75.1

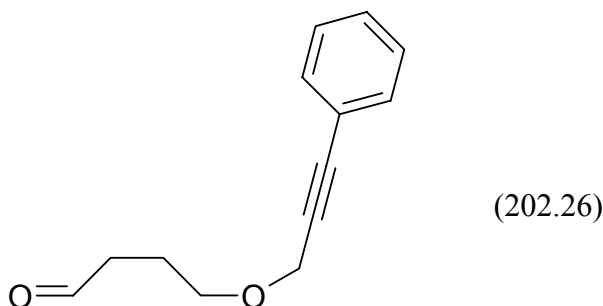
(CH<sub>2</sub>), 111.1 (C<sub>quart.</sub>), 140.8 (CH), 201.0 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2920 (m), 2886 (m), 2726 (w), 1721 (s), 1668 (m), 1453 (w), 1387 (m), 1347 (w), 1250 (w), 1191 (w), 1099 (s), 998 (m), 927 (m), 845 (m), 524 (m). – EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 126 ([M]<sup>+</sup>, 30), 113 (34), 101 (12), 83 (100), 55 (4), 41 (38). – HRMS [C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>]: ber.: 126.0681, gef.: 126.0680.

4-(3-Trimethylsilanyl-prop-2-inyloxy)-butyraldehyd (30)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **30** in Form eines gelb gefärbten Öls (*R<sub>f</sub>* [*n*-Hexan:Aceton 2:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.38). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  0.14 (s, 9 H), 1.88 (m, 2 H), 2.53 (dt, *J* = 7.2 Hz, *J* = 1.1 Hz, 2 H), 3.50 (t, *J* = 6.0 Hz, 2 H), 4.07 (s, 2 H), 9.75 (t, *J* = 1.5 Hz, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  -0.26 (CH<sub>3</sub>), 22.2 (CH<sub>2</sub>), 40.7 (CH<sub>2</sub>), 58.8 (CH<sub>2</sub>), 68.7 (CH<sub>2</sub>), 91.2 (C<sub>quart.</sub>), 101.4 (C<sub>quart.</sub>), 202.1 (CH). – EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 213 ([M]<sup>+</sup>, 6), 199 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 5), 183 ([M-C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup>, 5), 159 (25), 151 (14), 141 ([M-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 2), 129 (5), 127 (20), 113 (84), 85 (51), 83 (56), 75 (60), 73 ([Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100), 61 (11). – HRMS [C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>Si]: ber.: 214.1018, gef.: 214.1033.

4-(3-Phenyl-prop-2-inyloxy)-butyraldehyd (31)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **31** in Form eines gelb gefärbten Öls (*R<sub>f</sub>* [*n*-Hexan:Ether 3:2, SiO<sub>2</sub>] = 0.29). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta$  1.96 (q, *J* = 6.4 Hz, 2 H), 2.59 (dt, *J* = 7.1 Hz, *J* = 1.2 Hz, 2 H), 3.63 (t, *J* = 6.2 Hz, 2 H), 4.35 (s, 2 H), 7.37 (m, 5 H), 9.8 (s, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR

(CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  22.3 (CH<sub>2</sub>), 40.8 (CH<sub>2</sub>), 58.8 (CH<sub>2</sub>), 68.8 (CH<sub>2</sub>), 85.0 (C<sub>quart.</sub>), 86.2 (C<sub>quart.</sub>), 122.5 (C<sub>quart.</sub>), 128.3 (CH), 128.4 (CH), 131.7 (CH), 202.1 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3057 (w), 2932 (m), 2856 (m), 2725 (m), 2237 (w), 1723 (s), 1598 (w), 1490 (s), 1442 (m), 1411 (w), 1390 (w), 1356 (m), 1257 (w), 1195 (w), 1095 (s), 1030 (w), 962 (w), 919 (w), 759 (s), 692 (s), 527 (m). – EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 201 ([M]<sup>+</sup>, 5), 173 ([M-CO]<sup>+</sup>, 3), 146 ([M-C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O]<sup>+</sup>, 3), 131 ([C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O]<sup>+</sup>, 25), 115 ([C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 100), 103 (9), 43 (4). – HRMS [C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>]: ber.: 202.0988, gef.: 202.0956.

### 6.2.3.2 Palladiumkatalysierte *Alder*-En-Reaktionen<sup>128</sup>

Alle palladiumkatalysierten *Alder*-En-Reaktionen wurden nach derselben Reaktionsvorschrift durchgeführt. In einem 25-ml-Schlenkkolben wurde der Katalysator Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·CHCl<sub>3</sub> (**32**) vorgelegt und in DCE gelöst. Anschließend wurden das Substrat und nach kurzem Rühren zwei Äquivalente (bzgl. Substrat) Carbonsäure zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur gerührt und mittels DC-Kontrolle überwacht. Nach vollendeter Reaktion wurde die jeweilige Mischung mit ca. 150 ml Diethylether verdünnt, von allen unlöslichen Stoffen abfiltriert und durch Flash-Chromatographie gereinigt. Die jeweiligen genauen Einwaagen der Startmaterialien und die entsprechenden Produkte sind in *Tabelle 23* zusammengefasst.

**Tabelle 23.** *Versuchsübersicht der palladiumkatalysierten Alder-En-Reaktionen – Einwaagen und Ausbeuten.*

Nr.	Substrat	Kat. [g]	org. Säure	LM	Temp.	t	Prod. <sup>[a]</sup>	Ausb. <sup>[b]</sup>
1	0.166 g <b>1a</b> (1.00 mmol)	0.041	0.021 g <i>rac</i> - <b>34</b> (10 %)	10 ml DCE	RT	1 h	k.U.	---
2	0.298 g <b>1b</b> (1.50 mmol)	0.062	0.138 g HCOOH (2.00 mmol)	15 ml DCE	RT	30 min	0.215 g <b>4c</b>	72 %
3	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	---	0.021 g <i>rac</i> - <b>34</b> (10 %)	10 ml DCE	RT	45 min	k.U.	---
4	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.041	---	10 ml DCE	RT	45 min	k.U.	---

**Fortsetzung der Tabelle 23.** *Versuchsübersicht der palladiumkatalysierten Alder-En-Reaktionen – Einwaagen und Ausbeuten.*

Nr.	Substrat	Kat. [g]	org. Säure	LM	Temp.	t	Prod. <sup>[a]</sup>	Ausb. <sup>[b]</sup>
5	0.298 g <b>1b</b> (1.50 mmol)	0.062 (4 %)	0.007 g HCOOH (20 %)	15 ml DCE	RT	25 min	0.245 g <b>4c</b>	82 %
6	0.298 g <b>1b</b> (1.50 mmol)	0.062 (4 %)	0.031 g <i>rac</i> - <b>34</b> (10 %)	15 ml DCE	RT	35 min	0.254 g <b>4c</b>	85 %
7	0.298 g <b>1b</b> (1.50 mmol)	0.062 (4 %)	0.031 g ( <i>S</i> )- <b>34</b> (10 %)	15 ml DCE	RT	30 min	0.235 g <b>4c</b>	79 %
8	0.210 g <b>1c</b> (1.50 mmol)	0.062 (4 %)	0.138 g HCOOH (2.00 mmol)	15 ml DCE	RT	18 h	0.086 g <b>4a</b>	41 %
9	0.255 g <b>1d</b> (1.50 mmol)	0.062 (4 %)	0.138 g HCOOH (2.00 mmol)	15 ml DCE	RT	30 min	0.166 g <b>4d</b>	65 %
10	0.303 g <b>1e</b> (1.50 mmol)	0.062 (4 %)	0.180 g H <sub>3</sub> CCOOH (2.00 mmol)	15 ml DCE	RT	28 h	0.121 g <b>4b</b>	40 %
11	0.303 g <b>1e</b> (1.50 mmol)	0.062 (4 %)	0.138 g HCOOH (2.00 mmol)	15 ml DCE	RT	85 min	0.197 g <b>4b</b>	65 %
12	0.189 g <b>1f</b> (1.50 mmol)	0.062 (4 %)	0.138 g HCOOH (2.00 mmol)	15 ml DCE	RT	18 h	k.U.	---
13	0.184 g <b>1i</b> (1.00 mmol)	0.031 (3 %)	0.092 g HCOOH (2.00 mmol)	10 ml DCE	RT	2 h	k.U.	---
14	0.184 g <b>1i</b> (1.00 mmol)	0.031 (3 %)	0.092 g HCOOH (2.00 mmol)	10 ml DCE	45 °C	1 h	k.U.	---
15	0.185 g <b>1i</b> (1.00 mmol)	0.041 (4 %)	0.327 g Cl <sub>3</sub> CCOOH (2.00 mmol)	10 ml DCE	RT	3 h	0.076 g <b>4e</b>	41 %
16	0.237 g <b>1k</b> (1.00 mmol)	0.041 (4 %)	0.092 g HCOOH (2.00 mmol)	10 ml DCE	RT	2 h	k.U.	---
17	0.232 g <b>1l</b> (1.00 mmol)	0.041 (4 %)	0.092 g HCOOH (2.00 mmol)	10 ml DCE	RT	20 h	k.U.	---
18	0.312 g <b>2a</b> (1.00 mmol)	0.031 (3 %)	0.092 g HCOOH (2.00 mmol)	10 ml DCE	RT	2 h	0.247 g <b>5c</b>	79 %
19	0.316 g <b>2b</b> (1.00 mmol)	0.031 (3 %)	0.092 g HCOOH (2.00 mmol)	10 ml DCE	RT	5.5 h	0.163 g <b>5b</b>	52 %

**Fortsetzung der Tabelle 23.** *Versuchsübersicht der palladiumkatalysierten Alder-En-Reaktionen – Einwaagen und Ausbeuten.*

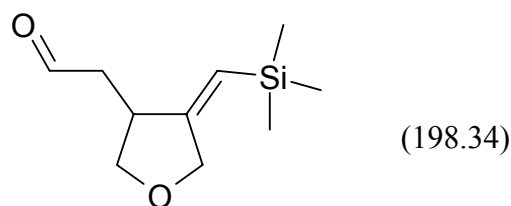
Nr.	Substrat	Kat. [g]	org. Säure	LM	Temp.	t	Prod. <sup>[a]</sup>	Ausb. <sup>[b]</sup>
20	0.317 g <b>2b</b> (1.00 mmol)	0.041 (4 %)	0.092 g HCOOH (2.00 mmol)	10 ml DCE	RT	100 min	0.248 g <b>5b</b>	78 %
21	0.254 g <b>2c</b> (1.00 mmol)	0.041 (4 %)	0.092 g HCOOH (2.00 mmol)	10 ml DCE	RT	18 h	0.102 g <b>5a</b>	40 %
22	0.284 g <b>2d</b> (1.00 mmol)	0.041 (4 %)	0.092 g HCOOH (2.00 mmol)	10 ml DCE	RT	6 h	0.171 g <b>5e</b>	60 %
23	0.240 g <b>2e</b> (1.00 mmol)	0.031 (3 %)	0.092 g HCOOH (2.00 mmol)	10 ml DCE	RT	18 h	0.036 g <b>5d</b>	15 %
24	0.279 g <b>3a</b> (1.00 mmol)	0.031 (3 %)	0.092 g HCOOH (2.00 mmol)	10 ml DCE	RT	48 h	k.U.	---
25	0.355 g <b>3b</b> (1.00 mmol)	0.041 (4 %)	0.092 g HCOOH (2.00 mmol)	10 ml DCE	RT	18 h	U.u.	57 %
26	0.355 g <b>3b</b> (1.00 mmol)	0.041 (4 %)	0.092 g HCOOH (2.00 mmol)	10 ml DCE	RT	20 h	U.u.	49 %
27	0.355 g <b>3b</b> (1.00 mmol)	0.041 (4 %)	0.207 g <i>rac</i> - <b>34</b> (1.00 mmol)	10 ml DCE	40 °C	3 h	0.251 g <b>6b</b>	71 %
28	0.352 g <b>3c</b> (1.00 mmol)	0.041 (4 %)	0.092 g HCOOH (2.00 mmol)	10 ml DCE	RT	10 min	0.344 g <b>6a</b>	98 %
29	0.303 g <b>7a</b> (1.50 mmol)	0.062 (4 %)	0.031 g <i>rac</i> - <b>34</b> (10 %)	15 ml DCE	RT	5 h	k.U.	---
30	0.260 g <b>7b</b> (1.00 mmol)	0.041 (4 %)	0.092 g HCOOH (2.00 mmol)	10 ml DCE	RT	1 h	k.U.	---
31	0.260 g <b>7b</b> (1.00 mmol)	0.041 (4 %)	0.042 g <i>rac</i> - <b>34</b> (20 %)	10 ml DCE	RT	1 h	k.U.	---
32	0.260 g <b>7b</b> (1.00 mmol)	0.041 (4 %)	0.035 g Atrolactin- säure (20 %)	10 ml DCE	RT	1 h	k.U.	---
33	0.212 g <b>24</b> (1.00 mmol)	0.041 (4 %)	0.005 g HCOOH (10 %)	10 ml DCE	RT	15 h	k.U.	---
34	0.212 g <b>24</b> (1.00 mmol)	0.041 (4 %)	0.042 g <i>rac</i> - <b>34</b> (20 %)	10 ml DCE	RT	13 h	k.U.	---

**Fortsetzung der Tabelle 23.** *Versuchsübersicht der palladiumkatalysierten Alder-En-Reaktionen – Einwaagen und Ausbeuten.*

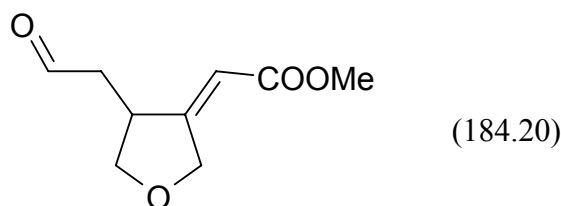
Nr.	Substrat	Kat. [g]	org. Säure	LM	Temp.	t	Prod. <sup>[a]</sup>	Ausb. <sup>[b]</sup>
35	0.324 g <b>26</b> (1.50 mmol)	0.062 (4 %)	0.138 g HCOOH (2.00 mmol)	15 ml DCE	RT	5 h	k.U.	---
36	0.324 g <b>26</b> (1.50 mmol)	0.062 (4 %)	0.138 g HCOOH (2.00 mmol)	15 ml DCE	60 °C	20 h	k.U.	---
37	0.226 g <b>35</b> (1.00 mmol)	0.041 (4 %)	0.091 g HCOOH (2.00 mmol)	10 ml DCE	RT	18 h	k.U.	---

[a] k.U. = keine Umsetzung; U.u. = Umsetzung unvollständig. [b] Bei den Ausbeuten handelt sich um isolierte Ausbeuten, nach Aufarbeitung und chromatographischer Trennung der Substanzgemische.

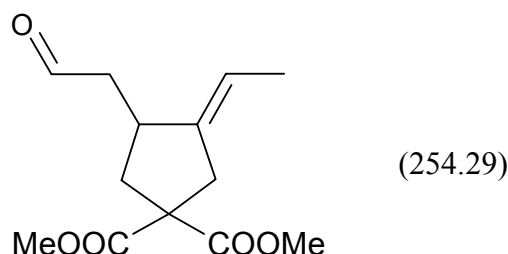
{4-[1-Trimethylsilanyl-meth-(Z)-yliden]-tetrahydrofuran-3-yl}-acetaldehyd (**4c**)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **4c** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.30). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  0.09 (s, 9 H), 2.56 (ddd,  $J = 18.0$  Hz,  $J = 7.7$  Hz,  $J = 1.1$  Hz, 1 H), 2.77 (ddd,  $J = 18.0$  Hz,  $J = 4.6$  Hz,  $J = 1.1$  Hz, 1 H), 3.04-3.17 (m, 1 H), 3.46 (dd,  $J = 8.9$  Hz,  $J = 6.6$  Hz, 1 H), 4.13 (dd,  $J = 8.7$  Hz,  $J = 7.2$  Hz, 1 H), 4.25-4.39 (m, 2 H), 5.41-5.46 (m, 1 H), 9.82 (s, 1H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  0.00 (CH<sub>3</sub>), 40.4 (CH), 47.0 (CH<sub>2</sub>), 70.5 (CH<sub>2</sub>), 72.7 (CH<sub>2</sub>), 118.4 (CH), 158.7 (C<sub>quart.</sub>), 200.8 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2954 (m), 2897 (w), 2837 (w), 2722 (w), 1725 (s), 1633 (m), 1406 (w), 1248 (s), 1064 (m), 935 (m), 839 (s), 692 (w). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 198 ([M]<sup>+</sup>, 4), 183 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 6), 168 ([M-C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup>, 21), 155 ([M-H<sub>3</sub>CCO]<sup>+</sup>, 14), 108 (18), 101 (30), 75 (68), 73 ([Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100), 49 (33). – HRMS [C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>Si]: ber.: 198.1076, gef.: 198.1066. – C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>Si (198.34): [%] ber.: C 60.56, H 9.15; gef.: C 60.04, H 9.02.

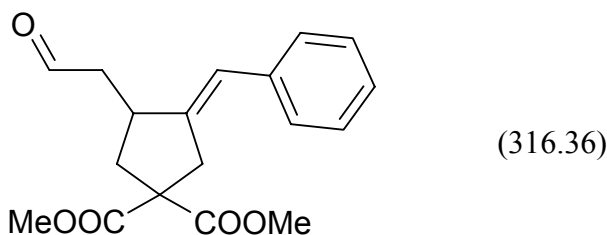
[4-(2-Oxo-ethyl)-dihydrofuran-(3Z)-yliden]-essigsäuremethylester (4e)

Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **4e** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, SiO<sub>2</sub>] = 0.31). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  2.64-2.85 (m, 2 H), 3.26-3.38 (m, 1 H), 3.52 (dd,  $J = 8.8$  Hz,  $J = 6.1$  Hz, 1 H), 3.72 (s, 3 H), 4.13 (dd,  $J = 9.1$  Hz,  $J = 6.8$  Hz, 1 H), 4.76-4.81 (m, 2 H), 5.77-5.82 (m, 1 H), 9.81 (s, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  39.2 (CH<sub>3</sub>), 46.4 (CH<sub>2</sub>), 51.4 (CH), 71.7 (CH<sub>2</sub>), 72.1 (CH<sub>2</sub>), 111.3 (CH), 165.1 (C<sub>quart.</sub>), 166.3 (C<sub>quart.</sub>), 199.2 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2952 (m), 2846 (m), 1716 (s), 1667 (m), 1436 (m), 1359 (s), 1273 (m), 1218 (s), 1139 (s), 1067 (m), 1021 (m), 935 (m), 867 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 184 ([M]<sup>+</sup>, 3), 166 ([M-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 32), 152 ([M-CH<sub>3</sub>OH]<sup>+</sup>, 84), 140 (100), 125 (74), 109 (45), 95 (53), 81 (85), 67 (54). – HRMS [C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>]: ber.: 184.0720, gef.: 184.0741.

3-Eth-(E)-yliden-4-(2-oxo-ethyl)-cyclopentan-1,1-dicarbon säuredimethylester (5a)

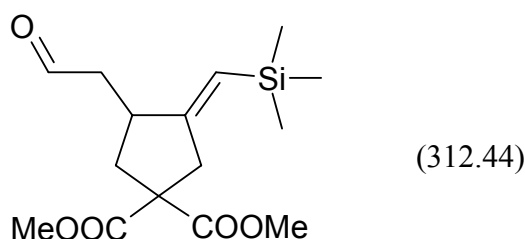
Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **5a** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.33). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  1.57-1.67 (m, 3 H), 1.84 (dd,  $J = 13.2$  Hz,  $J = 11.0$  Hz, 1 H), 2.41-2.52 (m, 1 H), 2.60-2.91 (m, 3 H), 2.96-3.09 (m, 2 H), 3.71-3.78 (m, 6 H), 5.16-5.30 (m, 1 H), 9.80 (t,  $J = 1.8$  Hz, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  14.5 (CH<sub>3</sub>), 36.6 (CH), 36.9 (CH<sub>2</sub>), 39.9 (CH<sub>2</sub>), 47.9 (CH<sub>2</sub>), 52.8 (CH<sub>3</sub>), 58.4 (C<sub>quart.</sub>), 116.8 (CH), 141.2 (C<sub>quart.</sub>), 172.0 (C<sub>quart.</sub>), 172.1 (C<sub>quart.</sub>), 201.5 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2955 (m), 2729 (w), 1733 (s), 1435 (m), 1263 (s), 1203 (s), 1171 (s), 1105 (m), 1077 (m), 1053 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 254 ([M]<sup>+</sup>, 17), 194 (65), 150 (79), 107 (31), 91 (38), 58 (100). – HRMS [C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>]: ber.: 254.1154, gef.: 254.1150.

3-(2-Oxo-ethyl)-4-[1-phenyl-meth-(*E*)-yliden]-cyclopentan-1,1-dicarbonsäure-dimethylester (**5b**)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **5b** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.27). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  1.91 (dd,  $J = 12.9$  Hz,  $J = 10.6$  Hz, 1 H), 2.57-2.69 (m, 1 H), 2.70-2.79 (m, 1 H), 2.82-2.94 (m, 1 H), 3.17-3.34 (m, 2 H), 3.40 (d,  $J = 16.9$  Hz, 1 H), 3.73 (s, 3 H), 3.74 (s, 3 H), 6.21-6.26 (m, 1 H), 7.18-7.39 (m, 5 H), 9.84 (s, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  38.3 (CH), 38.7 (CH<sub>2</sub>), 39.0 (CH<sub>2</sub>), 48.3 (CH<sub>2</sub>), 52.8 (CH<sub>3</sub>), 52.9 (CH<sub>3</sub>), 59.1 (C<sub>quart.</sub>), 122.8 (CH), 126.6 (CH), 128.2 (C<sub>quart.</sub>), 128.3 (CH), 137.2 (C<sub>quart.</sub>), 143.2 (C<sub>quart.</sub>), 171.7 (C<sub>quart.</sub>), 200.9 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2954 (m), 2843 (w), 2727 (w), 1733 (s), 1491 (m), 1435 (s), 1265 (s), 1202 (s), 1167 (s), 1065 (m), 756 (m), 698 (s), 516 (m). – UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 258 nm (18433), 290 nm (1229). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 316 ([M]<sup>+</sup>, 100), 256 ([M-HCOOCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 70), 228 (20), 212 (63), 197 ([M-2HCOOCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 17), 153 (52), 141 (15), 128 (19), 114 (14). – HRMS [C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>]: ber.: 316.1311, gef.: 316.1328. – C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub> (316.36): [%] ber.: C 68.34, H 6.37; gef.: C 68.27, H 6.37.

3-(2-Oxo-ethyl)-4-[1-trimethylsilyl-meth-(*E*)-yliden]-cyclopentan-1,1-dicarbonsäure-dimethylester (**5c**)

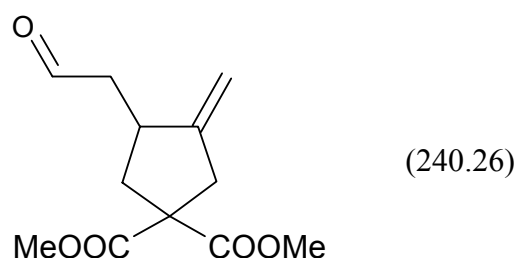


Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **5c** in Form eines fast farblosen Öls ( $R_f$  [CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>] = 0.26). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  0.11 (s, 9 H), 1.85 (dd,  $J = 13.0$  Hz,  $J = 10.5$  Hz, 1 H), 2.48 (ddd,  $J = 17.3$  Hz,  $J = 8.2$  Hz,  $J = 2.0$  Hz, 1 H), 2.62-2.82 (m, 2 H), 2.91 (dt,  $J = 17.0$  Hz,  $J =$



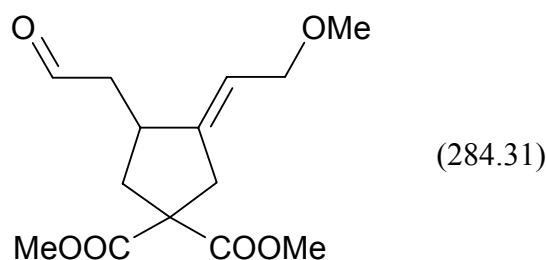
2.3 Hz, 1 H), 2.96-3.05 (m, 1 H), 3.10 (d,  $J = 17.0$  Hz, 1 H), 3.73 (s, 3 H), 3.75 (s, 3 H), 5.30 (q,  $J = 2.3$  Hz, 1 H), 9.79 (t,  $J = 1.6$  Hz, 1 H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 125.8 MHz):  $\delta$ -0.6 ( $\text{CH}_3$ ), 38.9 (CH), 39.0 ( $\text{CH}_2$ ), 40.2 ( $\text{CH}_2$ ), 48.2 ( $\text{CH}_2$ ), 52.7 ( $\text{CH}_3$ ), 52.8 ( $\text{CH}_3$ ), 58.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 120.6 (CH), 158.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 171.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 171.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 201.2 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2954 (s), 2897 (w), 2844 (w), 2724 (w), 1736 (s), 1626 (m), 1436 (s), 1251 (s), 1201 (s), 1165 (s), 1122 (m), 1077 (m), 1026 (w), 961 (w), 866 (s), 841 (s), 748 (w), 693 (w). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 312 ( $[\text{M}]^+$ , 6), 297 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 9), 281 (17), 270 (27), 252 (29), 237 (15), 225 (10), 209 (10), 193 (14), 163 (43), 149 (18), 137 (17), 120 (22), 89 (66), 73 ( $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 100), 59 (30). – HRMS [ $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{Si}$ ]: ber.: 312.1393, gef.: 312.1397.

### 3-Methylene-4-(2-oxo-ethyl)-cyclopentan-1,1-dicarbonsäuredimethylester (5d)



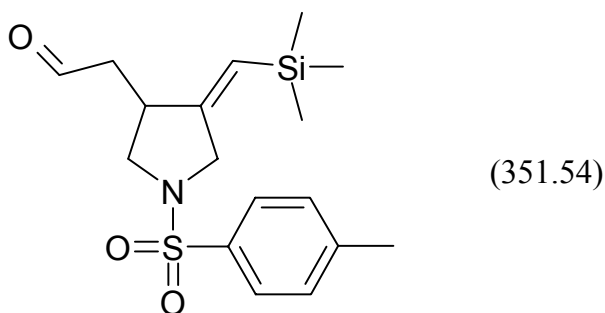
Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **5d** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [ $n$ -Hexan:Ether 1:2,  $\text{SiO}_2$ ] = 0.14).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  1.85 (dd,  $J = 13.2$  Hz,  $J = 10.2$  Hz, 1 H), 2.43-2.56 (m, 1 H), 2.60-2.77 (m, 2 H), 2.86-2.96 (m, 1 H), 2.97-3.11 (m, 2 H), 3.70 (s, 3 H), 3.72 (s, 3 H), 4.75-4.80 (m, 1 H), 4.94-4.98 (m, 1 H), 9.78 (t,  $J = 1.5$  Hz, 1 H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  36.4 (CH), 39.8 ( $\text{CH}_2$ ), 40.5 ( $\text{CH}_2$ ), 47.9 ( $\text{CH}_2$ ), 52.8 ( $\text{CH}_3$ ), 52.9 ( $\text{CH}_3$ ), 58.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 107.0 ( $\text{CH}_2$ ), 150.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 171.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 171.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 201.0 (CH). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 131 (100), 105 (53), 91 (71), 77 (41).

### 3-[2-Methoxy-eth-(E)-yliden]-4-(2-oxo-ethyl)-cyclopentan-1,1-dicarbonsäuredimethylester (5e)

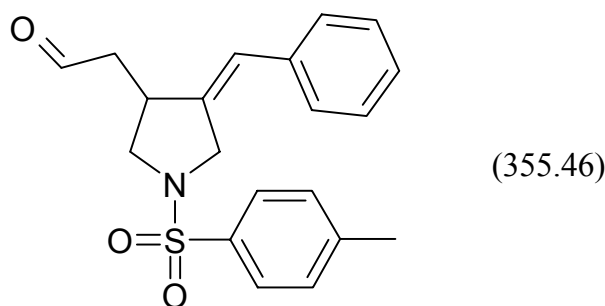


Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **5e** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, SiO<sub>2</sub>] = 0.20). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  1.80 (dd,  $J = 12.8$  Hz,  $J = 10.9$  Hz, 1 H), 2.41-2.55 (m, 1 H), 2.60-2.78 (m, 2 H) 2.88 (d,  $J = 17.3$  Hz, 1 H), 2.97-3.11 (m, 2 H), 3.28 (s, 3 H), 3.67 (s, 3 H), 3.71 (s, 3 H), 3.89 (d,  $J = 6.4$  Hz, 2 H), 5.24-5.36 (m, 1 H), 9.77 (t,  $J = 1.5$  Hz, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  36.7 (CH), 36.9 (CH<sub>2</sub>), 39.4 (CH<sub>2</sub>), 47.7 (CH<sub>2</sub>), 52.9 (CH<sub>3</sub>), 57.9 (C<sub>quart.</sub>), 58.4 (CH<sub>3</sub>), 69.7 (CH<sub>2</sub>), 118.8 (CH), 144.9 (C<sub>quart.</sub>), 171.3 (C<sub>quart.</sub>), 200.8 (CH). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 240 ([M-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O]<sup>+</sup>, 47), 192 (100), 180 (92), 164 (63), 150 (40), 105 (66), 91 (34). – HRMS [C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>]: ber.: 284.1260, gef.: 284.1226.

{1-(Toluol-4-sulfonyl)-4-[1-trimethylsilyl-meth-(Z)-yliden]-pyrrolidin-3-yl}-acetaldehyd  
**(6a)**



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **6a** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, SiO<sub>2</sub>] = 0.47). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  0.05 (s, 9 H), 2.41-2.56 (m, 4 H), 2.63-2.74 (m, 1 H), 2.80-2.89 (m, 1 H), 2.98-3.11 (m, 1 H), 3.46-3.55 (m, 1 H), 3.78-3.83 (m, 2 H), 5.32-5.37 (m, 1 H), 7.33 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2 H), 7.69 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2 H), 9.74 (s, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  -0.8 (CH<sub>3</sub>), 21.5 (CH<sub>3</sub>), 39.5 (CH), 46.9 (CH<sub>2</sub>), 51.2 (CH<sub>2</sub>), 52.5 (CH<sub>2</sub>), 121.7 (CH), 127.8 (CH), 129.7 (CH), 143.8 (C<sub>quart.</sub>), 154.3 (C<sub>quart.</sub>), 200.0 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3403 (m), 2953 (m), 2844 (m), 1711 (s), 1635 (m), 1349 (s), 1248 (m), 1165 (s), 1093 (m), 1035 (m), 840 (s), 664 (s), 590 (s), 550 (s). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 351 ([M]<sup>+</sup>, 6), 336 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 14), 323 (10), 308 ([M-CH<sub>2</sub>CHO]<sup>+</sup>, 17), 261 (44), 196 ([M-SO<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100), 180 (49), 149 (74), 106 (29), 91 ([C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 72), 73 ([Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 76). – HRMS [C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>3</sub>Si]: ber.: 351.1324, gef.: 351.1302. – C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>3</sub>SSi (351.54): [%] ber.: C 58.08, H 7.17, N 3.98, S 9.12; gef.: C 57.98, H 7.20, N 3.97, S 8.99.

[4-[1-Phenyl-meth-(Z)-yliden]-1-(toluol-4-sulfonyl)-pyrrolidin-3-yl]-acetaldehyd (6b)

Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **6b** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Aceton 2:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.37). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  2.43 (s, 3 H), 2.62-2.73 (m, 1 H), 2.76-2.87 (m, 1 H), 3.03 (dd,  $J = 9.4$  Hz,  $J = 5.3$  Hz, 1 H), 3.24-3.37 (m, 1 H), 3.49 (dd,  $J = 9.6$  Hz,  $J = 7.2$  Hz, 1 H), 4.02-4.11 (m, 1 H), 4.16-4.25 (m, 1 H), 6.26-6.33 (m, 1 H), 7.14 (d,  $J = 7.2$  Hz, 2 H), 7.21-7.42 (m, 5 H), 7.74 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2 H), 9.79 (s, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  21.3 (CH<sub>3</sub>), 38.5 (CH<sub>3</sub>), 47.3 (CH<sub>2</sub>), 50.3 (CH<sub>2</sub>), 52.0 (CH<sub>2</sub>), 123.6 (CH), 127.2 (CH), 127.6 (CH), 128.0 (CH), 128.5 (CH), 129.7 (CH), 132.4 (C<sub>quart.</sub>), 135.9 (C<sub>quart.</sub>), 138.9 (C<sub>quart.</sub>), 143.8 (C<sub>quart.</sub>), 199.8 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3480 (w), 3055 (w), 3027 (w), 2975 (m), 2928 (m), 2867 (w), 2254 (w), 1722 (m), 1598 (m), 1494 (m), 1448 (m), 1345 (s), 1166 (s), 1094 (s), 1043 (s), 913 (m), 816 (m), 733 (s), 666 (s), 592 (s), 550 (s). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 355 ([M]<sup>+</sup>, 10), 312 ([M-H<sub>2</sub>CCHO]<sup>+</sup>, 18), 200 ([M-SO<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100), 156 (59), 129 (41), 91 ([C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 72). – HRMS [C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub>S]: ber.: 355.1242, gef.: 355.1222. – C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub>S (355.46): [%] ber.: C 67.58, H 5.95, N 3.94; gef.: C 67.20, H 6.00, N 4.00.

6.2.4 Heck-Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktionen<sup>15</sup>

Alle hier durchgeführten Reaktionen wurden nach derselben Reaktionsvorschrift durchgeführt. In einem 30-ml-Glasröhrchen mit Schraubdeckel wurde der Katalysator Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**45**) oder in einigen Fällen Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (**44**) vorgelegt und mit der angegebenen Menge Triethylamin versetzt. Anschließend wurden das entsprechende Substrat und die jeweilige Halogenkomponente zugegeben und die erhaltene Mischung zum Sieden erhitzt. Soweit angegeben wurden einige der hier aufgeführten Reaktionen auch in einem Mikrowellenreaktor durchgeführt, wobei erhöhte Temperaturen bis 150 °C und damit verbundene erhöhte Drücke zum Einsatz kamen. Für diese Art der Reaktionsführung wurden

verschließbare Glasröhrchen mit einem maximalen Volumen von 5 ml verwendet. Die beginnende Niederschlagsbildung (Ammoniumsalz) signalisierte den Beginn der Reaktion. Der Reaktionsverlauf wurde in einigen Fällen mit Hilfe von DC überwacht. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung abgekühlt mit ca. 150 ml Diethylether verdünnt, von unlöslichen Stoffen abfiltriert und das erhaltene Filtrat von den Lösemitteln befreit. Die so erhaltenen Rohprodukte wurden mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase gereinigt. Die einzelnen genauen Einwaagen der Startmaterialien und die der Reaktionsprodukte sind in der folgenden *Tabelle 24* aufgeführt.

**Tabelle 24.** *Versuchsübersicht der palladiumkatalysierten Heck-Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktionen – Einwaagen und Ausbeuten.*

Nr.	Substrat	Kat.	Halogenkomponente	LM	Temp.	t	Prod. <sup>[a]</sup>	Ausb. <sup>[b]</sup>
1 <sup>[c]</sup>	0.083 g <b>1a</b> (0.50 mmol)	0.007 g <b>45</b> (2 %)	0.112 g Iodbenzol (0.55 mmol)	5 ml NEt <sub>3</sub>	150 °C	30 min	0.032 g <b>10p</b>	26 %
2	0.166 g <b>1a</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	0.240 g 4-Iodtoluol (1.10 mmol)	10 ml NEt <sub>3</sub>	rfl.	4 h	0.071 g <b>10q</b>	28 %
3 <sup>[c]</sup>	0.083 g <b>1a</b> (0.50 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	0.131 g 4-Iod-chlorbenzol (0.55 mmol)	5 ml NEt <sub>3</sub>	150 °C	30 min	0.019 g <b>10r</b>	14 %
4	0.298 g <b>1b</b> (1.50 mmol)	0.069 g <b>44</b> (4 %)	0.378 g 2-Iodthiophen (1.80 mmol)	15 ml Acetonitril+ 0.5 ml NEt <sub>3</sub>	rfl.	18 h	k.U.	---
5	0.298 g <b>1b</b> (1.50 mmol)	0.069 g <b>44</b> (4 %)	0.326 g Iodbenzol (1.65 mmol)	15 ml NEt <sub>3</sub>	rfl.	24 h	0.257 g <b>10a</b>	62 %
6	0.199 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	0.225 g Iodbenzol (1.10 mmol)	10 ml NEt <sub>3</sub>	rfl.	5 h	0.236 g <b>10a</b>	86 %
7	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.015 g <b>45</b> (2 %)	0.240 g 4-Iodtoluol (1.10 mmol)	10 ml NEt <sub>3</sub>	rfl.	2.5 h	0.239 g <b>10b</b>	85 %
8	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	0.200 g 4-Brom- benzonitril (1.10 mmol)	10 ml NEt <sub>3</sub>	rfl.	15 h	---	---
9 <sup>[c]</sup>	0.100 g <b>1b</b> (0.50 mmol)	0.007 g <b>45</b> (2 %)	0.100 g 4-Brom- Benzonitril (0.55 mmol)	5 ml NEt <sub>3</sub>	150 °C	30 min	0.128 g <b>10c</b>	85 %
10	0.200 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	0.262 g 4-Iod- chlorbenzol (1.10 mmol)	10 ml NEt <sub>3</sub>	rfl.	2 h	0.235 g <b>10d</b>	76 %

**Fortsetzung der Tabelle 24.** *Versuchsübersicht der palladiumkatalysierten Heck-Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktionen – Einwaagen und Ausbeuten.*

Nr.	Substrat	Kat.	Halogenkomponente	LM	Temp.	t	Prod. <sup>[a]</sup>	Ausb. <sup>[b]</sup>
11	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.015 g <b>45</b> (2 %)	0.299 g 4-Iodbenzotrifluorid (1.10 mmol)	10 ml NEt <sub>3</sub>	rfl.	15 h	0.227 g <b>10e</b>	66 %
12	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	0.257 g 4-Iodanisol (1.10 mmol)	10 ml NEt <sub>3</sub>	rfl.	5 h	0.217 g <b>10f</b>	65 %
13	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	0.231 g 2-Iodthiophen (1.10 mmol)	10 ml NEt <sub>3</sub>	rfl.	5 h	k.U.	---
14	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	0.226 g 3-Iodpyridin (1.10 mmol)	10 ml NEt <sub>3</sub>	rfl.	8 h	k.U.	---
15	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	0.274 g 4-Iodnitro-benzol (1.10 mmol)	10 ml NEt <sub>3</sub>	rfl.	5 h	k.U.	---
16	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	0.252 g 4-Bromethylbenzoat (1.10 mmol)	10 ml NEt <sub>3</sub>	rfl.	8 h	0.196 g <b>10g</b>	57 %
17 <sup>[c]</sup>	0.100 g <b>1b</b> (0.50 mmol)	0.007 g <b>45</b> (2 %)	0.199 g 3-Brom-10-hexyl-10H-phenothiazin (0.55 mmol)	5 ml NEt <sub>3</sub>	150 °C	30 min	0.228 g <b>10i</b>	92 %
18	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	0.377 g 3-Iod-indol-1-carbonsäure- <i>tert</i> -butylester (1.10 mmol)	10 ml NEt <sub>3</sub>	rfl.	3 h	0.306 g <b>10k</b>	74 %
19	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	0.477 g <b>47</b> (1.20 mmol)	10 ml NEt <sub>3</sub>	rfl.	5 h	k.U.	---
20	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	0.288 g 4-Iodmethylbenzoat (1.10 mmol)	10 ml NEt <sub>3</sub>	rfl.	8 h	0.215 g <b>10h</b>	65 %
21 <sup>[c]</sup>	0.100 g <b>1b</b> (0.50 mmol)	0.007 g <b>45</b> (2 %)	0.110 g 4-Brombenzamid (0.55 mmol)	5 ml NEt <sub>3</sub>	150 °C	30 min	k.U.	---
22	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	0.219 g 1-(4-Bromphenyl)-ethanon (1.10 mmol)	10 ml NEt <sub>3</sub>	rfl.	18 h	k.U.	---
23 <sup>[c]</sup>	0.100 g <b>1b</b> (0.50 mmol)	0.007 g <b>45</b> (2 %)	0.100 g 2-Brombenzonnitril (0.55 mmol)	5 ml NEt <sub>3</sub>	150 °C	30 min	k.U.	---
24 <sup>[c]</sup>	0.100 g <b>1b</b> (0.50 mmol)	0.007 g <b>45</b> (2 %)	0.126 g 2-Bromethylbenzoat (0.55 mmol)	5 ml NEt <sub>3</sub>	150 °C	45 min	n.t.	62 %
25 <sup>[c]</sup>	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	0.180 g 3-Bromthiophen (1.10 mmol)	5 ml NEt <sub>3</sub>	150 °C	30 min	0.205 g <b>10m</b>	73 %

*Fortsetzung der Tabelle 24. Versuchsübersicht der palladiumkatalysierten Heck-Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktionen – Einwaagen und Ausbeuten.*

Nr.	Substrat	Kat.	Halogenkomponente	LM	Temp.	t	Prod. <sup>[a]</sup>	Ausb. <sup>[b]</sup>
26 <sup>[c]</sup>	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	0.188 g 2-Brom-toluol (1.10 mmol)	5 ml NEt <sub>3</sub>	150 °C	30 min	n.t.	83 %
27 <sup>[c]</sup>	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.028 g <b>45</b> (4 %)	0.234 g 3-Brombenzo[b]thiophen (1.10 mmol)	5 ml NEt <sub>3</sub>	150 °C	1 h	0.229 g <b>10l</b>	69 %
28 <sup>[c]</sup>	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	0.193 g 1-Brom-4-fluor-benzol (1.10 mmol)	5 ml NEt <sub>3</sub>	150 °C	30 min	0.218 g <b>10n</b>	75 %
29 <sup>[c]</sup>	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	0.220 g (4-Brom-phenyl)-dimethyl-amin (1.10 mmol)	5 ml NEt <sub>3</sub>	150 °C	30 min	0.166 g <b>10o</b>	52 %
30	0.210 g <b>1c</b> (1.50 mmol)	0.035 g <b>44</b> (2 %)	0.326 g Iodbenzol (1.65 mmol)	20 ml NEt <sub>3</sub>	rfl.	18 h	0.067 g <b>8a</b>	21 %
31	0.210 g <b>1c</b> (1.50 mmol)	0.069 g <b>44</b> (4 %)	0.326 g Iodbenzol (1.65 mmol)	20 ml NEt <sub>3</sub>	rfl.	40 h	0.109 g <b>8a</b>	34 %
32	0.210 g <b>1c</b> (1.50 mmol)	0.070 g <b>44</b> (4 %)	0.272 g (Z)-3-Brom-acrylsäuremethylester (1.65 mmol)	15 ml THF+ 0.5 ml NEt <sub>3</sub>	rfl.	5 h	k.U.	---
33	0.210 g <b>1c</b> (1.50 mmol)	0.069 g <b>44</b> (4 %)	0.339 g (Z)-3-Iod-acrylsäuremethylester (1.65 mmol)	15 ml NEt <sub>3</sub>	rfl.	24 h	k.U.	---
34	0.210 g <b>1c</b> (1.50 mmol)	0.069 g <b>44</b> (4 %)	0.342 g <b>46</b> (1.50 mmol)	15 ml NEt <sub>3</sub>	RT → rfl.	30 min → 18 h	---	---
35	0.210 g <b>1c</b> (1.50 mmol)	0.021 g <b>45</b> (2 %)	0.337 g Iodbenzol (1.65 mmol)	15 ml NEt <sub>3</sub>	rfl.	4.5 h	0.151 g <b>8a</b>	47 %
36	0.255 g <b>1d</b> (1.50 mmol)	0.069 g <b>44</b> (4 %)	0.326 g Iodbenzol (1.65 mmol)	15 ml NEt <sub>3</sub>	rfl.	24 h	0.107 g <b>8b</b>	29 %
37	0.303 g <b>1e</b> (1.50 mmol)	0.069 g <b>44</b> (4 %)	0.378 g 2-Iodthiophen (1.80 mmol)	15 ml Acetonitril+ 0.5 ml NEt <sub>3</sub>	rfl.	18 h	k.U.	---
38	0.303 g <b>1e</b> (1.50 mmol)	0.035 g <b>44</b> (2 %)	0.296 g Iodbenzol (1.50 mmol)	20 ml NEt <sub>3</sub>	rfl.	28 h	0.096 g <b>8c</b>	23 %
39	0.303 g <b>1e</b> (1.50 mmol)	0.069 g <b>44</b> (4 %)	0.445 g Iodbenzol (2.25 mmol)	20 ml NEt <sub>3</sub>	rfl.	28 h	0.107 g <b>8c</b>	26 %
40	0.194 g <b>1m</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	0.284 g 1-Brom-2-iodbenzol (1.00 mmol)	10 ml NEt <sub>3</sub>	rfl.	6 h	n.t.	---

*Fortsetzung der Tabelle 24. Versuchsübersicht der palladiumkatalysierten Heck-Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktionen – Einwaagen und Ausbeuten.*

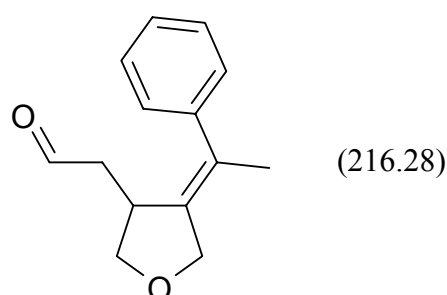
Nr.	Substrat	Kat.	Halogenkomponente	LM	Temp.	T	Prod. <sup>[a]</sup>	Ausb. <sup>[b]</sup>
41 <sup>[c]</sup>	0.097 g <b>1m</b> (0.50 mmol)	0.007 g <b>45</b> (2 %)	0.142 g 1-Brom- 2-iodbenzol (0.50 mmol)	5 ml NEt <sub>3</sub>	150 °C	30 min	n.t.	---
42	0.194 g <b>1m</b> (1.00 mmol)	0.028 g <b>45</b> (4 %)	0.330 g 1,2-Diiodbenzol (1.00 mmol)	10 ml NEt <sub>3</sub>	rfl.	6 h	n.t.	---
43	0.312 g <b>2a</b> (1.00 mmol)	0.046 g <b>44</b> (4 %)	0.245 g Iodbenzol (1.20 mmol)	10 ml THF+ 0.5 ml NEt <sub>3</sub>	rfl.	24 h	k.U.	---
44	0.312 g <b>2a</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	0.224 g Iodbenzol (1.10 mmol)	10 ml NEt <sub>3</sub>	rfl.	25 h	n.t.	57 %
45	0.176 g <b>3c</b> (0.50 mmol)	0.007 g <b>45</b> (2 %)	0.120 g 4-Iodtoluol (0.55 mmol)	5 ml NEt <sub>3</sub>	rfl.	2 h	0.206 g <b>11b</b>	93 %
46	0.177 g <b>3c</b> (0.50 mmol)	0.007 g <b>45</b> (2 %)	0.112 g Iodbenzol (0.55 mmol)	5 ml NEt <sub>3</sub>	rfl.	3 h	0.198 g <b>11a</b>	93 %
47	0.177 g <b>3c</b> (0.50 mmol)	0.007 g <b>45</b> (2 %)	0.129 g 4-Iodanisol (0.55 mmol)	5 ml NEt <sub>3</sub>	rfl.	5 h	0.153 g <b>11c</b>	67 %
48	0.176 g <b>3c</b> (0.50 mmol)	0.007 g <b>45</b> (2 %)	0.150 g 4-Iod- benzotrifluorid (0.55 mmol)	5 ml NEt <sub>3</sub>	rfl.	15 h	0.138 g <b>11d</b>	56 %
49	0.177 g <b>3c</b> (0.50 mmol)	0.007 g <b>45</b> (2 %)	0.131 g 4-Iod- chlorbenzol (0.55 mmol)	5 ml NEt <sub>3</sub>	rfl.	8 h	0.191 g <b>11e</b>	83 %
50	0.176 g <b>3c</b> (0.50 mmol)	0.007 g <b>45</b> (2 %)	0.144 g 4-Iod- methylbenzoat (0.55 mmol)	5 ml NEt <sub>3</sub>	rfl.	5 h	0.157 g <b>11f</b>	65 %
51	0.176 g <b>3c</b> (0.50 mmol)	0.007 g <b>45</b> (2 %)	0.218 g <b>47</b> (0.55 mmol)	5 ml NEt <sub>3</sub>	rfl.	3 h	k.U.	---
52	0.202 g <b>7a</b> (1.00 mmol)	0.015 g <b>45</b> (2 %)	0.224 g Iodbenzol (1.10 mmol)	10 ml NEt <sub>3</sub>	rfl.	6 h	0.181 g <b>9a</b>	65 %
53	0.203 g <b>7a</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	0.240 g 4-Iodtoluol (1.10 mmol)	10 ml NEt <sub>3</sub>	rfl.	5 h	0.176 g <b>9b</b>	60 %
54	0.202 g <b>7a</b> (1.00 mmol)	0.015 g <b>45</b> (2 %)	0.257 g 4-Iodanisol (1.10 mmol)	10 ml NEt <sub>3</sub>	rfl.	6 h	0.178 g <b>9c</b>	58 %
55	0.202 g <b>7a</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	0.299 g 4-Iod- benzotrifluorid (1.10 mmol)	10 ml NEt <sub>3</sub>	rfl.	15 h	k.U.	---

**Fortsetzung der Tabelle 24.** *Versuchsübersicht der palladiumkatalysierten Heck-Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktionen – Einwaagen und Ausbeuten.*

Nr.	Substrat	Kat.	Halogenkomponente	LM	Temp.	t	Prod. <sup>[a]</sup>	Ausb. <sup>[b]</sup>
56	0.202 g <b>7a</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	0.262 g 4-Iodchlorbenzol (1.10 mmol)	10 ml NEt <sub>3</sub>	rfl.	5 h	k.U.	---
57	0.202 g <b>7a</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	0.179 g 3-Bromthiophen (1.10 mmol)	10 ml NEt <sub>3</sub>	rfl.	19 h	k.U.	---
58	0.260 g <b>7b</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	0.257 g 4-Iodanisol (1.10 mmol)	10 ml NEt <sub>3</sub>	rfl.	8 h	0.151 g <b>9d</b>	41 %
59	0.260 g <b>7b</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	0.224 g Iodbenzol (1.10 mmol)	10 ml NEt <sub>3</sub>	rfl.	24 h	n.t.	---
60	0.260 g <b>7b</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	0.240 g 4-Iodtoluol (1.10 mmol)	10 ml NEt <sub>3</sub>	rfl.	5 h	n.t.	---
61	0.212 g <b>24</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	0.224 g Iodbenzol (1.10 mmol)	10 ml NEt <sub>3</sub>	rfl.	3 h	n.t.	91 %

[a] k.U. = keine Umsetzung; n.t. = nicht trennbares Isomerengemisch. [b] Bei den Ausbeuten handelt sich um isolierte Ausbeuten, nach Aufarbeitung und chromatographischer Trennung der Substanzgemische. [c] Reaktion wurde in der Mikrowelle durchgeführt; 160 s Aufheizen mit 300 W bis 150 °C, 30 min Reaktionszeit bei 150 °C, 240 s Abkühlen bis 45 °C.

{4-[1-Phenyl-eth-(E)-yliden]-tetrahydrofuran-3-yl}-acetaldehyd (**8a**)

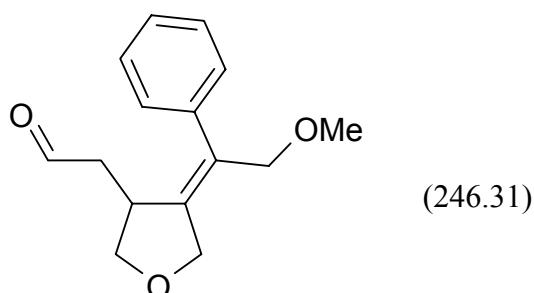


Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **8a** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Aceton 5:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.32). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  1.82-1.87 (m, 3 H), 2.07-2.17 (m, 1 H), 2.28 (ddd,  $J = 18.2$  Hz,  $J = 9.7$  Hz,  $J = 1.4$  Hz, 1 H), 3.22-3.33 (m, 1 H), 3.59 (dd,  $J = 8.7$  Hz,  $J = 3.0$  Hz, 1 H), 3.93 (dd,  $J = 8.8$  Hz,  $J = 6.1$  Hz, 1 H), 4.28-4.45 (m, 2 H), 7.10-7.20 (m, 3 H), 7.22-7.30 (m, 2 H), 9.35-9.38 (m, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  21.8 (CH<sub>3</sub>), 36.2 (CH), 46.5 (CH<sub>2</sub>), 70.4 (CH<sub>2</sub>), 74.1 (CH<sub>2</sub>), 126.9 (CH), 127.3 (CH), 128.5 (CH), 137.4

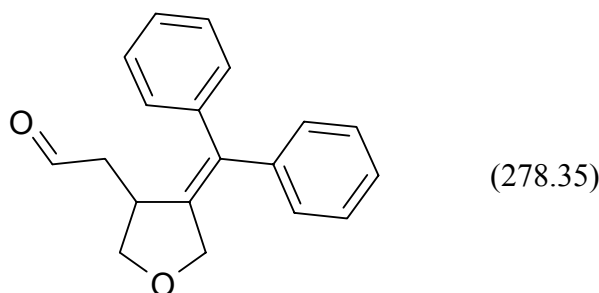


(C<sub>quart.</sub>), 142.9 (C<sub>quart.</sub>), 160.6 (C<sub>quart.</sub>), 201.1 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3054 (w), 3021 (w), 2940 (m), 2911 (m), 2851 (m), 2723 (w), 1722 (s), 1599 (w), 1493 (m), 1442 (m), 1403 (w), 1173 (w), 1077 (m), 1025 (m), 933 (m), 766 (m), 704 (s). – UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 240 nm (6561). – EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 216 ([M]<sup>+</sup>, 70), 201 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 8), 185 (21), 172 (100), 143 (76), 129 (73), 115 (35), 105 (56), 91 (42), 77 (20), 69 (9). – HRMS [C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>]: ber.: 216.1150, gef.: 216.1166.

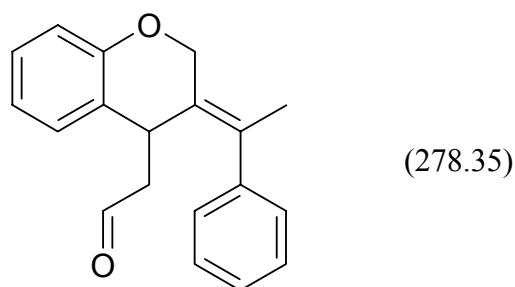
{4-[2-Methoxy-1-phenyl-eth-(Z)-ylidene]-tetrahydrofuran-3-yl}-acetaldehyde (**8b**)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **8b** in Form eines gelb gefärbten Öls (*R<sub>f</sub>* [*n*-Hexan:Ether 2:3, SiO<sub>2</sub>] = 0.32). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  2.16-2.25 (m, 1 H), 2.36 (ddd, *J* = 18.1 Hz, *J* = 9.7 Hz, *J* = 1.2 Hz, 1 H), 3.30 (s, 3 H), 3.34-3.44 (m, 1 H), 3.63 (dd, *J* = 9.0 Hz, *J* = 3.4 Hz, 1 H), 3.97-4.04 (m, 2 H), 4.10-4.17 (m, 1 H), 4.48-4.62 (m, 2 H), 7.20-7.30 (m, 3 H), 7.31-7.38 (m, 2 H), 9.43 (s, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  36.4 (CH), 46.0 (CH<sub>2</sub>), 58.0 (CH<sub>3</sub>), 69.7 (CH<sub>2</sub>), 73.4 (CH<sub>2</sub>), 74.2 (CH<sub>2</sub>), 127.3 (CH), 127.9 (CH), 128.6 (CH), 129.9 (C<sub>quart.</sub>), 139.9 (C<sub>quart.</sub>), 142.8 (C<sub>quart.</sub>), 200.6 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2978 (m), 2926 (m), 2854 (m), 2823 (m), 1721 (s), 1494 (w), 1443 (w), 1382 (w), 1298 (w), 1189 (m), 1098 (s), 1027 (m), 937 (m), 769 (m), 706 (s). – UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 236 nm (6786). – EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 246 ([M]<sup>+</sup>, 11), 214 (9), 201 (9), 186 (100), 171 (41), 156 (29), 143 (43), 128 (43), 115 (38), 103 (30), 91 (35), 77 (20). – HRMS [C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>]: ber.: 246.1256, gef.: 246.1242.

(4-Benzhydrylidene-tetrahydrofuran-3-yl)-acetaldehyde (**8c**)

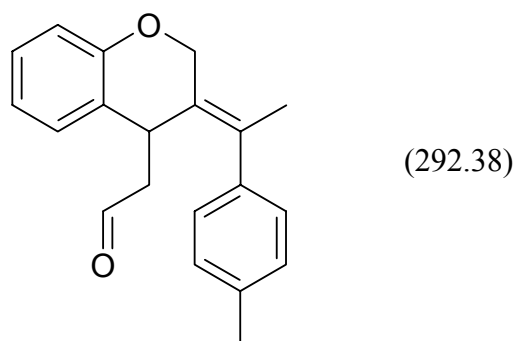
Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **8c** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 3:2, SiO<sub>2</sub>] = 0.27). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  2.37 (m, 1 H), 2.79 (ddd,  $J = 18.1$  Hz,  $J = 9.4$  Hz,  $J = 1.1$  Hz, 1 H), 3.17 (m, 1 H), 3.97 (m, 2 H), 4.19 (dd,  $J = 16.6$  Hz,  $J = 2.6$  Hz, 1 H), 4.62 (d,  $J = 16.6$  Hz, 1 H), 7.12 (m, 10 H), 9.7 (s, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  37.0 (CH), 46.0 (CH<sub>2</sub>), 70.8 (CH<sub>2</sub>), 73.7 (CH<sub>2</sub>), 127.2 (CH), 127.3 (CH), 128.2 (CH), 128.5 (CH), 128.7 (CH), 128.9 (CH), 134.8 (C<sub>quart.</sub>), 140.4 (C<sub>quart.</sub>), 141.2 (C<sub>quart.</sub>), 141.6 (C<sub>quart.</sub>), 200.7 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3055 (m), 3024 (m), 2852 (s), 1719 (s), 1599 (m), 1492 (s), 1443 (s), 1402 (w), 1171 (m), 1074 (s), 1031 (w), 1001 (w), 938 (m), 897 (w), 767 (s), 702 (s), 668 (w), 649 (m), 623 (m), 509 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 260 ([M-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 9), 234 ([M-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O]<sup>+</sup>, 100), 205 ([M-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 94), 193 ([C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>]<sup>+</sup>, 100), 178 ([C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>]<sup>+</sup>, 49), 165 ([C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, 76), 115 ([C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 46), 105 (40), 91 ([C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 52), 77 ([C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 29), 69 ([C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O]<sup>+</sup>, 4), 65 ([C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 6), 51 ([C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 9). – HRMS [C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>]: ber.: 278.1299, gef.: 278.1284.

{3-[1-Phenyl-eth-(E)-ylidene]-chroman-4-yl}-acetaldehyde (**9a**)

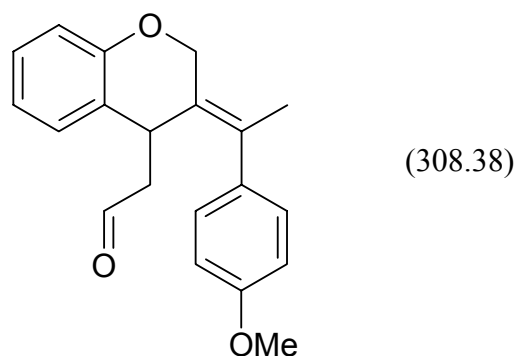
Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **9a** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Pentan:Ether 5:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.58). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  2.02 (d,  $J = 1.1$  Hz, 3 H), 2.57-2.76 (m, 2 H), 4.08 (t,  $J = 1.1$  Hz, 1 H), 4.65-4.72 (m, 1 H), 5.03 (dd,  $J = 13.1$  Hz,  $J = 1.4$  Hz, 1 H), 6.81-

6.98 (m, 3 H), 7.03-7.17 (m, 3 H), 7.22-7.40 (m, 3 H), 9.36 (dd,  $J = 3.2$  Hz,  $J = 2.1$  Hz, 1 H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  20.9 ( $\text{CH}_3$ ), 34.4 (CH), 51.7 ( $\text{CH}_2$ ), 64.4 ( $\text{CH}_2$ ), 117.0 (CH), 121.1 (CH), 126.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 127.1 (CH), 127.7 (CH), 127.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 128.0 (CH), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 137.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 142.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 154.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 200.7 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3076 (w), 3055 (w), 3018 (m), 2974 (m), 2926 (m), 2861 (m), 2726 (w), 1723 (s), 1606 (w), 1583 (m), 1488 (s), 1456 (m), 1441 (m), 1299 (m), 1229 (s), 1187 (m), 1117 (m), 1073 (m), 1036 (m), 997 (m), 765 (s), 705 (s). – UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 278 nm (3196). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 278 ( $[\text{M}]^+$ , 25), 263 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 16), 235 ( $[\text{M}+\text{H}-\text{CH}_3\text{CHO}]^+$ , 100), 219 (17), 202 (10), 151 (13), 115 (14). – HRMS [ $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2$ ]: ber.: 278.1307, gef.: 278.1323.

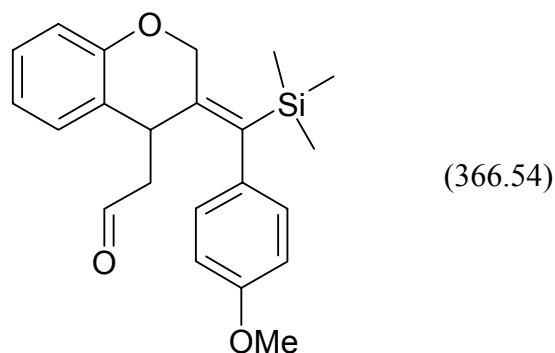
{3-[1-*p*-Tolyl-eth-(*E*)-yliden]-chroman-4-yl}-acetaldehyd (**9b**)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **9b** in Form eines schwach gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [ $n$ -Hexan:Ether 1:2,  $\text{SiO}_2$ ] = 0.62).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  2.01 (s, 3 H), 2.36 (s, 3 H), 2.56-2.77 (m, 2 H), 4.11 (t,  $J = 7.0$  Hz, 1 H), 4.64-4.73 (m, 1 H), 4.99-5.08 (m, 1 H), 6.82-7.01 (m, 5 H), 7.07-7.21 (m, 3 H), 9.36-9.40 (m, 1 H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  20.9 ( $\text{CH}_3$ ), 21.1 ( $\text{CH}_3$ ), 34.5 (CH), 51.7 ( $\text{CH}_2$ ), 64.4 ( $\text{CH}_2$ ), 117.0 (CH), 121.1 (CH), 126.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 127.6 (CH), 127.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 128.0 (CH), 128.6 (CH), 129.3 (CH), 134.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 136.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 139.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 154.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 200.9 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3021 (m), 2921 (m), 2863 (m), 2726 (w), 1723 (s), 1583 (m), 1512 (m), 1488 (s), 1455 (m), 1229 (s), 1117 (m), 1036 (m), 1019 (m), 998 (m), 821 (m), 757 (s). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 292 ( $[\text{M}]^+$ , 21), 277 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 14), 249 ( $[\text{M}-\text{CH}_3-\text{CO}]^+$ , 100), 233 ( $[\text{M}-\text{CH}_3-\text{CH}_3\text{CHO}]^+$ , 20), 219 (8), 144 (6), 128 (10), 91 ( $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ , 12). – HRMS [ $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2$ ]: ber.: 292.1463, gef.: 292.1455.

{3-[1-(4-Methoxy-phenyl)-eth-(*E*)-yliden]-chroman-4-yl}-acetaldehyd (**9c**)

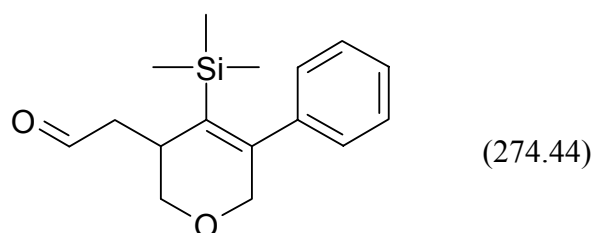
Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **9c** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, SiO<sub>2</sub>] = 0.50). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  2.01 (s, 3 H), 2.58-2.77 (m, 2 H), 3.82 (s, 3 H), 4.13 (t,  $J = 7.1$  Hz, 1 H), 4.64-4.72 (m, 1 H), 5.03 (dd,  $J = 13.1$  Hz,  $J = 1.3$  Hz, 1 H), 6.83-7.04 (m, 7 H), 7.09-7.17 (m, 1 H), 9.38 (dd,  $J = 3.4$  Hz,  $J = 2.1$  Hz, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  21.0 (CH<sub>3</sub>), 34.5 (CH<sub>3</sub>), 51.7 (CH<sub>2</sub>), 55.2 (CH), 64.5 (CH<sub>2</sub>), 114.0 (CH), 117.0 (CH), 121.1 (CH), 126.3 (C<sub>quart.</sub>), 127.8 (C<sub>quart.</sub>), 128.0 (CH), 128.6 (CH), 128.9 (CH), 134.4 (C<sub>quart.</sub>), 134.8 (C<sub>quart.</sub>), 154.5 (C<sub>quart.</sub>), 158.5 (C<sub>quart.</sub>), 200.9 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3020 (w), 2925 (w), 2863 (m), 1722 (s), 1608 (m), 1511 (s), 1488 (s), 1456 (m), 1301 (m), 1284 (m), 1245 (s), 1230 (s), 1177 (m), 1034 (m), 997 (m), 834 (m), 758 (m). – UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 248 nm (7825), 278 nm (5244), 286 nm (3996). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 308 ([M]<sup>+</sup>, 19), 265 ([M+H-CH<sub>3</sub>CHO]<sup>+</sup>, 100), 249 (12), 233 ([M-OCH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>CHO]<sup>+</sup>, 4), 172 (6), 159 (11). – HRMS [C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>]: ber.: 308.1412, gef.: 308.1438.

{3-[1-(4-Methoxy-phenyl)-1-trimethylsilyl-meth-(*Z*)-yliden]-chroman-4-yl}-acetaldehyd (**9d**)

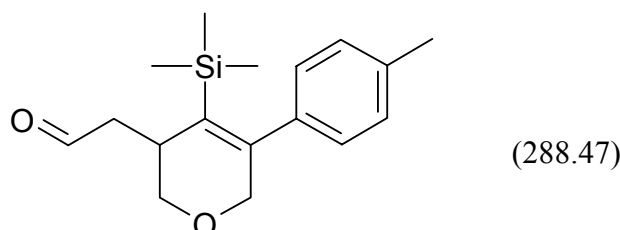
Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **9d** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 5:1,

SiO<sub>2</sub>] = 0.38). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ -0.17 (s, 9 H), 2.77-2.86 (m, 1 H), 3.70 (ddd, *J* = 17.8 Hz, *J* = 10.5 Hz, *J* = 1.4 Hz, 1 H), 3.77 (s, 3 H), 3.97 (dd, *J* = 10.5 Hz, *J* = 2.8 Hz, 1 H), 4.33 (d, *J* = 17.6 Hz, 1 H), 4.77 (d, *J* = 17.6 Hz, 1 H), 6.77-6.84 (m, 2 H), 6.89-7.09 (m, 4 H), 7.17-7.27 (m, 2 H), 9.60-9.62 (m, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz): δ 0.0 (CH<sub>3</sub>), 40.1 (CH), 49.9 (CH<sub>2</sub>), 55.1 (CH<sub>3</sub>), 75.4 (CH<sub>2</sub>), 113.4 (CH), 121.4 (CH), 124.3 (CH), 128.4 (CH), 129.3 (CH), 130.4 (CH), 132.9 (C<sub>quart.</sub>), 137.4 (C<sub>quart.</sub>), 138.2 (C<sub>quart.</sub>), 148.7 (C<sub>quart.</sub>), 157.1 (C<sub>quart.</sub>), 159.1 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2953 (m), 2834 (w), 2719 (w), 1722 (s), 1606 (m), 1586 (w), 1509 (s), 1492 (s), 1457 (w), 1408 (w), 1290 (m), 1248 (s), 1226 (s), 1200 (m), 1175 (m), 1109 (m), 1060 (m), 1037 (w), 1001 (w), 953 (w), 837 (s), 760 (s), 686 (w), 557 (w). – EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 366 ([M]<sup>+</sup>, 38), 351 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 32), 323 ([M-C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>, 100), 276 (17), 250 (9), 219 (10), 199 (12), 151 (10), 121 (11), 113 (7), 73 ([Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 86). – HRMS: ber.: 366.1651, gef.: 366.1656. – C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>Si (366.54): [%] ber.: C 72.09, H 7.15; gef.: C 72.26, H 7.26.

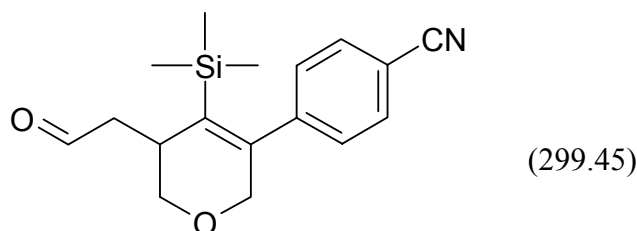
(5-Phenyl-4-trimethylsilanyl-3,6-dihydro-2H-pyran-3-yl)-acetaldehyd (10a)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **10a** in Form eines schwach gelb gefärbten Öls (*R<sub>f</sub>* [*n*-Hexan:Aceton 6:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.29). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ -0.23 (s, 9 H), 2.44-2.53 (m, 1 H), 2.70-2.78 (m, 1 H), 2.89 (ddd, *J* = 17.5 Hz, *J* = 9.4 Hz, *J* = 1.5 Hz, 1 H), 3.62-3.69 (m, 1 H), 3.75-3.80 (m, 1 H), 4.05 (d, *J* = 17.3 Hz, 1 H), 4.18 (dd, *J* = 17.0 Hz, *J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.03-7.09 (m, 2 H), 7.22-7.28 (m, 3 H), 9.81 (s, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz): δ 0.1 (CH<sub>3</sub>), 31.1 (CH), 46.7 (CH<sub>2</sub>), 67.2 (CH<sub>2</sub>), 70.5 (CH<sub>2</sub>), 127.3 (CH), 127.9 (CH), 128.6 (CH), 133.9 (C<sub>quart.</sub>), 140.3 (C<sub>quart.</sub>), 149.4 (C<sub>quart.</sub>), 201.4 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2953 (m), 2920 (w), 2854 (w), 1724 (s), 1490 (w), 1442 (w), 1249 (s), 1141 (m), 1113 (m), 1025 (m), 971 (m), 883 (m), 838 (s), 761 (s), 703 (s). – UV/Vis (H<sub>3</sub>CCN):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 208 nm (12744), 230 nm (5977). – EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 274 ([M]<sup>+</sup>, 4), 259 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 17), 230 (33), 215 (14), 184 (5), 158 (16), 141 (24), 129 (22), 115 (11), 101 (22), 91 (9), 73 ([Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100), 59 (19). – HRMS [C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>Si]: ber.: 274.1389, gef.: 274.1389.

(5-*p*-Tolyl-4-trimethylsilyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-3-yl)-acetaldehyd (**10b**)

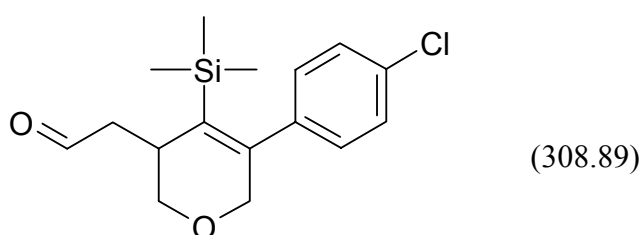
Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **10b** in Form eines schwach gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.59). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):  $\delta$  -0.17 (s, 9 H), 2.34 (s, 3 H), 2.50-2.55 (m, 1 H), 2.76-2.81 (m, 1 H), 2.93 (ddd,  $J = 17.8$  Hz,  $J = 9.7$  Hz,  $J = 1.6$  Hz, 1 H), 3.68-3.72 (m, 1 H), 3.81 (dd,  $J = 11.3$  Hz,  $J = 1.6$  Hz, 1 H), 4.08 (d,  $J = 17.1$  Hz, 1 H), 4.20 (dd,  $J = 17.2$  Hz,  $J = 2.3$  Hz, 1 H), 6.97-7.01 (m, 2 H), 7.10-7.14 (m, 2 H), 9.86-9.87 (m, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125.8 MHz):  $\delta$  0.2 (CH<sub>3</sub>), 21.1 (CH<sub>3</sub>), 31.2 (CH), 46.8 (CH<sub>2</sub>), 67.3 (CH<sub>2</sub>), 70.6 (CH<sub>2</sub>), 128.5 (CH), 128.7 (CH), 133.8 (C<sub>quart.</sub>), 137.2 (C<sub>quart.</sub>), 137.4 (C<sub>quart.</sub>), 149.5 (C<sub>quart.</sub>), 201.5 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2952 (m), 2921 (w), 2895 (w), 2855 (w), 2814 (w), 1723 (s), 1510 (w), 1248 (m), 1141 (m), 1113 (m), 838 (s), 816 (m), 760 (m). – UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 238 nm (6244). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 288 ([M]<sup>+</sup>, 12), 273 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 38), 244 ([M-CH<sub>3</sub>CHO]<sup>+</sup>, 60), 229 (39), 170 (27), 155 (46), 129 (29), 101 (27), 73 ([Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100). – HRMS [C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>Si]: ber.: 288.1546, gef.: 288.1543. – C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>Si (288.47): [%] ber.: C 70.78, H 8.39; gef.: C 70.61, H 8.43.

4-[5-(2-Oxo-ethyl)-4-trimethylsilyl-5,6-dihydro-2*H*-pyran-3-yl]-benzonnitril (**10c**)

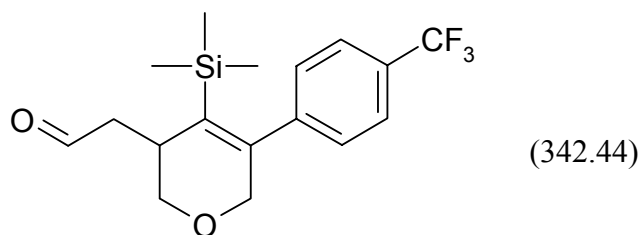
Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **10c** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, SiO<sub>2</sub>] = 0.46). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  -0.17 (s, 9 H), 2.49-2.59 (m, 1 H), 2.78-2.86 (m, 1 H), 2.95 (ddd,  $J = 17.7$  Hz,  $J = 9.7$  Hz,  $J = 1.4$  Hz, 1 H), 3.66-3.73 (m, 1 H), 3.84 (dd,  $J = 11.3$  Hz,  $J = 1.3$  Hz, 1 H), 4.06 (d,  $J = 17.1$  Hz, 1 H), 4.21 (dd,  $J = 17.1$  Hz,  $J = 2.1$  Hz, 1

H), 7.22-7.29 (m, 2 H), 7.61-7.66 (m, 2 H), 9.86 (s, 1 H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  0.2 ( $\text{CH}_3$ ), 30.9 (CH), 46.4 ( $\text{CH}_2$ ), 67.1 ( $\text{CH}_2$ ), 70.0 ( $\text{CH}_2$ ), 111.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 118.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 129.5 (CH), 131.9 (CH), 135.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 145.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 147.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 201.0 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2955 (m), 2925 (m), 2898 (m), 2855 (m), 2229 (m), 1722 (s), 1601 (w), 1250 (m), 1141 (m), 1114 (m), 972 (w), 837 (s), 759 (m), 571 (w). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 299 ( $[\text{M}]^+$ , 3), 284 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 29), 255 ( $[\text{M}-\text{CH}_3\text{CHO}]^+$ , 41), 240 ( $[\text{M}-\text{H}_3\text{CCHO}-\text{CH}_3]^+$ , 14), 183 (22), 101 (27), 73 ( $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 100). – HRMS [ $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{Si}$ ]: ber.: 299.1342, gef.: 299.1354.

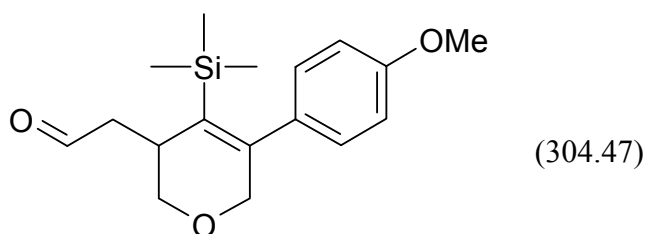
[5-(4-Chloro-phenyl)-4-trimethylsilyl-3,6-dihydro-2H-pyran-3-yl]-acetaldehyd (**10d**)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **10d** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [ $n$ -Hexan:Ether 1:2,  $\text{SiO}_2$ ] = 0.57).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  0.02 (s, 9 H), 2.66-2.76 (m, 1 H), 2.94-3.02 (m, 1 H), 3.12 (ddd,  $J = 17.7$  Hz,  $J = 9.7$  Hz,  $J = 1.5$  Hz, 1 H), 3.83-3.90 (m, 1 H), 4.00 (dd,  $J = 11.3$  Hz,  $J = 1.5$  Hz, 1 H), 4.24 (d,  $J = 17.1$  Hz, 1 H), 4.37 (dd,  $J = 17.1$  Hz, 1 H), 7.21-7.27 (m, 2 H), 7.45-7.51 (m, 2 H), 10.0 (t,  $J = 1.3$  Hz, 1 H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  0.2 ( $\text{CH}_3$ ), 31.1 (CH), 46.6 ( $\text{CH}_2$ ), 67.2 ( $\text{CH}_2$ ), 70.3 ( $\text{CH}_2$ ), 128.2 (CH), 130.0 (CH), 133.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 135.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 138.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 148.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 201.1 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2954 (s), 2896 (s), 2856 (s), 2815 (s), 1724 (s), 1489 (s), 1249 (s), 1141 (m), 1114 (m), 1090 (m), 1037 (m), 1015 (m), 838 (s), 761 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 308 ( $[\text{M}]^+$ , 14), 293 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 65), 264 ( $[\text{M}-\text{CH}_3\text{CHO}]^+$ , 82), 249 (31), 192 (54), 175 (26), 129 (62), 101 (98), 73 ( $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 100). – HRMS [ $\text{C}_{16}\text{H}_{21}^{37}\text{ClO}_2\text{Si}$ ]: ber.: 310.0970, gef.: 310.0941; [ $\text{C}_{16}\text{H}_{21}^{35}\text{ClO}_2\text{Si}$ ]: ber.: 308.1000, gef.: 308.1008. –  $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{ClO}_2\text{Si}$  (308.89): [%] ber.: C 62.22, H 6.85, Cl 11.48; gef.: C 62.40, H 6.91, Cl 11.41.

[5-(4-Trifluormethyl-phenyl)-4-trimethylsilanyl-3,6-dihydro-2H-pyran-3-yl]-acetaldehyd**(10e)**

Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **10e** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.47). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  -0.17 (s, 9 H), 2.50-2.60 (m, 1 H), 2.77-2.87 (m, 1 H), 2.89-3.03 (m, 1 H), 3.66-3.75 (m, 1 H), 3.81-3.89 (m, 1 H), 4.08 (d,  $J = 17.0$  Hz, 1 H), 4.22 (dd,  $J = 17.1$  Hz,  $J = 1.9$  Hz, 1 H), 7.26 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2 H), 7.60 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2 H), 9.87 (s, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  0.16 (CH<sub>3</sub>), 31.1 (CH), 46.6 (CH<sub>2</sub>), 67.2 (CH<sub>2</sub>), 70.3 (CH<sub>2</sub>), 124.0 (q,  $J = 272.7$  Hz, C<sub>quart.</sub>), 125.1 (q,  $J = 4.2$  Hz, CH), 129.1 (CH), 129.4 (q,  $J = 33.2$  Hz, C<sub>quart.</sub>), 135.5 (C<sub>quart.</sub>), 144.3 (C<sub>quart.</sub>), 148.1 (C<sub>quart.</sub>), 201.1 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2956 (s), 2921 (m), 2898 (m), 2818 (m), 2717 (m), 1722 (s), 1610 (s), 1403 (s), 1326 (s), 1250 (s), 1168 (s), 1129 (s), 1067 (s), 1037 (s), 1020 (m), 838 (s), 760 (s), 610 (m). – UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 238 nm (4528). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 342 ([M]<sup>+</sup>, 9), 327 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 80), 298 ([M-CH<sub>3</sub>CHO]<sup>+</sup>, 73), 283 ([M-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>CHO]<sup>+</sup>, 41), 226 (54), 206 (22), 177 (24), 101 (35), 73 ([Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100). – HRMS [C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>F<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Si]: ber.: 342.1263, gef.: 342.1249. – C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>F<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Si (342.44): [%] ber.: C 59.63, H 6.18; gef.: C 58.51, H 6.24.

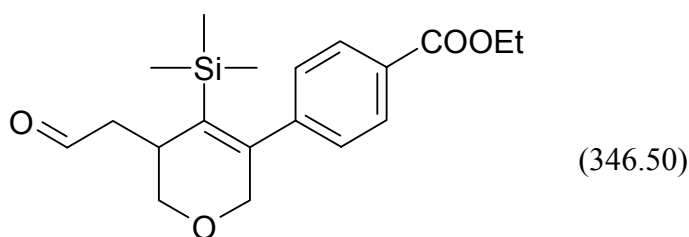
[5-(4-Methoxy-phenyl)-4-trimethylsilanyl-3,6-dihydro-2H-pyran-3-yl]-acetaldehyd (10f)

Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **10f** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, SiO<sub>2</sub>] = 0.54). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  -0.21 (s, 9 H), 2.42-2.53 (m, 1 H), 2.69-2.78 (m, 1 H), 2.87 (ddd,  $J = 17.4$  Hz,  $J = 9.5$  Hz,  $J = 1.5$  Hz, 1 H), 3.61-3.69 (m, 1 H), 3.72-3.80



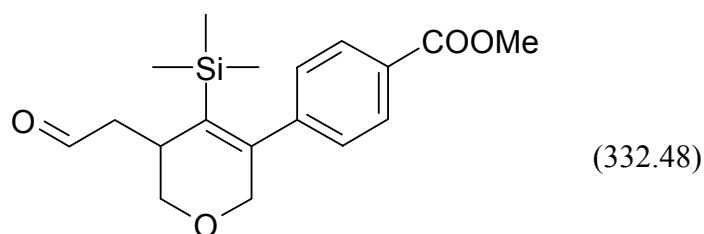
(m, 4 H), 4.02 (d,  $J = 17.2$  Hz, 1 H), 4.15 (dd,  $J = 17.0$  Hz,  $J = 2.0$  Hz, 1 H), 6.76-6.84 (m, 2 H), 6.94-7.01 (m, 2 H), 9.79-9.83 (m, 1 H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  0.2 ( $\text{CH}_3$ ), 31.3 (CH), 46.8 ( $\text{CH}_2$ ), 55.1 ( $\text{CH}_3$ ), 67.2 ( $\text{CH}_2$ ), 70.6 ( $\text{CH}_2$ ), 113.4 (CH), 129.7 (CH), 132.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 134.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 149.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 159.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 201.4 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2953 (m), 2897 (m), 2837 (m), 2816 (w), 2716 (w), 1722 (s), 1619 (m), 1605 (m), 1510 (s), 1463 (m), 1441 (w), 1289 (m), 1248 (s), 1175 (m), 1141 (m), 1112 (m), 1029 (m), 972 (m), 836 (s), 760 (m). – UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 244 nm (6920). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 304 ( $[\text{M}]^+$ , 40), 289 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 21), 261 ( $[\text{M}-\text{CH}_2\text{CHO}]^+$ , 30), 220 (31), 186 (19), 172 (43), 121 (29), 101 (23), 73 ( $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 100). – HRMS [ $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{Si}$ ]: ber.: 304.1495, gef.: 304.1499.

4-[5-(2-Oxo-ethyl)-4-trimethylsilanyl-5,6-dihydro-2H-pyran-3-yl]-benzoesäureethylester  
**(10g)**



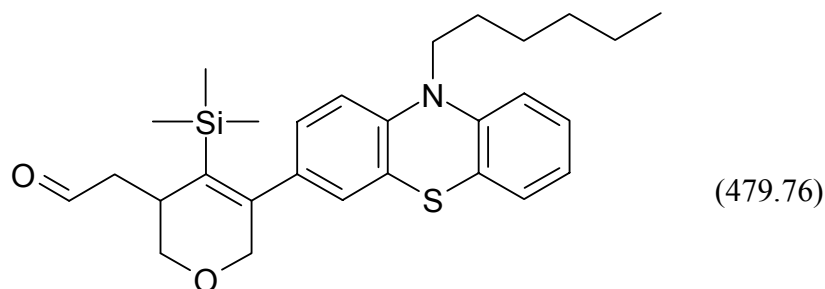
Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **10g** in Form eines schwach gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [ $n$ -Hexan:Ether 1:2,  $\text{SiO}_2$ ] = 0.56).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  -0.21 (s, 9 H), 1.37 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3 H), 2.46-2.55 (m, 1 H), 2.73-2.82 (m, 1 H), 2.85-2.97 (m, 1 H), 3.63-3.71 (m, 1 H), 3.77-3.84 (m, 1 H), 4.05 (d,  $J = 17.1$  Hz, 1 H), 4.19 (dd,  $J = 17.1$  Hz,  $J = 2.4$  Hz, 1 H), 4.34 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2 H), 7.14-7.19 (m, 2 H), 7.94-8.01 (m, 2 H), 9.81-9.85 (m, 1 H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  0.2 ( $\text{CH}_3$ ), 14.2 ( $\text{CH}_3$ ), 31.0 (CH), 46.6 ( $\text{CH}_2$ ), 61.0 ( $\text{CH}_2$ ), 67.2 ( $\text{CH}_2$ ), 70.2 ( $\text{CH}_2$ ), 128.7 (CH), 129.3 (CH), 129.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 134.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 145.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 148.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 166.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 201.1 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2955 (m), 2855 (w), 2817 (w), 2717 (w), 1720 (s), 1603 (m), 1403 (m), 1367 (m), 1275 (s), 1176 (m), 1110 (s), 1020 (m), 838 (s), 774 (m), 709 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 346 ( $[\text{M}]^+$ , 8), 331 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 28), 302 ( $[\text{M}+\text{H}-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}]^+$ , 38), 230 (19), 199 (16), 185 (24), 129 (30), 101 (30), 73 ( $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 100). – HRMS [ $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{Si}$ ]: ber.: 346.1600, gef.: 346.1584.

4-[5-(2-Oxo-ethyl)-4-trimethylsilyl-5,6-dihydro-2H-pyran-3-yl]-benzoesäuremethylester  
**(10h)**



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **10h** in Form eines fast farblosen Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, SiO<sub>2</sub>] = 0.46). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  -0.22 (s, 9 H), 2.45-2.55 (m, 1 H), 2.73-2.81 (m, 1 H), 2.91 (ddd,  $J = 17.7$  Hz,  $J = 9.7$  Hz,  $J = 1.5$  Hz, 1 H), 3.63-3.70 (m, 1 H), 3.80 (dd,  $J = 11.3$  Hz,  $J = 1.4$  Hz, 1 H), 3.88 (s, 3 H), 4.05 (d,  $J = 17.2$  Hz, 1 H), 4.19 (dd,  $J = 17.1$  Hz,  $J = 2.2$  Hz, 1 H), 7.13-7.20 (m, 2 H), 7.93-8.00 (m, 2 H), 9.83 (s, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  0.2 (CH<sub>3</sub>), 31.0 (CH), 46.6 (CH<sub>2</sub>), 52.0 (CH<sub>3</sub>), 67.2 (CH<sub>2</sub>), 70.1 (CH<sub>2</sub>), 128.7 (CH), 129.2 (C<sub>quart.</sub>), 129.3 (CH), 134.9 (C<sub>quart.</sub>), 145.3 (C<sub>quart.</sub>), 148.4 (C<sub>quart.</sub>), 166.6 (C<sub>quart.</sub>), 201.2 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3429 (w), 2953 (s), 2897 (m), 2856 (m), 2816 (m), 2720 (w), 1935 (w), 1719 (s), 1603 (s), 1437 (s), 1278 (s), 1177 (m), 1113 (s), 1019 (m), 839 (s), 774 (s), 709 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 332 ([M]<sup>+</sup>, 8), 317 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 41), 301 ([M+H-CH<sub>3</sub>OH]<sup>+</sup>, 24), 288 ([M-CH<sub>3</sub>CHO]<sup>+</sup>, 50), 273 (18), 216 (28), 199 (28), 185 (32), 163 (20), 129 (21), 101 (24), 73 ([Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100). – HRMS [C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>Si]: ber.: 332.1444, gef.: 332.1430.

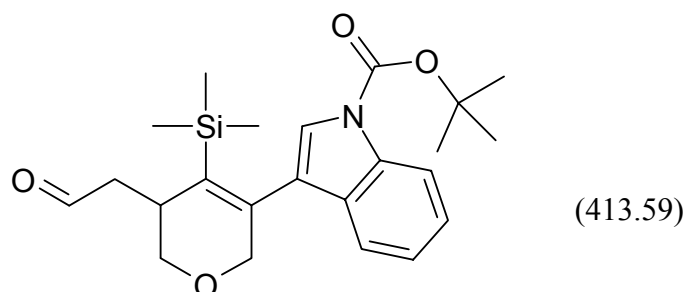
[5-(10-Hexyl-10H-phenothiazin-3-yl)-4-trimethylsilyl-3,6-dihydro-2H-pyran-3-yl]-acetaldehyd (10i)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **10i** in Form eines intensiv gelb gefärbten Öls

( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 2:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.37). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  -0.18 (s, 9 H), 0.76-0.85 (m, 3 H), 1.16-1.41 (m, 6 H), 1.64-1.77 (m, 2 H), 2.40-2.49 (m, 1 H), 2.66-2.73 (m, 1 H), 2.80 (ddd,  $J = 17.1$  Hz,  $J = 9.6$  Hz,  $J = 1.7$  Hz, 1 H), 3.57-3.64 (m, 1 H), 3.66-3.80 (m, 3 H), 3.97 (d,  $J = 17.1$  Hz, 1 H), 4.11 (dd,  $J = 17.1$  Hz,  $J = 2.1$  Hz, 1 H), 6.72-6.87 (m, 5 H), 7.00-7.11 (m, 2 H), 9.75-9.78 (m, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  0.5 (CH<sub>3</sub>), 14.2 (CH<sub>3</sub>), 22.9 (CH<sub>2</sub>), 26.8 (CH<sub>2</sub>), 27.0 (CH<sub>2</sub>), 31.7 (CH<sub>2</sub>), 31.8 (CH), 47.1 (CH<sub>2</sub>), 47.7 (CH<sub>2</sub>), 67.5 (CH<sub>2</sub>), 70.7 (CH<sub>2</sub>), 115.2 (CH), 115.7 (CH), 122.6 (CH), 124.6 (C<sub>quart.</sub>), 124.8 (C<sub>quart.</sub>), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 128.0 (CH), 134.8 (C<sub>quart.</sub>), 134.9 (C<sub>quart.</sub>), 144.8 (C<sub>quart.</sub>), 145.5 (C<sub>quart.</sub>), 148.9 (C<sub>quart.</sub>), 201.6 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2954 (s), 2928 (s), 2856 (m), 2816 (m), 2710 (w), 1722 (s), 1493 (m), 1463 (s), 1444 (m), 1394 (m), 1379 (m), 1334 (m), 1249 (s), 1140 (m), 1113 (m), 1040 (m), 838 (s), 751 (s). – UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 262 nm (33007), 314 nm (6038). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 479 ([M]<sup>+</sup>, 100), 408 ([M-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>]<sup>+</sup>, 15), 73 ([Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 51). – HRMS [C<sub>28</sub>H<sub>37</sub>NO<sub>2</sub>SSi]: ber.: 479.2314, gef.: 479.2313. – C<sub>28</sub>H<sub>37</sub>NO<sub>2</sub>SSi (479.76): [%] ber.: C 70.10, H 7.77, N 2.92; gef.: C 69.66, H 7.93, N 2.84.

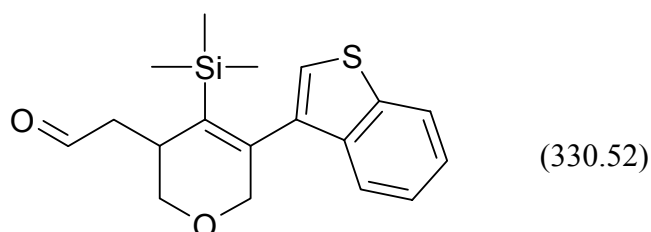
3-[5-(2-Oxo-ethyl)-4-trimethylsilanyl-5,6-dihydro-2H-pyran-3-yl]-indol-1-carbonsäure-tert-butylester (10k)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **10k** in Form eines schwach rot gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, SiO<sub>2</sub>] = 0.46). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  -0.17 (s, 9 H), 1.65 (s, 9 H), 2.50-2.62 (m, 1 H), 2.79-3.05 (m, 2 H), 3.70-3.91 (m, 2 H), 4.08-4.32 (m, 2 H), 7.14-7.44 (m, 4 H), 8.05-8.15 (m, 1 H), 9.84-9.90 (m, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  0.1 (CH<sub>3</sub>), 28.1 (CH<sub>3</sub>), 31.6 (CH), 46.8 (CH<sub>2</sub>), 67.3 (CH<sub>2</sub>), 70.0 (CH<sub>2</sub>), 83.8 (C<sub>quart.</sub>), 115.2 (CH), 119.6 (CH), 119.8 (C<sub>quart.</sub>), 122.8 (CH), 123.8 (CH), 124.6 (CH), 130.3 (C<sub>quart.</sub>), 134.8 (C<sub>quart.</sub>), 138.3 (C<sub>quart.</sub>), 140.6 (C<sub>quart.</sub>), 149.5 (C<sub>quart.</sub>), 201.2 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2977 (w), 2820 (w), 2718 (w), 1734 (s), 1621 (w), 1452 (s), 1372 (s), 1340 (m), 1308 (m), 1250 (s), 1158 (s), 1107 (m), 1081 (m), 1017 (m), 838 (s), 764 (m), 748 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 413

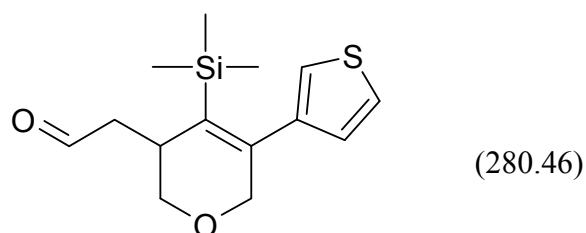
( $[M]^+$ , 2), 267 (12), 162 (21), 113 (17), 73 ( $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 100). – HRMS [ $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{NO}_4\text{Si}$ ]: ber.: 413.2022, gef.: 413.2000. –  $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{NO}_4\text{Si}$  (413.59): [%] ber.: C 66.79, H 7.56, N 3.39; gef.: C 66.51, H 7.60, N 3.59.

(5-Benzo[b]thiophen-3-yl-4-trimethylsilanyl-3,6-dihydro-2H-pyran-3-yl)-acetaldehyd (10l)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **10l** in Form eines gelb-rot gefärbten Öls ( $R_f$  [ $n$ -Hexan:Ether 1:1,  $\text{SiO}_2$ ] = 0.58).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  -0.24 (s, 9 H), 2.54-2.67 (m, 1 H), 2.82-2.94 (m, 1 H), 2.95-3.15 (m, 1 H), 3.72-3.85 (m, 1 H), 3.86-3.95 (m, 1 H), 4.01-4.28 (m, 2 H), 7.12 (s, 1 H), 7.30-7.42 (m, 2 H), 7.58-7.66 (m, 1 H), 7.81-7.88 (m, 1 H), 9.92 (s, 1 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  -0.1 ( $\text{CH}_3$ ), 31.3 (CH), 65.8 ( $\text{CH}_2$ ), 67.4 ( $\text{CH}_2$ ), 70.0 ( $\text{CH}_2$ ), 122.5 (CH), 122.7 (CH), 124.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 124.2 (CH), 124.3 (CH), 124.5 (CH), 138.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 138.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 139.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 139.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 201.3 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3420 (w), 3067 (w), 2952 (m), 2895 (m), 2854 (m), 2718 (w), 1722 (s), 1617 (w), 1428 (m), 1380 (w), 1334 (w), 1249 (s), 1113 (s), 1081 (m), 1022 (m), 948 (m), 838 (s), 761 (s), 735 (s), 689 (w). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 330 ( $[M]^+$ , 70), 315 ( $[M-\text{CH}_3]^+$ , 58), 286 ( $[M-\text{CH}_3\text{CHO}]^+$ , 36), 271 ( $[M-\text{CH}_3-\text{CH}_3\text{CHO}]^+$ , 51), 198 (67), 185 (52), 147 (38), 101 (42), 73 ( $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 100). – HRMS [ $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{SSi}$ ]: ber.: 330.1110, gef.: 330.1128.

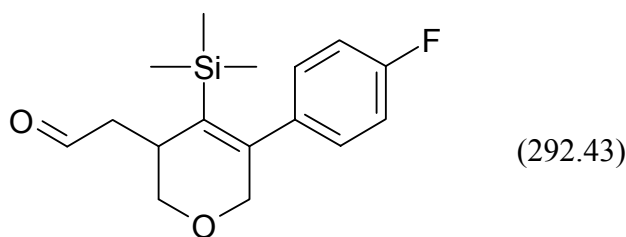
(5-Thiophen-3-yl-4-trimethylsilanyl-3,6-dihydro-2H-pyran-3-yl)-acetaldehyd (10m)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **10m** in Form eines rot gefärbten Öls ( $R_f$  [ $n$ -Hexan:Ether 1:2,

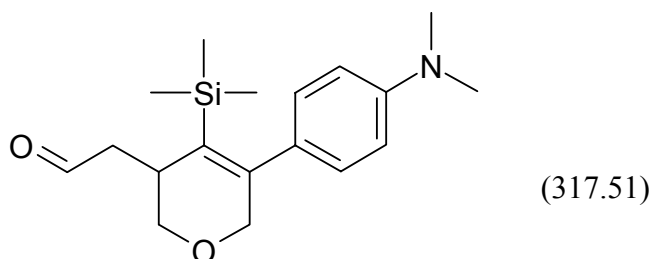
SiO<sub>2</sub>] = 0.63). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  -0.15 (s, 9 H), 2.44-2.53 (m, 1 H), 2.73-2.81 (m, 1 H), 2.89 (ddd,  $J = 17.6$  Hz,  $J = 9.7$  Hz,  $J = 1.5$  Hz, 1 H), 3.64-3.71 (m, 1 H), 3.77 (dd,  $J = 11.3$  Hz,  $J = 1.7$  Hz, 1 H), 4.06 (d,  $J = 17.0$  Hz, 1 H), 4.19 (dd,  $J = 17.0$  Hz,  $J = 2.2$  Hz, 1 H), 6.85 (dd,  $J = 4.9$  Hz,  $J = 1.3$  Hz, 1 H), 6.98 (dd,  $J = 3.0$  Hz,  $J = 1.3$  Hz, 1 H), 7.22-7.27 (m, 1 H), 9.81-9.84 (m, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  0.2 (CH<sub>3</sub>), 31.4 (CH), 46.7 (CH<sub>2</sub>), 67.3 (CH<sub>2</sub>), 70.2 (CH<sub>2</sub>), 123.0 (CH), 125.3 (CH), 128.3 (CH), 135.7 (C<sub>quart.</sub>), 140.6 (C<sub>quart.</sub>), 144.4 (C<sub>quart.</sub>), 201.4 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3413 (w), 3103 (w), 2952 (m), 2816 (m), 2716 (w), 1723 (s), 1617 (w), 1440 (w), 1407 (w), 1378 (w), 1357 (w), 1248 (s), 1114 (s), 1040 (m), 948 (m), 838 (s), 784 (m), 759 (m), 689 (w), 656 (w). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 280 ([M]<sup>+</sup>, 6), 265 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 27), 236 ([M-CH<sub>3</sub>CHO]<sup>+</sup>, 35), 221 (30), 162 (30), 147 (40), 135 (40), 101 (56), 73 ([Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100). – HRMS [C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>SSi]: ber.: 280.0953, gef.: 280.0938. – C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>SSi (280.46): [%] ber.: C 59.96, H 7.19; gef.: C 59.58, H 7.42.

[5-(4-Fluor-phenyl)-4-trimethylsilanyl-3,6-dihydro-2H-pyran-3-yl]-acetaldehyd (10n)



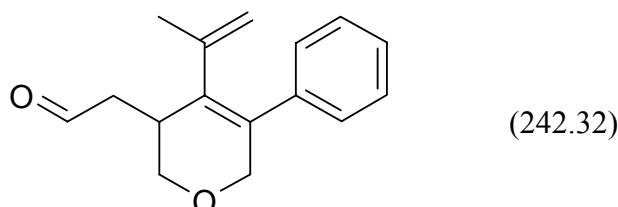
Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **10n** in Form eines gelb gefärbten Öls (R<sub>f</sub> [*n*-Hexan:Ether 1:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.42). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  -0.19 (s, 9 H), 2.46-2.55 (m, 1 H), 2.74-2.81 (m, 1 H), 2.91 (ddd,  $J = 17.6$  Hz,  $J = 9.7$  Hz,  $J = 1.5$  Hz, 1 H), 3.64-3.71 (m, 1 H), 3.81 (dd,  $J = 11.3$  Hz,  $J = 1.6$  Hz, 1 H), 4.05 (d,  $J = 17.2$  Hz, 1 H), 4.18 (dd,  $J = 17.1$  Hz,  $J = 2.2$  Hz, 1 H), 6.94-7.10 (m, 4 H), 9.84 (t,  $J = 1.3$  Hz, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  0.2 (CH<sub>3</sub>), 31.2 (CH), 46.7 (CH<sub>2</sub>), 67.2 (CH<sub>2</sub>), 70.5 (CH<sub>2</sub>), 115.0 (d,  $J = 21.3$  Hz, CH), 130.3 (d,  $J = 8.0$  Hz, CH), 134.9 (C<sub>quart.</sub>), 136.3 (d,  $J = 3.3$  Hz, C<sub>quart.</sub>), 148.4 (C<sub>quart.</sub>), 162.2 (d,  $J = 246.6$  Hz, C<sub>quart.</sub>), 201.3 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3420 (w), 2954 (s), 2897 (m), 2857 (m), 2817 (m), 2718 (w), 1890 (w), 1723 (s), 1619 (m), 1599 (m), 1507 (s), 1439 (m), 1406 (m), 1250 (m), 1223 (s), 1157 (m), 1113 (m), 1029 (m), 972 (m), 836 (s), 760 (m), 689 (m), 547 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 292 ([M]<sup>+</sup>, 5), 277 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 35), 248 ([M-CH<sub>3</sub>CHO]<sup>+</sup>, 46), 233 (16), 176 (26), 159 (25), 101 (36), 73 ([Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100). – HRMS [C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>FO<sub>2</sub>Si]: ber.: 292.1295, gef.: 292.1281.

[5-(4-Dimethylamino-phenyl)-4-trimethylsilyl-3,6-dihydro-2H-pyran-3-yl]-acetaldehyd  
**(10o)**



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **10o** in Form eines blassgelben, kristallinen Feststoffs (Schmp. 75 °C;  $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, SiO<sub>2</sub>] = 0.57). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  -0.15 (s, 9 H), 2.47-2.56 (m, 1 H), 2.73-2.81 (m, 1 H), 2.84-2.96 (m, 7 H), 3.66-3.73 (m, 1 H), 3.78 (dd,  $J = 11.2$  Hz,  $J = 1.8$  Hz, 1 H), 4.07 (d,  $J = 17.0$  Hz, 1 H), 4.20 (dd,  $J = 17.1$  Hz,  $J = 2.2$  Hz, 1 H), 6.63-6.69 (m, 2 H), 6.92-6.98 (m, 2 H), 9.85 (t,  $J = 1.4$  Hz, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  0.3 (CH<sub>3</sub>), 31.4 (CH), 40.4 (CH<sub>3</sub>), 46.9 (CH<sub>2</sub>), 67.3 (CH<sub>2</sub>), 70.7 (CH<sub>2</sub>), 111.8 (CH), 128.3 (C<sub>quart.</sub>), 129.3 (CH), 133.4 (C<sub>quart.</sub>), 149.7 (C<sub>quart.</sub>), 149.9 (C<sub>quart.</sub>), 201.6 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2953 (m), 2922 (m), 2891 (m), 2860 (m), 2796 (m), 2725 (w), 1721 (s), 1612 (s), 1521 (s), 1481 (w), 1458 (m), 1443 (m), 1349 (m), 1247 (s), 1225 (m), 1195 (m), 1140 (m), 1130 (m), 1059 (m), 1011 (m), 839 (s), 769 (m), 689 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 317 ([M]<sup>+</sup>, 100), 302 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 18), 289 ([M-CO]<sup>+</sup>, 18), 274 (18), 233 (77), 218 (32), 161 (34), 134 (62), 73 ([Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 28). – HRMS [C<sub>18</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>2</sub>Si]: ber.: 317.1811, gef.: 317.1805. – C<sub>18</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>2</sub>Si (317.51): [%] ber.: C 68.09, H 8.57, N 4.41; gef.: C 68.07, H 8.69, N 4.34.

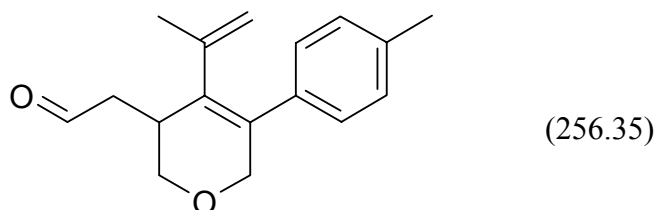
(4-Isopropenyl-5-phenyl-3,6-dihydro-2H-pyran-3-yl)-acetaldehyd (10p)



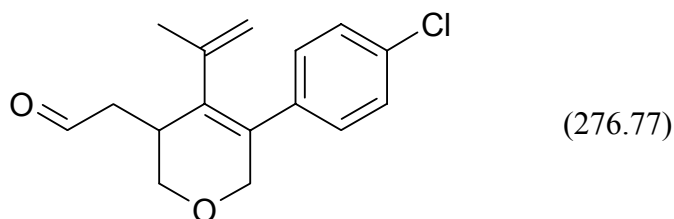
Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **10p** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, SiO<sub>2</sub>] = 0.55). Das Produkt kristallisierte nach wenigen Stunden im Hochvakuum, so dass

eine Kristallstrukturanalyse angefertigt werden konnte (vgl. Anhang *Tabelle 37*).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  1.62-1.64 (m, 3 H), 2.64-2.73 (m, 4 H), 2.87 (dd,  $J = 17.2$  Hz,  $J = 1.5$  Hz, 1 H), 4.00 (dd,  $J = 17.2$  Hz,  $J = 1.4$  Hz, 1 H), 4.21 (dd,  $J = 17.5$  Hz,  $J = 1.4$  Hz, 1 H), 4.54 (d,  $J = 6.9$  Hz, 1 H), 5.02-5.08 (m, 1 H), 7.17-7.40 (m, 5 H), 9.94 (s, 1 H). -  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  23.0 ( $\text{CH}_3$ ), 32.0 (CH), 45.5 ( $\text{CH}_2$ ), 68.3 ( $\text{CH}_2$ ), 69.4 ( $\text{CH}_2$ ), 116.9 ( $\text{CH}_2$ ), 127.3 (CH), 128.1 (CH), 128.5 (CH), 134.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 136.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 138.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 143.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 201.6 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3077 (w), 3021 (w), 2923 (m), 2852 (m), 2820 (m), 2770 (w), 1721 (s), 1443 (m), 1384 (m), 1226 (m), 1156 (m), 1121 (m), 1107 (m), 1075 (m), 1055 (m), 956 (m), 899 (m), 762 (s), 701 (s), 667 (m). - UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 252 nm (6406). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 242 ( $[\text{M}]^+$ , 83), 198 ( $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]^+$ , 100), 181 ( $[\text{C}_{14}\text{H}_{13}]^+$ , 21), 169 ( $[\text{C}_{13}\text{H}_{13}]^+$ , 48), 156 ( $[\text{C}_{12}\text{H}_{12}]^+$ , 59), 129 ( $[\text{C}_{10}\text{H}_9]^+$ , 55), 115 ( $[\text{C}_9\text{H}_7]^+$ , 38), 91 ( $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ , 30). – HRMS: ber.: 242.1307, gef.: 242.1313.

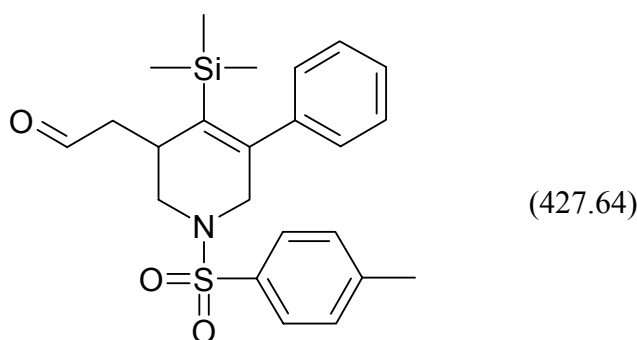
(4-Isopropenyl-5-*p*-tolyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-3-yl)-acetaldehyd (**10q**)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **10q** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2,  $\text{SiO}_2$ ] = 0.57).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz):  $\delta$  1.58-1.60 (m, 3 H), 2.33 (s, 3 H), 2.52-2.63 (m, 1 H), 2.73-2.95 (m, 2 H), 3.73-3.93 (m, 2 H), 4.08 (dd,  $J = 16.5$  Hz,  $J = 2.5$  Hz, 1 H), 4.42 (d,  $J = 16.2$  Hz, 1 H), 4.72-4.75 (m, 1 H), 4.89-4.92 (m, 1 H), 7.03-7.30 (m, 4 H), 9.83 (t,  $J = 1.2$  Hz, 1 H). -  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 75.5 MHz):  $\delta$  21.2 ( $\text{CH}_3$ ), 23.1 ( $\text{CH}_3$ ), 32.5 (CH), 45.8 ( $\text{CH}_2$ ), 68.5 ( $\text{CH}_2$ ), 69.7 ( $\text{CH}_2$ ), 116.7 ( $\text{CH}_2$ ), 128.4 (CH), 128.7 (CH), 129.0 (CH), 129.1 (CH), 134.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 136.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 136.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 137.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 143.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 202.0 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3420 (w), 3080 (m), 3023 (m), 2922 (s), 2850 (s), 2820 (s), 2721 (m), 2249 (w), 1903 (w), 1723 (s), 1633 (m), 1612 (m), 1517 (m), 1441 (m), 1376 (m), 1290 (m), 1225 (m), 1159 (s), 1119 (s), 902 (s), 817 (s), 731 (m), 560 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 256 ( $[\text{M}]^+$ , 26), 241 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 13), 212 ( $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]^+$ , 50), 183 ( $[\text{C}_{14}\text{H}_{15}]^+$ , 10), 169 ( $[\text{C}_{13}\text{H}_{13}]^+$ , 100), 155 (63), 115 ( $[\text{C}_9\text{H}_7]^+$ , 47), 105 ( $[\text{C}_8\text{H}_9]^+$ , 70), 91 ( $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ , 53), 77 ( $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$ , 30). – HRMS: ber.: 256.1463, gef.: 256.1487.

[5-(4-Chloro-phenyl)-4-isopropenyl-3,6-dihydro-2H-pyran-3-yl]-acetaldehyd (10r)

Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **9c** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, SiO<sub>2</sub>] = 0.46). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  1.64-1.67 (m, 3 H), 2.54-2.64 (m, 1 H), 2.78 (ddd,  $J = 17.4$  Hz,  $J = 8.8$  Hz,  $J = 1.5$  Hz, 1 H), 2.86-2.96 (m, 1 H), 3.76-3.83 (m, 1 H), 4.10 (dd,  $J = 16.5$  Hz,  $J = 2.7$  Hz, 1 H), 4.42 (d,  $J = 16.6$  Hz, 1 H), 4.73-4.76 (m, 1 H), 4.93-4.97 (m, 1 H), 5.35-5.37 (m, 1 H), 7.14-7.21 (m, 2 H), 7.28-7.34 (m, 2 H), 9.84 (t,  $J = 1.2$  Hz, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  23.0 (CH<sub>3</sub>), 32.4 (CH), 45.7 (CH<sub>2</sub>), 68.5 (CH<sub>2</sub>), 69.5 (CH<sub>2</sub>), 117.4 (CH<sub>2</sub>), 128.6 (CH), 129.9 (CH), 130.4 (C<sub>quart</sub>), 133.3 (C<sub>quart</sub>), 137.7 (C<sub>quart</sub>), 137.8 (C<sub>quart</sub>), 143.4 (C<sub>quart</sub>), 201.8 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3420 (w), 3080 (w), 2924 (w), 2855 (w), 2822 (w), 2721 (w), 1722 (s), 1630 (w), 1593 (w), 1490 (s), 1442 (m), 1375 (m), 1346 (w), 1288 (w), 1250 (w), 1226 (w), 1156 (m), 1122 (m), 1090 (s), 1054 (w), 1014 (m), 965 (w), 900 (m), 826 (s), 719 (w), 668 (w), 552 (w). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 276 ([M]<sup>+</sup>, 28), 232 ([M-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O]<sup>+</sup>, 49), 189 ([C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>Cl]<sup>+</sup>, 47), 169 ([C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>]<sup>+</sup>, 100), 141 ([C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, 33), 125 ([C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>Cl]<sup>+</sup>, 68), 115 (27), 77 ([C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 23). – HRMS: ber.: 276.0917, gef.: 276.0900.

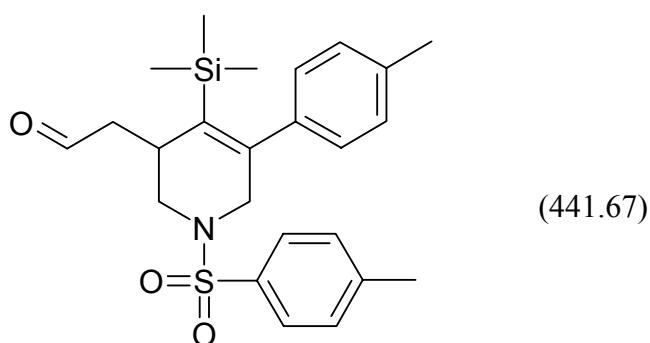
[5-Phenyl-1-(toluol-4-sulfonyl)-4-trimethylsilanyl-1,2,3,6-tetrahydropyridin-3-yl]-acetaldehyd (11a)

Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **11a** in Form eines gelb gefärbten Harzes ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether



1:2, SiO<sub>2</sub>] = 0.54). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ -0.26 (s, 9 H), 2.41 (s, 3 H), 2.47-2.58 (m, 2 H), 3.04-3.25 (m, 3 H), 3.62-3.70 (m, 1 H), 3.97-4.07 (m, 1 H), 7.00-7.09 (m, 2 H), 7.24-7.35 (m, 5 H), 7.57-7.64 (m, 2 H), 9.85 (s, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz): δ 0.3 (CH<sub>3</sub>), 21.5 (CH<sub>3</sub>), 31.6 (CH), 46.3 (CH<sub>2</sub>), 46.9 (CH<sub>2</sub>), 50.7 (CH<sub>2</sub>), 127.6 (CH), 127.8 (CH), 128.1 (CH), 128.7 (CH), 129.7 (CH), 132.7 (C<sub>quart.</sub>), 135.5 (C<sub>quart.</sub>), 140.9 (C<sub>quart.</sub>), 143.7 (C<sub>quart.</sub>), 145.6 (C<sub>quart.</sub>), 200.8 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3055 (w), 3027 (w), 2954 (m), 2927 (m), 2896 (m), 2813 (w), 2719 (w), 1722 (s), 1543 (m), 1487 (m), 1442 (m), 1341 (s), 1249 (s), 1167 (s), 1091 (s), 839 (s), 781 (m), 762 (m), 704 (m), 662 (m), 547 (m). – EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 427 ([M]<sup>+</sup>, 20), 412 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 22), 383 ([M-CH<sub>3</sub>CHO]<sup>+</sup>, 80), 354 ([M-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 19), 272 ([M-SO<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100), 244 (98), 228 (66), 156 (78), 91 ([C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 100), 73 ([Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100). – HRMS [C<sub>23</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>3</sub>SSi]: ber.: 427.1637, gef.: 427.1611.

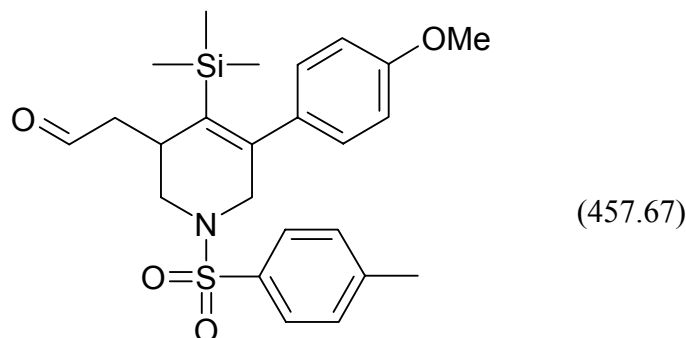
[1-(Toluol-4-sulfonyl)-5-*p*-tolyl-4-trimethylsilanyl-1,2,3,6-tetrahydropyridin-3-yl]-acetaldehyd (**11b**)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **11b** in Form eines gelb gefärbten Harzes (R<sub>f</sub> [*n*-Hexan:Ether 1:2, SiO<sub>2</sub>] = 0.57). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ -0.24 (s, 9 H), 2.33 (s, 3 H), 2.41 (s, 3 H), 2.47-2.58 (m, 2 H), 3.03-3.24 (m, 3 H), 3.61-3.69 (m, 1 H), 3.95-4.04 (m, 1 H), 6.91-6.97 (m, 2 H), 7.06-7.14 (m, 2 H), 7.26-7.33 (m, 2 H), 7.57-7.64 (m, 2 H), 9.85 (s, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz): δ 0.1 (CH<sub>3</sub>), 21.1 (CH<sub>3</sub>), 21.4 (CH<sub>3</sub>), 31.7 (CH), 46.3 (CH<sub>2</sub>), 46.9 (CH<sub>2</sub>), 50.8 (CH), 127.4 (CH), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 130.1 (CH), 132.8 (C<sub>quart.</sub>), 135.3 (C<sub>quart.</sub>), 137.4 (C<sub>quart.</sub>), 138.0 (C<sub>quart.</sub>), 143.6 (C<sub>quart.</sub>), 145.7 (C<sub>quart.</sub>), 200.7 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2952 (w), 2181 (w), 1718 (m), 1688 (m), 1628 (s), 1338 (m), 1249 (m), 1167 (s), 1102 (m), 1059 (w), 840 (s), 820 (m), 761 (m), 660 (m). – EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 441 ([M]<sup>+</sup>, 24), 426 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 13), 397 ([M-CH<sub>3</sub>CHO]<sup>+</sup>, 33), 368 ([M-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 10), 286 ([M-SO<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 76), 258 (47), 242 (40), 170 (42), 91 ([C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 37), 73 ([Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100). –

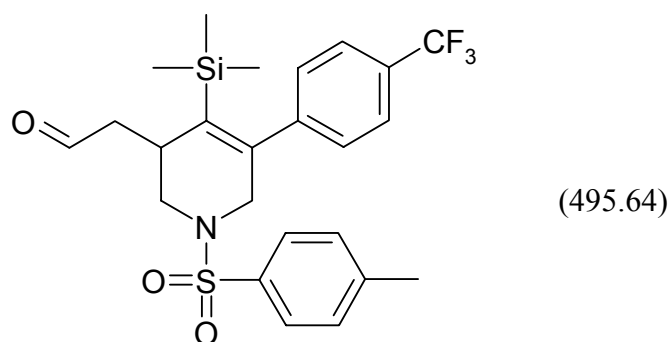
HRMS [ $C_{24}H_{31}NO_3SSi$ ]: ber.: 441.1794, gef.: 441.1781. –  $C_{24}H_{31}NO_3SSi$  (441.67): [%] ber.: C 65.27, H 7.07, N 3.17, S 7.26; gef.: C 64.87, H 7.16, N 3.37, S 7.04.

[5-(4-Methoxy-phenyl)-1-(toluol-4-sulfonyl)-4-trimethylsilanyl-1,2,3,6-tetrahydropyridin-3-yl]-acetaldehyd (**11c**)



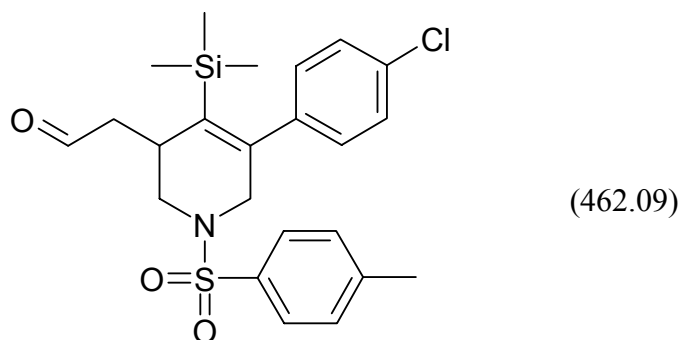
Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **11c** in Form eines rot gefärbten Harzes ( $R_f$  [ $n$ -Hexan:Ether 1:2,  $SiO_2$ ] = 0.43).  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz):  $\delta$  -0.24 (s, 9 H), 2.40 (s, 3 H), 2.44-2.57 (m, 2 H), 3.02-3.23 (m, 3 H), 3.59-3.68 (m, 1 H), 3.78 (s, 3 H), 3.93-4.02 (m, 1 H), 6.77-6.85 (m, 2 H), 6.91-6.99 (m, 2 H), 7.25-7.32 (m, 2 H), 7.56-7.63 (m, 2 H), 9.84 (s, 1 H). –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  0.3 ( $CH_3$ ), 21.4 ( $CH_3$ ), 31.8 (CH), 46.3 ( $CH_2$ ), 46.9 ( $CH_2$ ), 50.9 ( $CH_2$ ), 55.2 ( $CH_3$ ), 113.4 (CH), 127.6 (CH), 129.6 (CH), 129.8 (CH), 132.9 ( $C_{quart.}$ ), 133.3 ( $C_{quart.}$ ), 135.6 ( $C_{quart.}$ ), 143.6 ( $C_{quart.}$ ), 145.3 ( $C_{quart.}$ ), 159.2 ( $C_{quart.}$ ), 200.7 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] 2954 (s), 2724 (w), 1721 (s), 1604 (s), 1511 (s), 1457 (m), 1442 (m), 1339 (s), 1290 (s), 1249 (s), 1167 (s), 1105 (s), 1033 (s), 838 (s), 761 (s), 660 (s), 548 (s). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 457 ( $[M]^+$ , 19), 442 ( $[M-CH_3]^+$ , 10), 413 ( $[M-CH_3CHO]^+$ , 18), 384 ( $[M-Si(CH_3)_3]^+$ , 8), 302 ( $[M-SO_2(C_6H_4)CH_3]^+$ , 47), 274 (23), 258 (24), 220 (16), 186 (33), 91 ( $[C_7H_7]^+$ , 23), 73 ( $[Si(CH_3)_3]^+$ , 100). – HRMS [ $C_{24}H_{31}NO_4SSi$ ]: ber.: 457.1743, gef.: 457.1728.

[1-(Toluol-4-sulfonyl)-5-(4-trifluormethyl-phenyl)-4-trimethylsilanyl-1,2,3,6-tetrahydro-pyridin-3-yl]-acetaldehyd (**11d**)



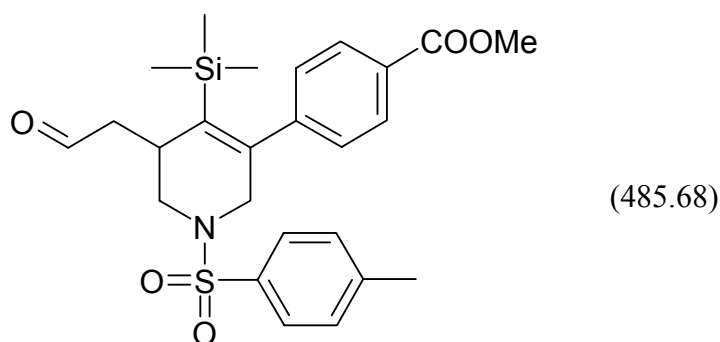
Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **11d** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, SiO<sub>2</sub>] = 0.59). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  -0.2 (s, 9 H), 2.41 (s, 3 H), 2.44-2.58 (m, 2 H), 3.03-3.23 (m, 3 H), 3.63-3.72 (m, 1 H), 3.94-4.04 (m, 1 H), 7.20 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2 H), 7.31 (d,  $J = 7.6$  Hz, 2 H), 7.54-7.64 (m, 4 H), 9.84 (s, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  0.1 (CH<sub>3</sub>), 21.5 (CH<sub>3</sub>), 31.8 (CH), 46.3 (CH<sub>2</sub>), 46.7 (CH<sub>2</sub>), 50.5 (CH<sub>2</sub>), 123.9 (q,  $J = 272.1$  Hz, C<sub>quart.</sub>), 125.2 (q,  $J = 3.7$  Hz, CH), 127.6 (CH), 128.4 (q,  $J = 47.2$  Hz, C<sub>quart.</sub>), 129.2 (CH), 129.8 (CH), 132.8 (C<sub>quart.</sub>), 136.9 (C<sub>quart.</sub>), 143.8 (C<sub>quart.</sub>), 144.3 (C<sub>quart.</sub>), 144.7 (C<sub>quart.</sub>), 200.4 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2955 (w), 2898 (w), 2857 (w), 1721 (s), 1611 (m), 1404 (m), 1326 (s), 1251 (m), 1166 (s), 1127 (s), 1106 (s), 1068 (s), 840 (s), 762 (m), 666 (m), 577 (m), 551 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 495 ([M]<sup>+</sup>, 8), 480 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 12), 451 ([M-CH<sub>3</sub>CHO]<sup>+</sup>, 54), 340 ([M-SO<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100), 312 ([M-SO<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)CH<sub>3</sub>-CO]<sup>+</sup>, 61), 296 (40), 224 (25), 180 (35), 91 ([C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 40), 73 ([Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 75). – HRMS [C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>F<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>SSi]: ber.: 495.1511, gef.: 495.1510. – C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>F<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>SSi (495.64): [%] ber.: C 58.16, H 5.69, N 2.83; gef.: C 58.69, H 5.92, N 2.86.

[5-(4-Chlor-phenyl)-1-(toluol-4-sulfonyl)-4-trimethylsilanyl-1,2,3,6-tetrahydropyridin-3-yl]-acetaldehyd (11e)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **11e** in Form eines fast farblosen, kristallinen Feststoffs (Schmp. 82 °C;  $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, SiO<sub>2</sub>] = 0.54). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  -0.24 (s, 9 H), 2.40 (s, 3 H), 2.46-2.56 (m, 2 H), 3.02-3.19 (m, 3 H), 3.61-3.68 (m, 1 H), 3.92-4.00 (m, 1 H), 6.96-7.02 (m, 2 H), 7.23-7.33 (m, 4 H), 7.56-7.64 (m, 2 H), 9.83 (s, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  0.1 (CH<sub>3</sub>), 21.4 (CH<sub>3</sub>), 31.7 (CH), 46.2 (CH<sub>2</sub>), 46.7 (CH<sub>2</sub>), 50.6 (CH<sub>2</sub>), 127.5 (CH), 128.3 (CH), 129.7 (CH), 130.1 (CH), 132.7 (C<sub>quart.</sub>), 133.7 (C<sub>quart.</sub>), 136.4 (C<sub>quart.</sub>), 139.3 (C<sub>quart.</sub>), 143.7 (C<sub>quart.</sub>), 144.3 (C<sub>quart.</sub>), 200.5 (CH). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3061 (w), 2954 (w), 2897 (w), 1718 (m), 1625 (s), 1487 (m), 1339 (m), 1167 (s), 1090 (s), 1016 (m), 839 (s), 658 (m), 578 (m), 548 (m), 484 (m). – EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 461 ([M-H]<sup>+</sup>, 10), 446 ([M-H-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 10), 417 ([M-CH<sub>3</sub>CHO]<sup>+</sup>, 36), 306 ([M-SO<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 72), 278 (50), 262 (24), 190 (26), 180 (26), 149 (21), 91 ([C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 51), 73 ([Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100). – HRMS [C<sub>23</sub>H<sub>28</sub><sup>37</sup>ClNO<sub>3</sub>SSi]: ber.: 463.1281, gef.: 463.1172; [C<sub>23</sub>H<sub>28</sub><sup>35</sup>ClNO<sub>3</sub>SSi]: ber.: 461.1248, gef.: 461.1224. – C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>ClNO<sub>3</sub>SSi (462.09): [%] ber.: C 59.78, H 6.11, N 3.03; gef.: C 59.46, H 6.29, N 3.06.

4-[5-(2-Oxo-ethyl)-1-(toluol-4-sulfonyl)-4-trimethylsilanyl-1,2,5,6-tetrahydropyridin-3-yl]-benzooesäuremethylester (**11f**)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **11f** in Form eines fast farblosen, kristallinen Feststoffs (Schmp. 94 °C;  $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, SiO<sub>2</sub>] = 0.39). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  -0.26 (s, 9 H), 2.40 (s, 3 H), 2.46-2.56 (m, 2 H), 3.04-3.28 (m, 3 H), 3.61-3.68 (m, 1 H), 3.87-4.02 (m, 4 H), 7.10-7.17 (m, 2 H), 7.26-7.33 (m, 2 H), 7.55-7.67 (m, 2 H), 7.94-8.00 (m, 2 H), 9.83 (s, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  0.3 (CH<sub>3</sub>), 21.4 (CH<sub>3</sub>), 31.7 (CH), 46.3 (CH<sub>2</sub>), 46.7 (CH<sub>2</sub>), 50.4 (CH<sub>2</sub>), 52.1 (CH<sub>3</sub>), 127.5 (CH), 128.8 (CH), 129.4 (CH), 129.7 (CH), 132.7 (C<sub>quart.</sub>), 136.4 (C<sub>quart.</sub>), 143.7 (C<sub>quart.</sub>), 144.6 (C<sub>quart.</sub>), 145.7 (C<sub>quart.</sub>), 166.5 (C<sub>quart.</sub>), 200.5 (CH). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3038 (w), 2953 (w), 2898 (w), 1723 (s), 1627 (m), 1604 (m), 1437 (m), 1401 (w), 1339 (m), 1281 (s), 1166 (s), 1114 (m), 1101 (m), 1057 (w), 1020 (w), 987 (w), 840 (s), 710 (m), 564 (m). – EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 485 ([M]<sup>+</sup>, 12), 470 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 13), 330 ([M-SO<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100), 302 ([M-SO<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)CH<sub>3</sub>-CO]<sup>+</sup>, 67), 286 (36), 226 (23), 214 (23), 180 (22), 91 ([C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 31), 73 ([Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 47). – HRMS [C<sub>25</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>5</sub>SSi]: ber.: 485.1692, gef.: 485.1721.

## 6.2.5 Ein-Topf-Sequenzen basierend auf der Basis der *Alder*-En-Reaktionen

### 6.2.5.1 Palladiumkatalysierte *Alder*-En-Reaktion mit anschließender *Wittig*-Olefinierung<sup>129</sup>

Alle palladiumkatalysierten *Alder*-En-Reaktionen wurden nach derselben Reaktionsvorschrift durchgeführt. In einem 30-ml-Glasröhrchen mit Schraubdeckel wurde der Katalysator Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·CHCl<sub>3</sub> (**32**) vorgelegt und in DCE gelöst. Anschließend wurden das jeweilige Substrat und nach kurzem Rühren die entsprechende Carbonsäure zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei der angegebenen Temperatur gerührt und mittels DC-Kontrolle

überwacht. Nach beendeter *Alder-En*-Reaktion wurde die jeweilige Mischung mit einem Überschuss an Phosphorylid  $\text{Ph}_3\text{P}(\text{CHCOOEt})$  (**36a**),  $\text{Ph}_3\text{P}(\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3)$  (**36b**),  $\text{Ph}_3\text{P}(\text{CHC}(\text{O})\text{NEt}_2)$  (**36c**) oder  $\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4)^p\text{CN})$  (**36d**) versetzt und die angegebene Zeit lang gerührt. Die einsetzende Reaktion war anhand eintretender Niederschlagsbildung ( $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ ) erkennbar. Nach der angegebenen Zeit wurde die Reaktionsmischung mit jeweils ca. 150 ml Diethylether verdünnt, von allen unlöslichen Stoffen abfiltriert und durch Flash-Chromatographie gereinigt. Die jeweiligen exakten Einwaagen der Startmaterialien und Reaktionsprodukte sind in folgender *Tabelle 25* ersichtlich.

**Tabelle 25.** *Versuchsübersicht palladiumkatalysierter Ein-Topf-Reaktionen aus Alder-En-Reaktion und Wittig-Olefinierung – Einwaagen und Ausbeuten.*

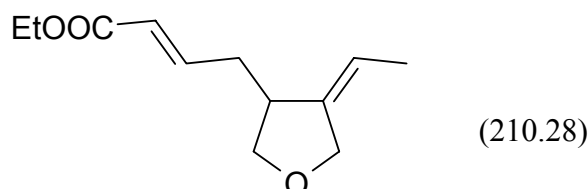
Nr.	Substrat	<i>Alder-En</i> -Rkt.	<i>Wittig</i> -Rkt.	LM	Temp. <sup>[a]</sup>	t <sup>[a]</sup>	Prod. <sup>[b]</sup>	Ausb. <sup>[c]</sup>
1	0.298 g <b>1b</b> (1.50 mmol)	0.062 g <b>32</b> (4 %) 0.138 g HCOOH (3.00 mmol)	0.678 g <b>36a</b> (1.95 mmol)	15 ml DCE	a) RT b) rfl.	a) 1 h b) 20 h	0.278 g <b>12d</b>	69 %
2	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %) 0.092 g HCOOH (2.00 mmol)	0.478 g <b>36b</b> (1.50 mmol)	10 ml DCE	a) RT b) RT	a) 45 min, b) 24 h	0.179 g <b>12e</b>	75 %
3	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %) 0.092 g HCOOH (2.00 mmol)	0.566 g <b>36d</b> (1.50 mmol)	10 ml DCE	a) RT b) RT	a) 15 min, b) 2 h	<b>12f</b> , n.t.	92 %
4	0.210 g <b>1c</b> (1.50 mmol)	0.062 g <b>32</b> (4 %) 0.138 g HCOOH (3.00 mmol)	0.678 g <b>36a</b> (1.95 mmol)	15 ml DCE	a) RT b) rfl.	a) 2 h b) 20 h	0.124 g <b>12a</b>	39 %
5	0.255 g <b>1d</b> (1.50 mmol)	0.062 g <b>32</b> (4 %) 0.138 g HCOOH (3.00 mmol)	0.678 g <b>36a</b> (1.95 mmol)	15 ml DCE	a) RT b) rfl.	a) 1.5 h b) 20 h	0.184 g <b>12b</b>	51 %
6	0.303 g <b>1e</b> (1.50 mmol)	0.062 g <b>32</b> (4 %) 0.138 g HCOOH (3.00 mmol)	0.678 g <b>36a</b> (1.95 mmol)	15 ml DCE	a) RT b) rfl.	a) 2 h b) 20 h	0.179 g <b>12c</b>	44 %
7	0.202 g <b>1e</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %) 0.092 g HCOOH (2.00 mmol)	0.628 g <b>36a</b> (1.80 mmol)	10 ml DCE	a) RT b) RT	a) 2 h b) 18 h	0.150 g <b>12c</b>	55 %
8	0.312 g <b>2a</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %) 0.092 g HCOOH (2.00 mmol)	0.627 g <b>36a</b> (1.80 mmol)	10 ml DCE	a) RT b) RT	a) 2h b) 6 h	0.291 g <b>14d</b>	76 %
9	0.312 g <b>2a</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %) 0.092 g HCOOH (2.00 mmol)	0.573 g <b>36b</b> (1.80 mmol)	10 ml DCE	a) RT b) RT	a) 2h b) 18 h	0.219 g <b>14e</b>	62 %
10	0.316 g <b>2b</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %) 0.092 g HCOOH (2.00 mmol)	0.627 g <b>36a</b> (1.80 mmol)	10 ml DCE	a) RT b) RT	a) 3 h b) 24 h	0.308 g <b>14a</b>	80 %

**Fortsetzung der Tabelle 25. Versuchsübersicht palladiumkatalysierter Ein-Topf-Reaktionen aus Alder-En-Reaktion und Wittig-Olefinierung – Einwaagen und Ausbeuten.**

Nr.	Substrat	Alder-En-Rkt.	Wittig-Rkt.	LM	Temp. <sup>[a]</sup>	t <sup>[a]</sup>	Prod. <sup>[b]</sup>	Ausb. <sup>[c]</sup>
11	0.316 g <b>2b</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %) 0.092 g HCOOH (2.00 mmol)	0.573 g <b>36b</b> (1.80 mmol)	10 ml DCE	a) RT b) RT	a) 3 h b) 24 h	0.240 g <b>14b</b>	67 %
12	0.284 g <b>2d</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %) 0.092 g HCOOH (2.00 mmol)	0.628 g <b>36a</b> (1.80 mmol)	10 ml DCE	a) RT b) RT	a) 2 h b) 24 h	0.251 g <b>14c</b>	71 %
13	0.351 g <b>3c</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %) 0.092 g HCOOH (2.00 mmol)	0.523 g <b>36a</b> (1.50 mmol)	10 ml DCE	a) RT b) RT	a) 15 min, b) 24 h	0.408 g <b>13a</b>	97 %
14	0.352 g <b>3c</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %) 0.092 g HCOOH (2.00 mmol)	0.478 g <b>36b</b> (1.50 mmol)	10 ml DCE	a) RT b) RT	a) 15 min, b) 24 h	0.325 g <b>13b</b>	83 %
15	0.352 g <b>3c</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %) 0.092 g HCOOH (2.00 mmol)	0.563 g <b>36c</b> (1.50 mmol)	10 ml DCE	a) RT b) RT	a) 15 min, b) 24 h	k.U.	---

[a] Reaktionszeiten a) Alder-En-Reaktion, b) Wittig-Olefinierung. [b] k.U. = keine Umsetzung, n.t. = nicht trennbares Isomergemisch. [c] Bei den Ausbeuten handelt sich um isolierte Ausbeuten, nach Aufarbeitung und chromatographischer Trennung der Substanzgemische.

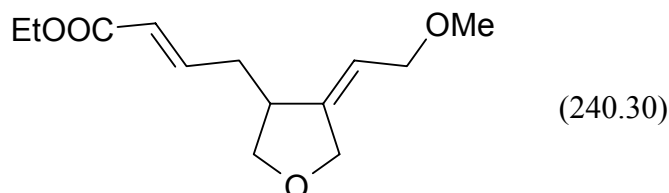
**(E)-4-[4-Eth-(Z)-yliden-tetrahydrofuran-3-yl]-but-2-ensäureethylester (**12a**)**



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **12a** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 2:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.37). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ 1.25 (t, *J* = 7.2 Hz, 3 H), 1.55 (dq, *J* = 6.8 Hz, *J* = 1.9 Hz, 3 H), 2.25 (m, 1 H), 2.40 (m, 1 H), 2.72 (m, 1 H), 3.50 (dd, *J* = 8.7 Hz, *J* = 5.7 Hz, 1 H), 3.92 (dd, *J* = 8.7 Hz, *J* = 6.4 Hz, 1 H), 4.15 (q, *J* = 6.8 Hz, 2 H), 4.30 (m, 2 H), 5.32 (m, 1 H), 5.82 (dt, *J* = 15.5 Hz, *J* = 1.5 Hz, 1 H), 6.88 (ddd, *J* = 14.7 Hz, *J* = 7.2 Hz, *J* = 1.1 Hz, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz): δ 14.2 (CH<sub>3</sub>), 14.6 (CH<sub>3</sub>), 35.6 (CH<sub>2</sub>), 42.4 (CH), 60.2 (CH<sub>2</sub>), 69.2 (CH<sub>2</sub>), 73.1 (CH<sub>2</sub>), 99.6 (C<sub>quart.</sub>), 115.1 (CH), 122.8 (CH), 141.9 (C<sub>quart.</sub>), 146.5 (CH), 166.3 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3055 (s), 2983 (s), 2940 (m), 2858 (m), 2306 (w), 1714 (s), 1654 (s), 1446 (m), 1369 (s), 1310 (w), 1266 (s), 1206 (m), 1162 (w), 1043 (s), 982 (s), 928 (m), 897 (m), 835 (w), 738 (s), 705 (m). – EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 209 ([M]<sup>+</sup>, 4), 195 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 2), 192 ([M-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 2), 165 ([M-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O]<sup>+</sup>, 10), 151 (6), 135 ([M-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>,

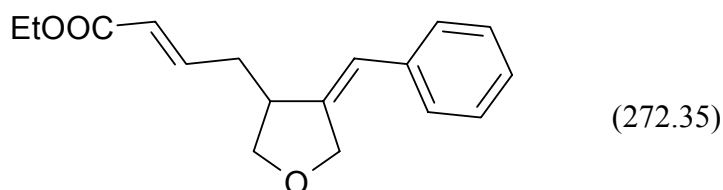
149), 122 (17), 114 ( $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2]^+$ , 46), 107 (17), 97 ( $[\text{C}_6\text{H}_9\text{O}]^+$ , 100), 86 (27), 69 ( $[\text{C}_4\text{H}_5\text{O}]^+$ , 80), 67 (19), 53 (12). – HRMS  $[\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3]$ : ber.: 210.1248, gef.: 210.1227.

(E)-4-{4-[2-Methoxy-eth-(Z)-yliden]-tetrahydrofuran-3-yl}-but-2-ensäureethylester (**12b**)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **12b** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:1,  $\text{SiO}_2$ ] = 0.16).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  1.24 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3 H), 2.27 (m, 1 H), 2.44 (m, 1 H), 2.78 (m, 1 H), 3.28 (s, 3 H), 3.48 (dd,  $J = 8.7$  Hz,  $J = 5.7$  Hz, 1 H), 3.83 (dq,  $J = 6.8$  Hz,  $J = 1.5$  Hz, 2 H), 3.91 (dd,  $J = 8.7$  Hz,  $J = 6.8$  Hz, 1 H), 4.14 (q,  $J = 7.2$  Hz, 2 H), 4.34 (m, 2 H), 5.44 (m, 1 H), 5.82 (dt,  $J = 15.5$  Hz,  $J = 1.5$  Hz, 1 H), 6.88 (m, 1 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  14.2 ( $\text{CH}_3$ ), 35.3 ( $\text{CH}_2$ ), 42.6 ( $\text{CH}_3$ ), 58.0 (CH), 60.2 ( $\text{CH}_2$ ), 68.9 (CH<sub>2</sub>), 69.7 (CH<sub>2</sub>), 72.5 (CH<sub>2</sub>), 117.1 (CH), 123.1 (CH), 145.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 145.9 (CH), 166.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2980 (m), 2932 (m), 2852 (m), 1717 (s), 1654 (s), 1558 (w), 1541 (w), 1508 (w), 1456 (m), 1368 (m), 1310 (m), 1268 (m), 1196 (m), 1160 (m), 1100 (w), 1043 (w), 984 (m), 955 (m), 930 (m), 668 (w). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 239 ( $[\text{M}]^+$ , 1), 222 (7), 209 ( $[\text{M}-\text{CH}_3\text{O}]^+$ , 9), 195 ( $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}]^+$ , 90), 181 ( $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]^+$ , 3), 163 (32), 149 (25), 135 ( $[\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}]^+$ , 63), 127 ( $[\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2]^+$ , 72), 121 ( $[\text{C}_8\text{H}_9\text{O}]^+$ , 78), 114 ( $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2]^+$ , 100), 95 (100), 85 ( $[\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2]^+$ , 47), 69 ( $[\text{C}_4\text{H}_5\text{O}]^+$ , 52), 67 (100), 53 (27). – HRMS  $[\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_4]$ : ber.: 240.1353, gef.: 240.1382.

(E)-4-{4-[1-Phenyl-meth-(Z)-yliden]-tetrahydrofuran-3-yl}-but-2-ensäureethylester (**12c**)

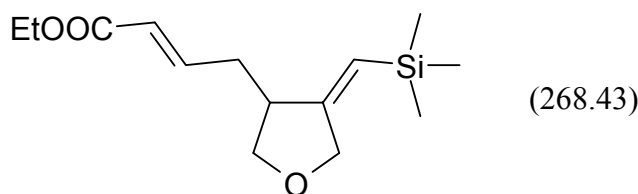


Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **12c** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 2:1,  $\text{SiO}_2$ ] = 0.26).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  1.28 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3 H), 2.42 (m, 1 H), 2.56

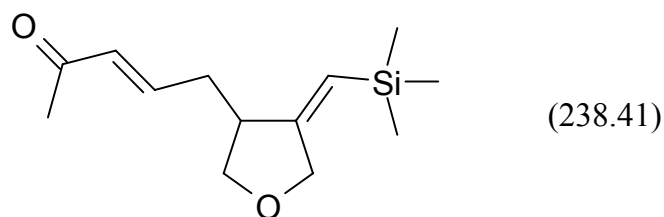


(m, 1 H), 2.97 (m, 1 H), 3.60 (dd,  $J = 8.7$  Hz,  $J = 5.3$  Hz, 1 H), 3.97 (dd,  $J = 9.0$  Hz,  $J = 6.8$  Hz, 1 H), 4.18 (q,  $J = 7.2$  Hz, 2 H), 4.63 (m, 2 H), 5.89 (dt,  $J = 15.8$  Hz,  $J = 1.5$  Hz, 1 H), 6.37 (q,  $J = 1.9$  Hz, 1 H), 6.95 (dq,  $J = 7.5$  Hz,  $J = 0.8$  Hz, 1 H), 7.24 (m, 5 H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  14.2 ( $\text{CH}_3$ ), 35.9 ( $\text{CH}_2$ ), 44.3 (CH), 60.2 ( $\text{CH}_2$ ), 70.1 ( $\text{CH}_2$ ), 71.9 ( $\text{CH}_2$ ), 121.5 (CH), 123.2 (CH), 126.8 (CH), 127.9 (CH), 128.4 (CH), 128.5 (CH), 137.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 143.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 146.0 (CH), 166.3 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3054 (m), 2987 (m), 2306 (m), 1714 (m), 1422 (m), 1265 (s), 1045 (w), 896 (m), 740 (s), 705 (w). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 271 ( $[\text{M}]^+$ , 6), 217 (5), 197 ( $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2]^+$ , 7), 184 ( $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2]^+$ , 10), 173 (19), 159 ( $[\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}]^+$ , 100), 131 ( $[\text{C}_{10}\text{H}_{11}]^+$ , 88), 129 (43), 115 (34), 91 ( $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ , 78), 77 ( $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$ , 11), 69 ( $[\text{C}_4\text{H}_5\text{O}]^+$ , 4), 68 (6), 65 ( $[\text{C}_5\text{H}_4]^+$ , 4), 51 ( $[\text{C}_4\text{H}_3]^+$ , 4). – HRMS [ $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_3$ ]: ber.: 272.1404, gef.: 272.1395.

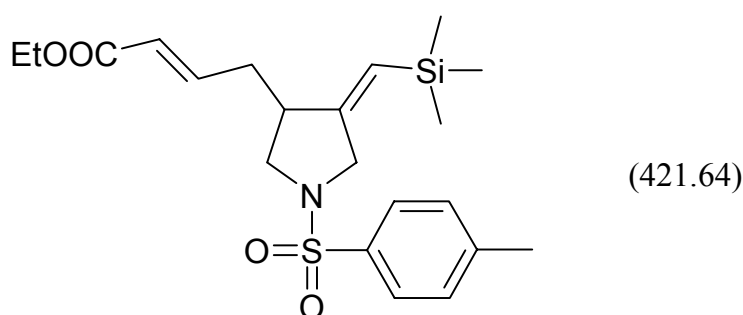
(E)-4-{4-[1-Trimethylsilyl-meth-(Z)-yliden]-tetrahydrofuran-3-yl}-but-2-ensäureethylester  
**(12d)**



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **12d** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [ $n$ -Hexan:Ether 2:1,  $\text{SiO}_2$ ] = 0.29).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  0.05 (s, 9 H), 1.25 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3 H), 2.23 (m, 1 H), 2.45 (m, 1 H), 2.73 (m, 1 H), 3.48 (dd,  $J = 8.8$  Hz,  $J = 6.2$  Hz, 1 H), 3.94 (dd,  $J = 8.8$  Hz,  $J = 6.6$  Hz, 1 H), 4.15 (q,  $J = 7.3$  Hz, 2 H), 4.28 (m, 2 H), 5.42 (m, 2 H), 5.18 (dt,  $J = 15.4$  Hz,  $J = 1.5$  Hz, 1 H), 6.87 (dq,  $J = 7.7$  Hz,  $J = 1.1$  Hz, 1 H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  -0.65 ( $\text{CH}_3$ ), 14.2 ( $\text{CH}_3$ ), 35.4 ( $\text{CH}_2$ ), 45.2 (CH), 60.2 ( $\text{CH}_2$ ), 70.8 ( $\text{CH}_2$ ), 72.4 ( $\text{CH}_2$ ), 118.6 (CH), 122.9 (CH), 146.3 (CH), 158.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 166.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2954 (w), 2901 (s), 2848 (m), 1722 (s), 1655 (m), 1633 (m), 1368 (m), 1309 (w), 1263 (w), 1249 (s), 1193 (w), 1161 (m), 1096 (w), 1064 (m), 1045 (m), 982 (m), 935 (m), 841 (s), 746 (s), 693 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 267 ( $[\text{M}]^+$ , 4), 253 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 16), 223 ( $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_9]^+$ , 6), 195 ( $[\text{M}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 10), 181 (8), 155 ( $[\text{C}_8\text{H}_{15}\text{OSi}]^+$ , 73), 142 ( $[\text{C}_7\text{H}_{12}\text{OSi}]^+$ , 10), 121 (10), 103 (19), 75 (62), 73 ( $[\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}]^+$ , 100), 69 ( $[\text{C}_4\text{H}_5\text{O}]^+$ , 21), 68 (21), 59 (21). – HRMS [ $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{Si}$ ]: ber.: 268.1485, gef.: 268.1459.

(E)-5-{4-[1-Trimethylsilanyl-meth-(Z)-yliden]-tetrahydrofuran-3-yl}-pent-3-en-2-on (12e)

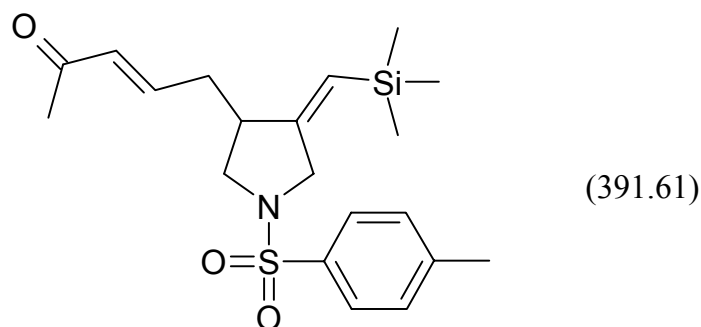
Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **12e** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, SiO<sub>2</sub>] = 0.51). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  0.07 (s, 9 H), 2.20-2.34 (m, 4 H), 2.43-2.55 (m, 1 H), 2.69-2.82 (m, 1 H), 3.50 (dd,  $J = 9.0$  Hz,  $J = 6.0$  Hz, 1 H), 3.94 (dd,  $J = 8.8$  Hz,  $J = 6.8$  Hz, 1 H), 4.28-4.32 (m, 2 H), 5.41-5.48 (m, 1 H), 6.04-6.12 (m, 1 H), 6.67-6.80 (m, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  -0.7 (CH<sub>3</sub>), 27.0 (CH<sub>3</sub>), 35.6 (CH<sub>2</sub>), 45.2 (CH), 70.7 (CH<sub>2</sub>), 72.3 (CH<sub>2</sub>), 118.7 (CH), 132.5 (CH), 145.3 (CH), 158.7 (C<sub>quart.</sub>), 198.3 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2953 (m), 2898 (w), 2847 (w), 1698 (m), 1676 (s), 1630 (m), 1429 (w), 1362 (m), 1249 (s), 1063 (m), 981 (m), 935 (m), 841 (s). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 238 ([M]<sup>+</sup>, 1), 223 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 10), 193 (7), 155 ([M-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O]<sup>+</sup>, 61), 73 ([Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100). – HRMS [C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>Si]: ber.: 238.1389, gef.: 238.1424.

(E)-4-{1-(Toluol-4-sulfonyl)-4-[1-trimethylsilanyl-meth-(Z)-yliden]-pyrrolidin-3-yl}-but-2-ensäureethylester (13a)

Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **13a** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, SiO<sub>2</sub>] = 0.34). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  0.07 (s, 9 H), 1.30 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3 H), 2.08-2.21 (m, 1 H), 2.37-2.50 (m, 4 H), 2.63-2.77 (m, 1 H), 2.86 (dd,  $J = 9.4$  Hz,  $J = 6.4$  Hz, 1 H), 3.37 (dd,  $J = 9.4$  Hz,  $J = 7.2$  Hz, 1 H), 3.74-3.89 (m, 2 H), 4.20 (q,  $J = 7.2$  Hz, 2 H), 5.36-5.41 (m, 1 H), 5.74-5.83 (m, 1 H), 6.75-6.88 (m, 1 H), 7.35 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2 H), 7.70 (d,  $J = 8.1$

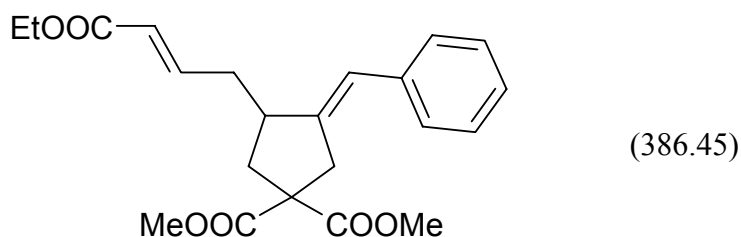
Hz, 2 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  -0.7 ( $\text{CH}_3$ ), 14.2 ( $\text{CH}_3$ ), 21.5 ( $\text{CH}_3$ ), 35.2 ( $\text{CH}_2$ ), 44.5 ( $\text{CH}$ ), 51.4 ( $\text{CH}_2$ ), 52.0 ( $\text{CH}_2$ ), 60.3 ( $\text{CH}_2$ ), 121.8 ( $\text{CH}$ ), 123.4 ( $\text{CH}$ ), 127.8 ( $\text{CH}$ ), 129.7 ( $\text{CH}$ ), 132.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 143.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 145.3 ( $\text{CH}$ ), 154.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 166.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2954 (m), 1719 (s), 1689 (w), 1679 (w), 1350 (s), 1306 (m), 1262 (m), 1184 (s), 1093 (m), 1038 (s), 844 (s), 665 (s), 591 (s), 550 (s). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 421 ( $[\text{M}]^+$ , 3), 376 ( $[\text{M}-3\text{CH}_3]^+$ , 14), 308 ( $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2]^+$ , 64), 266 ( $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2]^+$ , 100), 180 (28), 149 (20), 91 ( $\text{C}_7\text{H}_7^+$ , 30), 73 ( $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 22). – HRMS [ $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{NO}_4\text{SSi}$ ]: ber.: 421.1743, gef.: 421.1733. –  $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{NO}_4\text{SSi}$  (421.64): [%] ber.: C 59.82, H 7.41, N 3.32, S 7.60; gef.: C 59.76, H 7.43, N 3.37, S 7.54.

(E)-5-{1-(Toluol-4-sulfonyl)-4-[1-trimethylsilanyl-meth-(Z)-yliden]-pyrrolidin-3-yl}-pent-3-en-2-on (**13b**)



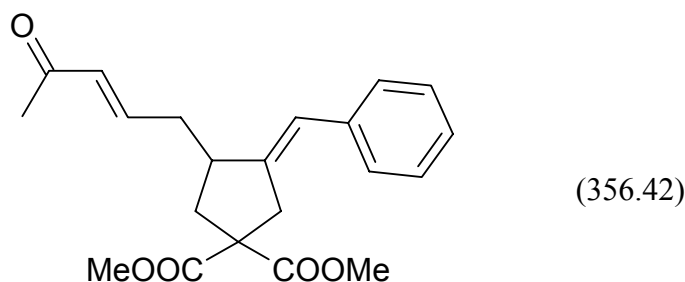
Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **13b** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [ $n$ -Hexan:Ether 1:2,  $\text{SiO}_2$ ] = 0.39).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  -0.02 (s, 9 H), 2.04-2.20 (m, 4 H), 2.32-2.45 (m, 4 H), 2.59-2.73 (m, 1 H), 2.80 (dd,  $J = 9.4$  Hz,  $J = 6.0$  Hz, 1 H), 3.27 (dd,  $J = 9.4$  Hz,  $J = 7.2$  Hz, 1 H), 3.69-3.74 (m, 2 H), 5.29-5.35 (m, 1 H), 5.95 (d,  $J = 15.8$  Hz, 1 H), 6.53-6.66 (m, 1 H), 7.27 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2 H), 7.61 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  -0.9 ( $\text{CH}_3$ ), 21.3 ( $\text{CH}_3$ ), 26.8 ( $\text{CH}_3$ ), 35.4 ( $\text{CH}_2$ ), 44.3 ( $\text{CH}$ ), 51.2 ( $\text{CH}_2$ ), 51.8 ( $\text{CH}_2$ ), 121.8 ( $\text{CH}$ ), 127.6 ( $\text{CH}$ ), 129.6 ( $\text{CH}$ ), 132.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 132.7 ( $\text{CH}$ ), 143.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 144.2 ( $\text{CH}$ ), 154.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 197.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2954 (m), 1674 (s), 1631 (s), 1349 (s), 1250 (s), 1165 (s), 1093 (m), 1036 (m), 842 (s), 665 (s), 591 (s), 550 (s). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 391 ( $[\text{M}]^+$ , 4), 376 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 7), 308 ( $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_7\text{O}]^+$ , 100), 236 ( $[\text{M}-\text{SO}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_3]^+$ , 96), 180 (34), 149 (37), 91 ( $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ , 46), 73 ( $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 43). – HRMS [ $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{NO}_3\text{SSi}$ ]: ber.: 391.1637, gef.: 391.1640. –  $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{NO}_3\text{SSi}$  (391.61): [%] ber.: C 61.34, H 7.46, N 3.58, S 8.19; gef.: C 60.98, H 7.54, N 3.59, S 8.06.

3-((E)-3-Ethoxycarbonyl-allyl)-4-[1-phenyl-meth-(E)-yliden]-cyclopentan-1,1-dicarbonsäure-dimethylester (**14a**)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **14a** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.45). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  1.20 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 3 H), 1.76 (dd,  $J$  = 12.9 Hz,  $J$  = 10.6 Hz, 1 H), 2.16-2.30 (m, 1 H), 2.46-2.66 (m, 2 H), 2.77-2.93 (m, 1 H), 3.07-3.18 (m, 1 H), 3.29 (d,  $J$  = 17.7 Hz, 1 H), 3.61 (s, 3 H), 3.64 (s, 3 H), 4.10 (q,  $J$  = 7.2 Hz, 2 H), 5.83 (d,  $J$  = 15.4 Hz, 1 H), 6.19-6.25 (m, 1 H), 6.89 (dt,  $J$  = 15.5 Hz,  $J$  = 7.1 Hz, 1 H), 7.07-7.16 (m, 1 H), 7.16-7.30 (m, 4 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  14.4 (CH<sub>3</sub>), 36.7 (CH<sub>2</sub>), 38.6 (CH<sub>2</sub>), 38.9 (CH<sub>2</sub>), 42.8 (CH), 52.7 (CH<sub>3</sub>), 52.8 (CH<sub>3</sub>), 58.9 (C<sub>quart.</sub>), 60.1 (CH<sub>2</sub>), 122.8 (CH), 123.0 (CH), 126.4 (CH), 128.2 (CH), 128.3 (CH), 137.7 (C<sub>quart.</sub>), 143.3 (C<sub>quart.</sub>), 146.1 (CH), 166.1 (C<sub>quart.</sub>), 171.7 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2955 (m), 1735 (s), 1653 (m), 1492 (w), 1435 (m), 1368 (w), 1265 (s), 1203 (s), 1171 (s), 1044 (m), 752 (m), 697 (m). – UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 258 nm (18846), 286 nm (1135). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 386 ([M]<sup>+</sup>, 44), 355 ([M-H-2CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 6), 340 ([M-H-3CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 17), 280 (22), 273 (20), 241 (19), 213 (100), 181 (10), 153 (48), 91 (18). – HRMS [C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>]: ber.: 386,1729, gef.: 386,1735.

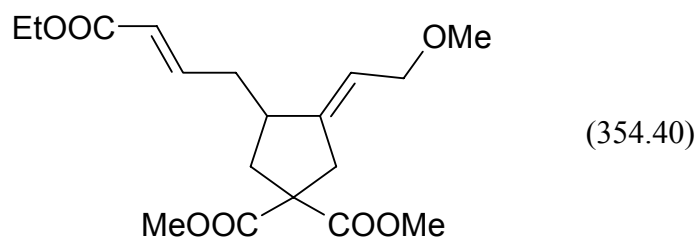
3-((E)-4-Oxo-pent-2-enyl)-4-[1-phenyl-meth-(E)-yliden]-cyclopentan-1,1-dicarbonsäure-dimethylester (**14b**)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **14b** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.20). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  1.85 (dd,  $J$  = 13.3 Hz,  $J$  = 10.5 Hz, 1 H), 2.26

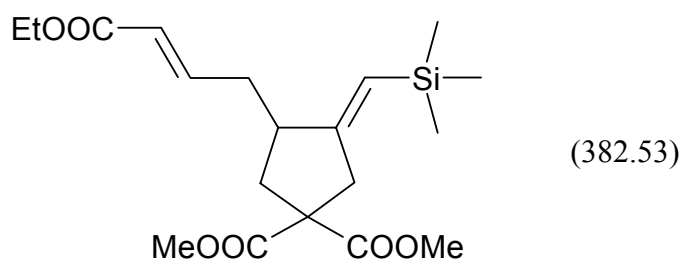
(s, 3 H), 2.28-2.41 (m, 1 H), 2.55-2.65 (m, 1 H), 2.66-2.77 (m, 1 H), 2.89-3.04 (m, 1 H), 3.23 (dt,  $J = 17.8$  Hz,  $J = 2.6$  Hz, 1 H), 3.38 (d,  $J = 17.4$  Hz, 1 H), 3.71 (s, 3 H), 3.74 (s, 3 H), 6.17 (d,  $J = 15.9$  Hz, 1 H), 6.29-6.34 (m, 1 H), 6.76-6.89 (m, 1 H), 7.17-7.25 (m, 1 H), 7.25-7.39 (m, 4 H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  26.9 ( $\text{CH}_3$ ), 37.0 ( $\text{CH}_2$ ), 38.6 ( $\text{CH}_2$ ), 38.9 ( $\text{CH}_2$ ), 42.9 ( $\text{CH}$ ), 52.7 ( $\text{CH}_3$ ), 52.8 ( $\text{CH}_3$ ), 58.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 122.8 ( $\text{CH}$ ), 126.4 ( $\text{CH}$ ), 128.2 ( $\text{CH}$ ), 132.7 ( $\text{CH}$ ), 137.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 143.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 145.2 ( $\text{CH}$ ), 171.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 198.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2954 (m), 1737 (s), 1697 (m), 1674 (s), 1627 (m), 1435 (s), 1362 (m), 1256 (s), 1203 (s), 1172 (s), 1064 (m), 698 (m). – UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 254 nm (18877). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 356 ( $[\text{M}]^+$ , 55), 213 (100), 181 (11), 153 (58). – HRMS [ $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_5$ ]: ber.: 356.1624, gef.: 356.1607. –  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_5$  (356.42): [%] ber.: C 70.77, H 6.79; gef.: C 70.48, H 6.74.

3-((*E*)-3-Ethoxycarbonyl-allyl)-4-[2-methoxy-eth-(*E*)-yliden]-cyclopentan-1,1-dicarbonsäure-dimethylester (**14c**)



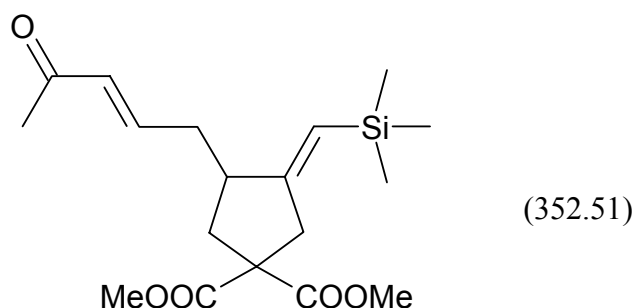
Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **14c** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [ $n$ -Hexan:Ether 1:2,  $\text{SiO}_2$ ] = 0.33).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  1.22 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3 H), 1.72 (dd,  $J = 13.3$  Hz,  $J = 10.7$  Hz, 1 H), 2.07-2.20 (m, 1 H), 2.42-2.58 (m, 2 H), 2.60-2.74 (m, 1 H), 2.84 (d,  $J = 17.3$  Hz, 1 H), 3.01 (d,  $J = 17.4$  Hz, 1 H), 3.24 (s, 3 H), 3.66 (s, 6 H), 3.87 (d,  $J = 5.6$  Hz, 2 H), 4.12 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2 H), 5.30-5.40 (m, 1 H), 5.79 (d,  $J = 15.4$  Hz, 1 H), 6.79-6.91 (m, 1 H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  14.1 ( $\text{CH}_3$ ), 36.0 ( $\text{CH}_2$ ), 37.1 ( $\text{CH}_2$ ), 39.0 ( $\text{CH}_2$ ), 41.3 ( $\text{CH}_3$ ), 52.7 ( $\text{CH}_3$ ), 52.8 ( $\text{CH}_3$ ), 57.7 ( $\text{CH}_3$ ), 58.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 60.1 ( $\text{CH}_2$ ), 69.6 ( $\text{CH}_2$ ), 118.8 ( $\text{CH}$ ), 122.9 ( $\text{CH}$ ), 145.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 146.1 ( $\text{CH}$ ), 166.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 171.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 171.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2982 (m), 2954 (m), 2821 (m), 1734 (s), 1654 (m), 1435 (m), 1368 (m), 1265 (s), 1167 (s), 1117 (s), 1046 (s), 983 (m), 956 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 322 ( $[\text{M}-\text{HOCH}_3]^+$ , 17), 276 (49), 262 (72), 217 (97), 189 (93), 177 (100), 149 (100), 129 (50), 91 (67). – HRMS [ $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_7$ ]: ber.: 354.1679, gef.: 354.1725.

3-((*E*)-3-Ethoxycarbonyl-allyl)-4-[1-trimethylsilylanyl-meth-(*E*)-yliden]-cyclopentan-1,1-dicarbonsäuredimethylester (**14d**)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **14d** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:1,  $\text{SiO}_2$ ] = 0.57).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  0.10 (s, 9 H), 1.27 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3 H), 1.75 (dd,  $J = 12.8$  Hz,  $J = 10.2$  Hz, 1 H), 2.05-2.20 (m, 1 H), 2.47-2.71 (m, 3 H), 2.86 (dt,  $J = 16.9$  Hz,  $J = 2.6$  Hz, 1 H), 3.05 (d,  $J = 16.6$  Hz, 1 H), 3.71 (s, 6 H), 4.17 (q,  $J = 7.2$  Hz, 2 H), 5.34-5.36 (m, 1 H), 5.83 (d,  $J = 15.4$  Hz, 1 H), 6.82-6.95 (m, 1 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  -0.5 ( $\text{CH}_3$ ), 14.2 ( $\text{CH}_3$ ), 36.8 ( $\text{CH}_2$ ), 38.7 ( $\text{CH}_2$ ), 40.5 ( $\text{CH}_2$ ), 43.6 (CH), 52.8 ( $\text{CH}_3$ ), 58.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 60.2 ( $\text{CH}_2$ ), 120.7 (CH), 122.9 (CH), 146.7 (CH), 158.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 166.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 171.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2955 (m), 1733 (s), 1655 (w), 1626 (w), 1435 (m), 1252 (s), 1202 (s), 1173 (s), 865 (s), 842 (s). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 382 ( $[\text{M}]^+$ , 61), 367 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 34), 323 ( $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2]^+$ , 48), 277 (90), 204 (40), 173 (46), 145 (86), 117 (87), 89 (100), 73 ( $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 100). – HRMS [ $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{Si}$ ]: ber.: 382.1812, gef.: 382.1819.

3-((*E*)-4-Oxo-pent-2-enyl)-4-[1-trimethylsilylanyl-meth-(*E*)-yliden]-cyclopentan-1,1-dicarbonsäuredimethylester (**14e**)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **14e** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:1,  $\text{SiO}_2$ ] = 0.38).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  0.07 (s, 9 H), 1.74 (dd,  $J = 12.8$  Hz,  $J = 10.1$  Hz, 1 H), 2.09-2.19 (m, 1 H), 2.21 (s, 3 H), 2.45-2.71 (m, 3 H), 2.86 (dt,  $J = 16.9$  Hz,  $J = 2.3$

Hz, 1 H), 3.04 (d,  $J = 16.6$  Hz, 1 H), 3.69 (s, 6 H), 5.32-5.36 (m, 1 H), 6.07 (d,  $J = 16.2$  Hz, 1 H), 6.65-6.77 (m, 1 H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  -0.5 ( $\text{CH}_3$ ), 26.9 ( $\text{CH}_3$ ), 37.0 ( $\text{CH}_2$ ), 38.6 ( $\text{CH}_2$ ), 40.4 ( $\text{CH}_2$ ), 43.6 (CH), 52.8 ( $\text{CH}_3$ ), 58.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 120.9 (CH), 132.6 (CH), 145.7 (CH), 158.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 171.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 171.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 198.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2954 (m), 1736 (s), 1698 (m), 1677 (s), 1627 (m), 1435 (m), 1251 (s), 1202 (m), 1173 (m), 841 (s). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 352 ( $[\text{M}]^+$ , 76), 337 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 37), 293 ( $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2]^+$ , 55), 277 (41), 143 (47), 117 (40), 89 (100), 73 (82). – HRMS [ $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_5\text{Si}$ ]: ber.: 352.1706, gef.: 352.1704.

### 6.2.5.2 Palladiumkatalysierte Alder-En-Reaktion mit anschließender Leuckart-Wallach-Reaktion<sup>130</sup>

Alle palladiumkatalysierten Ein-Topf-Sequenzen aus Alder-En-Reaktion und anschließender reduktiver Aminierung nach Leuckart-Wallach wurden nach derselben Reaktionsvorschrift durchgeführt. In einem 30-ml-Schlenkrohr wurde der Katalysator  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$  (**32**) vorgelegt und in DCE gelöst. Anschließend wurden das jeweilige Substrat und nach kurzem Rühren zwei Äquivalente Ameisensäure zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur gerührt und mittels DC-Kontrolle überwacht. Nach vollendeter Alder-En-Reaktion wurde die jeweilige Mischung mit dem entsprechenden sekundären Amin versetzt und bei der angegebenen Temperatur weitergerührt. Nach mehreren Stunden Reaktionszeit wurde die Reaktionsmischung abgekühlt, mit ca. 150 ml Diethylether verdünnt, von allen unlöslichen Stoffen abfiltriert und durch Flash-Chromatographie gereinigt. Die jeweiligen exakten Einwaagen der Startmaterialien und Reaktionsprodukte sind aus folgender Tabelle 26 ersichtlich.

**Tabelle 26.** Versuchsübersicht palladiumkatalysierter Ein-Topf-Reaktionen aus Alder-En- und Leuckart-Wallach-Reaktion – Einwaagen und Ausbeuten.

Nr.	Substrat	Kat. [g]	$\text{HCOOH}^{\text{[a]}}$ [g]	Amin	LM	Temp. <sup>[a]</sup>	$t^{\text{[a]}}$	Prod. <sup>[b]</sup>	Ausb. <sup>[c]</sup>
1	0.298 g <b>1b</b> (1.50 mmol)	0.062 (4 %)	a) 0.138 (3.00 mmol) b) 0.138 (3.00 mmol)	0.202 g Diisopropyl- amin (1.95 mmol)	15 ml DCE	a) RT b) RT	a) 45 min b) 2 h	k.U.	---
2	0.299 g <b>1b</b> (1.50 mmol)	0.062 (4 %)	a) 0.138 (3.00 mmol) b) 0.276 (6.00 mmol)	0.192 g Piperidin (2.25 mmol)	15 ml DCE	a) RT b) RT	a) 45 min b) 75 min	n.i.	---

**Fortsetzung der Tabelle 26.** *Versuchsübersicht palladiumkatalysierter Ein-Topf-Reaktionen aus Alder-En- und Leuckart-Wallach-Reaktion – Einwaagen und Ausbeuten.*

Nr.	Substrat	Kat. [g]	HCOOH <sup>[a]</sup> [g]	Amin	LM	Temp. <sup>[a]</sup>	t <sup>[a]</sup>	Prod. <sup>[b]</sup>	Ausb. <sup>[c]</sup>
3	0.298 g <b>1b</b> (1.50 mmol)	0.062 (4 %)	a) 0.138 (3.00 mmol) b) 0.276 (6.00 mmol)	0.228 g Diisopropyl- amin (2.25 mmol)	15 ml DCE	a) RT b) RT	a) 45 min b) 14 h	k.U.	---
4	0.298 g <b>1b</b> (1.50 mmol)	0.062 (4 %)	a) 0.138 (3.00 mmol) b) 0.276 (6.00 mmol)	0.196 g Morpholin (2.25 mmol)	15 ml DCE	a) RT b) RT	a) 45 min b) 14 h	n.i.	---
5	0.298 g <b>1b</b> (1.50 mmol)	0.062 (4 %)	a) 0.138 (3.00 mmol) b) 0.276 (6.00 mmol)	0.192 g Piperidin (2.25 mmol)	15 ml DCE	a) RT b) RT	a) 45 min b) 75 min	n.i.	---
6	0.298 g <b>1b</b> (1.50 mmol)	0.062 (4 %)	a) 0.414 (9.00 mmol) b) ---	0.196 g Morpholin (2.25 mmol)	15 ml DCE	a) RT b) RT	a) 20 min b) 90 min	0.152 g <b>15a</b>	38 %
7	0.298 g <b>1b</b> (1.50 mmol)	0.062 (4 %)	a) 0.138 (3.00 mmol) b) 0.552 (12.0 mmol)	0.522 g Morpholin (6.00 mmol)	15 ml DCE	a) RT b) 60 °C	a) 2 h b) 4 h	0.356 g <b>15a</b>	88 %
8	0.298 g <b>1b</b> (1.50 mmol)	0.062 (4 %)	a) 0.138 (3.00 mmol) b) 0.552 (12.0 mmol)	0.482 g Benzylamin (4.50 mmol)	15 ml DCE	a) RT b) 60 °C	a) 2 h b) 3 h	n.i.	---
9	0.299 g <b>1b</b> (1.50 mmol)	0.062 (4 %)	a) 0.138 (3.00 mmol) b) 0.552 (12.0 mmol)	0.510 g Piperidin (6.00 mmol)	15 ml DCE	a) RT b) 60 °C	a) 2 h b) 4 h	0.322 g <b>15c</b>	80 %
10	0.298 g <b>1b</b> (1.50 mmol)	0.062 (4 %)	a) 0.138 (3.00 mmol) b) 0.552 (12.0 mmol)	0.430 g Diethylamin (6.00 mmol)	15 ml DCE	a) RT b) 60 °C	a) 2 h b) 4 h	0.232 g <b>15b</b>	61 %
11	0.298 g <b>1b</b> (1.50 mmol)	0.062 (4 %)	a) 0.138 (3.00 mmol) b) 0.552 (12.0 mmol)	0.427 g Pyrrolidin (6.00 mmol)	15 ml DCE	a) RT b) 60 °C	a) 2 h b) 4 h	0.327 g <b>15d</b>	87 %
12	0.298 g <b>1b</b> (1.50 mmol)	0.062 (4 %)	a) 0.138 (3.00 mmol) b) 0.552 (12.0 mmol)	0.601 g 1-Methyl- piperazin (6.00 mmol)	15 ml DCE	a) RT b) 60 °C	a) 45 min b) 4 h	0.310 g <b>15e</b>	73 %
13	0.298 g <b>1b</b> (1.50 mmol)	0.062 (4 %)	a) 0.138 (3.00 mmol) b) 0.552 (12.0 mmol)	0.595 g HN(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (6.00 mmol)	15 ml DCE	a) RT b) 60 °C	a) 45 min b) 4 h	0.376 g <b>15f</b>	89 %
14	0.298 g <b>1b</b> (1.50 mmol)	0.062 (4 %)	a) 0.138 (3.00 mmol) b) 0.552 (12.0 mmol)	0.964 g Benzylamin (9.00 mmol)	15 ml DCE	a) RT b) 60 °C	a) 45 min b) 4 h	v.P.	---



**Fortsetzung der Tabelle 26. Versuchsübersicht palladiumkatalysierter Ein-Topf-Reaktionen aus Alder-En- und Leuckart-Wallach-Reaktion – Einwaagen und Ausbeuten.**

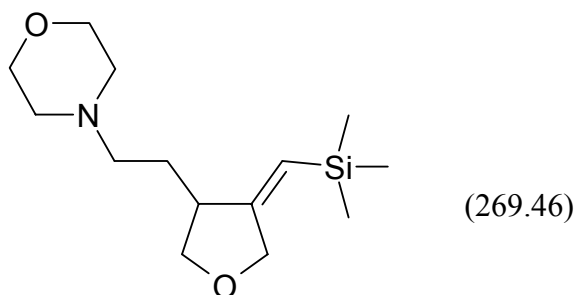
Nr.	Substrat	Kat. [g]	HCOOH <sup>[a]</sup> [g]	Amin	LM	Temp. <sup>[a]</sup>	t <sup>[a]</sup>	Prod. <sup>[b]</sup>	Ausb. <sup>[c]</sup>
15	0.298 g <b>1b</b> (1.50 mmol)	0.062 (4 %)	a) 0.138 (3.00 mmol) b) 0.552 (12.0 mmol)	0.608 g Diisopropyl- amin (4.50 mmol)	15 ml DCE	a) RT b) 60 °C	a) 45 min b) 4 h	n.i.	---
16	0.299 g <b>1b</b> (1.50 mmol)	0.062 (4 %)	a) 0.138 (3.00 mmol) b) 0.552 (12.0 mmol)	0.835 g Allylcyclo- hexylamin (6.00 mmol)	15 ml DCE	a) RT b) 60 °C	a) 45 min b) 4 h	n.i.	---
17	0.299 g <b>1b</b> (1.50 mmol)	0.062 (4 %)	a) 0.138 (3.00 mmol) b) 0.552 (12.0 mmol)	0.583 g Diallylamin (6.00 mmol)	15 ml DCE	a) RT b) 60 °C	a) 45 min b) 4 h	n.i.	---
18	0.298 g <b>1b</b> (1.50 mmol)	0.062 (4 %)	a) 0.138 (3.00 mmol) b) 0.552 (12.0 mmol)	1.20 g Phenothiazin (6.00 mmol)	15 ml DCE	a) RT b) 60 °C	a) 30 min b) 12 h	k.U.	---
19	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.041 (4 %)	a) 0.092 (2.00 mmol) b) 0.368 (8.00 mmol)	0.677 g Diphenylamin (4.00 mmol)	10 ml DCE	a) RT b) 60 °C	a) 30 min b) 4 h	k.U.	---
20	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.041 (4 %)	a) 0.092 (2.00 mmol) b) 0.368 (8.00 mmol)	0.485 g <i>N</i> -Methyl- benzylamin (4.00 mmol)	10 ml DCE	a) RT b) 60 °C	a) 15 min b) 5 h	0.252 g <b>15g</b>	83 %
21	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.041 (4 %)	a) 0.092 (2.00 mmol) b) 0.368 (8.00 mmol)	0.429 g <i>N</i> -Methyl- anilin (4.00 mmol)	10 ml DCE	a) RT b) 60 °C	a) 15 min b) 4 h	0.086 g <b>15h</b>	30 %
22	0.255 g <b>1d</b> (1.50 mmol)	0.062 (4 %)	a) 0.138 (3.00 mmol) b) 0.552 (12.0 mmol)	0.522 g Morpholin (6.00 mmol)	15 ml DCE	a) RT b) 60 °C	a) 90 min b) 4 h	0.231 g <b>15p</b>	64 %
23	0.255 g <b>1d</b> (1.50 mmol)	0.062 (4 %)	a) 0.138 (3.00 mmol) b) 0.552 (12.0 mmol)	0.510 g Piperidin (6.00 mmol)	15 ml DCE, 4Å-MS	a) RT b) 60 °C	a) 90 min b) 4 h	0.245 g <b>15q</b>	68 %
24	0.254 g <b>1d</b> (1.50 mmol)	0.062 (4 %)	a) 0.138 (3.00 mmol) b) 0.552 (12.0 mmol)	0.427 g Pyrrolidin (6.00 mmol)	15 ml DCE, 4Å-MS	a) RT b) 60 °C	a) 90 min b) 4 h	0.226 g <b>15r</b>	67 %
25	0.255 g <b>1d</b> (1.50 mmol)	0.062 (4 %)	a) 0.138 (3.00 mmol) b) 0.552 (12.0 mmol)	0.595 g HN(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (6.00 mmol)	15 ml DCE	a) RT b) 60 °C	a) 90 min b) 4 h	0.261 g <b>15s</b>	69 %
26	0.303 g <b>1e</b> (1.50 mmol)	0.062 (4 %)	a) 0.138 (3.00 mmol) b) 0.552 (12.0 mmol)	0.522 g Morpholin (6.00 mmol)	15 ml DCE	a) RT b) 60 °C	a) 1 h b) 4 h	0.181 g <b>15n</b>	44 %

**Fortsetzung der Tabelle 26.** Versuchsübersicht palladiumkatalysierter Ein-Topf-Reaktionen aus Alder-En- und Leuckart-Wallach-Reaktion – Einwaagen und Ausbeuten.

Nr.	Substrat	Kat. [g]	HCOOH <sup>[a]</sup> [g]	Amin	LM	Temp. <sup>[a]</sup>	t <sup>[a]</sup>	Prod. <sup>[b]</sup>	Ausb. <sup>[c]</sup>
27	0.302 g <b>1e</b> (1.50 mmol)	0.062 (4 %)	a) 0.138 (3.00 mmol) b) 0.552 (12.0 mmol)	0.510 g Piperidin (6.00 mmol)	15 ml DCE	a) RT b) 60 °C	a) 1 h b) 4 h	0.104 g <b>15o</b>	26 %
28	0.312 g <b>2a</b> (1.00 mmol)	0.041 (4 %)	a) 0.092 (2.00 mmol) b) 0.368 (8.00 mmol)	0.348 g Morpholin (4.00 mmol)	10 ml DCE	a) RT b) 60 °C	a) 2 h b) 4 h	n.i.	---
29	0.312 g <b>2a</b> (1.00 mmol)	0.041 (4 %)	a) 0.092 (2.00 mmol) b) 0.368 (8.00 mmol)	0.397 g HN(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (4.00 mmol)	10 ml DCE	a) RT b) 60 °C	a) 2 h b) 18 h	n.i.	---
30	0.316 g <b>2b</b> (1.00 mmol)	0.041 (4 %)	a) 0.092 (2.00 mmol) b) 0.368 (8.00 mmol)	0.340 g Piperidin (2.00 mmol)	10 ml DCE	a) RT b) 60 °C	a) 2 h b) 2.5 h	n.i.	---
31	0.350 g <b>3c</b> (1.00 mmol)	0.041 (4 %)	a) 0.092 (2.00 mmol) b) 0.368 (8.00 mmol)	0.397 g HN(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (4.00 mmol)	10 ml DCE	a) RT b) 60 °C	a) 15 min b) 18 h	0.421 g <b>16a</b>	97 %
32	0.351 g <b>3c</b> (1.00 mmol)	0.041 (4 %)	a) 0.092 (2.00 mmol) b) 0.368 (8.00 mmol)	0.348 g Morpholin (4.00 mmol)	10 ml DCE	a) RT b) 60 °C	a) 15 min b) 18 h	0.364 g <b>16b</b>	86 %
33	0.350 g <b>3c</b> (1.00 mmol)	0.041 (4 %)	a) 0.092 (2.00 mmol) b) 0.368 (8.00 mmol)	0.401 g 1-Methyl- piperazin (4.00 mmol)	10 ml DCE	a) RT b) 60 °C	a) 15 min b) 18 h	0.281 g <b>16c</b>	65 %

[a] Die erste Angabe bezieht sich auf die Alder-En-Reaktion, die zweite Angabe auf die reduktive Aminierung. [b] k.U. = keine Umsetzung; n.i. = nicht isolierbar; v.P. = viele Produkte, nicht trennbar. [c] Bei den Ausbeuten handelt sich um isolierte Ausbeuten, nach Aufarbeitung und chromatographischer Trennung der Substanzgemische.

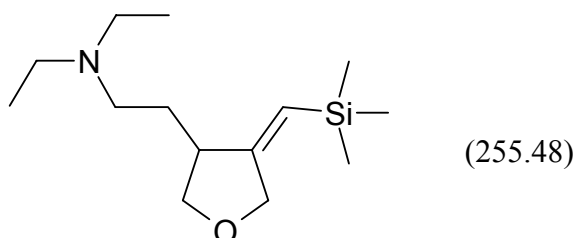
#### 4-(2-{4-[1-Trimethylsilanyl-meth-(Z)-yliden]-tetrahydrofuran-3-yl}-ethyl)-morpholin (**15a**)



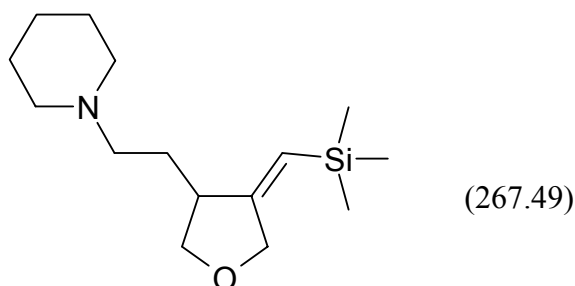
Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an basischem ALOX IV als stationärer Phase. Man erhielt **15a** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 2:1, ALOX (neutral)] = 0.26). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  0.08 (s, 9 H), 1.44-1.59 (m, 1

H), 1.77-1.90 (m, 1 H), 2.26-2.48 (m, 6 H), 2.57-2.69 (m, 1 H), 3.43-3.50 (m, 1 H), 3.71 (t,  $J = 4.8$  Hz, 4 H), 4.00-4.07 (m, 1 H), 4.23-4.39 (m, 2 H), 5.39-5.43 (m, 1 H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$ -0.7 ( $\text{CH}_3$ ), 29.3 ( $\text{CH}_2$ ), 44.5 (CH), 53.6 ( $\text{CH}_2$ ), 57.0 ( $\text{CH}_2$ ), 66.8 ( $\text{CH}_2$ ), 70.6 ( $\text{CH}_2$ ), 73.0 ( $\text{CH}_2$ ), 117.2 (CH), 160.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2954 (s), 2854 (s), 1728 (w), 1633 (m), 1447 (w), 1248 (s), 1119 (s), 1064 (m), 935 (m), 840 (s), 692 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 269 ( $[\text{M}]^+$ , 6), 254 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 6), 196 ( $[\text{M}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 17), 100 ( $[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}]^+$ , 100), 73 ( $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 8). – HRMS [ $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{NO}_2\text{Si}$ ]: ber.: 269.1811, gef.: 269.1814.

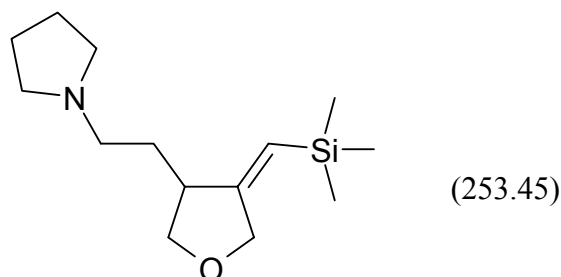
Diethyl-(2-{4-[1-trimethylsilanyl-meth-(Z)-yliden]-tetrahydrofuran-3-yl}-ethyl)-amin (**15b**)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an basischem ALOX IV als stationärer Phase. Man erhielt **15b** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [ $n$ -Hexan:Ether 5:1, ALOX (neutral)] = 0.22).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  0.08 (s, 9 H), 1.02 (td,  $J = 7.1$  Hz,  $J = 0.6$  Hz, 6 H), 1.40-1.55 (m, 1 H), 1.74-1.87 (m, 1 H), 2.35-2.66 (m, 7 H), 3.42-3.51 (m, 1 H), 3.99-4.08 (m, 1 H), 4.23-4.39 (m, 2 H), 5.40-5.44 (m, 1 H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$ -0.7 ( $\text{CH}_3$ ), 11.5 ( $\text{CH}_3$ ), 29.7 ( $\text{CH}_2$ ), 44.6 (CH), 46.7 ( $\text{CH}_2$ ), 50.7 ( $\text{CH}_2$ ), 70.7 ( $\text{CH}_2$ ), 73.1 ( $\text{CH}_2$ ), 117.0 (CH), 160.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2968 (s), 2801 (m), 1633 (m), 1383 (m), 1248 (s), 1064 (s), 936 (m), 839 (s), 769 (m), 691 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 255 ( $[\text{M}]^+$ , 6), 240 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 9), 182 ( $[\text{M}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 6), 86 ( $[\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}]^+$ , 100), 73 ( $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 4). – HRMS [ $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NOSi}$ ]: ber.: 255.2018, gef.: 255.1982. –  $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NOSi}$  (255.48): [%] ber.: C 66.34, H 10.74, N 5.53; gef.: C 65.97, H 10.66, N 5.65.

1-(2-{4-[1-Trimethylsilylanyl-meth-(Z)-yliden]-tetrahydrofuran-3-yl}-ethyl)-piperidin (**15c**)

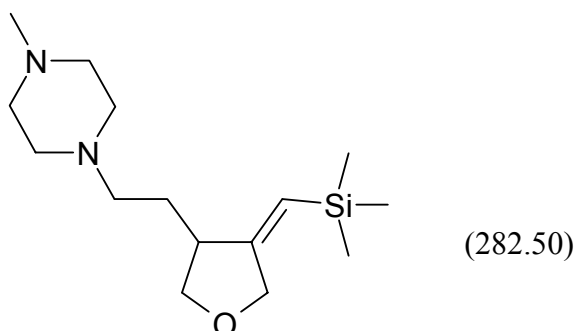
Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an basischem ALOX IV als stationärer Phase. Man erhielt **15c** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 2:1, ALOX (neutral)] = 0.35).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  0.08 (s, 9 H), 1.38-1.65 (m, 7 H), 1.78-1.91 (m, 1 H), 2.19-2.47 (m, 6 H), 2.53-2.66 (m, 1 H), 3.45 (dd,  $J = 8.5$  Hz,  $J = 7.2$  Hz, 1 H), 4.03 (dd,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 7.1$  Hz, 1 H), 4.22-4.30 (m, 1 H), 4.31-4.38 (m, 1 H), 5.40-5.43 (m, 1 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  -0.7 ( $\text{CH}_3$ ), 24.3 ( $\text{CH}_2$ ), 25.8 ( $\text{CH}_2$ ), 29.7 ( $\text{CH}_2$ ), 44.7 (CH), 54.5 ( $\text{CH}_2$ ), 57.4 ( $\text{CH}_2$ ), 70.6 ( $\text{CH}_2$ ), 73.1 ( $\text{CH}_2$ ), 117.0 (CH), 160.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2935 (s), 2852 (s), 2802 (m), 2769 (m), 1633 (s), 1352 (m), 1248 (s), 1155 (m), 1125 (s), 936 (m), 838 (s). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 267 ( $[\text{M}]^+$ , 39), 252 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 43), 194 ( $[\text{M}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 85), 111 ( $[\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}]^+$ , 68), 98 ( $[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}]^+$ , 100), 85 (54), 73 ( $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 34). – HRMS [ $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{NOSi}$ ]: ber.: 267.2018, gef.: 267.1997. –  $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{NOSi}$  (267.49): [%] ber.: C 67.35, H 10.93, N 5.24; gef.: C 67.49, H 10.96, N 5.51.

1-(2-{4-[1-Trimethylsilylanyl-meth-(Z)-yliden]-tetrahydrofuran-3-yl}-ethyl)-pyrrolidin (**15d**)

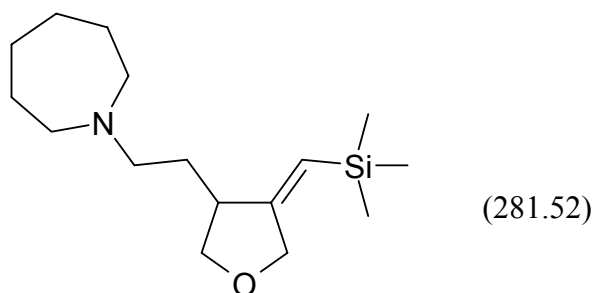
Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an basischem ALOX IV als stationärer Phase. Man erhielt **15d** in Form eines schwach gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 5:1, ALOX (neutral)] = 0.21).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  0.08 (s, 9 H), 1.47-1.62 (m, 1 H), 1.72-1.94 (m, 5 H), 2.34-2.45 (m, 1 H), 2.46-2.58 (m, 5 H), 2.59-2.69 (m, 1 H), 3.48 (dd,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 7.1$  Hz, 1 H), 4.03 (dd,  $J = 8.5$  Hz,  $J = 7.1$  Hz, 1 H), 4.23-4.38 (m, 2 H), 5.41-5.44 (m, 1 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  -0.6 ( $\text{CH}_3$ ), 23.3 ( $\text{CH}_2$ ),

31.8 (CH<sub>2</sub>), 44.6 (CH), 54.1 (CH<sub>2</sub>), 54.4 (CH<sub>2</sub>), 70.7 (CH<sub>2</sub>), 73.1 (CH<sub>2</sub>), 117.1 (CH), 160.2 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2954 (s), 2876 (s), 2787 (s), 1633 (m), 1248 (s), 1146 (m), 1121 (m), 1064 (s), 838 (s), 769 (m), 746 (m), 691 (m). – EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 253 ([M]<sup>+</sup>, 21), 238 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 16), 180 ([M-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 41), 86 ([C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N]<sup>+</sup>, 100), 73 ([Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 13). – HRMS [C<sub>14</sub>H<sub>27</sub>NOSi]: ber.: 253.1862, gef.: 253.1868.

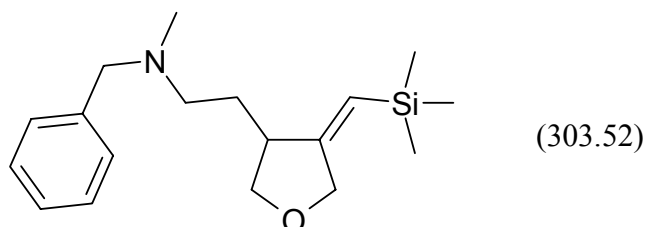
1-Methyl-4-(2-{4-[1-trimethylsilanyl-meth-(Z)-yliden]-tetrahydrofuran-3-yl}-ethyl)-piperazin  
**(15e)**



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an basischem ALOX IV als stationärer Phase. Man erhielt **15e** in Form eines schwach gelb gefärbten Öls (*R<sub>f</sub>* [*n*-Hexan:Ether 1:2, ALOX (neutral)] = 0.38). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):  $\delta$  0.08 (s, 9 H), 1.47-1.56 (m, 1 H), 1.80-1.87 (m, 1 H), 2.28 (s, 3 H), 2.29-2.66 (m, 11 H), 3.44-3.48 (m, 1 H), 4.01-4.06 (m, 1 H), 4.25-4.29 (m, 1 H), 4.32-4.39 (m, 1 H), 5.40-5.43 (m, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125.8 MHz):  $\delta$  -0.7 (CH<sub>3</sub>), 29.7 (CH<sub>2</sub>), 44.6 (CH), 45.9 (CH<sub>3</sub>), 53.1 (CH<sub>2</sub>), 55.1 (CH<sub>2</sub>), 56.6 (CH<sub>2</sub>), 70.6 (CH<sub>2</sub>), 73.1 (CH<sub>2</sub>), 117.1 (CH), 160.2 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2939 (s), 2793 (s), 2688 (m), 1729 (w), 1632 (m), 1458 (m), 1373 (m), 1357 (m), 1284 (s), 1248 (s), 1165 (s), 1063 (m), 1015 (m), 932 (m), 839 (s), 668 (m). – EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 282 ([M]<sup>+</sup>, 57), 267 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 26), 209 ([M-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 46), 113 ([C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 100), 73 ([Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 30). – HRMS [C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>OSi]: ber.: 282.2127, gef.: 282.2123.

1-(2-{4-[1-Trimethylsilylanyl-meth-(Z)-yliden]-tetrahydrofuran-3-yl}-ethyl)-azepan (**15f**)

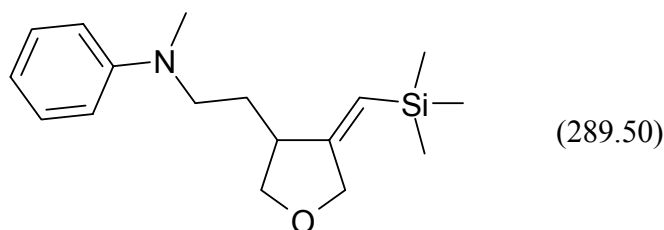
Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an basischem ALOX IV als stationärer Phase. Man erhielt **15f** in Form eines fast farblosen Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, ALOX (neutral)] = 0.59).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  0.08 (s, 9 H), 1.46-1.55 (m, 1 H), 1.59-1.71 (m, 8 H), 1.81-1.89 (m, 1 H), 2.45-2.57 (m, 2 H), 2.59-2.70 (m, 5 H), 3.47-3.52 (m, 1 H), 4.06-4.10 (m, 1 H), 4.28-4.33 (m, 1 H), 4.36-4.41 (m, 1 H), 5.44-5.47 (m, 1 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125.8 MHz):  $\delta$  -0.6 ( $\text{CH}_3$ ), 26.9 ( $\text{CH}_2$ ), 28.2 ( $\text{CH}_2$ ), 30.5 ( $\text{CH}_2$ ), 44.6 (CH), 55.5 ( $\text{CH}_2$ ), 56.5 ( $\text{CH}_2$ ), 70.7 ( $\text{CH}_2$ ), 73.2 ( $\text{CH}_2$ ), 116.8 (CH), 160.6 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2926 (s), 2852 (s), 1719 (w), 1632 (m), 1453 (m), 1248 (s), 1065 (m), 936 (m), 839 (s), 746 (w), 692 (w). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 281 ( $[\text{M}]^+$ , 8), 266 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 7), 208 ( $[\text{M}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 12), 151 (13), 112 ( $[\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}]^+$ , 100). – HRMS [ $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{NOSi}$ ]: ber.: 281.2175, gef.: 281.2165. –  $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{NOSi}$  (281.52): [%] ber.: C 68.27, H 11.10, N 4.98; gef.: C 68.00, H 10.97, N 4.92.

Benzyl-methyl-(2-{4-[1-trimethylsilylanyl-meth-(Z)-yliden]-tetrahydrofuran-3-yl}-ethyl)-amin (**15g**)

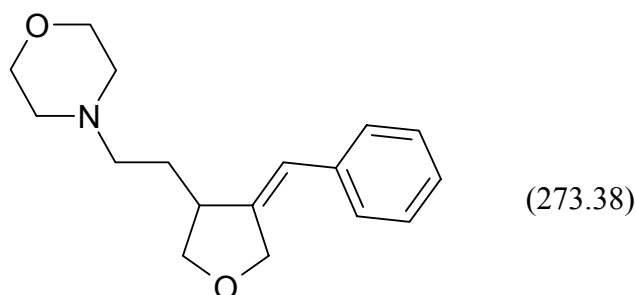
Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an basischem ALOX IV als stationärer Phase. Man erhielt **15g** in Form eines fast farblosen Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 2:1, ALOX (neutral)] = 0.43).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  0.08 (s, 9 H), 1.45-1.59 (m, 1 H), 1.80-1.93 (m, 1 H), 2.21 (s, 3 H), 2.29-2.49 (m, 2 H), 2.60-2.72 (m, 1 H), 3.39-3.57 (m, 3 H), 3.96-4.03 (m, 1 H), 4.23-4.39 (m, 2 H), 5.37-5.41 (m, 1 H), 7.22-7.36 (m, 5 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$

NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  -0.7 (CH<sub>3</sub>), 30.1 (CH<sub>2</sub>), 42.0 (CH<sub>3</sub>), 44.3 (CH), 55.3 (CH<sub>2</sub>), 62.3 (CH<sub>2</sub>), 70.6 (CH<sub>2</sub>), 73.0 (CH<sub>2</sub>), 117.1 (CH), 127.0 (CH), 128.2 (CH), 129.0 (CH), 139.1 (C<sub>quart.</sub>), 160.6 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3085 (w), 3063 (w), 3027 (w), 2951 (s), 2839 (m), 2789 (m), 1633 (m), 1453 (m), 1248 (s), 1063 (s), 935 (m), 839 (s), 738 (m), 698 (s). – EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 303 ([M]<sup>+</sup>, 10), 288 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 7), 230 ([M-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 11), 134 ([C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>N]<sup>+</sup>, 100), 91 ([C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 100), 73 ([Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 13). – HRMS [C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>NOSi]: ber.: 303.2018, gef.: 303.2018.

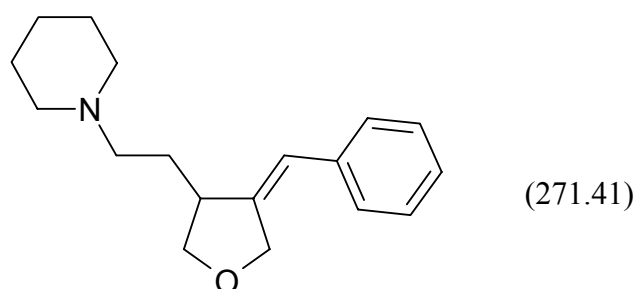
Methyl-phenyl-(2-{4-[1-trimethylsilanyl-meth-(Z)-yliden]-tetrahydrofuran-3-yl}-ethyl)-amin (15h)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an basischem ALOX IV als stationärer Phase. Man erhielt **15h** in Form eines nahezu farblosen Öls (R<sub>f</sub> [*n*-Hexan:Ether 3:1, ALOX (neutral)] = 0.41). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  0.13 (s, 9 H), 1.57-1.72 (m, 1 H), 1.88-2.03 (m, 1 H), 2.60-2.73 (m, 1 H), 2.96 (s, 3 H), 3.29-3.47 (m, 2 H), 3.58 (dd, *J* = 8.4 Hz, *J* = 6.7 Hz, 1 H), 4.10 (dd, *J* = 8.4 Hz, *J* = 7.1 Hz, 1 H), 4.29-4.44 (m, 2 H), 5.46-5.50 (m, 1 H), 6.69-6.78 (m, 3 H), 7.22-7.32 (m, 2 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  -0.6 (CH<sub>3</sub>), 29.1 (CH<sub>2</sub>), 38.2 (CH<sub>3</sub>), 44.2 (CH), 50.8 (CH<sub>2</sub>), 70.7 (CH<sub>2</sub>), 72.9 (CH<sub>2</sub>), 112.1 (CH), 116.2 (CH), 117.6 (CH), 129.1 (CH), 148.9 (C<sub>quart.</sub>), 159.9 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2952 (m), 2898 (w), 2859 (w), 1632 (w), 1600 (s), 1507 (s), 1365 (w), 1248 (s), 1063 (w), 867 (m), 839 (s), 769 (m), 692 (m). – EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 289 ([M]<sup>+</sup>, 10), 162 (13), 120 ([C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N]<sup>+</sup>, 100), 107 (9), 73 ([Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 6). – HRMS [C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>NOSi]: ber.: 289.1862, gef.: 289.1853.

4-(2-{4-[1-Phenyl-meth-(Z)-yliden]-tetrahydrofuran-3-yl}-ethyl)-morpholin (**15n**)

Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an basischem ALOX IV als stationärer Phase. Man erhielt **15n** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, ALOX (neutral)] = 0.49).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  1.60-1.75 (m, 1 H), 1.84-1.97 (m, 1 H), 2.32-2.51 (m, 6 H), 2.81-2.94 (m, 1 H), 3.57 (dd,  $J = 8.5$  Hz,  $J = 6.0$  Hz, 1 H), 3.72 (t,  $J = 4.7$  Hz, 4 H), 4.03 (dd,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 6.7$  Hz, 1 H), 4.60-4.65 (m, 2 H), 6.32-6.36 (m, 1 H), 7.09-7.37 (m, 5 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  29.8 ( $\text{CH}_2$ ), 43.6 (CH), 53.7 ( $\text{CH}_2$ ), 56.8 ( $\text{CH}_2$ ), 66.9 ( $\text{CH}_2$ ), 69.9 ( $\text{CH}_2$ ), 72.6 ( $\text{CH}_2$ ), 120.7 (CH), 126.5 (CH), 127.8 (CH), 128.4 (CH), 137.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 144.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2942 (s), 2852 (s), 2810 (s), 1489 (m), 1447 (s), 1294 (m), 1272 (m), 1140 (m), 1118 (s), 1065 (s), 934 (m), 915 (m), 867 (m), 753 (m), 696 (s), 513 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 273 ( $[\text{M}]^+$ , 23), 100 ( $[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}]^+$ , 100). – HRMS [ $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_2$ ]: ber.: 273.1729, gef.: 273.1750.

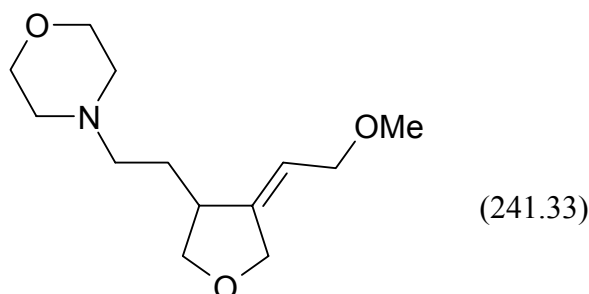
1-(2-{4-[1-Phenyl-meth-(Z)-yliden]-tetrahydrofuran-3-yl}-ethyl)-piperidin (**15o**)

Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an basischem ALOX IV als stationärer Phase. Man erhielt **15o** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:1, ALOX (neutral)] = 0.35).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  1.38-1.48 (m, 2 H), 1.53-1.75 (m, 5 H), 1.85-1.98 (m, 1 H), 2.26-2.47 (m, 6 H), 2.77-2.90 (m, 1 H), 3.54 (dd,  $J = 8.5$  Hz,  $J = 6.3$  Hz, 1 H), 4.02 (dd,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 6.7$  Hz, 1 H), 4.58-4.63 (m, 2 H), 6.31-6.36 (m, 1 H), 7.07-7.23 (m, 3 H), 7.27-7.36 (m, 2 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  24.4 ( $\text{CH}_2$ ), 25.9



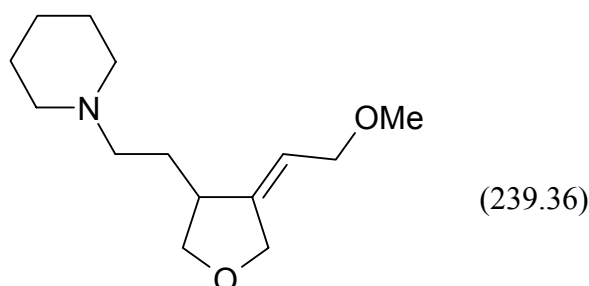
(CH<sub>2</sub>), 30.3 (CH<sub>2</sub>), 43.9 (CH), 54.6 (CH<sub>2</sub>), 57.3 (CH<sub>2</sub>), 70.0 (CH<sub>2</sub>), 72.7 (CH<sub>2</sub>), 120.6 (CH), 126.4 (CH), 127.9 (CH), 128.4 (CH), 137.3 (C<sub>quart.</sub>), 145.1 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2933 (s), 2851 (s), 2802 (m), 1468 (m), 1059 (m), 738 (m), 694 (m). – UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 250 nm (16666), 258 nm (18115), 268 nm (12318). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 271 ([M]<sup>+</sup>, 29), 151 (12), 98 ([C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N]<sup>+</sup>, 100). – HRMS [C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>NO]: ber.: 271.1936, gef.: 271.1916.

4-(2-{4-[2-Methoxy-eth-(Z)-yliden]-tetrahydrofuran-3-yl}-ethyl)-morpholin (15p)



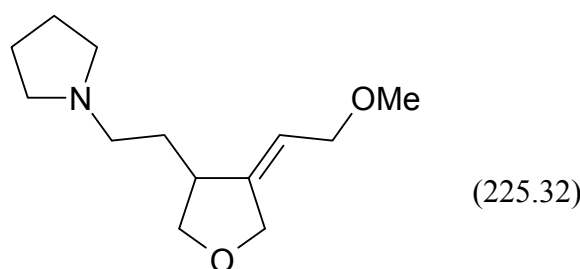
Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an basischem ALOX IV als stationärer Phase. Man erhielt **15p** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 2:1, ALOX (neutral)] = 0.19). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  1.50-1.64 (m, 1 H), 1.75-1.88 (m, 1 H), 2.27-2.47 (m, 6 H), 2.65-2.77 (m, 1 H), 3.32 (s, 3 H), 3.50 (dd,  $J = 8.5$  Hz,  $J = 6.6$  Hz, 1 H), 3.70 (t,  $J = 4.7$  Hz, 4 H), 3.82-3.88 (m, 2 H), 4.02 (dd,  $J = 8.5$  Hz,  $J = 6.8$  Hz, 1 H), 4.30-4.43 (m, 2 H), 5.39-5.48 (m, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  29.3 (CH<sub>2</sub>), 42.0 (CH), 53.6 (CH<sub>2</sub>), 56.8 (CH<sub>2</sub>), 57.9 (CH<sub>3</sub>), 66.8 (CH<sub>2</sub>), 68.8 (CH<sub>2</sub>), 69.7 (CH<sub>2</sub>), 73.3 (CH<sub>2</sub>), 116.1 (CH), 146.5 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2935 (s), 2853 (s), 2815 (s), 1458 (m), 1447 (m), 1372 (w), 1359 (w), 1273 (w), 1195 (m), 1140 (m), 1118 (s), 1069 (m), 929 (m), 915 (m), 868 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 241 ([M]<sup>+</sup>, 7), 210 ([M-OCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 13), 196 ([M-CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 29), 100 ([C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>NO]<sup>+</sup>, 100), 87 ([C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NO]<sup>+</sup>, 15). – HRMS [C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub>]: ber.: 241.1678, gef.: 241.1685.

1-(2-{4-[2-Methoxy-eth-(Z)-yliden]-tetrahydrofuran-3-yl}-ethyl)-piperidin (15q)

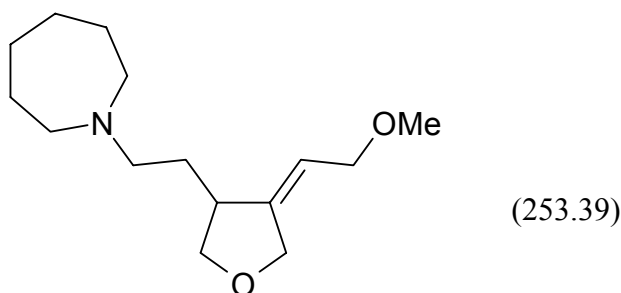


Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an basischem ALOX IV als stationärer Phase. Man erhielt **15q** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, ALOX (neutral)] = 0.28).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  1.25-1.54 (m, 7 H), 1.63-1.78 (m, 1 H), 2.09-2.34 (m, 6 H), 2.49-2.64 (m, 1 H), 3.19-3.23 (m, 3 H), 3.33-3.40 (m, 1 H), 3.71-3.77 (m, 2 H), 3.84-3.97 (m, 1 H), 4.17-4.32 (m, 2 H), 5.28-5.38 (m, 1 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  24.2 ( $\text{CH}_2$ ), 25.8 ( $\text{CH}_2$ ), 29.7 ( $\text{CH}_2$ ), 42.1 (CH), 54.4 ( $\text{CH}_2$ ), 57.2 ( $\text{CH}_2$ ), 57.7 ( $\text{CH}_3$ ), 68.7 ( $\text{CH}_2$ ), 69.7 ( $\text{CH}_2$ ), 73.3 ( $\text{CH}_2$ ), 115.9 (CH), 146.6 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2933 (s), 2852 (s), 2819 (s), 2768 (m), 1728 (w), 1469 (m), 1452 (m), 1376 (m), 1352 (m), 1299 (m), 1270 (m), 1196 (m), 1155 (m), 1120 (s), 1061 (s), 931 (m), 861 (w). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 239 ( $[\text{M}]^+$ , 5), 194 ( $[\text{M}-\text{CH}_2\text{OCH}_3]^+$ , 17), 98 ( $[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}]^+$ , 100). – HRMS [ $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{NO}_2$ ]: ber.: 239.1885, gef.: 239.1875. –  $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{NO}_2$  (239.36): [%] ber.: C 70.25, H 10.53, N 5.85; gef.: C 69.92, H 10.43, N 5.59.

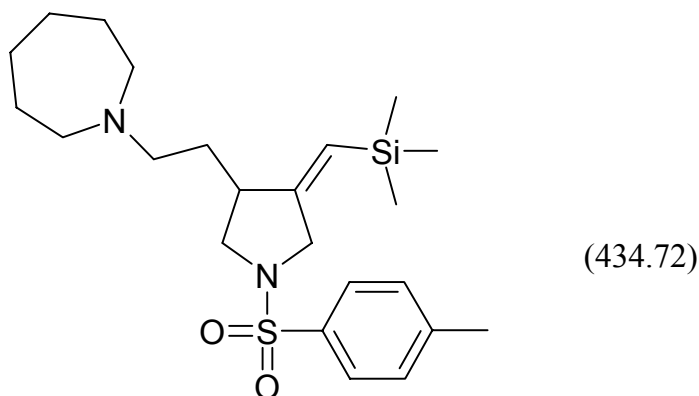
1-(2-{4-[2-Methoxy-eth-(*Z*)-yliden]-tetrahydrofuran-3-yl}-ethyl)-pyrrolidin (**15r**)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an basischem ALOX IV als stationärer Phase. Man erhielt **15r** in Form eines nahezu farblosen Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, ALOX (neutral)] = 0.08).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  1.53-1.67 (m, 1 H), 1.73-1.93 (m, 5 H), 2.35-2.60 (m, 6 H), 2.63-2.78 (m, 1 H), 3.32 (s, 3 H), 3.50 (dd,  $J = 8.5$  Hz,  $J = 6.7$  Hz, 1 H), 3.83-3.89 (m, 2 H), 4.02 (dd,  $J = 8.6$  Hz,  $J = 6.7$  Hz, 1 H), 4.30-4.44 (m, 2 H), 5.41-5.49 (m, 1 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  23.3 ( $\text{CH}_2$ ), 31.8 ( $\text{CH}_2$ ), 42.1 (CH), 54.1 ( $\text{CH}_2$ ), 54.4 ( $\text{CH}_2$ ), 57.9 ( $\text{CH}_3$ ), 68.8 ( $\text{CH}_2$ ), 69.8 ( $\text{CH}_2$ ), 73.4 ( $\text{CH}_2$ ), 116.1 (CH), 146.6 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2932 (s), 2818 (s), 1686 (w), 1457 (m), 1384 (m), 1352 (m), 1196 (m), 1119 (s), 1063 (s), 931 (s), 669 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 225 ( $[\text{M}]^+$ , 7), 210 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 4), 194 ( $[\text{M}-\text{OCH}_3]^+$ , 19), 180 ( $[\text{M}-\text{CH}_2\text{OCH}_3]^+$ , 29), 84 ( $[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}]^+$ , 100). – HRMS [ $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NO}_2$ ]: ber.: 225.1729, gef.: 225.1723. –  $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NO}_2$  (225.32): [%] ber.: C 69.29, H 10.29, N 6.22; gef.: C 68.99, H 10.32, N 6.22.

1-(2-{4-[2-Methoxy-eth-(Z)-yliden]-tetrahydrofuran-3-yl}-ethyl)-azepan (15s)

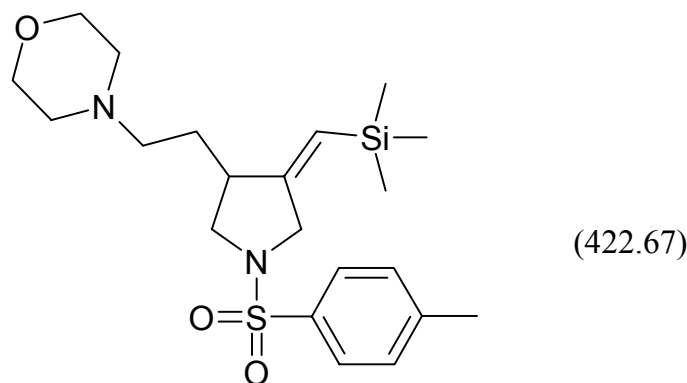
Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an basischem ALOX IV als stationärer Phase. Man erhielt **15s** in Form eines fast farblosen Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, ALOX (neutral)] = 0.38).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  1.44-1.70 (m, 9 H), 1.72-1.89 (m, 1 H), 2.43-2.56 (m, 2 H), 2.57-2.76 (m, 5 H), 3.32 (s, 3 H), 3.48 (dd,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 6.8$  Hz, 1 H), 3.83-3.88 (m, 2 H), 4.02 (dd,  $J = 8.5$  Hz,  $J = 6.9$  Hz, 1 H), 4.29-4.43 (m, 2 H), 5.40-5.48 (m, 1 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  26.9 ( $\text{CH}_2$ ), 28.1 ( $\text{CH}_2$ ), 30.5 ( $\text{CH}_2$ ), 42.1 (CH), 55.5 ( $\text{CH}_2$ ), 56.3 ( $\text{CH}_2$ ), 57.9 ( $\text{CH}_3$ ), 68.9 ( $\text{CH}_2$ ), 69.8 ( $\text{CH}_2$ ), 73.5 ( $\text{CH}_2$ ), 115.9 (CH), 146.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2924 (s), 2852 (s), 2816 (s), 1685 (w), 1452 (m), 1383 (m), 1360 (m), 1194 (m), 1121 (m), 987 (m), 954 (m), 931 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 253 ( $[\text{M}]^+$ , 6), 222 ( $[\text{M}-\text{OCH}_3]^+$ , 12), 208 ( $[\text{M}-\text{CH}_2\text{OCH}_3]^+$ , 14), 112 ( $[\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}]^+$ , 100). – HRMS [ $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{NO}_2$ ]: ber.: 253.2042, gef.: 253.2029. –  $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{NO}_2$  (253.39): [%] ber.: C 71.10, H 10.74, N 5.53; gef.: C 70.81, H 10.66, N 5.54.

1-(2-{1-(Toluol-4-sulfonyl)-4-[1-trimethylsilanyl-meth-(Z)-yliden]-pyrrolidin-3-yl}-ethyl)-azepan (16a)

Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an basischem ALOX IV als stationärer Phase. Man erhielt **16a** in Form eines nahezu farblosen Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether

1:2, ALOX (neutral)] = 0.38).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  0.03 (s, 9 H), 1.22-1.39 (m, 1 H), 1.50-1.78 (m, 9 H), 2.36-2.46 (m, 5 H), 2.50-2.62 (m, 5 H), 2.72-2.80 (m, 1 H), 3.47 (dd,  $J = 9.4$  Hz,  $J = 7.2$  Hz, 1 H), 3.70 (dt,  $J = 14.7$  Hz,  $J = 1.9$  Hz, 1 H), 3.86 (dd,  $J = 14.7$  Hz,  $J = 1.9$  Hz, 1 H), 5.31-5.36 (m, 1 H), 7.32 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2 H), 7.68 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  -0.7 ( $\text{CH}_3$ ), 21.5 ( $\text{CH}_3$ ), 26.9 ( $\text{CH}_2$ ), 28.0 ( $\text{CH}_2$ ), 30.2 ( $\text{CH}_2$ ), 43.8 ( $\text{CH}$ ), 51.5 ( $\text{CH}_2$ ), 52.8 ( $\text{CH}_2$ ), 55.3 ( $\text{CH}_2$ ), 56.0 ( $\text{CH}_2$ ), 120.2 ( $\text{CH}$ ), 127.7 ( $\text{CH}$ ), 129.6 ( $\text{CH}$ ), 132.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 143.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 155.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2925 (s), 2854 (s), 1633 (m), 1454 (m), 1350 (s), 1248 (s), 1183 (s), 1166 (s), 1135 (m), 1017 (m), 841 (s), 709 (m), 665 (s), 591 (s), 550 (s). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 434 ( $[\text{M-H}]^+$ , 1), 419 ( $[\text{M-CH}_3]^+$ , 19), 279 ( $[\text{M-SO}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_3]^+$ , 100), 180 (55), 112 ( $[\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}]^+$ , 99), 91 ( $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ , 55), 73 ( $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 59). – HRMS [ $\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_2\text{SSi}$ ]: ber.: 434.2423, gef.: 434.2402. –  $\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_2\text{SSi}$  (434.72): [%] ber.: C 63.55, H 8.81, N 6.44; gef.: C 63.34, H 8.86, N 6.43.

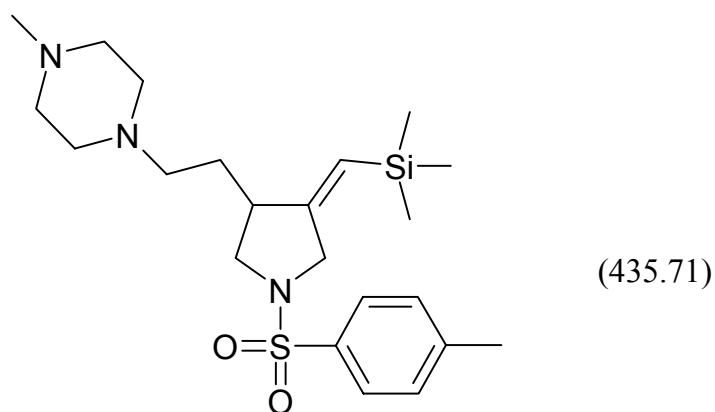
4-(2-{1-(Toluol-4-sulfonyl)-4-[1-trimethylsilanyl-meth-(Z)-yliden]-pyrrolidin-3-yl}-ethyl)-morpholin (16b)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an basischem ALOX IV als stationärer Phase. Man erhielt **16b** in Form eines nahezu farblosen Öls ( $R_f$  [ $n$ -Hexan:Ether 1:1, ALOX (neutral)] = 0.33).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  0.04 (s, 9 H), 1.30-1.45 (m, 1 H), 1.67-1.84 (m, 1 H), 2.24-2.48 (m, 9 H), 2.54-2.67 (m, 1 H), 2.79 (dd,  $J = 9.4$  Hz,  $J = 7.2$  Hz, 1 H), 3.41-3.51 (m, 1 H), 3.63-3.76 (m, 5 H), 3.80-3.90 (m, 1 H), 5.31-5.36 (m, 1 H), 7.33 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2 H), 7.69 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  -0.7 ( $\text{CH}_3$ ), 21.5 ( $\text{CH}_3$ ), 29.2 ( $\text{CH}_2$ ), 43.7 ( $\text{CH}$ ), 51.5 ( $\text{CH}_2$ ), 52.6 ( $\text{CH}_2$ ), 53.6 ( $\text{CH}_2$ ), 56.6 ( $\text{CH}_2$ ), 66.9 ( $\text{CH}_2$ ), 120.6 ( $\text{CH}$ ), 127.8 ( $\text{CH}$ ), 129.7 ( $\text{CH}$ ), 132.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 143.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 155.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2953 (s), 2893 (s), 2854 (s), 2809 (s), 1631 (m), 1593 (m), 1454 (m), 1349 (s), 1305 (m), 1249 (s), 1165 (s), 1141 (s), 1093 (s), 1035 (s), 864 (s), 842 (s), 665 (s), 590 (s),

550 (s). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 422 ( $[M]^+$ , 1), 407 ( $[M-CH_3]^+$ , 52), 267 ( $[M-SO_2(C_6H_4)CH_3]^+$ , 100), 180 (99), 154 (16), 100 ( $[C_5H_{10}NO]^+$ , 95), 73 ( $[Si(CH_3)_3]^+$ , 20). – HRMS  $[C_{21}H_{34}N_2O_3SSi]$ : ber.: 422.2059, gef.: 422.2021. –  $C_{21}H_{34}N_2O_3SSi$  (422.67): [%] ber.: C 59.68, H 8.11, N 6.63; gef.: C 59.48, H 8.13, N 6.53.

1-Methyl-4-(2-{1-(toluol-4-sulfonyl)-4-[1-trimethylsilanyl-meth-(Z)-yliden]-pyrrolidin-3-yl}-ethyl)-piperazin (16c)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an basischem ALOX IV als stationärer Phase. Man erhielt **16c** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [ $n$ -Hexan:Ether 1:2, ALOX (neutral)] = 0.22).  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz):  $\delta$  0.00 (s, 9 H), 1.24-1.40 (m, 1 H), 1.63-1.78 (m, 1 H), 2.19-2.62 (m, 17 H), 2.70-2.79 (m, 1 H), 3.40-3.48 (m, 1 H), 3.63-3.72 (m, 1 H), 3.77-3.86 (m, 1 H), 5.27-5.32 (m, 1 H), 7.29 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2 H), 7.65 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2 H). –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  -0.8 ( $CH_3$ ), 21.4 ( $CH_3$ ), 29.4 ( $CH_2$ ), 43.7 ( $CH$ ), 45.9 ( $CH_3$ ), 51.4 ( $CH_2$ ), 52.6 ( $CH_2$ ), 53.0 ( $CH_2$ ), 55.0 ( $CH_2$ ), 56.1 ( $CH_2$ ), 120.3 ( $CH$ ), 127.7 ( $CH$ ), 129.5 ( $CH$ ), 132.5 ( $C_{quart.}$ ), 143.5 ( $C_{quart.}$ ), 155.6 ( $C_{quart.}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] 2939 (s), 2793 (s), 1636 (w), 1593 (w), 1458 (m), 1350 (s), 1284 (m), 1165 (s), 1092 (m), 1036 (m), 1015 (m), 841 (s), 664 (s), 590 (s), 550 (s). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 435 ( $[M]^+$ , 1), 420 ( $[M-CH_3]^+$ , 17), 280 ( $[M-SO_2(C_6H_4)CH_3]^+$ , 100), 180 (33), 113 (88), 73 ( $[Si(CH_3)_3]^+$ , 9). – HRMS  $[C_{22}H_{37}N_3O_2SSi]$ : ber.: 435.2376, gef.: 435.2375. –  $C_{22}H_{37}N_3O_2SSi$  (435.71): [%] ber.: C 60.65, H 8.56, N 9.64; gef.: C 60.36, H 8.67, N 9.54.

6.2.5.3 Palladiumkatalysierte *Alder-En*-Reaktion mit anschließender *Knoevenagel*-Kondensation<sup>131</sup>

Alle palladiumkatalysierten Ein-Topf-Sequenzen aus *Alder-En*-Reaktion und anschließender *Knoevenagel*-Kondensation wurden nach derselben Reaktionsvorschrift durchgeführt. In einem 30-ml-Glasröhrchen mit Schraubdeckel wurde zunächst der Katalysator Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·CHCl<sub>3</sub> (**32**) vorgelegt und in DCE gelöst. Anschließend wurden das jeweilige Substrat und nach kurzem Rühren eine katalytische Menge organischer Säure zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur gerührt und mittels DC-Kontrolle überwacht. Nach vollendeter *Alder-En*-Reaktion wurde die jeweilige Mischung mit einer katalytischen Menge Piperidin, der entsprechenden CH-aciden Verbindung und 4Å-MS versetzt und bei der angegebenen Temperatur weitergerührt. Nach der angegebenen Zeit wurde die Reaktionsmischung mit ca. 150 ml Diethylether verdünnt, von allen unlöslichen Stoffen abfiltriert und durch Flash-Chromatographie gereinigt. Die jeweiligen exakten Einwaagen der Startmaterialien und Reaktionsprodukte sind aus folgender *Tabelle 27* ersichtlich.

**Tabelle 27.** Versuchsübersicht palladiumkatalysierter Ein-Topf-Reaktionen aus *Alder-En*-Reaktion und *Knoevenagel*-Kondensation – Einwaagen und Ausbeuten.

Nr.	Substrat	<i>Alder-En</i> -Reaktion	<i>Knoevenagel</i> -Kondensation	LM	Temp.	t <sup>[a]</sup>	Prod. <sup>[b]</sup>	Ausb. <sup>[c]</sup>
1	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.009 g HCOOH (20 %)	0.017 g Piperidin (20 %), 0.145 g Malonodinitril (2.20 mmol), 1.00 g 4Å-MS	10 ml DCE	RT	a) 1 h b) 18 h	n.i.	---
2	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.042 g <i>rac</i> - <b>34</b> (20 %)	0.017 g Piperidin (20 %), 0.150 g Acetylaceton (1.50 mmol), 1.00 g 4Å-MS	10 ml DCE	RT	a) 45 min b) 20 h	0.215 g <b>17a</b>	77 %
3	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.042 g <i>rac</i> - <b>34</b> (20 %)	0.017 g Piperidin (20 %), 0.100 g Malonodinitril (1.50 mmol), 1.00 g 4Å-MS	10 ml DCE	RT	a) 45 min b) 18 h	0.108 g <b>17c</b>	44 %

*Fortsetzung der Tabelle 27. Versuchsübersicht palladiumkatalysierter Ein-Topf-Reaktionen aus Alder-En-Reaktion und Knoevenagel-Kondensation – Einwaagen und Ausbeuten.*

Nr.	Substrat	Alder-En-Reaktion	Knoevenagel-Kondensation	LM	Temp.	t <sup>[a]</sup>	Prod. <sup>[b]</sup>	Ausb. <sup>[c]</sup>
4	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.042 g <i>rac</i> - <b>34</b> (20 %)	0.017 g Piperidin (20 %), 0.336 g 1,3-Diphenyl- propan-1,3-dion (1.50 mmol), 1.00 g 4Å-MS	10 ml DCE	RT	a) 45 min b) 20 h	k.U.	---
5	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.009 g HCOOH (20 %)	0.017 g Piperidin (20 %), 0.336 g 1,3-Diphenyl- propan-1,3-dion (1.50 mmol), 1.00 g 4Å-MS	10 ml DCE	RT	a) 45 min b) 20 h	k.U.	---
6	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.042 g <i>rac</i> - <b>34</b> (20 %)	0.017 g Piperidin (20 %), 0.336 g 1,3-Diphenyl- propan-1,3-dion (1.50 mmol), 1.00 g 4Å-MS	10 ml DCE	a) RT b) RT → 40 °C	a) 15 min b) 18 h	k.U.	---
7	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.009 g HCOOH (20 %)	0.017 g Piperidin (20 %), 0.168 g Cyclohexan- 1,3-dion (1.50 mmol), 1.00 g 4Å-MS	10 ml DCE	RT	a) 45 min b) 18 h	0.226 g <b>17d</b>	56 %
8	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.009 g HCOOH (20 %)	0.017 g Piperidin (20 %), 0.235 g Cyclohexan- 1,3-dion (2.10 mmol), 1.00 g 4Å-MS	10 ml DCE	RT	a) 15 min b) 18 h	0.316 g <b>17d</b>	78 %
9	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.042 g <i>rac</i> - <b>34</b> (20 %)	0.017 g Piperidin (20 %), 0.198 g Dimethylmalonat (1.50 mmol), 1.00 g 4Å-MS	10 ml DCE	RT	a) 15 min b) 18 h	0.160 g <b>17b</b>	51 %
10	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.009 g HCOOH (20 %)	0.017 g Piperidin (20 %), 0.294 g 5,5- Dimethylcyclohexan- 1,3-dion (2.10 mmol), 1.00 g 4Å-MS	10 ml DCE	RT	a) 15 min b) 18 h	0.326 g <b>17e</b>	71 %

*Fortsetzung der Tabelle 27. Versuchsübersicht palladiumkatalysierter Ein-Topf-Reaktionen aus Alder-En-Reaktion und Knoevenagel-Kondensation – Einwaagen und Ausbeuten.*

Nr.	Substrat	Alder-En-Reaktion	Knoevenagel-Kondensation	LM	Temp.	t <sup>[a]</sup>	Prod. <sup>[b]</sup>	Ausb. <sup>[c]</sup>
11	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.042 g <i>rac</i> - <b>34</b> (20 %)	0.017 g Piperidin (20 %) 0.153 g Malonamid (1.50 mmol) 1.00 g 4Å-MS	10 ml DCE	RT	a) 15 min b) 18 h	k.U.	---
12	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.042 g <i>rac</i> - <b>34</b> (20 %)	0.017 g Piperidin (20 %), 0.241 g Indan-1,3-dion (1.60 mmol), 1.00 g 4Å-MS	10 ml DCE	RT	a) 15 min b) 18 h	n.i.	---
13	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.042 g <b>32</b> (4 %), 0.041 g <i>rac</i> - <b>34</b> (20 %)	0.017 g Piperidin (20 %), 0.100 g Acetylaceton (1.00 mmol), 0.140 g 5,5-Dimethylcyclo- hexan-1,3-dion (1.00 mmol), 1.00 g 4Å-MS	10 ml DCE	RT	a) 15 min b) 1 h, 15 h	0.132 g <b>17e</b>	29 %
14	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.009 g HCOOH (20 %)	0.017 g Piperidin (20 %) 0.303 g 2,2- Dimethyl- [1,3]dioxan-4,6-dion (2.10 mmol) 1.00 g 4Å-MS	10 ml DCE	RT	a) 20 min b) 18 h	n.i.	---
15	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.009 g HCOOH (20 %)	0.017 g Piperidin (20 %), 0.328 g 1,3- Dimethyl-pyrimidin- 2,4,6-trion (2.10 mmol), 1.00 g 4Å-MS	10 ml DCE	RT	a) 20 min b) 18 h	n.i.	---
16	0.140 g <b>1c</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.009 g HCOOH (20 %)	0.017 g Piperidin (20 %), 0.294 g 5,5- Dimethylcyclohexan- 1,3-dion (2.10 mmol), 1.00 g 4Å-MS	10 ml DCE	RT	a) 2 h b) 18 h	n.i.	---



*Fortsetzung der Tabelle 27. Versuchsübersicht palladiumkatalysierter Ein-Topf-Reaktionen aus Alder-En-Reaktion und Knoevenagel-Kondensation – Einwaagen und Ausbeuten.*

Nr.	Substrat	Alder-En-Reaktion	Knoevenagel-Kondensation	LM	Temp.	t <sup>[a]</sup>	Prod. <sup>[b]</sup>	Ausb. <sup>[c]</sup>
17	0.170 g <b>1d</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.009 g HCOOH (20 %)	0.017 g Piperidin (20 %), 0.150 g Acetylaceton (1.50 mmol)	10 ml DCE	RT	a) 60 min b) 18 h	n.i.	---
18	0.170 g <b>1d</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.009 g HCOOH (20 %)	0.017 g Piperidin (20 %), 0.235 g Cyclohexan- 1,3-dion (2.10 mmol), 1.00 g 4Å-MS	10 ml DCE	RT	a) 90 min b) 18 h	n.i.	---
19	0.170 g <b>1d</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.009 g HCOOH (20 %)	0.017 g Piperidin (20 %), 0.294 g 5,5- Dimethylcyclohexan- 1,3-dion (2.10 mmol), 1.00 g 4Å-MS	10 ml DCE	RT	a) 2 h b) 18 h	0.225 g <b>17g</b>	52 %
20	0.303 g <b>1e</b> (1.50 mmol)	0.062 g <b>32</b> (4 %), 0.138 g HCOOH (3.00 mmol)	0.293 g Piperidin (3.45 mmol), 0.238 g Dimethylmalonat (1.80 mmol)	15 ml DCE	RT	a) 90 min b) 18 h	v.P.	---
21	0.202 g <b>1e</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.009 g HCOOH (20 %)	0.017 g Piperidin (20 %), 0.294 g 5,5-Dimethyl- cyclohexan-1,3-dion (2.10 mmol), 1.00 g 4Å-MS	10 ml DCE	RT	a) 2.5 h b) 18 h	0.259 g <b>17f</b>	56 %
22	0.312 g <b>2a</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.009 g HCOOH (20 %)	0.017 g Piperidin (20 %), 0.110 g Acetylaceton (1.10 mmol), 1.00 g 4Å-MS	10 ml DCE	RT	a) 2 h b) 18 h	0.162 g <b>18a</b>	41 %
23	0.312 g <b>2a</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.009 g HCOOH (20 %)	0.017 g Piperidin (20 %), 0.294 g 5,5-Dimethyl- cyclohexan-1,3-dion (2.10 mmol), 1.00 g 4Å-MS	10 ml DCE	RT	a) 2 h b) 18 h	0.389 g <b>18d</b>	68 %

*Fortsetzung der Tabelle 27. Versuchsübersicht palladiumkatalysierter Ein-Topf-Reaktionen aus Alder-En-Reaktion und Knoevenagel-Kondensation – Einwaagen und Ausbeuten.*

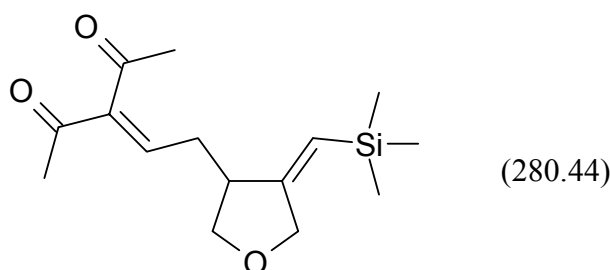
Nr.	Substrat	Alder-En-Reaktion	Knoevenagel-Kondensation	LM	Temp.	t <sup>[a]</sup>	Prod. <sup>[b]</sup>	Ausb. <sup>[c]</sup>
24	0.312 g <b>2a</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.009 g HCOOH (20 %)	0.017 g Piperidin (20 %), 0.159 g Dimethylmalonat (1.20 mmol), 1.00 g 4Å-MS	10 ml DCE	RT	a) 2 h b) 18 h	n.i.	---
25	0.312 g <b>2a</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.009 g HCOOH (20 %)	0.017 g Piperidin (20 %), 0.328 g 1,3- Dimethyl-pyrimidin- 2,4,6-trion (2.10 mmol), 1.00 g 4Å-MS	10 ml DCE	RT	a) 2 h b) 18 h	n.i.	---
26	0.312 g <b>2a</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.009 g HCOOH (20 %)	0.017 g Piperidin (20 %), 0.235 g Cyclohexan- 1,3-dion (2.10 mmol), 1.00 g 4Å-MS	10 ml DCE	RT	a) 2 h b) 18 h	0.359 g <b>18c</b>	69 %
27	0.316 g <b>2b</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.009 g HCOOH (20 %)	0.017 g Piperidin (20 %), 0.294 g 5,5- Dimethylcyclohexan- 1,3-dion (2.10 mmol), 1.00 g 4Å-MS	10 ml DCE	RT	a) 3 h b) 18 h	0.332 g <b>18f</b>	57 %
28	0.316 g <b>2b</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.009 g HCOOH (20 %)	0.017 g Piperidin (20 %), 0.120 g Acetylaceton (1.20 mmol), 1.00 g 4Å-MS	10 ml DCE	RT	a) 5 h b) 5 h	0.218 g <b>18b</b>	55 %
29	0.316 g <b>2b</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.009 g HCOOH (20 %)	0.017 g Piperidin (20 %), 0.235 g Cyclohexan- 1,3-dion (2.10 mmol), 1.00 g 4Å-MS	10 ml DCE	RT	a) 5 h b) 18 h	0.388 g <b>18e</b>	74 %
30	0.176 g <b>3c</b> (0.50 mmol)	0.021 g <b>32</b> (4 %), 0.021 g <i>rac</i> - <b>34</b> (20 %)	0.009 g Piperidin (20 %), 0.075 g Acetylaceton (0.75 mmol), 0.500 g 4Å-MS	5 ml DCE	RT	a) 15 min b) 18 h	0.167 g <b>19a</b>	77 %

**Fortsetzung der Tabelle 27.** Versuchsübersicht palladiumkatalysierter Ein-Topf-Reaktionen aus Alder-En-Reaktion und Knoevenagel-Kondensation – Einwaagen und Ausbeuten.

Nr.	Substrat	Alder-En-Reaktion	Knoevenagel-Kondensation	LM	Temp.	t <sup>[a]</sup>	Prod. <sup>[b]</sup>	Ausb. <sup>[c]</sup>
31	0.176 g <b>3c</b> (0.50 mmol)	0.021 g <b>32</b> (4 %), 0.021 g <i>rac</i> - <b>34</b> (20 %)	0.009 g Piperidin (20 %), 0.118 g Cyclohexan- 1,3-dion (1.00 mmol), 0.500 g 4Å-MS	5 ml DCE	RT	a) 15 min b) 18 h	0.229 g <b>19b</b>	82 %
32	0.176 g <b>3c</b> (0.50 mmol)	0.021 g <b>32</b> (4 %), 0.021 g <i>rac</i> - <b>34</b> (20 %)	0.009 g Piperidin (20 %), 0.147 g 5,5-Dimethyl- cyclohexan-1,3-dion (1.00 mmol), 0.500 g 4Å-MS	5 ml DCE	RT	a) 15 min b) 18 h	0.271 g <b>19c</b>	88 %

[a] Die erste Angabe bezieht sich auf die Alder-En-Reaktion, die zweite Angabe auf die reduktive Aminierung. [b] k.U. = keine Umsetzung; n.i. = nicht isolierbar; v.P. = viele Produkte, nicht trennbar. [c] Bei den Ausbeuten handelt sich um isolierte Ausbeuten, nach Aufarbeitung und chromatographischer Trennung der Substanzgemische.

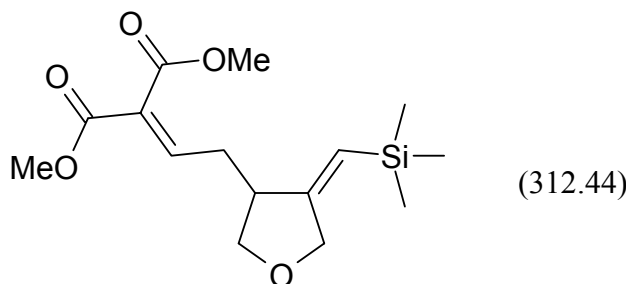
3-(2-{4-[1-Trimethylsilylanyl-meth-(Z)-yliden]-tetrahydrofuran-3-yl}-ethyliden)-pentan-2,4-dion (**17a**)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **17a** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.28). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ 0.07 (s, 9 H), 2.25-2.40 (m, 7 H), 2.45-2.56 (m, 1 H), 2.72-2.84 (m, 1 H), 3.51-3.58 (m, 1 H), 3.94 (dd,  $J = 8.7$  Hz,  $J = 6.4$  Hz, 1 H), 4.25-4.54 (m, 2 H), 5.42-5.48 (m, 1 H), 6.65 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz): δ -0.7 (CH<sub>3</sub>), 26.0 (CH<sub>3</sub>), 31.6 (CH<sub>3</sub>), 32.5 (CH<sub>2</sub>), 45.7 (CH), 70.7 (CH<sub>2</sub>), 72.3 (CH<sub>2</sub>), 119.3 (CH), 143.9 (CH), 146.1 (C<sub>quart.</sub>), 158.3 (C<sub>quart.</sub>), 196.8 (C<sub>quart.</sub>), 203.0 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2954 (m), 2851 (w), 1706 (s), 1668 (s), 1633 (m), 1424 (m), 1383 (m), 1354 (m), 1273 (m), 1249 (s), 1183 (m), 1064 (m), 934 (w), 841 (s), 693 (w). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 280 ([M]<sup>+</sup>, 4), 265 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 6), 237 ([M-H<sub>3</sub>CCO]<sup>+</sup>, 13), 183 ([M-C(COCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 20), 155 ([M-

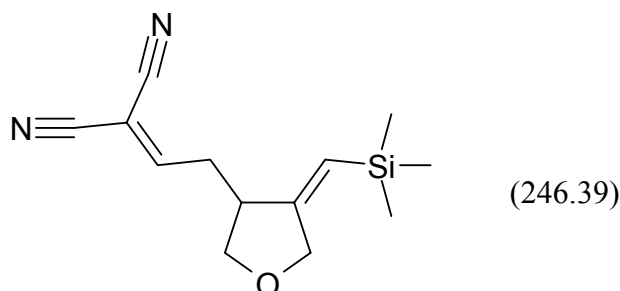
$C_7H_9O_2^+$ , 54), 73 ( $[Si(CH_3)_3]^+$ , 100). – HRMS [ $C_{15}H_{24}O_3Si$ ]: ber.: 280.1495, gef.: 280.1498.  
–  $C_{15}H_{24}O_3Si$  (280.44): [%] ber.: C 64.24, H 8.63; gef.: C 63.75, H 8.53.

2-(2-{4-[1-Trimethylsilyl-meth-(Z)-yliden]-tetrahydrofuran-3-yl}-ethyliden)-malonsäure-dimethylester (**17b**)



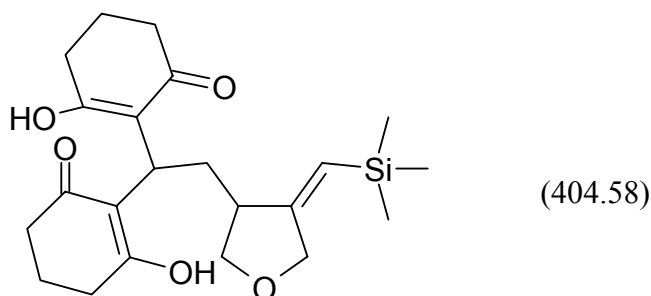
Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **17b** in Form eines schwach gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [ $n$ -Hexan:Ether 1:2,  $SiO_2$ ] = 0.58).  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz):  $\delta$  0.07 (s, 9 H), 2.32-2.45 (m, 1 H), 2.51-2.63 (m, 1 H), 2.70-2.84 (m, 1 H), 3.51 (dd,  $J = 8.8$  Hz,  $J = 6.1$  Hz, 1 H), 3.77 (s, 3 H), 3.82 (s, 3 H), 3.94 (dd,  $J = 8.8$  Hz,  $J = 6.8$  Hz, 1 H), 4.27-4.32 (m, 2 H), 5.41-5.45 (m, 1 H), 6.96-7.03 (m, 1 H). –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  -0.6 ( $CH_3$ ), 32.6 ( $CH_2$ ), 45.4 ( $CH$ ), 52.3 ( $CH_3$ ), 52.4 ( $CH_3$ ), 70.6 ( $CH_2$ ), 72.2 ( $CH_2$ ), 119.0 ( $CH$ ), 129.1 ( $C_{quart.}$ ), 147.5 ( $CH$ ), 158.3 ( $C_{quart.}$ ), 164.1 ( $C_{quart.}$ ), 165.6 ( $C_{quart.}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] 2953 (m), 2899 (w), 2848 (w), 1734 (s), 1635 (m), 1437 (m), 1372 (m), 1249 (s), 1107 (m), 1063 (s), 839 (s), 768 (m), 749 (m), 693 (w). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 312 ( $[M]^+$ , 6), 297 ( $[M-CH_3]^+$ , 56), 280 ( $[M-CH_3OH]^+$ , 78), 265 ( $[M-CH_3-CH_3OH]^+$ , 54), 155 (100), 126 (39), 89 (46), 73 ( $[Si(CH_3)_3]^+$ , 90). – HRMS [ $C_{15}H_{24}O_5Si$ ]: ber.: 312.1393, gef.: 312.1396. –  $C_{15}H_{24}O_5Si$  (312.44): [%] ber.: C 57.66, H 7.74; gef.: C 57.38, H 7.67.

2-(2-{4-[1-Trimethylsilylanyl-meth-(Z)-yliden]-tetrahydrofuran-3-yl}-ethyliden)-malononitril  
(**17c**)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **17c** in Form eines nahezu farblosen Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, SiO<sub>2</sub>] = 0.32). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  0.10 (s, 9 H), 2.67-2.93 (m, 3 H), 3.61 (dd,  $J = 9.1$  Hz,  $J = 3.8$  Hz, 1 H), 3.93 (dd,  $J = 9.1$  Hz,  $J = 5.9$  Hz, 1 H), 4.19-4.40 (m, 2 H), 5.47-5.52 (m, 1 H), 7.30 (t,  $J = 8.0$  Hz, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  -0.8 (CH<sub>3</sub>), 36.2 (CH<sub>2</sub>), 45.3 (CH), 70.4 (CH<sub>2</sub>), 71.9 (CH<sub>2</sub>), 91.0 (C<sub>quart.</sub>), 110.4 (C<sub>quart.</sub>), 111.8 (C<sub>quart.</sub>), 121.4 (CH), 156.5 (C<sub>quart.</sub>), 166.7 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2954 (m), 2902 (w), 2854 (w), 2235 (w), 2173 (w), 1636 (w), 1247 (m), 1075 (m), 1032 (m), 993 (m), 845 (s). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 247 ([M]<sup>+</sup>, 10), 231 ([M-H-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 81), 212 (10), 162 (11), 139 (54), 113 (16), 73 ([Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100). – HRMS [C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>OSi]: ber.: 246.1188, gef.: 246.1202.

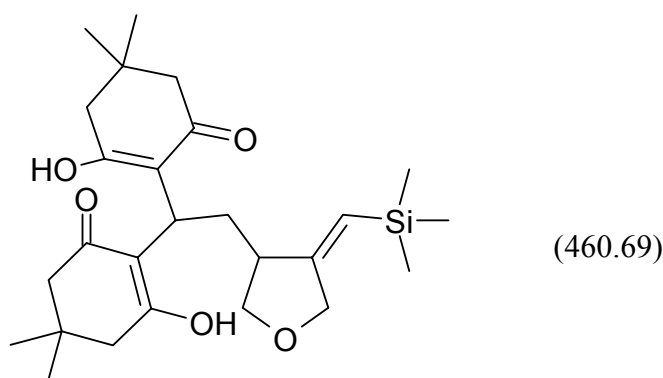
4-[2,2-Bis-(2-hydroxy-6-oxo-cyclohexyl-1-enyl)-ethyl]-dihydrofuran-(3Z)-ylidenmethyl]-trimethylsilan (**17d**)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **17d** in Form eines schwach gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, SiO<sub>2</sub>] = 0.41). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  0.05 (s, 9 H), 1.70-1.97 (m, 5 H), 2.21-2.55 (m, 10 H), 3.34-3.41 (m, 1 H), 3.82-3.91 (m, 2 H), 4.15-4.32 (m, 2 H), 5.32-5.35 (m, 1 H), 12.91 (s, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  -0.2 (CH<sub>3</sub>), 20.2 (CH<sub>2</sub>),

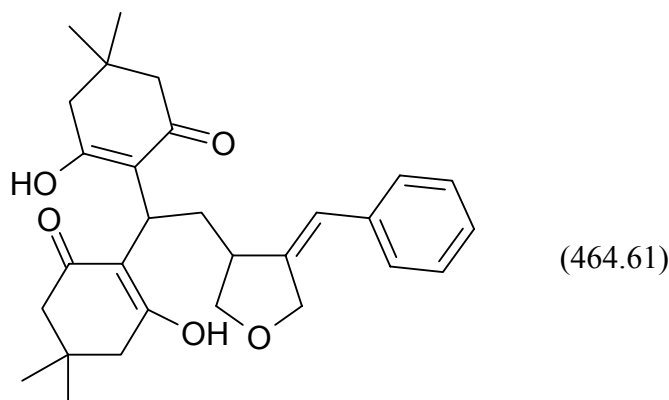
20.3 (CH<sub>2</sub>), 28.6 (CH), 32.5 (CH<sub>2</sub>), 33.0 (CH<sub>2</sub>), 33.1 (CH<sub>2</sub>), 33.8 (CH<sub>2</sub>), 33.9 (CH<sub>2</sub>), 46.0 (CH), 71.0 (CH<sub>2</sub>), 73.4 (CH<sub>2</sub>), 117.4 (C<sub>quart.</sub>), 117.9 (CH), 118.4 (C<sub>quart.</sub>), 159.8 (C<sub>quart.</sub>), 191.5 (C<sub>quart.</sub>), 191.6 (C<sub>quart.</sub>), 191.8 (C<sub>quart.</sub>), 192.2 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2953 (s), 1727 (m), 1588 (s), 1457 (m), 1423 (m), 1372 (s), 1248 (s), 1196 (s), 1139 (s), 1066 (m), 923 (m), 839 (s). – EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 405 ([M]<sup>+</sup>, 3), 386 (5), 368 (10), 235 (31), 73 ([Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100). – C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>O<sub>5</sub>Si (404.58): [%] ber.: C 65.31, H 7.97; gef.: C 64.97, H 8.15.

4-[2,2-Bis-(2-hydroxy-4,4-dimethyl-6-oxo-cyclohexyl-1-enyl)-ethyl]-dihydrofuran-(3Z)-ylidenmethyl]-trimethylsilan (**17e**)



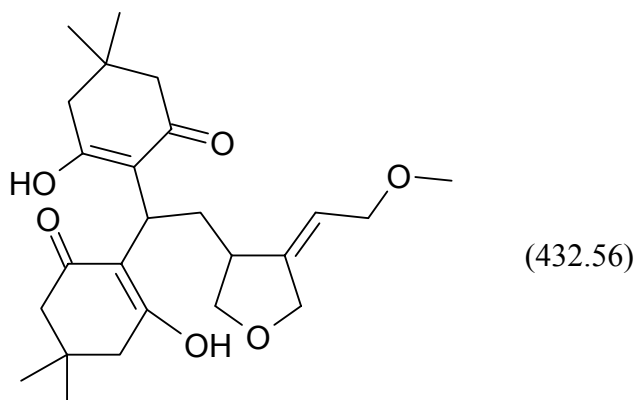
Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **17e** in Form eines schwach gelb gefärbten Öls (*R<sub>f</sub>* [CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>] = 0.30). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  0.08 (s, 9 H), 1.02-1.08 (m, 12 H), 1.73-1.86 (m, 1 H), 2.20-2.42 (m, 9 H), 2.48-2.62 (m, 1 H), 3.41-3.52 (m, 2 H), 3.80-3.98 (m, 2 H), 4.19-4.35 (m, 2 H), 5.35-5.40 (m, 1 H), 12.50 (s, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  -0.6 (CH<sub>3</sub>), 26.8 (CH<sub>3</sub>), 26.9 (CH<sub>3</sub>), 27.5 (CH), 29.6 (CH<sub>3</sub>), 29.7 (CH<sub>3</sub>), 31.2 (C<sub>quart.</sub>), 31.3 (C<sub>quart.</sub>), 32.0 (CH<sub>2</sub>), 45.3 (CH), 46.1 (CH<sub>2</sub>), 46.3 (CH<sub>2</sub>), 46.9 (CH<sub>2</sub>), 47.2 (CH<sub>2</sub>), 70.7 (CH<sub>2</sub>), 72.9 (CH<sub>2</sub>), 115.6 (C<sub>quart.</sub>), 116.6 (C<sub>quart.</sub>), 118.2 (CH), 159.4 (C<sub>quart.</sub>), 189.4 (C<sub>quart.</sub>), 189.5 (C<sub>quart.</sub>), 190.3 (C<sub>quart.</sub>), 190.7 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2957 (s), 2870 (s), 2636 (m), 1593 (s), 1450 (m), 1387 (s), 1368 (s), 1298 (m), 1249 (s), 1167 (m), 1153 (m), 1064 (m), 928 (m), 839 (s). – EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 460 ([M]<sup>+</sup>, 11), 445 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 5), 424 (10), 320 (48), 291 (87), 225 (74), 165 (38), 155 (40), 83 (75), 73 ([Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100). – HRMS [C<sub>26</sub>H<sub>40</sub>O<sub>5</sub>Si]: ber.: 460.2645, gef.: 460.2649.

3-[2,2-Bis-(2-hydroxy-4,4-dimethyl-6-oxo-cyclohex-1-enyl)-ethyl]-4-[1-phenyl-meth-(Z)-liden]-tetrahydrofuran (17f)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **17f** in Form eines nahezu farblosen, kristallinen Feststoffs (Schmp. 64 °C;  $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.38). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ 1.03-1.10 (m, 12 H), 1.94-2.08 (m, 1 H), 2.22-2.42 (m, 8 H), 2.56-2.69 (m, 2 H), 3.55-3.62 (m, 1 H), 3.87-3.94 (m, 1 H), 4.02-4.09 (m, 1 H), 4.58-4.61 (m, 2 H), 6.28-6.32 (m, 1 H), 7.10-7.23 (m, 3 H), 7.28-7.36 (m, 2 H), 12.59 (s, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz): δ 26.6 (CH<sub>3</sub>), 26.7 (CH<sub>3</sub>), 27.3 (CH), 29.5 (CH<sub>3</sub>), 29.6 (CH<sub>3</sub>), 30.9 (C<sub>quart.</sub>), 31.0 (C<sub>quart.</sub>), 32.4 (CH<sub>2</sub>), 44.1 (CH), 45.9 (CH<sub>2</sub>), 46.1 (CH<sub>2</sub>), 46.7 (CH<sub>2</sub>), 47.0 (CH<sub>2</sub>), 69.9 (CH<sub>2</sub>), 72.3 (CH<sub>2</sub>), 115.5 (C<sub>quart.</sub>), 116.3 (C<sub>quart.</sub>), 121.1 (CH), 126.5 (CH), 127.8 (CH), 128.3 (CH), 137.0 (C<sub>quart.</sub>), 144.1 (C<sub>quart.</sub>), 189.4 (C<sub>quart.</sub>), 189.5 (C<sub>quart.</sub>), 190.2 (C<sub>quart.</sub>), 190.6 (C<sub>quart.</sub>). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2958 (s), 2869 (m), 1595 (s), 1448 (m), 1368 (s), 1300 (m), 1250 (m), 1167 (m), 1061 (m), 926 (m), 754 (w), 696 (w). – EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 464 ([M]<sup>+</sup>, 14), 428 (10), 369 (6), 324 ([M-C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 100), 306 ([M-C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 79), 292 (44), 233 (23), 165 (38), 131 (72), 91 ([C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 56), 83 (62). – HRMS [C<sub>29</sub>H<sub>36</sub>O<sub>5</sub>]: ber.: 464.2563, gef.: 464.2541.

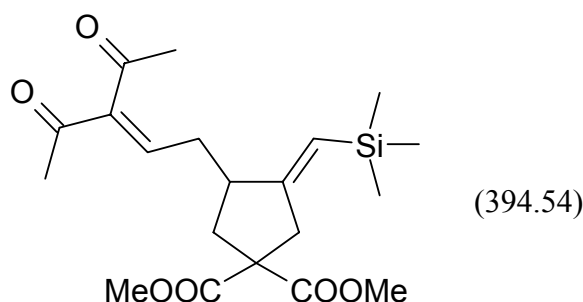
3-[2,2-Bis-(2-hydroxy-4,4-dimethyl-6-oxo-cyclohex-1-enyl)-ethyl]-4-[2-methoxy-eth-(Z)-liden]-tetrahydrofuran (17g)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **17g** in Form eines schwach gelb gefärbten Harzes ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, SiO<sub>2</sub>] = 0.23). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  1.03-1.09 (m, 12 H), 1.34-1.57 (m, 1 H), 1.81-1.94 (m, 1 H), 2.20-2.39 (m, 8 H), 2.40-2.61 (m, 2 H), 3.32 (s, 3 H), 3.44-3.53 (m, 1 H), 3.81-3.99 (m, 3 H), 4.32-4.36 (m, 2 H), 5.39-5.47 (m, 1 H), 12.52 (s, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  26.7 (CH<sub>3</sub>), 26.8 (CH<sub>3</sub>), 27.5 (CH), 29.5 (CH<sub>3</sub>), 29.6 (CH<sub>3</sub>), 31.1 (C<sub>quart.</sub>), 31.2 (C<sub>quart.</sub>), 32.1 (CH<sub>2</sub>), 42.8 (CH), 46.0 (CH<sub>2</sub>), 46.3 (CH<sub>2</sub>), 46.9 (CH<sub>2</sub>), 47.1 (CH<sub>2</sub>), 58.0 (CH<sub>3</sub>), 68.6 (CH<sub>2</sub>), 69.8 (CH<sub>2</sub>), 73.7 (CH<sub>2</sub>), 115.5 (C<sub>quart.</sub>), 116.4 (C<sub>quart.</sub>), 116.7 (CH), 117.6 (C<sub>quart.</sub>), 146.0 (C<sub>quart.</sub>), 189.5 (C<sub>quart.</sub>), 190.2 (C<sub>quart.</sub>), 190.5 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2958 (m), 2932 (m), 2871 (m), 2634 (w), 1715 (w), 1594 (s), 1449 (w), 1419 (m), 1386 (m), 1368 (m), 1301 (w), 1250 (m), 1195 (w), 1167 (w), 1113 (w), 1082 (w), 1064 (w), 926 (w). – EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 433 ([M]<sup>+</sup>, 31), 401 ([M-HOCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 22), 307 ([M-C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 73), 291 (47), 141 ([C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 100). – HRMS [C<sub>25</sub>H<sub>37</sub>O<sub>6</sub> ([M+H]<sup>+</sup>): ber.: 433.2590, gef.: 433.2603. – C<sub>25</sub>H<sub>36</sub>O<sub>6</sub> (432.56): [%] ber.: C 69.42, H 8.39; gef.: C 69.46, H 8.53.

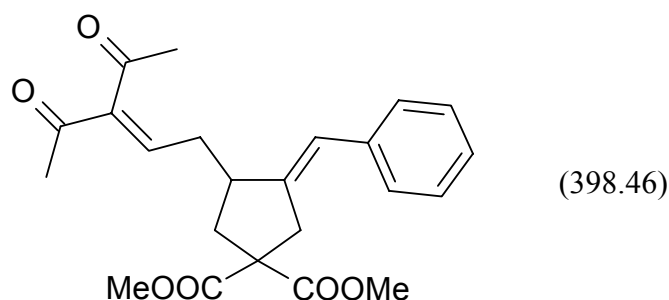


3-(3-Acetyl-4-oxo-pent-2-enyl)-4-[1-trimethylsilanyl-meth-(*E*)-yliden]-cyclopentan-1,1-dicarbon-säuredimethylester (**18a**)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **18a** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, SiO<sub>2</sub>] = 0.36). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  0.05 (s, 9 H), 1.76 (dd,  $J = 12.9$  Hz,  $J = 10.0$  Hz, 1 H), 2.15-2.25 (m, 1 H), 2.26-2.29 (m, 6 H), 2.47-2.58 (m, 2 H), 2.60-2.74 (m, 1 H), 2.81-2.91 (m, 1 H), 2.97-3.07 (m, 1 H), 3.68 (s, 6 H), 5.28-5.32 (m, 1 H), 6.62 (t,  $J = 7.6$  Hz, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  -0.6 (CH<sub>3</sub>), 26.0 (CH<sub>3</sub>), 31.5 (CH<sub>3</sub>), 33.6 (CH<sub>2</sub>), 38.4 (CH<sub>2</sub>), 40.3 (CH<sub>2</sub>), 43.0 (CH), 52.8 (CH<sub>3</sub>), 58.4 (C<sub>quart.</sub>), 121.2 (CH), 144.3 (CH), 145.9 (C<sub>quart.</sub>), 158.2 (C<sub>quart.</sub>), 171.7 (C<sub>quart.</sub>), 190.7 (C<sub>quart.</sub>), 196.9 (C<sub>quart.</sub>), 203.1 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2954 (m), 2898 (w), 1735 (s), 1707 (m), 1668 (m), 1626 (m), 1435 (m), 1382 (m), 1354 (m), 1251 (s), 1201 (m), 1179 (m), 1120 (m), 1062 (m), 866 (m), 841 (s), 693 (w). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 394 ([M]<sup>+</sup>, 100), 379 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 10), 352 ([M-CH<sub>3</sub>CO]<sup>+</sup>, 50), 291 (14), 234 (13), 201 (22), 162 (9), 125 (29), 73 ([Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 63). – HRMS [C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>Si]: ber.: 394.1812, gef.: 394.1817.

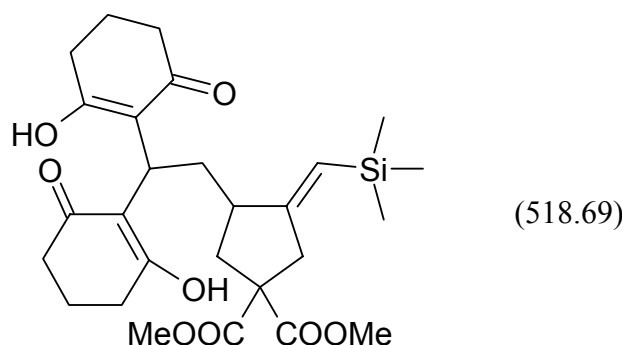
3-(3-Acetyl-4-oxo-pent-2-enyl)-4-[1-phenyl-meth-(*E*)-yliden]-cyclopentan-1,1-dicarbon-säuredimethylester (**18b**)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **18b** in Form eines intensiv gelb gefärbten Öls

( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, SiO<sub>2</sub>] = 0.20). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  1.86 (dd,  $J = 12.9$  Hz,  $J = 10.5$  Hz, 1 H), 2.30-2.47 (m, 7 H), 2.55-2.75 (m, 2 H), 2.90-3.05 (m, 1 H), 3.16-3.28 (m, 1 H), 3.30-3.41 (m, 1 H), 3.70 (s, 3 H), 3.73 (s, 3 H), 6.24-6.31 (m, 1 H), 6.72 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1 H), 7.17-7.37 (m, 5 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  26.2 (CH<sub>3</sub>), 31.7 (CH<sub>3</sub>), 33.8 (CH<sub>2</sub>), 38.7 (CH<sub>2</sub>), 38.9 (CH<sub>2</sub>), 43.4 (CH), 53.0 (CH<sub>3</sub>), 59.1 (C<sub>quart.</sub>), 123.3 (CH), 126.7 (CH), 128.3 (CH), 128.4 (CH), 137.2 (C<sub>quart.</sub>), 142.9 (C<sub>quart.</sub>), 144.0 (CH), 146.2 (C<sub>quart.</sub>), 171.8 (C<sub>quart.</sub>), 171.9 (C<sub>quart.</sub>), 197.0 (C<sub>quart.</sub>), 203.1 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3434 (w), 2954 (m), 1734 (s), 1708 (m), 1666 (m), 1630 (w), 1599 (w), 1492 (w), 1435 (m), 1380 (m), 1354 (m), 1264 (s), 1202 (m), 1169 (m), 1065 (m), 959 (w), 756 (w), 698 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 398 ([M]<sup>+</sup>, 73), 380 (19), 365 (54), 355 ([M-CH<sub>3</sub>CO]<sup>+</sup>, 95), 337 (20), 295 (45), 239 (31), 213 ([M-C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>CO]<sup>+</sup>, 100), 193 (35), 153 (90), 125 (52), 91 ([C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 76). – HRMS [C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>]: ber.: 398.1729, gef.: 398.1729.

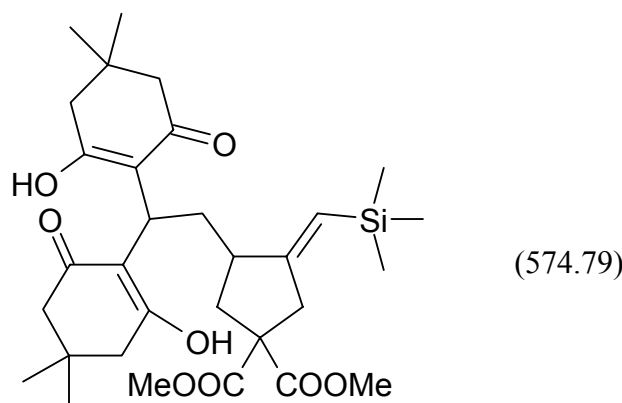
3-[2,2-Bis-(2-hydroxy-6-oxo-cyclohex-1-enyl)-ethyl]-4-[1-trimethylsilylanyl-meth-(*E*)-yliden]-cyclopentan-1,1-dicarbon säuredimethylester (**18c**)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **18c** in Form eines gelb gefärbten, kristallinen Feststoffs (Schmp. 56 °C;  $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, SiO<sub>2</sub>] = 0.32). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  0.02 (s, 9 H), 1.34-1.47 (m, 1 H), 1.57 (dd,  $J = 12.5$  Hz,  $J = 10.4$  Hz, 1 H), 1.69-1.92 (m, 4 H), 2.15-2.52 (m, 10 H), 2.62-2.74 (m, 1 H), 2.77-2.87 (m, 1 H), 2.89-2.98 (m, 1 H), 3.62 (s, 3 H), 3.64 (s, 3 H), 3.83-3.92 (m, 1 H), 5.22-5.26 (m, 1 H), 12.90 (s, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  -0.6 (CH<sub>3</sub>), 18.0 (CH<sub>2</sub>), 18.2 (CH<sub>2</sub>), 27.3 (CH), 32.9 (CH<sub>2</sub>), 33.0 (CH<sub>2</sub>), 33.8 (CH<sub>2</sub>), 33.9 (CH<sub>2</sub>), 38.5 (CH<sub>2</sub>), 40.3 (CH<sub>2</sub>), 43.6 (CH), 52.4 (CH<sub>3</sub>), 52.5 (CH<sub>3</sub>), 58.4 (C<sub>quart.</sub>), 116.0 (C<sub>quart.</sub>), 117.9 (C<sub>quart.</sub>), 119.9 (CH), 159.7 (C<sub>quart.</sub>), 171.7 (C<sub>quart.</sub>), 171.9 (C<sub>quart.</sub>), 190.9 (C<sub>quart.</sub>), 191.2 (C<sub>quart.</sub>), 191.3 (C<sub>quart.</sub>), 191.8 (C<sub>quart.</sub>). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2953 (m), 2893 (m), 2750 (w), 2639 (w), 1735 (s), 1591 (s), 1457 (m), 1425 (m), 1386 (m), 1372 (m), 1262 (s), 1167 (s),

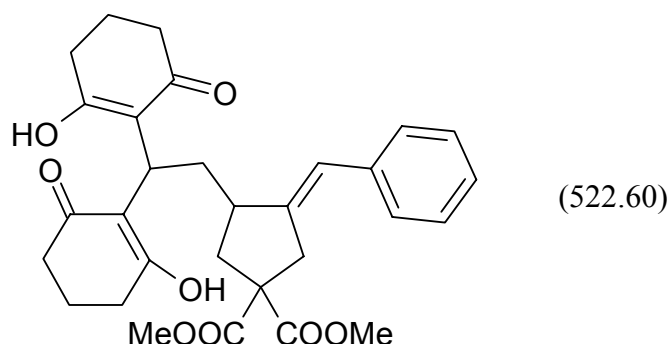
1140 (m), 1122 (m), 863 (m), 838 (s), 748 (w). – FAB MS ( $m/z$  (%)): 519 ( $[M]^+$ , 100), 406 ( $[M-C_6H_8O_2]^+$ , 44). – HRMS [ $C_{27}H_{39}O_8Si$  ( $[M+H]^+$ ): ber.: 519.2414, gef.: 519.2438. –  $C_{27}H_{38}O_8Si$  (518.69): [%] ber.: C 62.52, H 7.38; gef.: C 62.90, H 7.42.

3-[2,2-Bis-(2-hydroxy-4,4-dimethyl-6-oxo-cyclohex-1-enyl)-ethyl]-4-[1-trimethylsilyl-meth-(*E*)-yliden]-cyclopentan-1,1-dicarbonsäuredimethylester (**18d**)



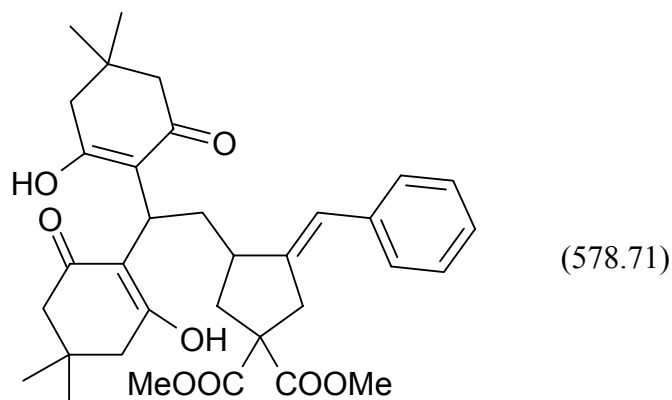
Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **18d** in Form eines gelb gefärbten, kristallinen Feststoffs (Schmp. 153 °C;  $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2,  $SiO_2$ ] = 0.49).  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz):  $\delta$  0.02 (s, 9 H), 0.96-1.03 (m, 12 H), 1.27-1.39 (m, 1 H), 1.67 (dd,  $J = 12.6$  Hz,  $J = 9.8$  Hz, 1 H), 2.14-2.31 (m, 9 H), 2.32-2.42 (m, 1 H), 2.73-2.88 (m, 2 H), 2.92-3.00 (m, 1 H), 3.58 (s, 3 H), 3.64 (s, 3 H), 3.88-3.96 (m, 1 H), 5.26-5.31 (m, 1 H), 12.46 (s, 1 H). –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  -0.5 ( $CH_3$ ), 26.4 ( $CH_3$ ), 26.6 ( $CH_3$ ), 27.1 (CH), 29.6 ( $CH_3$ ), 29.7 ( $CH_3$ ), 30.9 ( $C_{quart.}$ ), 31.0 ( $C_{quart.}$ ), 34.0 ( $CH_2$ ), 38.4 ( $CH_2$ ), 40.4 ( $CH_2$ ), 43.2 (CH), 45.9 ( $CH_2$ ), 46.2 ( $CH_2$ ), 46.6 ( $CH_2$ ), 47.0 ( $CH_2$ ), 52.4 ( $CH_3$ ), 52.6 ( $CH_3$ ), 58.5 ( $C_{quart.}$ ), 114.8 ( $C_{quart.}$ ), 117.0 ( $C_{quart.}$ ), 120.3 (CH), 159.8 ( $C_{quart.}$ ), 171.6 ( $C_{quart.}$ ), 171.9 ( $C_{quart.}$ ), 189.0 ( $C_{quart.}$ ), 189.2 ( $C_{quart.}$ ), 190.0 ( $C_{quart.}$ ), 190.7 ( $C_{quart.}$ ). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] 2956 (m), 1736 (m), 1597 (s), 1435 (w), 1388 (m), 1369 (m), 1250 (m), 1202 (m), 1167 (m), 1121 (w), 1073 (w), 840 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 574 ( $[M]^+$ , 3), 434 ( $[M-C_8H_{12}O_2]^+$ , 100), 375 (37), 343 (15), 290 (45), 237 (37), 225 (28), 151 (26), 83 (38), 73 ( $[Si(CH_3)_3]^+$ , 31). – HRMS [ $C_{31}H_{46}O_8Si$ ]: ber.: 574.2962, gef.: 574.2888. –  $C_{31}H_{46}O_8Si$  (574.79): [%] ber.: C 64.78, H 8.07; gef.: C 64.80, H 8.05.

3-[2,2-Bis-(2-hydroxy-6-oxo-cyclohex-1-enyl)-ethyl]-4-[1-phenyl-meth-(*E*)-yliden]-cyclopentan-1,1-dicarbonsäuredimethylester (**18e**)



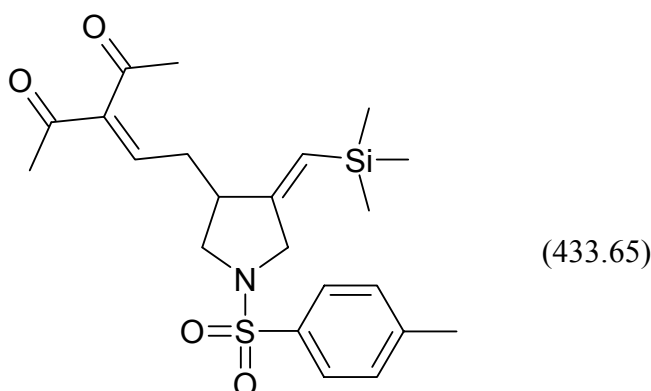
Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **18e** in Form eines farblosen, kristallinen Feststoffs (Schmp. 67 °C;  $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 2:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.47). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ 1.54-2.00 (m, 6 H), 2.23-2.41 (m, 4 H), 2.44-2.62 (m, 6 H), 2.86-3.01 (m, 1 H), 3.16-3.35 (m, 2 H), 3.65 (s, 3 H), 3.71 (s, 3 H), 3.99-4.08 (m, 1 H), 6.24-6.28 (m, 1 H), 7.11-7.35 (m, 5 H), 11.53-12.40 (br, 1 H), 13.03 (s, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz): δ 19.6 (CH<sub>2</sub>), 19.8 (CH<sub>2</sub>), 27.7 (CH), 32.5 (CH<sub>2</sub>), 32.6 (CH<sub>2</sub>), 33.2 (CH<sub>2</sub>), 33.3 (CH<sub>2</sub>), 33.4 (CH<sub>2</sub>), 38.6 (CH<sub>2</sub>), 38.8 (CH<sub>2</sub>), 42.9 (CH), 52.5 (CH<sub>3</sub>), 52.6 (CH<sub>3</sub>), 58.9 (C<sub>quart.</sub>), 116.0 (C<sub>quart.</sub>), 117.9 (C<sub>quart.</sub>), 122.2 (CH), 126.1 (CH), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 137.5 (C<sub>quart.</sub>), 144.1 (C<sub>quart.</sub>), 171.7 (C<sub>quart.</sub>), 171.8 (C<sub>quart.</sub>), 190.9 (C<sub>quart.</sub>), 191.4 (C<sub>quart.</sub>), 191.5 (C<sub>quart.</sub>), 191.7 (C<sub>quart.</sub>). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2952 (w), 2638 (w), 1734 (m), 1590 (s), 1434 (w), 1374 (w), 1268 (m), 1197 (m), 1170 (w), 1142 (w), 1122 (w), 1066 (w), 1029 (w), 697 (w). – FAB MS (*m/z* (%)): 523 ([M]<sup>+</sup>, 100). – HRMS [C<sub>30</sub>H<sub>35</sub>O<sub>8</sub> ([M+H]<sup>+</sup>): ber.: 523.2332, gef.: 523.2369. – C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>O<sub>8</sub> (523.60): [%] ber.: C 68.95, H 6.56; gef.: C 68.58, H 6.52.

3-[2,2-Bis-(2-hydroxy-4,4-dimethyl-6-oxo-cyclohex-1-enyl)-ethyl]-4-[1-phenyl-meth-(*E*)-yliden]-cyclopentan-1,1-dicarbonsäuredimethylester (**18f**)



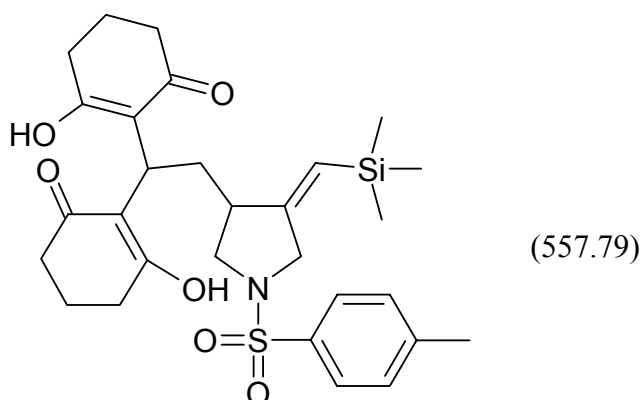
Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **18f** in Form eines nahezu farblosen, kristallinen Feststoffs (Schmp. 72 °C;  $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, SiO<sub>2</sub>] = 0.47). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  1.01-1.12 (m, 12 H), 1.49-1.62 (m, 1 H), 1.83 (dd,  $J = 11.9$  Hz,  $J = 9.4$  Hz, 1 H), 2.21-2.43 (m, 8 H), 2.46-2.64 (m, 2 H), 2.96-3.09 (m, 1 H), 3.13-3.23 (m, 1 H), 3.31 (d,  $J = 17.1$  Hz, 1 H), 3.63 (s, 3 H), 3.72 (s, 3 H), 4.08 (dd,  $J = 11.1$  Hz,  $J = 5.6$  Hz, 1 H), 6.27-6.31 (m, 1 H), 7.13-7.21 (m, 1 H), 7.24-7.35 (m, 4 H), 11.24-12.06 (br, 1 H), 12.58 (s, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  26.4 (CH<sub>3</sub>), 26.7 (CH<sub>3</sub>), 27.2 (CH), 29.6 (CH<sub>3</sub>), 29.7 (CH<sub>3</sub>), 30.9 (C<sub>quart.</sub>), 31.0 (C<sub>quart.</sub>), 34.4 (CH<sub>2</sub>), 38.6 (CH<sub>2</sub>), 39.0 (CH<sub>2</sub>), 42.6 (CH), 46.0 (CH<sub>2</sub>), 46.2 (CH<sub>2</sub>), 46.8 (CH<sub>2</sub>), 47.0 (CH<sub>2</sub>), 52.6 (CH<sub>3</sub>), 52.7 (CH<sub>3</sub>), 59.2 (C<sub>quart.</sub>), 114.8 (C<sub>quart.</sub>), 117.0 (C<sub>quart.</sub>), 122.7 (CH), 126.2 (CH), 128.1 (CH), 128.3 (CH), 137.6 (C<sub>quart.</sub>), 144.3 (C<sub>quart.</sub>), 171.7 (C<sub>quart.</sub>), 171.9 (C<sub>quart.</sub>), 189.4 (C<sub>quart.</sub>), 189.6 (C<sub>quart.</sub>), 189.9 (C<sub>quart.</sub>), 190.6 (C<sub>quart.</sub>). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2957 (m), 1735 (m), 1596 (s), 1435 (w), 1369 (m), 1253 (m), 1205 (m), 1170 (m), 1069 (m), 1012 (w), 698 (w). – FAB MS ( $m/z$  (%)): 579 ([M]<sup>+</sup>, 100). – HRMS [C<sub>34</sub>H<sub>43</sub>O<sub>8</sub> ([M+H]<sup>+</sup>): ber.: 579.2958, gef.: 579.2941. – C<sub>34</sub>H<sub>42</sub>O<sub>8</sub> (578.71): [%] ber.: C 70.57, H 7.32; gef.: C 70.37, H 7.23.

3-(2-{1-(Toluol-4-sulfonyl)-4-[1-trimethylsilyl-meth-(Z)-yliden]-pyrrolidin-3-yl}-ethyliden)-pentan-2,4-dion (**19a**)



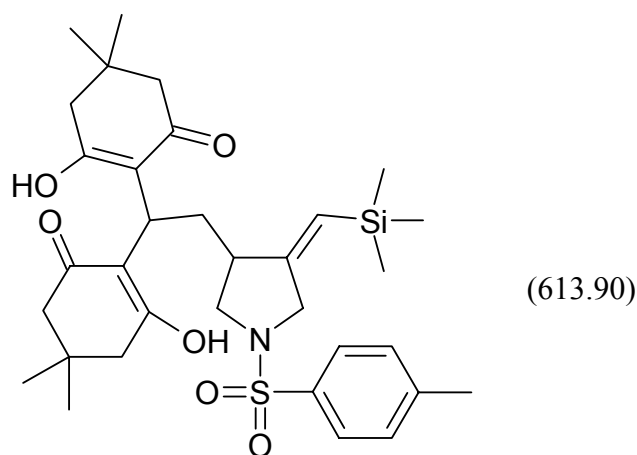
Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **19a** in Form eines gelb gefärbten Harzes ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, SiO<sub>2</sub>] = 0.18). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  0.04 (s, 9 H), 2.25-2.29 (m, 7 H), 2.39-2.50 (m, 4 H), 2.71-2.83 (m, 1 H), 2.89 (dd,  $J = 9.4$  Hz,  $J = 6.0$  Hz, 1 H), 3.32 (dd,  $J = 9.4$  Hz,  $J = 7.0$  Hz, 1 H), 3.74-3.77 (m, 2 H), 5.34-5.40 (m, 1 H), 6.54-6.61 (m, 1 H), 7.30-7.36 (m, 2 H), 7.64-7.71 (m, 2 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  -0.8 (CH<sub>3</sub>), 21.5 (CH<sub>3</sub>), 26.0 (CH<sub>3</sub>), 31.6 (CH<sub>3</sub>), 32.5 (CH<sub>2</sub>), 44.8 (CH), 51.3 (CH<sub>2</sub>), 52.0 (CH<sub>2</sub>), 122.5 (CH), 127.7 (CH), 129.7 (CH), 131.8 (C<sub>quart.</sub>), 143.1 (CH), 143.9 (C<sub>quart.</sub>), 146.2 (C<sub>quart.</sub>), 153.7 (C<sub>quart.</sub>), 196.9 (C<sub>quart.</sub>), 202.9 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2955 (m), 1705 (s), 1668 (s), 1634 (m), 1381 (m), 1348 (s), 1274 (m), 1261 (m), 1165 (s), 1122 (m), 1092 (m), 1035 (m), 843 (s), 665 (s), 591 (s), 550 (s). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 433 ([M]<sup>+</sup>, 6), 418 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 8), 390 ([M-CH<sub>3</sub>CO]<sup>+</sup>, 21), 348 (10), 308 ([M-C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 100), 278 ([M-SO<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 95), 236 (21), 228 (10), 180 (26), 149 (33), 91 ([C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 60), 73 ([Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 64). – HRMS [C<sub>22</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>4</sub>SSi]: ber.: 433.1743, gef.: 433.1710.

3-[2,2-Bis-(2-hydroxy-6-oxo-cyclohex-1-enyl)-ethyl]-1-(toluol-4-sulfonyl)-4-[1-trimethyl-silanyl-meth-(Z)-yliden]-pyrrolidin (**19b**)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **19b** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2,  $\text{SiO}_2$ ] = 0.16).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  0.03 (s, 9 H), 1.70-1.97 (m, 5 H), 2.18-2.36 (m, 6 H), 2.37-2.53 (m, 7 H), 2.76 (dd,  $J = 9.3$  Hz,  $J = 6.2$  Hz, 1 H), 3.26 (dd,  $J = 9.3$  Hz,  $J = 6.9$  Hz, 1 H), 3.69-3.85 (m, 3 H), 5.24-5.28 (m, 1 H), 7.28-7.35 (m, 2 H), 7.62-7.68 (m, 2 H), 12.84 (s, 1 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  -0.8 ( $\text{CH}_3$ ), 18.9 ( $\text{CH}_2$ ), 19.4 ( $\text{CH}_2$ ), 21.0 ( $\text{CH}_3$ ), 27.5 (CH), 31.7 ( $\text{CH}_2$ ), 32.3 ( $\text{CH}_2$ ), 33.2 ( $\text{CH}_2$ ), 33.3 ( $\text{CH}_2$ ), 44.9 (CH), 51.1 ( $\text{CH}_2$ ), 52.6 ( $\text{CH}_2$ ), 116.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 117.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 121.6 (CH), 127.7 (CH), 129.6 (CH), 132.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 143.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 154.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 191.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 191.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 191.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 191.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2951 (m), 2873 (w), 1588 (s), 1457 (w), 1423 (w), 1372 (m), 1350 (m), 1249 (m), 1196 (m), 1164 (s), 1138 (m), 1123 (m), 1092 (m), 1039 (m), 841 (m), 665 (m), 590 (m), 549 (m). – UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 258 nm (18969). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 539 ( $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$ , 1), 384 ( $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_3]^+$ , 16), 366 ( $[\text{M}-2\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_3]^+$ , 2), 322 (50), 217 (100), 189 (4), 155 (5), 91 ( $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ , 17), 73 ( $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 18). – HRMS [ $\text{C}_{29}\text{H}_{39}\text{NO}_6\text{SSi}$ ]: ber.: 557.2267, gef.: 557.2268.

3-[2,2-Bis-(2-hydroxy-4,4-dimethyl-6-oxo-cyclohex-1-enyl)-ethyl]-1-(toluol-4-sulfonyl)-4-[1-trimethyl-silanyl-meth-(Z)-yliden]-pyrrolidin (**19c**)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **19c** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, SiO<sub>2</sub>] = 0.36). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  0.05 (s, 9 H), 1.00-1.06 (m, 12 H), 1.74-1.86 (m, 1 H), 2.18-2.40 (m, 10 H), 2.42 (s, 3 H), 2.81 (dd,  $J = 9.1$  Hz,  $J = 6.2$  Hz, 1 H), 3.26 (dd,  $J = 9.1$  Hz,  $J = 6.6$  Hz, 1 H), 3.65-3.82 (m, 2 H), 3.83-3.92 (m, 1 H), 5.27-5.32 (m, 1 H), 7.28-7.35 (m, 2 H), 7.63-7.70 (m, 2 H), 12.42 (s, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  -0.7 (CH<sub>3</sub>), 21.5 (CH<sub>3</sub>), 26.8 (CH<sub>3</sub>), 26.9 (CH<sub>3</sub>), 27.2 (CH), 29.6 (CH<sub>3</sub>), 31.2 (C<sub>quart.</sub>), 31.3 (C<sub>quart.</sub>), 32.1 (CH<sub>2</sub>), 44.7 (CH), 46.1 (CH<sub>2</sub>), 46.2 (CH<sub>2</sub>), 46.9 (CH<sub>2</sub>), 47.1 (CH<sub>2</sub>), 51.2 (CH<sub>2</sub>), 52.5 (CH<sub>2</sub>), 115.6 (C<sub>quart.</sub>), 116.2 (C<sub>quart.</sub>), 121.8 (CH), 127.8 (CH), 129.7 (CH), 132.4 (C<sub>quart.</sub>), 143.6 (C<sub>quart.</sub>), 154.6 (C<sub>quart.</sub>), 189.7 (C<sub>quart.</sub>), 189.8 (C<sub>quart.</sub>), 190.2 (C<sub>quart.</sub>), 190.6 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2957 (s), 2871 (m), 1595 (s), 1449 (m), 1389 (m), 1368 (s), 1351 (m), 1304 (m), 1249 (m), 1165 (s), 1123 (m), 1039 (m), 1016 (m), 842 (m), 665 (m), 591 (m), 549 (m). – UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 260 nm (17362). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 595 ([M-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 15), 580 ([M-H<sub>2</sub>O-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 10), 440 ([M-H<sub>2</sub>O-SO<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 65), 368 (25), 322 (50), 273 (100), 217 (55), 161 (40), 91 ([C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 55), 73 ([Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 65). – HRMS [C<sub>32</sub>H<sub>44</sub>NO<sub>6</sub>SSi ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>): ber.: 598.2658, gef.: 598.2634.



6.2.5.4 Palladiumkatalysierte *Alder-En*-Reaktion mit anschließender *Fischer-Indol*-Synthese<sup>132</sup>

Alle palladiumkatalysierten *Alder-En*-Reaktionen mit anschließender *Fischer-Indol*-Synthese wurden nach derselben Reaktionsvorschrift durchgeführt. In einem 30-ml-Glasröhrchen mit Schraubdeckel wurde der Katalysator Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·CHCl<sub>3</sub> (**32**) vorgelegt und in der angegebenen Menge DCE gelöst. Anschließend wurden das Substrat und nach kurzem Rühren die entsprechende Menge an Ameisensäure zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur gerührt und mittels DC-Kontrolle überwacht. Nach abgeschlossener *Alder-En*-Reaktion wurde die jeweilige Mischung mit der jeweiligen Menge an Phenylhydrazin oder *N*-Benzhydryliden-*N'*-phenyl-hydrazin (**37**) und Zink(II)-chlorid oder *p*-Toluolsulfonsäure versetzt und zum Sieden erhitzt. Nach der angegebenen Zeit wurde die Reaktionsmischung abgekühlt, mit ca. 150 ml Diethylether versetzt, von allen unlöslichen Feststoffen abfiltriert und mittels Flash-Chromatographie gereinigt. Die jeweiligen exakten Einwaagen der Startmaterialien und die der Reaktionsprodukte sind in folgender *Tabelle 28* aufgeführt.

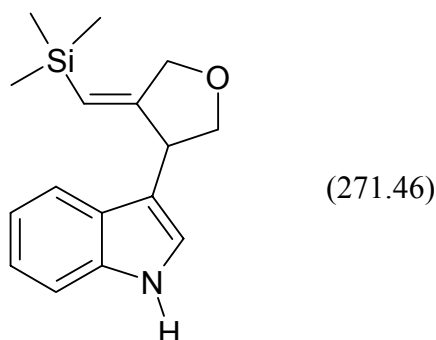
**Tabelle 28.** Versuchsübersicht palladiumkatalysierter Ein-Topf-Reaktionen aus *Alder-En*-Reaktion und *Fischer-Indol*-Synthese – Einwaagen und Ausbeuten.

Nr.	Substrat	<i>Alder-En</i> -Reaktion	<i>Fischer-Indol</i> -Synthese	LM	Temp. <sup>[a]</sup>	t <sup>[a]</sup>	Prod. <sup>[b]</sup>	Ausb. <sup>[c]</sup>
1	0.255 g <b>1b</b> (1.50 mmol)	0.062 g <b>32</b> (4 %), 0.138 g HCOOH (3.00 mmol)	0.211 g Phenylhydrazin (1.95 mmol), 0.204 g ZnCl <sub>2</sub> (1.50 mmol)	15 ml DCE	a) RT b) rfl.	a) 45 min b) 18 h	0.153 g <b>20a</b> , 0.039 g <b>20b</b>	38 % <b>20a</b> , 13 % <b>20b</b>
2	0.298 g <b>1b</b> (1.50 mmol)	0.062 g <b>32</b> (4 %), 0.006 g HCOOH (10 %)	0.178 g Phenylhydrazin (1.65 mmol), 0.258 g <i>p</i> -TsOH·H <sub>2</sub> O (1.50 mmol)	15 ml Dioxan	a) RT b) rfl.	a) 30 min b) 24 h	k.U.	---
3 <sup>[d]</sup>	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.009 g HCOOH (20 %)	0.300 g <b>37</b> (1.10 mmol), 0.209 g <i>p</i> -TsOH·H <sub>2</sub> O (1.10 mmol)	5 ml DCE	a) RT b) 180 °C	a) 30 min b) 30 min	v.P.	---
4	0.210 g <b>1c</b> (1.50 mmol)	0.062 g <b>32</b> (4 %), 0.138 g HCOOH (3.00 mmol)	0.211 g Phenylhydrazin (1.95 mmol), 0.204 g ZnCl <sub>2</sub> (1.50 mmol)	15 ml DCE	a) RT b) rfl.	a) 18 h b) 24 h	k.U.	---

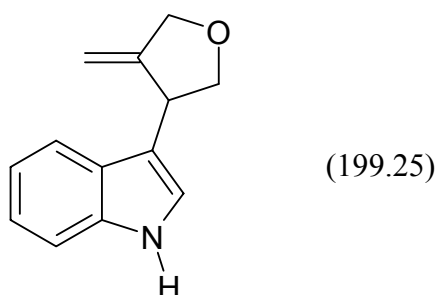
**Fortsetzung der Tabelle 28.** Versuchsübersicht palladiumkatalysierter Ein-Topf-Reaktionen aus Alder-En-Reaktion und Fischer-Indol-Synthese – Einwaagen und Ausbeuten.

Nr.	Substrat	Alder-En-Reaktion	Fischer-Indol-Synthese	LM	Temp. <sup>[a]</sup>	t <sup>[a]</sup>	Prod. <sup>[b]</sup>	Ausb. <sup>[c]</sup>
5	0.298 g <b>1d</b> (1.50 mmol)	0.062 g <b>32</b> (4 %), 0.138 g HCOOH (3.00 mmol)	0.211 g Phenylhydrazin (1.95 mmol), 0.204 g ZnCl <sub>2</sub> (1.50 mmol)	15 ml DCE	a) RT b) rfl.	a) 2 h b) 18 h	0.050 g <b>20c</b>	14 %
6	0.303 g <b>1e</b> (1.50 mmol)	0.062 g <b>32</b> (4 %), 0.138 g HCOOH (3.00 mmol)	0.210 g Phenylhydrazin (1.95 mmol), 0.204 g ZnCl <sub>2</sub> (1.50 mmol)	15 ml DCE	a) RT b) rfl.	a) 2 h b) 38 h	k.U.	---
7	0.202 g <b>1e</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.009 g HCOOH (20 %)	0.130 g Phenylhydrazin (1.20 mmol), 0.517 g <i>p</i> -TsOH·H <sub>2</sub> O (2.50 mmol)	10 ml Dioxan	a) RT b) rfl.	a) 2 h b) 24 h	k.U.	---
8	0.202 g <b>1e</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.009 g HCOOH (20 %)	0.130 g Phenylhydrazin (1.20 mmol), 0.164 g ZnCl <sub>2</sub> (1.20 mmol)	10 ml Xylol	a) RT b) rfl.	a) 2 h b) 2 h	k.U.	---
9	0.202 g <b>1e</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.009 g HCOOH (20 %)	0.130 g Phenylhydrazin (1.20 mmol), 0.164 g ZnCl <sub>2</sub> (1.20 mmol)	10 ml Dioxan	a) RT b) rfl.	a) 2 h b) 3 h	k.U.	---
10	0.202 g <b>1e</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.042 g <i>rac</i> - <b>34</b> (20 %)	0.300 g <b>37</b> (1.10 mmol), 0.189 g <i>p</i> -TsOH·H <sub>2</sub> O (1.00 mmol)	10 ml DCE	a) RT b) rfl.	a) 2 h b) 72 h	k.U.	---
11	0.202 g <b>1e</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.092 g HCOOH (2.00 mmol)	0.300 g <b>37</b> (1.10 mmol), 0.189 g <i>p</i> -TsOH·H <sub>2</sub> O (1.00 mmol)	10 ml DCE	a) RT b) rfl.	a) 2 h b) 72 h	k.U.	---

[a] Die erste Angabe a) bezieht sich auf die Alder-En-Reaktion, die zweite Angabe b) auf die Fischer-Indol-Synthese. [b] k.U. = keine Umsetzung; n.i. = nicht isolierbar; v.P. = viele Produkte, nicht trennbar. [c] Bei den Ausbeuten handelt sich um isolierte Ausbeuten, nach Aufarbeitung und chromatographischer Trennung der Substanzgemische. [d] Reaktion wurde in einem Mikrowellenreaktor durchgeführt.

3-{4-[1-Trimethylsilyl-meth-(Z)-yliden]-tetrahydrofuran-3-yl}-1H-indol (**20a**)

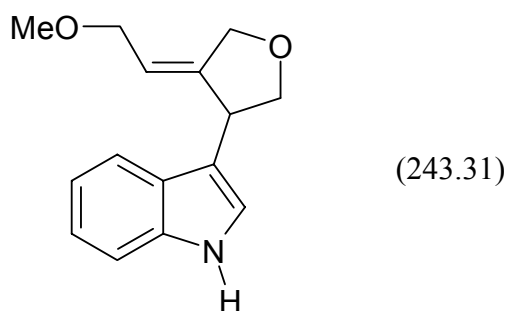
Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **20a** in Form eines gelb-rot gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.39). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  0.09 (s, 9 H), 3.89 (t,  $J$  = 8.1 Hz, 1 H), 4.11-4.26 (m, 1 H), 4.24-4.35 (m, 2 H), 4.54-4.70 (m, 1 H), 5.40-5.45 (m, 1 H), 7.03-7.29 (m, 3 H), 7.38 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 1 H), 7.55 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 1 H), 8.10 (br, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  -0.6 (CH<sub>3</sub>), 45.0 (CH), 71.2 (CH<sub>2</sub>), 73.9 (CH<sub>2</sub>), 111.3 (CH), 114.6 (C<sub>quart.</sub>), 119.0 (CH), 119.2 (CH), 119.6 (CH), 122.0 (CH), 122.7 (CH), 126.4 (C<sub>quart.</sub>), 136.6 (C<sub>quart.</sub>), 158.8 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3415 (m), 3311 (m), 2952 (s), 2896 (w), 2856 (m), 1634 (m), 1601 (w), 1457 (w), 1420 (w), 1340 (m), 1248 (s), 1098 (m), 1069 (s), 925 (m), 875 (s), 840 (s), 766 (m), 742 (s), 692 (m). – UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 290 nm (4136), 280 nm (5132), 276 nm (5036). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 271 ([M]<sup>+</sup>, 97), 241 (20), 226 (15), 168 (100), 143 (29), 130 (20), 73 ([Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 69). – HRMS [C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>NOSi]: ber.: 271.1392, gef.: 271.1390.

3-(4-Methylen-tetrahydrofuran-3-yl)-1H-indol (**20b**)

Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **20b** in Form eines gelb-rotbraun gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.27). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  4.34 (t,  $J$  = 8.0 Hz, 1

H), 4.54-4.65 (m, 1 H), 4.70 (t,  $J = 8.0$  Hz, 1 H), 4.94-5.02 (m, 2 H), 5.29-5.33 (m, 1 H), 5.42-5.46 (m, 1 H), 7.44-7.66 (m, 3 H), 7.75 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1 H), 7.99 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1 H), 8.51 (br, 1 H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  42.1 (CH), 71.8 ( $\text{CH}_2$ ), 74.6 ( $\text{CH}_2$ ), 105.2 ( $\text{CH}_2$ ), 111.3 (CH), 114.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 119.3 (CH), 119.4 (CH), 122.1 (CH), 122.2 (CH), 126.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 136.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 150.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3413 (m), 3301 (m), 2949 (m), 2856 (m), 1600 (m), 1493 (m), 1474 (s), 1420 (m), 1339 (m), 1249 (m), 1066 (m), 1013 (w), 925 (m), 907 (m), 840 (m), 742 (s), 694 (m). – UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 274 nm (4494), 280 nm (4577), 290 nm (3707). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 199 ( $[\text{M}]^+$ , 86), 168 (100), 154 (12), 143 (10), 130 (14), 84 (9). – HRMS [ $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}$ ]: ber.: 199.0997, gef.: 199.0988.

3-{4-[2-Methoxy-eth-(*Z*)-yliden]-tetrahydrofuran-3-yl}-1*H*-indol (20c)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **20c** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [ $n$ -Hexan:Ether 1:2,  $\text{SiO}_2$ ] = 0.41).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta$  3.32 (s, 3 H), 3.87-3.99 (m, 3 H), 4.24-4.34 (m, 2 H), 4.65-4.69 (m, 2 H), 5.39-5.47 (m, 1 H), 7.09-7.27 (m, 2 H), 7.29 (s, 1 H), 7.38-7.43 (m, 1 H), 7.59-7.64 (m, 1 H), 8.13 (br, 1 H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  42.2 ( $\text{CH}_3$ ), 58.0 (CH), 58.1 (CH), 69.4 ( $\text{CH}_2$ ), 69.9 ( $\text{CH}_2$ ), 74.0 ( $\text{CH}_2$ ), 111.3 (CH), 114.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 117.6 (CH), 119.3 (CH), 122.1 (CH), 126.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 129.2 (CH), 136.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 145.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3410 (m), 3300 (s), 2929 (m), 2856 (s), 1602 (m), 1497 (w), 1457 (s), 1384 (w), 1338 (m), 1248 (w), 1193 (w), 1104 (m), 1073 (s), 1011 (w), 990 (w), 948 (w), 921 (m), 744 (s), 694 (m), 614 (w). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 243 ( $[\text{M}]^+$ , 100), 213 (13), 212 ( $[\text{M}-\text{CH}_3\text{O}]^+$ , 12), 198 ( $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}]^+$ , 17), 182 ( $[\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}]^+$ , 71), 168 ( $[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}]^+$ , 90), 154 (29), 130 ( $[\text{C}_9\text{H}_8\text{N}]^+$ , 39), 117 ( $[\text{C}_8\text{H}_7\text{N}]^+$ , 57), 106 ( $[\text{C}_7\text{H}_8\text{N}]^+$ , 25), 91 ( $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ , 4), 77 ( $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$ , 12), 65 ( $[\text{C}_5\text{H}_4]^+$ , 4), 51 ( $[\text{C}_4\text{H}_3]^+$ , 4). – HRMS [ $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ ]: ber.: 243.1252, gef.: 243.1263.

6.2.6 Ein-Topf-Sequenzen basierend auf *Heck*-Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktionen6.2.6.1 *Heck*-Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktionen mit anschließender *Wittig*-Olefinierung<sup>129</sup>

Alle hier durchgeführten Ein-Topf-Synthesen, bestehend aus *Heck*-Carbopalladierungs-Reaktionen mit anschließender *Wittig*-Olefinierung, wurden nach derselben Reaktionsvorschrift durchgeführt. In einem 30-ml-Glasröhrchen mit Schraubdeckel wurde der Katalysator (Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (**44**) oder Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**45**)) vorgelegt und in der angegebenen Menge Triethylamin bzw. in einer Mischung aus Lösemittel und Triethylamin gelöst. Anschließend wurden das jeweilige Substrat und zuletzt die entsprechende Halogenkomponente zugegeben. Die so erhaltene Mischung wurde unter Rückfluss zum Sieden oder in einem Mikrowellenreaktor im verschlossenen Gefäß erhitzt. Die beginnende Niederschlagsbildung (Ammoniumsalz) signalisierte den Beginn der Reaktion. Der Reaktionsverlauf wurde mit Hilfe von DC überwacht. Nach Beendigung des Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Schrittes wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt, mit der angegebenen Menge des entsprechenden Phosphanylids Ph<sub>3</sub>P(CHCOOEt) (**36a**), Ph<sub>3</sub>P(CHC(O)CH<sub>3</sub>) (**36b**), Ph<sub>3</sub>P(CHCOOMe) (**36e**), Ph<sub>3</sub>P(C(CH<sub>3</sub>)COOEt) (**36f**), Ph<sub>3</sub>P(CHC(O)CH<sub>2</sub>COOEt) (**36g**) oder Ph<sub>3</sub>P(CC(O)OC(O)CH<sub>2</sub>) (**36h**) versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die Mischung mit ca. 150 ml Diethylether verdünnt, von unlöslichen Stoffen abfiltriert und das erhaltene Filtrat mittels Flash-Chromatographie gereinigt. Die einzelnen genauen Einwaagen der Startmaterialien und die der Reaktionsprodukte sind in der folgenden *Tabelle 29* aufgeführt.

**Tabelle 29.** *Versuchsübersicht Heck-Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktion mit anschließender Wittig-Olefinierung – Einwaagen und Ausbeuten.*

Nr.	Substrat	Kat.	Arylhalogenid, Phosphonium-Ylid <sup>[a]</sup>	Reaktions- bedingungen <sup>[a]</sup>	Prod. <sup>[b]</sup>	Ausb. <sup>[c]</sup>
1	0.298 g <b>1b</b> (1.50 mmol)	0.069 g <b>44</b> (4 %)	a) 0.326 g Iodbenzol (1.65 mmol) b) 0.627 g <b>36a</b> (1.80 mmol)	a) 20 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 24 h b) rfl., 18 h	0.262 g <b>22a</b>	51 %
2	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	a) 0.241 g 4-Iodtoluol (1.10 mmol) b) 0.523 g <b>36a</b> (1.50 mmol)	a) 10 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 2.5 h b) 5 ml THF, RT, 18 h	0.301 g <b>22b</b>	86 %
3	0.199 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.015 g <b>45</b> (2 %)	a) 0.263 g 4-Iodchlorbenzol (1.10 mmol) b) 0.523 g <b>36a</b> (1.50 mmol)	a) 10 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 4 h b) 5 ml THF, RT, 18 h	0.257 g <b>22c</b>	68 %

*Fortsetzung der Tabelle 29. Versuchsübersicht Heck-Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktion mit anschließender Wittig-Olefinierung – Einwaagen und Ausbeuten.*

Nr.	Substrat	Kat.	Arylhalogenid, Phosphonium-Ylid <sup>[a]</sup>	Reaktions- bedingungen <sup>[a]</sup>	Prod. <sup>[b]</sup>	Ausb. <sup>[c]</sup>
4	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	a) 0.257 g 4-Iodanisol (1.10 mmol) b) 0.524 g <b>36a</b> (1.50 mmol)	a) 10 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 5 h b) 5 ml THF, RT, 18 h	0.244 g <b>22d</b>	65 %
5	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	a) 0.225 g Iodbenzol (1.10 mmol) b) 0.525 g <b>36a</b> (1.50 mmol)	a) 10 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 5 h b) 5 ml THF, RT, 18 h	0.246 g <b>22a</b>	71 %
6	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	a) 0.224 g Iodbenzol (1.10 mmol) b) 0.478 g <b>36b</b> (1.50 mmol)	a) 10 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 5 h b) 5 ml THF, RT, 18 h	k.U.	---
7	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	a) 0.224 g Iodbenzol (1.10 mmol) b) 0.478 g <b>36b</b> (1.50 mmol)	a) 10 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 5 h b) 5 ml DCE, 50 °C, 18 h	k.U.	---
8	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	a) 0.257 g 4-Iodanisol (1.10 mmol) b) 0.478 g <b>36b</b> (1.50 mmol)	a) 10 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 5 h b) 5 ml DCE, 50 °C, 18 h	k.U.	---
9	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	a) 0.224 g Iodbenzol (1.10 mmol) b) 0.478 g <b>36b</b> (1.50 mmol)	a) 10 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 3 h b) 5 ml DCE, RT, 12 h	k.U.	---
10	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	a) 0.240 g 4-Iodtoluol (1.10 mmol) b) 0.478 g <b>36b</b> (1.50 mmol)	a) 10 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 3 h b) 5 ml DCE, RT, 12 h	k.U.	---
11	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	a) 0.262 g 4-Iodchlorbenzol (1.10 mmol) b) 0.478 g <b>36b</b> (1.50 mmol)	a) 10 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 3 h b) 5 ml DCE, RT, 12 h	k.U.	---
12	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	a) 0.288 g 4-Iod-methyl- benzoat (1.10 mmol) b) 0.522 g <b>36a</b> (1.50 mmol)	a) 10 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 8 h b) RT, 12 h	0.255 g <b>22e</b>	63 %
13	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	a) 0.299 g 4-Iod- benzotrifluorid (1.10 mmol) b) 0.502 g <b>36e</b> (1.50 mmol)	a) 10 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 15 h b) 5 ml DCE, RT, 18 h	0.309 g <b>22f</b>	77 %
14 <sup>[d]</sup>	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	a) 0.200 g 4-Brom- benzonnitril (1.10 mmol) b) 0.502 g <b>36e</b> (1.50 mmol)	a) 5 ml NEt <sub>3</sub> , 150 °C, 30 min b) 5 ml DCE, RT, 12 h	k.U.	---

*Fortsetzung der Tabelle 29. Versuchsübersicht Heck-Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktion mit anschließender Wittig-Olefinierung – Einwaagen und Ausbeuten.*

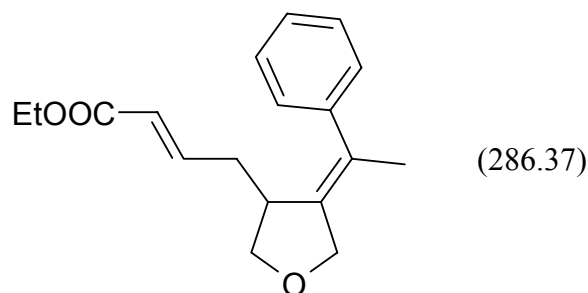
Nr.	Substrat	Kat.	Arylhalogenid, Phosphonium-Ylid <sup>[a]</sup>	Reaktions- bedingungen <sup>[a]</sup>	Prod. <sup>[b]</sup>	Ausb. <sup>[c]</sup>
15 <sup>[d]</sup>	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	a) 0.180 g 3-Brom-thiophen (1.10 mmol) b) 0.502 g <b>36e</b> (1.50 mmol)	a) 5 ml NEt <sub>3</sub> , 150 °C, 30 min b) 5 ml DCE, RT, 12 h	0.197 g <b>22i</b>	59 %
16 <sup>[d]</sup>	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	a) 0.193 g 1-Brom-4- fluorbenzol (1.10 mmol) b) 0.502 g <b>36e</b> (1.50 mmol)	a) 5 ml NEt <sub>3</sub> , 150 °C, 30 min b) 5 ml DCE, RT, 12 h	0.202 g <b>22g</b>	58 %
17 <sup>[d]</sup>	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	a) 0.220 g 4-Brom- <i>N,N</i> - dimethylanilin (1.10 mmol) b) 0.502 g <b>36e</b> (1.50 mmol)	a) 5 ml NEt <sub>3</sub> , 150 °C, 30 min b) 5 ml DCE, RT, 12 h	0.131 g <b>22h</b>	35 %
18 <sup>[d]</sup>	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	a) 0.399 g 3-Brom-10- hexyl-10 <i>H</i> -phenothiazin (1.10 mmol) b) 0.502 g <b>36e</b> (1.50 mmol)	a) 5 ml NEt <sub>3</sub> , 150 °C, 30 min b) 5 ml DCE, RT, 12 h	n.t.	---
19	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	a) 0.224 g Iodbenzol (1.10 mmol) b) 0.544 g <b>36f</b> (1.50 mmol)	a) 10 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 4 h b) 5 ml DCE, RT, 12 h	0.276 g <b>22k</b>	77 %
20	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	a) 0.224 g Iodbenzol (1.10 mmol) b) 0.586 g <b>36g</b> (1.50 mmol)	a) 10 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 4 h b) 5 ml DCE, RT, 12 h	k.U.	---
21	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	a) 0.224 g Iodbenzol (1.10 mmol) b) 0.541 g <b>36h</b> (1.50 mmol)	a) 10 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 4 h b) 5 ml DCE, RT, 12 h	k.U.	---
22 <sup>[d]</sup>	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	a) 0.193 g 1-Brom-4- fluorbenzol (1.10 mmol) b) 0.544 g <b>36f</b> (1.50 mmol)	a) 5 ml NEt <sub>3</sub> , 150 °C, 30 min b) 5 ml DCE, RT, 12 h	0.209 g <b>22l</b>	55 %
23 <sup>[d]</sup>	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	a) 0.180 g 3-Brom-thiophen (1.10 mmol) b) 0.544 g <b>36f</b> (1.50 mmol)	a) 5 ml NEt <sub>3</sub> , 150 °C, 30 min b) 5 ml DCE, RT, 12 h	0.142 g <b>22m</b>	39 %
24	0.210 g <b>1c</b> (1.50 mmol)	0.069 g <b>44</b> (4 %)	a) 0.326 g Iodbenzol (1.65 mmol) b) 1.05 g <b>36a</b> (3.00 mmol)	a) 20 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 40 h b) rfl., 24 h	0.152 g <b>21a</b>	47 %
25	0.255 g <b>1d</b> (1.50 mmol)	0.069 g <b>44</b> (4 %)	a) 0.326 g Iodbenzol (1.65 mmol) b) 0.627 g <b>36a</b> (1.80 mmol)	a) 20 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 24 h b) rfl., 18 h	0.131 g <b>21b</b>	28 %

**Fortsetzung der Tabelle 29.** *Versuchsübersicht Heck-Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktion mit anschließender Wittig-Olefinierung – Einwaagen und Ausbeuten.*

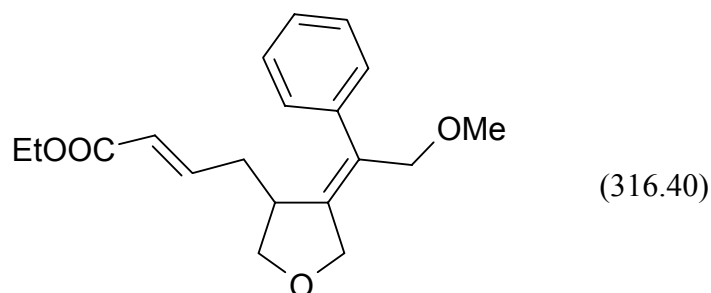
Nr.	Substrat	Kat.	Arylhalogenid, Phosphonium-Ylid <sup>[a]</sup>	Reaktions- bedingungen <sup>[a]</sup>	Prod. <sup>[b]</sup>	Ausb. <sup>[c]</sup>
26	0.176 g <b>3c</b> (0.50 mmol)	0.007 g <b>45</b> (2 %)	a) 0.112 g Iodbenzol (0.55 mmol) b) 0.261 g <b>36a</b> (0.75 mmol)	a) 5 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 3 h b) RT, 18 h	n.t.	71 %
27	0.176 g <b>3c</b> (0.50 mmol)	0.007 g <b>45</b> (2 %)	a) 0.112 g Iodbenzol (0.55 mmol) b) 0.239 g <b>36b</b> (0.75 mmol)	a) 5 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 3 h b) RT, 18 h	k.U.	---
28	0.176 g <b>3c</b> (0.50 mmol)	0.007 g <b>45</b> (2 %)	a) 0.112 g Iodbenzol (0.55 mmol) b) 0.239 g <b>36b</b> (0.75 mmol)	a) 5 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 4 h b) 5 ml DCE, RT, 18 h	k.U.	---
29	0.176 g <b>3c</b> (0.50 mmol)	0.007 g <b>45</b> (2 %)	a) 0.120 g 4-Iodtoluol (0.55 mmol) b) 0.261 g <b>36a</b> (0.75 mmol)	a) 5 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 3 h b) RT, 18 h	k.U.	---
30	0.176 g <b>3c</b> (0.50 mmol)	0.007 g <b>45</b> (2 %)	a) 0.120 g 4-Iodtoluol (0.55 mmol) b) 0.261 g <b>36a</b> (0.75 mmol)	a) 5 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 3 h b) 5 ml DCE, RT, 18 h	k.U.	---
31	0.176 g <b>3c</b> (0.50 mmol)	0.007 g <b>45</b> (2 %)	a) 0.131 g 4-Iodchlorbenzol (0.55 mmol) b) 0.239 g <b>36e</b> (0.75 mmol)	a) 5 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 8 h b) 5 ml DCE, RT, 12 h	k.U.	---
32	0.176 g <b>3c</b> (0.50 mmol)	0.007 g <b>45</b> (2 %)	a) 0.112 g Iodbenzol (0.55 mmol) b) 0.261 g <b>36a</b> (0.75 mmol)	a) 5 ml, NEt <sub>3</sub> , rfl., 3 h b) 5 ml DCE, RT, 12 h	n.t.	---
33	0.203 g <b>7a</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	a) 0.224 g Iodbenzol (0.55 mmol) b) 0.523 g <b>36a</b> (0.75 mmol)	a) 10 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 5 h b) 5 ml THF, RT, 18 h	0.207 g <b>33</b>	59 %
34	0.212 g <b>24</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	a) 0.224 g Iodbenzol (0.55 mmol) b) 0.351 g <b>36b</b> (0.70 mmol)	a) 10 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 3 h b) 5 ml DCE, 50 °C, 18 h	k.U.	---
35	0.212 g <b>24</b> (1.00 mmol)	0.014 g <b>45</b> (2 %)	a) 0.224 g Iodbenzol (0.55 mmol) b) 0.523 g <b>36a</b> (0.75 mmol)	a) 10 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 3 h b) 5 ml THF, RT, 12 h	n.t.	75 %

[a] Reaktionsbedingungen a) Carbopalladierung, b) *Wittig*-Olefinierung. [b] k.U. = keine Umsetzung; n.t. = nicht trennbares Produktgemisch. [c] Bei den Ausbeuten handelt sich um isolierte Ausbeuten, nach Aufarbeitung und chromatographischer Trennung der Substanzgemische. [d] Die Carbopalladierungs-Reaktion wurde in einem Mikrowellenreaktor durchgeführt.



(E)-4-{4-[1-Phenyl-eth-(E)-yliden]-tetrahydrofuran-3-yl}-but-2-ensäureethylester (**21a**)

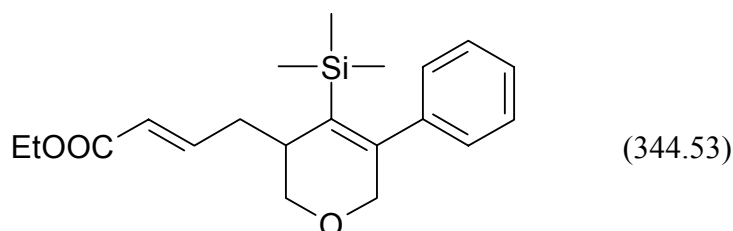
Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **21a** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Aceton 6:1,  $\text{SiO}_2$ ] = 0.38).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  1.28 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3 H), 1.92-1.95 (m, 3 H), 2.00-2.06 (m, 2 H), 2.97-3.06 (m, 1 H), 3.74 (dd,  $J = 8.8$  Hz,  $J = 2.7$  Hz, 1 H), 3.87 (dd,  $J = 8.8$  Hz,  $J = 6.1$  Hz, 1 H), 4.16 (q,  $J = 7.2$  Hz, 2 H), 4.37-4.44 (m, 1 H), 4.46-4.54 (m, 1 H), 5.60-5.67 (m, 1 H), 6.60-6.71 (m, 1 H), 7.20-7.30 (m, 3 H), 7.32-7.39 (m, 2 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  14.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 14.2 ( $\text{CH}_3$ ), 21.7 ( $\text{CH}_3$ ), 34.9 ( $\text{CH}_2$ ), 40.8 (CH), 60.1 ( $\text{CH}_2$ ), 70.4 ( $\text{CH}_2$ ), 73.0 ( $\text{CH}_2$ ), 122.5 (CH), 126.7 (CH), 127.4 (CH), 128.3 (CH), 137.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 143.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 146.6 (CH), 166.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2978 (m), 2938 (m), 2852 (m), 1720 (s), 1653 (m), 1492 (w), 1442 (w), 1367 (m), 1310 (m), 1267 (m), 1091 (m), 1040 (m), 984 (m), 928 (w), 765 (m), 703 (m). – UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 238 nm (9489). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 286 ( $[\text{M}]^+$ , 5), 173 (100), 155 (20), 145 (60), 129 (59), 105 (36), 91 (26), 73 (9). – HRMS [ $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_3$ ]: ber.: 286.1569, gef.: 286.1555. –  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_3$  (286.37): [%] ber.: C 75.50, H 7.74; gef.: C 75.58, H 7.74.

(E)-4-{4-[2-Methoxy-1-phenyl-eth-(Z)-yliden]-tetrahydrofuran-3-yl}-but-2-ensäureethyl-ester (**21b**)

Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **21b** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Aceton 2:1,

SiO<sub>2</sub>] = 0.46). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ 1.25 (t, *J* = 7.3 Hz, 3 H), 1.98-2.07 (m, 2 H), 3.00-3.09 (m, 1 H), 3.30 (s, 3 H), 3.70 (dd, *J* = 9.0 Hz, *J* = 2.7 Hz, 1 H), 3.84 (dd, *J* = 8.9 Hz, *J* = 5.8 Hz, 1 H), 4.01 (d, *J* = 11.9 Hz, 1 H), 4.09-4.18 (m, 3 H), 4.47-4.61 (m, 2 H), 5.57-5.65 (m, 1 H), 6.55-6.67 (m, 1 H), 7.21-7.31 (m, 3 H), 7.32-7.39 (m, 2 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz): δ 14.0 (CH<sub>3</sub>), 34.3 (CH<sub>2</sub>), 41.0 (CH), 57.8 (CH<sub>3</sub>), 60.0 (CH<sub>2</sub>), 69.5 (CH<sub>2</sub>), 72.1 (CH<sub>2</sub>), 74.0 (CH<sub>2</sub>), 122.6 (CH), 127.0 (CH), 127.8 (CH), 127.9 (CH), 129.8 (C<sub>quart.</sub>), 140.0 (C<sub>quart.</sub>), 142.9 (C<sub>quart.</sub>), 145.9 (CH), 166.0 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2979 (m), 2931 (m), 2902 (m), 2855 (m), 1719 (s), 1654 (m), 1493 (w), 1443 (m), 1368 (m), 1310 (m), 1269 (m), 1200 (m), 1159 (s), 1098 (s), 1043 (m), 982 (m), 909 (m), 768 (w), 705 (s). – UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 240 nm (15800). – EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 284 ([M-CH<sub>3</sub>OH]<sup>+</sup>, 21), 271 (14), 2556 (5), 243 (11), 197 (16), 184 (17), 171 (100), 143 (60), 128 (41), 115 (22), 103 (36), 91 (17), 77 (10). – HRMS [C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> ([M-CH<sub>3</sub>OH]<sup>+</sup>): ber.: 284.1412, gef.: 284.1403.

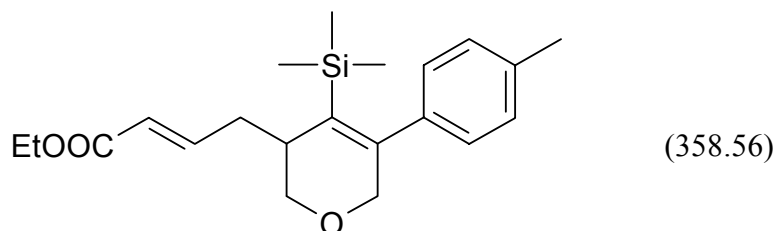
(*E*)-4-(5-Phenyl-4-trimethylsilyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-3-yl)-but-2-ensäureethylester (**22a**)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **22a** in Form eines schwach gelb gefärbten Öls (*R<sub>f</sub>* [*n*-Hexan:Aceton 5:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.32). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ -0.21 (s, 9 H), 1.24 (t, *J* = 7.3 Hz, 3 H), 2.22-2.28 (m, 1 H), 2.31-2.37 (m, 1 H), 2.46-2.54 (m, 1 H), 3.56-3.61 (m, 1 H), 3.78 (dd, *J* = 11.3 Hz, *J* = 1.9 Hz, 1 H), 4.05 (d, *J* = 17.1 Hz, 1 H), 4.12-4.21 (m, 3 H), 5.88 (d, *J* = 15.7 Hz, 1 H), 6.93-7.00 (m, 1 H), 7.04-7.08 (m, 2 H), 7.21-7.28 (m, 3 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125.8 MHz): δ 0.1 (CH<sub>3</sub>), 14.2 (CH<sub>3</sub>), 35.2 (CH<sub>2</sub>), 36.0 (CH), 60.1 (CH<sub>2</sub>), 66.0 (CH<sub>2</sub>), 70.5 (CH<sub>2</sub>), 122.9 (CH), 127.4 (CH), 128.0 (CH), 128.7 (CH), 134.6 (C<sub>quart.</sub>), 140.6 (C<sub>quart.</sub>), 147.1 (CH), 149.2 (C<sub>quart.</sub>), 166.4 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2953 (m), 1720 (s), 1653 (m), 1442 (w), 1367 (w), 1308 (m), 1262 (m), 1248 (m), 1204 (m), 1139 (m), 1111 (m), 1044 (m), 978 (m), 837 (s), 761 (m), 703 (m). – UV/Vis (H<sub>3</sub>CCN):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 206 nm (31237), 228 nm (14235). – EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 344 ([M]<sup>+</sup>, 20), 317 (8), 299 (5), 267 (9), 231

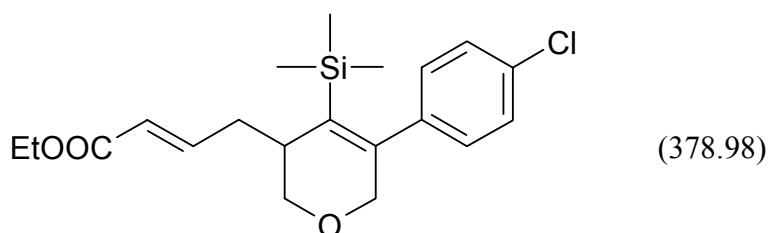
(71), 215 (14), 181 (13), 162 (16), 141 (32), 129 (14), 115 (12), 105 (28), 91 (10), 73 ([Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100), 59 (12). – HRMS [C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>Si]: ber.: 344.1808, gef.: 344.1798.

(E)-4-(5-*p*-Tolyl-4-trimethylsilanyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-3-yl)-but-2-ensäureethylester (**22b**)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **22b** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.72). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta$  -0.16 (s, 9 H), 1.30 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 3 H), 2.23-2.61 (m, 6 H), 3.58-3.66 (m, 1 H), 3.81 (dd,  $J$  = 11.2 Hz,  $J$  = 1.9 Hz, 1 H), 4.02-4.26 (m, 4 H), 5.92 (dt,  $J$  = 15.6 Hz,  $J$  = 1.4 Hz, 1 H), 6.91-7.15 (m, 5 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  0.4 (CH<sub>3</sub>), 14.2 (CH<sub>3</sub>), 21.1 (CH<sub>3</sub>), 35.2 (CH<sub>2</sub>), 36.0 (CH), 60.1 (CH<sub>2</sub>), 66.0 (CH<sub>2</sub>), 70.5 (CH<sub>2</sub>), 122.8 (CH), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 134.5 (C<sub>quart.</sub>), 137.1 (C<sub>quart.</sub>), 137.6 (C<sub>quart.</sub>), 147.1 (CH), 149.2 (C<sub>quart.</sub>), 166.4 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2953 (m), 2921 (m), 1721 (s), 1653 (m), 1510 (w), 1367 (m), 1308 (m), 1262 (m), 1248 (m), 1228 (m), 1204 (m), 1160 (m), 1139 (m), 1110 (m), 1043 (m), 1013 (m), 980 (m), 838 (s), 761 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 358 ([M]<sup>+</sup>, 18), 343 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 8), 313 ([M-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 10), 245 ([M-C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 69), 155 (22), 119 (26), 73 ([Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100). – HRMS [C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>Si]: ber.: 358.1964, gef.: 358.1950. – C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>Si (358.56): [%] ber.: C 70.35, H 8.43; gef.: C 70.31, H 8.42.

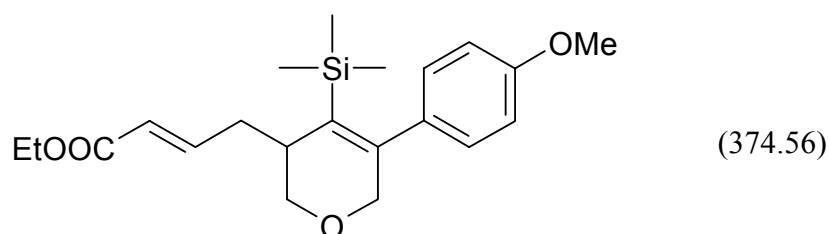
(E)-4-[5-(4-Chlor-phenyl)-4-trimethylsilanyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-3-yl]-but-2-ensäureethylester (**22c**)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **22c** in Form eines schwach gelb gefärbten Öls

( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.62). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ -0.14 (s, 9 H), 1.30 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3 H), 2.25-2.43 (m, 2 H), 2.46-2.60 (m, 1 H), 3.57-3.65 (m, 1 H), 3.82 (dd,  $J = 7.2$  Hz,  $J = 1.8$  Hz, 1 H), 4.05 (d,  $J = 17.1$  Hz, 1 H), 4.15-4.25 (m, 3 H), 5.88-5.96 (m, 1 H), 6.93-7.09 (m, 3 H), 7.27-7.34 (m, 2 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  0.4 (CH<sub>3</sub>), 14.2 (CH<sub>3</sub>), 35.1 (CH<sub>2</sub>), 36.0 (CH), 60.2 (CH<sub>2</sub>), 65.9 (CH<sub>2</sub>), 70.3 (CH<sub>2</sub>), 123.0 (CH), 128.2 (CH), 130.1 (CH), 133.5 (C<sub>quart.</sub>), 135.7 (C<sub>quart.</sub>), 139.0 (C<sub>quart.</sub>), 146.9 (CH), 148.0 (C<sub>quart.</sub>), 166.4 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2954 (s), 1724 (s), 1650 (m), 1485 (m), 1368 (m), 1308 (s), 1262 (s), 1249 (s), 1205 (s), 1161 (s), 1139 (s), 1112 (m), 1092 (m), 1066 (m), 1043 (m), 1013 (m), 979 (m), 888 (m), 838 (s), 759 (m). – UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 260 nm (2211). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 378 ([M]<sup>+</sup>, 10), 363 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 7), 348 ([M-2CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 11), 333 ([M-3CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 7), 265 ([M-C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 68), 193 (9), 179 (10), 139 (28), 114 (22), 73 ([Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100). – HRMS [C<sub>20</sub>H<sub>27</sub><sup>37</sup>ClO<sub>3</sub>Si]: ber.: 380.1389, gef.: 380.1388; [C<sub>20</sub>H<sub>27</sub><sup>35</sup>ClO<sub>3</sub>Si]: ber.: 378.1418, gef.: 378.1437. – C<sub>20</sub>H<sub>27</sub>ClO<sub>3</sub>Si (378.98): [%] ber.: C 63.39, H 7.18, Cl 9.35; gef.: C 63.43, H 7.11, Cl 9.26.

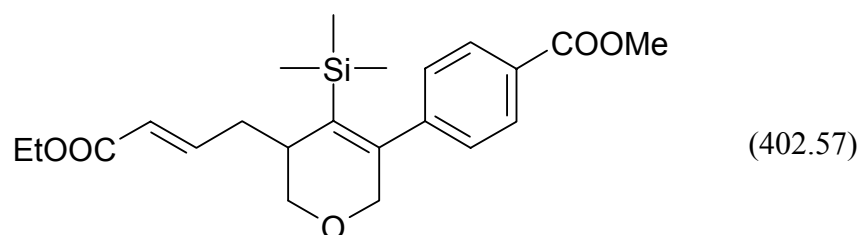
(E)-4-[5-(4-Methoxy-phenyl)-4-trimethylsilanyl-3,6-dihydro-2H-pyran-3-yl]-but-2-ensäureethylester (22d)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **22d** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.58). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta$ -0.15 (s, 9 H), 1.30 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3 H), 2.24-2.61 (m, 3 H), 3.58-3.66 (m, 1 H), 3.76-3.84 (m, 4 H), 4.06 (d,  $J = 17.1$  Hz, 1 H), 4.15-4.25 (m, 3 H), 5.92 (dt,  $J = 15.6$  Hz,  $J = 1.2$  Hz, 1 H), 6.81-6.88 (m, 2 H), 6.93-7.07 (m, 3 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  0.4 (CH<sub>3</sub>), 14.2 (CH<sub>3</sub>), 35.2 (CH<sub>2</sub>), 36.0 (CH), 55.1 (CH<sub>3</sub>), 60.1 (CH<sub>2</sub>), 66.0 (CH<sub>2</sub>), 70.6 (CH<sub>2</sub>), 113.3 (CH), 122.8 (CH), 129.8 (CH), 132.9 (C<sub>quart.</sub>), 134.8 (C<sub>quart.</sub>), 147.1 (CH), 148.9 (C<sub>quart.</sub>), 159.0 (C<sub>quart.</sub>), 166.4 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2953 (m), 2904 (m), 2838 (w), 2808 (w), 1719 (s), 1653 (m), 1619 (m), 1605 (m), 1510 (s), 1367 (m), 1289 (m), 1247 (s), 1205 (m), 1174 (m), 1161 (m), 1139 (m), 1109 (m), 1036 (m), 1010 (m), 979 (m), 836 (s), 760 (m). – UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 274 nm (2493), 282 nm

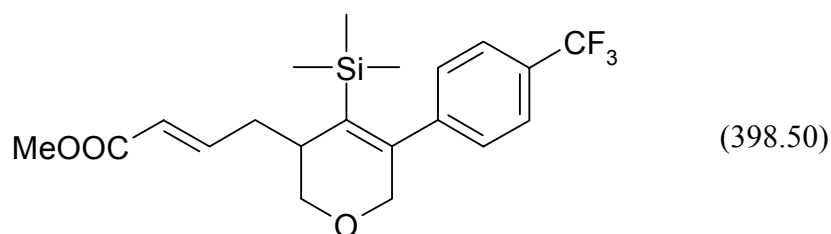
(2026). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 374 ( $[M]^+$ , 36), 359 ( $[M-CH_3]^+$ , 9), 329 ( $[M-OCH_2CH_3]^+$ , 9), 261 ( $[M-C_6H_9O_2]^+$ , 89), 171 (18), 135 (29), 73 ( $[Si(CH_3)_3]^+$ , 100). – HRMS [ $C_{21}H_{30}O_4Si$ ]: ber.: 374.1913, gef.: 374.1937. –  $C_{21}H_{30}O_4Si$  (374.56): [%] ber.: C 67.34, H 8.07; gef.: C 67.50, H 8.02.

4-[5-((*E*)-3-Ethoxycarbonyl-allyl)-4-trimethylsilyl-5,6-dihydro-2*H*-pyran-3-yl]-benzoesäuremethylester (**22e**)



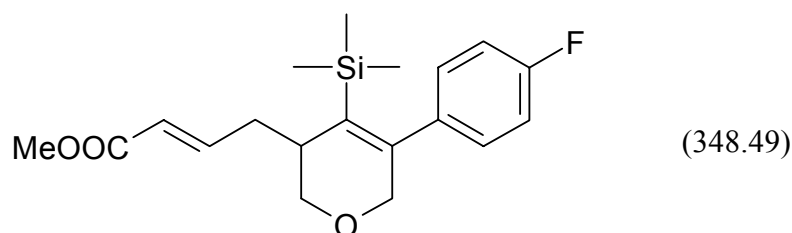
Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **22e** in Form eines schwach gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [ $n$ -Hexan:Ether 1:1,  $SiO_2$ ] = 0.51).  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz):  $\delta$ -0.19 (s, 9 H), 1.27 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3 H), 2.23-2.41 (m, 2 H), 2.44-2.59 (m, 1 H), 3.56-3.63 (m, 1 H), 3.81 (dd,  $J = 11.2$  Hz,  $J = 1.7$  Hz, 1 H), 3.89 (s, 3 H), 4.05 (d,  $J = 17.0$  Hz, 1 H), 4.13-4.25 (m, 3 H), 5.89 (dt,  $J = 15.6$  Hz,  $J = 1.5$  Hz, 1 H), 6.91-7.03 (m, 1 H), 7.14-7.22 (m, 2 H), 7.94-8.01 (m, 2 H). –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  0.3 ( $CH_3$ ), 14.2 ( $CH_3$ ), 35.1 ( $CH_2$ ), 35.9 (CH), 52.0 ( $CH_3$ ), 60.2 ( $CH_2$ ), 65.9 ( $CH_2$ ), 70.1 ( $CH_2$ ), 123.0 (CH), 128.8 (CH), 129.2 ( $C_{quart.}$ ), 129.3 (CH), 145.5 ( $C_{quart.}$ ), 146.7 ( $C_{quart.}$ ), 146.8 (CH), 148.3 ( $C_{quart.}$ ), 166.4 ( $C_{quart.}$ ), 166.7 ( $C_{quart.}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] 2953 (s), 1725 (s), 1652 (m), 1603 (m), 1437 (m), 1368 (m), 1308 (s), 1277 (s), 1205 (m), 1113 (s), 1043 (m), 1014 (m), 979 (m), 838 (s), 773 (m), 709 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 402 ( $[M]^+$ , 8), 371 ( $[M-2CH_3]^+$ , 18), 289 ( $[M-CH_2CHCHCOOEt]^+$ , 100), 185 (98), 163 (46), 157 (25), 73 ( $[Si(CH_3)_3]^+$ , 99). – HRMS [ $C_{22}H_{30}O_5Si$ ]: ber.: 402.1863, gef.: 402.1885. –  $C_{22}H_{30}O_5Si$  (402.57): [%] ber.: C 65.64, H 7.51; gef.: C 65.83, H 7.63.

(E)-4-[5-(4-Trifluormethyl-phenyl)-4-trimethylsilanyl-3,6-dihydro-2H-pyran-3-yl]-but-2-ensäuremethylester (22f)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **22f** in Form eines rot-braun gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.51). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  -0.18 (s, 9 H), 2.24-2.42 (m, 2 H), 2.47-2.60 (m, 1 H), 3.57-3.64 (m, 1 H), 3.72 (s, 3 H), 3.82 (dd,  $J = 11.2$  Hz,  $J = 1.7$  Hz, 1 H), 4.05 (d,  $J = 17.0$  Hz, 1 H), 4.20 (dd,  $J = 17.1$  Hz,  $J = 2.3$  Hz, 1 H), 5.92 (dt,  $J = 15.7$  Hz,  $J = 1.6$  Hz, 1 H), 6.93-7.05 (m, 1 H), 7.23 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2 H), 7.57 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  0.3 (CH<sub>3</sub>), 35.1 (CH<sub>2</sub>), 35.9 (CH), 51.4 (CH<sub>3</sub>), 65.9 (CH<sub>2</sub>), 70.2 (CH<sub>2</sub>), 122.6 (CH), 124.1 (q,  $J = 272.1$  Hz, C<sub>quart.</sub>), 125.0 (q,  $J = 3.8$  Hz, CH), 129.2 (CH), 129.8 (q,  $J = 32.5$  Hz, C<sub>quart.</sub>), 136.0 (C<sub>quart.</sub>), 144.4 (q,  $J = 1.5$  Hz, C<sub>quart.</sub>), 147.1 (CH), 147.9 (C<sub>quart.</sub>), 166.8 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2954 (m), 1725 (s), 1657 (w), 1610 (w), 1438 (m), 1402 (w), 1325 (s), 1250 (m), 1165 (s), 1127 (s), 1107 (m), 1067 (s), 1020 (m), 977 (m), 838 (s), 760 (w), 610 (w). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 397 ([M-H]<sup>+</sup>, 100), 383 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 7), 336 (23), 313 (38), 295 (40), 285 (31), 227 (40), 193 (30), 173 (26), 73 ([Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 99). – HRMS [C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>F<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Si]: ber.: 398.1525, gef.: 398.1437. – C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>F<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Si (398.50): [%] ber.: C 60.28, H 6.32; gef.: C 60.46, H 6.43.

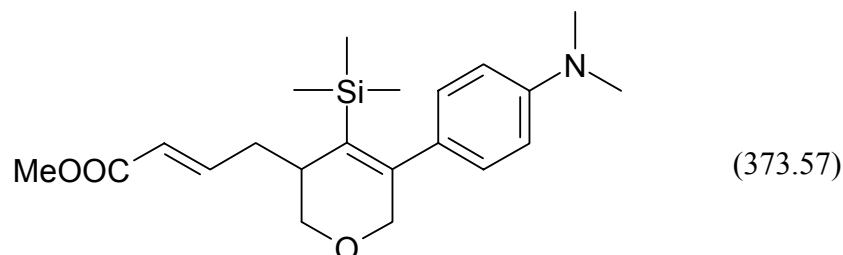
(E)-4-[5-(4-Fluor-phenyl)-4-trimethylsilanyl-3,6-dihydro-2H-pyran-3-yl]-but-2-ensäuremethylester (22g)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **22g** in Form eines schwach gelb gefärbten Öls

( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.62). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  -0.18 (s, 9 H), 2.22-2.40 (m, 2 H), 2.45-2.58 (m, 1 H), 3.55-3.62 (m, 1 H), 3.71 (s, 3 H), 3.79 (dd,  $J = 11.2$  Hz,  $J = 1.8$  Hz, 1 H), 4.03 (d,  $J = 17.1$  Hz, 1 H), 4.17 (dd,  $J = 17.1$  Hz,  $J = 2.2$  Hz, 1 H), 5.90 (dt,  $J = 15.6$  Hz,  $J = 1.6$  Hz, 1 H), 6.92-7.08 (m, 5 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  0.3 (CH<sub>3</sub>), 35.1 (CH<sub>2</sub>), 36.0 (CH), 51.4 (CH<sub>3</sub>), 65.9 (CH<sub>2</sub>), 70.4 (CH<sub>2</sub>), 114.9 (d,  $J = 21.3$  Hz, CH), 122.5 (CH), 130.3 (d,  $J = 8.0$  Hz, CH), 135.5 (C<sub>quart.</sub>), 136.5 (d,  $J = 3.3$  Hz, C<sub>quart.</sub>), 147.3 (CH), 148.2 (C<sub>quart.</sub>), 162.2 (d,  $J = 246.5$  Hz, C<sub>quart.</sub>), 166.8 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2952 (s), 2917 (m), 2851 (m), 2811 (m), 1725 (s), 1657 (m), 1619 (m), 1599 (m), 1507 (s), 1437 (m), 1311 (m), 1272 (m), 1249 (s), 1221 (s), 1159 (s), 1140 (m), 1112 (m), 977 (m), 836 (s), 759 (m), 690 (w), 561 (w). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 348 ([M]<sup>+</sup>, 10), 333 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 11), 317 ([M-OCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 11), 301 (7), 249 ([M-CH<sub>2</sub>CHCHCOOCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100), 233 (9), 199 (10), 177 (12), 159 (27), 123 (40), 89 (24), 73 ([Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 99). – HRMS [C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>FO<sub>3</sub>Si]: ber.: 348.1557, gef.: 348.1530. – C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>FO<sub>3</sub>Si (348.49): [%] ber.: C 65.49, H 7.23; gef.: C 65.26, H 7.06.

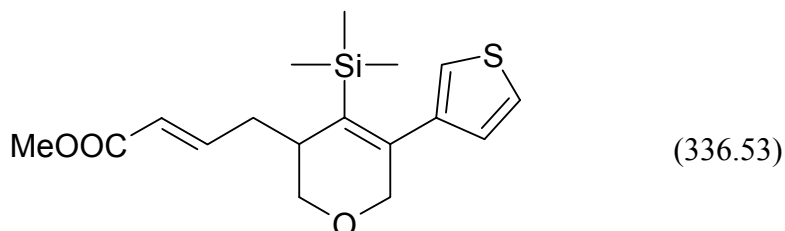
(E)-4-[5-(4-Dimethylamino-phenyl)-4-trimethylsilyl-3,6-dihydro-2H-pyran-3-yl]-but-2-ensäuremethylester (22h)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **22h** in Form eines schwach gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.50). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  -0.14 (s, 9 H), 2.24-2.43 (m, 2 H), 2.45-2.59 (m, 1 H), 2.94 (s, 6 H), 3.59-3.66 (m, 1 H), 3.71-3.79 (m, 4 H), 4.07 (d,  $J = 17.0$  Hz, 1 H), 4.21 (dd,  $J = 17.0$  Hz,  $J = 2.1$  Hz, 1 H), 5.88-5.96 (m, 1 H), 6.63-6.69 (m, 2 H), 6.93-7.07 (m, 3 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  0.5 (CH<sub>3</sub>), 35.3 (CH<sub>2</sub>), 36.1 (CH), 40.5 (CH<sub>3</sub>), 51.4 (CH<sub>3</sub>), 66.1 (CH<sub>2</sub>), 70.7 (CH<sub>2</sub>), 111.8 (CH), 122.3 (CH), 128.6 (C<sub>quart.</sub>), 129.4 (CH), 134.1 (C<sub>quart.</sub>), 147.7 (CH), 149.5 (C<sub>quart.</sub>), 149.9 (C<sub>quart.</sub>), 166.9 (CH). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2950 (s), 2897 (m), 2856 (m), 2805 (m), 1724 (s), 1656 (m), 1616 (s), 1520 (s), 1436 (s), 1350 (s), 1311 (m), 1269 (s), 1247 (s), 1209 (s), 1164 (s), 1138 (s), 1111 (m), 976 (m), 838 (s), 759 (m), 688 (w), 554 (w). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 373 ([M]<sup>+</sup>, 51), 342 ([M-OCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 6), 317 (5), 274 ([M-CH<sub>2</sub>CHCHCOOCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100), 200 (18), 148 (22), 134

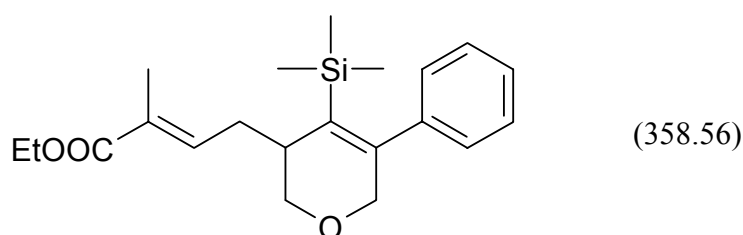
(77), 73 ( $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 16). – HRMS  $[\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{NO}_3\text{Si}]$ : ber.: 373.2073, gef.: 373.2080. –  $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{NO}_3\text{Si}$  (373.57): [%] ber.: C 67.52, H 8.36, N 3.75; gef.: C 67.49, H 8.27, N 4.02.

(E)-4-(5-Thiophen-3-yl-4-trimethylsilanyl-3,6-dihydro-2H-pyran-3-yl)-but-2-ensäuremethylester (22i)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **22i** in Form eines rot gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:1,  $\text{SiO}_2$ ] = 0.54).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  -0.20 (s, 9 H), 2.16-2.33 (m, 2 H), 2.36-2.50 (m, 1 H), 3.50-3.57 (m, 1 H), 3.65 (s, 3 H), 3.70 (dd,  $J = 11.2$  Hz,  $J = 2.0$  Hz, 1 H), 3.99 (d,  $J = 16.8$  Hz, 1 H), 4.13 (dd,  $J = 16.9$  Hz,  $J = 2.2$  Hz, 1 H), 5.83 (dt,  $J = 15.9$  Hz,  $J = 1.6$  Hz, 1 H), 6.79 (dd,  $J = 4.9$  Hz,  $J = 1.3$  Hz, 1 H), 6.85-6.96 (m, 2 H), 7.17 (dd,  $J = 4.9$  Hz,  $J = 3.0$  Hz, 1 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  0.3 ( $\text{CH}_3$ ), 35.2 ( $\text{CH}_2$ ), 36.2 (CH), 51.4 ( $\text{CH}_3$ ), 66.0 ( $\text{CH}_2$ ), 70.1 ( $\text{CH}_2$ ), 122.5 (CH), 122.9 (CH), 125.2 (CH), 128.3 (CH), 136.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 140.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 144.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 147.4 (CH), 166.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3103 (w), 2951 (s), 2851 (m), 2811 (m), 1719 (s), 1655 (s), 1617 (m), 1437 (s), 1311 (s), 1248 (s), 1208 (s), 1163 (s), 1137 (s), 1111 (s), 987 (s), 928 (s), 840 (s), 783 (s), 759 (s), 690 (m), 584 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 336 ( $[\text{M}]^+$ , 11), 321 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 5), 305 ( $[\text{M}-\text{OCH}_3]^+$ , 6), 237 ( $[\text{M}-\text{CH}_2\text{CHCHCOOCH}_3]^+$ , 89), 221 (16), 173 (7), 151 (18), 111 (26), 73 ( $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 100). – HRMS  $[\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{SSi}]$ : ber.: 336.1215, gef.: 336.1211. –  $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{SSi}$  (336.53): [%] ber.: C 60.68, H 7.19, S 9.53; gef.: C 60.68, H 7.29, S 9.18.

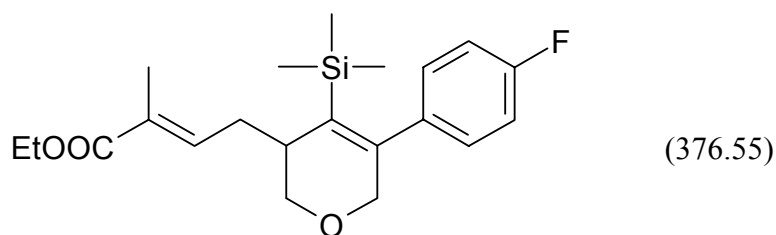
(E)-2-Methyl-4-(5-phenyl-4-trimethylsilanyl-3,6-dihydro-2H-pyran-3-yl)-but-2-ensäureethylester (22k)





Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **22k** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.61). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ -0.16 (s, 9 H), 1.30 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 3 H), 1.92 (s, 3 H), 2.24-2.36 (m, 2 H), 2.52-2.66 (m, 1 H), 3.59-3.66 (m, 1 H), 3.75 (dd,  $J$  = 11.2 Hz,  $J$  = 1.9 Hz, 1 H), 4.12 (d,  $J$  = 17.0 Hz, 1 H), 4.16-4.29 (m, 3 H), 6.79-6.87 (m, 1 H), 7.10-7.15 (m, 2 H), 7.25-7.35 (m, 3 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  0.3 (CH<sub>3</sub>), 12.5 (CH<sub>3</sub>), 14.2 (CH<sub>3</sub>), 31.7 (CH<sub>2</sub>), 36.3 (CH), 60.3 (CH<sub>2</sub>), 66.2 (CH<sub>2</sub>), 70.5 (CH<sub>2</sub>), 127.3 (CH), 127.9 (CH), 128.7 (CH), 129.1 (C<sub>quart.</sub>), 135.0 (C<sub>quart.</sub>), 140.1 (CH), 140.7 (C<sub>quart.</sub>), 149.0 (C<sub>quart.</sub>), 168.0 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2955 (m), 2809 (w), 2744 (w), 2360 (m), 2342 (m), 1711 (s), 1647 (m), 1595 (w), 1490 (m), 1442 (m), 1367 (m), 1275 (s), 1262 (s), 1249 (s), 1194 (m), 1124 (s), 1100 (m), 1074 (m), 1012 (m), 971 (w), 888 (w), 838 (s), 761 (m), 703 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 358 ([M]<sup>+</sup>, 10), 343 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 5), 313 ([M-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 8), 285 ([M-COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 11), 231 ([M-C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 100), 195 (15), 141 (40), 105 (68), 73 ([Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 99). – HRMS [C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>Si]: ber.: 358.1964, gef.: 358.1942. – C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>Si (358.56): [%] ber.: C 70.35, H 8.43; gef.: C 70.43, H 8.63.

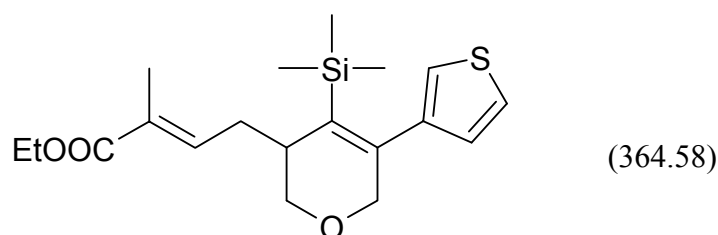
(E)-4-[5-(4-Fluor-phenyl)-4-trimethylsilanyl-3,6-dihydro-2H-pyran-3-yl]-2-methyl-but-2-ensäureethylester (**22l**)



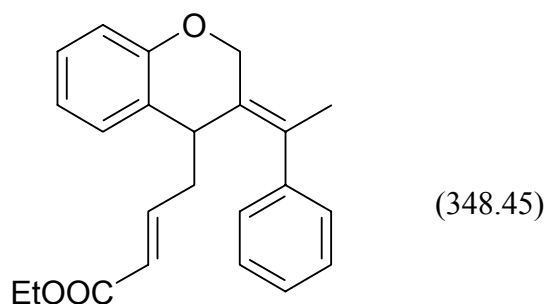
Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **22l** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.73). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ -0.16 (s, 9 H), 1.29 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 3 H), 1.89 (s, 3 H), 2.22-2.33 (m, 2 H), 2.48-2.62 (m, 1 H), 3.57-3.63 (m, 1 H), 3.73 (dd,  $J$  = 11.2 Hz,  $J$  = 1.9 Hz, 1 H), 4.07 (d,  $J$  = 17.1 Hz, 1 H), 4.15-4.24 (m, 3 H), 6.75-6.83 (m, 1 H), 6.95-7.12 (m, 4 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  0.4 (CH<sub>3</sub>), 12.6 (CH<sub>3</sub>), 14.3 (CH<sub>3</sub>), 31.7 (CH<sub>2</sub>), 36.4 (CH), 60.5 (CH<sub>2</sub>), 66.3 (CH<sub>2</sub>), 70.6 (CH<sub>2</sub>), 115.0 (d,  $J$  = 21.2 Hz, CH), 129.3 (C<sub>quart.</sub>), 130.4 (d,  $J$  = 8.0 Hz, CH), 136.0 (C<sub>quart.</sub>), 136.7 (d,  $J$  = 3.3 Hz, C<sub>quart.</sub>), 140.0 (CH), 148.0 (C<sub>quart.</sub>), 162.2 (d,  $J$  = 246.4 Hz, C<sub>quart.</sub>), 168.1 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3368 (w), 2955 (m), 2898 (m), 2360 (w), 2343 (w), 1710 (s), 1648 (w), 1617 (w), 1599 (w), 1507 (s), 1463 (m), 1445

(m), 1389 (m), 1368 (m), 1277 (s), 1251 (s), 1226 (s), 1124 (s), 1096 (s), 1013 (m), 838 (s), 759 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 376 ( $[M]^+$ , 20), 361 ( $[M-CH_3]^+$ , 10), 346 ( $[M-CH_3CH_2]^+$ , 11), 331 (20), 303 (15), 263 (20), 249 ( $[M-C_7H_{11}O_2]^+$ , 100), 213 (15), 173 (29), 128 (26), 123 (62), 73 ( $[Si(CH_3)_3]^+$ , 98). – HRMS [ $C_{21}H_{29}FO_3Si$ ]: ber.: 376.1870, gef.: 376.1838.

(E)-2-Methyl-4-(5-thiophen-3-yl-4-trimethylsilanyl-3,6-dihydro-2H-pyran-3-yl)-but-2-ensäureethylester (22m)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **22m** in Form eines gelb-rot gefärbten Öls ( $R_f$  [ $n$ -Hexan:Ether 1:1,  $SiO_2$ ] = 0.75).  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 500 MHz):  $\delta$  -0.08 (s, 9 H), 1.33 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 3 H), 1.92 (s, 3 H), 2.27-2.34 (m, 2 H), 2.53-2.61 (m, 1 H), 3.62-3.66 (m, 1 H), 3.73 (dd,  $J$  = 11.1 Hz,  $J$  = 2.1 Hz, 1 H), 4.12 (d,  $J$  = 16.8 Hz, 1 H), 4.20-4.28 (m, 3 H), 6.79-6.84 (m, 1 H), 6.91 (dd,  $J$  = 4.9 Hz,  $J$  = 1.3 Hz, 1 H), 7.04 (dd,  $J$  = 3.0 Hz,  $J$  = 1.3 Hz, 1 H), 7.28 (dd,  $J$  = 4.9 Hz,  $J$  = 3.0 Hz, 1 H). –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 125.8 MHz):  $\delta$  0.2 ( $CH_3$ ), 12.6 ( $CH_3$ ), 14.3 ( $CH_3$ ), 31.7 ( $CH_2$ ), 36.6 (CH), 60.4 ( $CH_2$ ), 66.3 ( $CH_2$ ), 70.2 ( $CH_2$ ), 122.9 (CH), 125.2 (CH), 128.0 (CH), 129.3 ( $C_{quart.}$ ), 136.7 ( $C_{quart.}$ ), 140.0 (CH), 140.9 ( $C_{quart.}$ ), 144.0 ( $C_{quart.}$ ), 168.1 ( $C_{quart.}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] 3367 (w), 3104 (w), 2954 (m), 1710 (s), 1648 (m), 1616 (w), 1443 (m), 1388 (m), 1367 (m), 1275 (s), 1249 (s), 1193 (m), 1123 (s), 1099 (m), 1075 (m), 1018 (m), 931 (w), 838 (s), 782 (m), 759 (m), 689 (w). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 364 ( $[M]^+$ , 15), 319 ( $[M-OCH_2CH_3]^+$ , 7), 267 (10), 237 ( $[M-C_7H_{11}O_2]^+$ , 62), 162 (17), 151 (22), 111 (21), 73 ( $[Si(CH_3)_3]^+$ , 100). – HRMS [ $C_{19}H_{28}O_3SSi$ ]: ber.: 364.1528, gef.: 364.1519.

(E)-4-{3-[1-Phenyl-eth-(E)-yliden]-chroman-4-yl}-but-2-ensäureethylester (33)

Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **33** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Aceton 5:1,  $\text{SiO}_2$ ] = 0.50).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  1.30 (t,  $J = 6.8$  Hz, 3 H), 2.04 (d,  $J = 1.2$  Hz, 3 H), 2.49 (m, 2 H), 3.58 (t,  $J = 7.6$  Hz, 1 H), 4.19 (qd,  $J = 7.2$  Hz,  $J = 0.8$  Hz, 2 H), 4.65 (dq,  $J = 12.8$  Hz,  $J = 1.2$  Hz, 1 H), 5.04 (dd,  $J = 12.8$  Hz,  $J = 1.6$  Hz, 1 H), 5.64 (dt,  $J = 15.6$  Hz,  $J = 1.2$  Hz, 1 H), 6.67 (dt,  $J = 15.6$  Hz,  $J = 7.6$  Hz, 1 H), 6.85 (m, 3 H), 7.10 (m, 3 H), 7.30 (m, 3 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  14.3 ( $\text{CH}_3$ ), 21.0 ( $\text{CH}_3$ ), 39.2 (CH), 40.7 ( $\text{CH}_2$ ), 60.2 ( $\text{CH}_2$ ), 64.1 ( $\text{CH}_2$ ), 116.8 (CH), 120.8 (CH), 122.7 (CH), 126.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 126.8 (CH), 127.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 127.8 (CH), 127.9 (CH), 128.4 (CH), 128.8 (CH), 134.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 143.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 146.2 (CH), 154.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 166.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3077 (w), 3055 (w), 3020 (w), 2982 (m), 2931 (m), 2861 (m), 1899 (w), 1717 (s), 1654 (m), 1607 (w), 1583 (m), 1489 (s), 1455 (m), 1442 (m), 1391 (w), 1367 (m), 1305 (m), 1266 (s), 1230 (s), 1195 (s), 1153 (s), 1116 (m), 1037 (s), 995 (m), 766 (m), 755 (m), 704 (s), 553 (w). – UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 278 nm (4012). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 348 ( $[\text{M}]^+$ , 1), 235 ( $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2]^+$ , 100), 219 (5), 202 (4), 191 (2), 165 (1), 149 (3), 131 (3), 115 (3), 107 (4), 91 (3), 77 (1). – HRMS [ $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_3$ ]: ber.: 348.1725 gef.: 348.1737. –  $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_3$  (348.45): [%] ber.: C 79.28, H 6.94; gef.: C 79.16, H 7.05.

#### 6.2.6.2 Heck-Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktionen mit anschließender *Leuckart-Wallach*-Reaktion

In einem 50-ml-Reaktionsröhrchen mit Schliffkappe wurde die angegebene Menge  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (**45**) als Katalysator vorgelegt und in einer Mischung aus destilliertem, entgastem 1,2-Dichlorethan und Triethylamin gelöst. Dann wurden das jeweilige Substrat und die Halogenkomponente zugegeben. Die Mischung wurde die angegebene Zeit lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und dabei gerührt. Danach wurde die Mischung zunächst abgekühlt, mit der entsprechenden Menge Ameisensäure und sekundärem Amin versetzt und

schließlich 12 h lang auf 60 °C erhitzt. Entweichendes CO<sub>2</sub> signalisierte die einsetzende reduktive Aminierung. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung jeweils mit ca. 150 ml Diethylether verdünnt und mit festem Kaliumcarbonat getrocknet und basisch gestellt. Die Feststoffe wurden abfiltriert und die Lösemittel im Vakuum entfernt. Der verbleibende Rückstand wurde zur Reinigung jeweils einer Flash-Chromatographie an basischem ALOX (Brockmann-Aktivität IV) als stationärer Phase unterzogen. Bei den Ausbeuten handelt es sich um isolierte Ausbeuten nach Chromatographie und Entfernen aller Lösemittel im Hochvakuum. Die jeweiligen Einwaagen aller Startmaterialien und die der Reaktionsprodukte finden sich in der folgenden *Tabelle 30*.

**Tabelle 30.** *Versuchsübersicht der Ein-Topf-Synthesen aus Heck-Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktion und Leuckart-Wallach-Reaktion – Einwaagen und Ausbeuten.*

Nr.	Substrat	Carbo- palladierung	Leuckart-Wallach- Reaktion	Reaktions- bedingungen <sup>[a]</sup>	Prod. <sup>[b]</sup>	Ausb. <sup>[c]</sup>
1	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.028 g <b>45</b> (4 %), 0.224 g Iodbenzol (1.10 mmol)	0.553 g HCOOH (12.0 mmol), 0.496 g HN(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (5.00 mmol)	a) 10 ml DCE, 0.28 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 3 h b) 60 °C, 12 h	0.231 g <b>23a</b>	65 %
2	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.028 g <b>45</b> (4 %), 0.240 g 4-Iodtoluol (1.10 mmol)	0.552 g HCOOH (12.0 mmol), 0.436 g Morpholin (5.00 mmol)	a) 10 ml DCE, 0.28 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 3 h b) 60 °C, 12 h	n.t.	58 %
3	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.028 g <b>45</b> (4 %), 0.257 g 4-Iodanisol (1.10 mmol)	0.552 g HCOOH (12.0 mmol), 0.426 g Piperidin (5.00 mmol)	a) 10 ml DCE, 0.28 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 5 h b) 60 °C, 12 h	n.t.	---
4	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.028 g <b>45</b> (4 %), 0.240 g 4-Iodtoluol (1.10 mmol)	0.552 g HCOOH (12.0 mmol), 0.496 g HN(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (5.00 mmol)	a) 10 ml DCE, 0.28 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 5 h b) 60 °C, 12 h	n.t.	---
5	0.199 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.028 g <b>45</b> (4 %), 0.224 g Iodbenzol (1.10 mmol)	0.552 g HCOOH (12.0 mmol), 0.436 g Morpholin (5.00 mmol)	a) 10 ml DCE, 0.28 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 3 h b) 60 °C, 12 h	0.237 g <b>23b</b>	69 %
6	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.028 g <b>45</b> (4 %), 0.224 g Iodbenzol (1.10 mmol)	0.552 g HCOOH (12.0 mmol), 0.356 g Pyrrolidin (5.00 mmol)	a) 10 ml DCE, 0.28 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 3 h b) 60 °C, 12 h	0.261 g <b>23c</b>	79 %

**Fortsetzung der Tabelle 30.** *Versuchsübersicht der Ein-Topf-Synthesen aus Heck-Carbo-palladierungs-Cyclisierungs-Reaktion und Leuckart-Wallach-Reaktion – Einwaagen und Ausbeuten.*

Nr.	Substrat	Carbo-palladierung	Leuckart-Wallach-Reaktion	Reaktionsbedingungen <sup>[a]</sup>	Prod. <sup>[b]</sup>	Ausb. <sup>[c]</sup>
7	0.200 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.028 g <b>45</b> (4 %), 0.225 g Iodbenzol (1.10 mmol)	0.552 g HCOOH (12.0 mmol), 0.501 g 1-Methyl- piperazin (5.00 mmol)	a) 10 ml DCE, 0.28 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 3 h b) 60 °C, 12 h	0.211 g <b>23d</b>	59 %
8	0.197 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.028 g <b>45</b> (4 %), 0.224 g Iodbenzol (1.10 mmol)	0.551 g HCOOH (12.0 mmol), 0.366 g Diethylamin (5.00 mmol)	a) 10 ml DCE, 0.28 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 3 h b) 60 °C, 12 h	0.229 g <b>23e</b>	69 %
9	0.197 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.028 g <b>45</b> (4 %), 0.240 g 4-Iodtoluol (1.10 mmol)	0.552 g HCOOH (12.0 mmol), 0.496 g HN(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (5.00 mmol)	a) 10 ml DCE, 0.28 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 5 h b) 60 °C, 12 h	0.231 g <b>23k</b>	62 %
10	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.028 g <b>45</b> (4 %), 0.257 g 4-Iodanisol (1.10 mmol)	0.552 g HCOOH (12.0 mmol), 0.356 g Pyrrolidin (5.00 mmol)	a) 10 ml DCE, 0.28 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 5 h b) 60 °C, 12 h	n.t.	---
11	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.028 g <b>45</b> (4 %), 0.224 g Iodbenzol (1.10 mmol)	0.552 g HCOOH (12.0 mmol), 0.436 g Butyl- methyl-amin (5.00 mmol)	a) 10 ml DCE, 0.28 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 3 h b) 60 °C, 12 h	n.t.	83 %
12	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.028 g <b>45</b> (4 %), 0.224 g Iodbenzol (1.10 mmol)	0.552 g HCOOH (12.0 mmol), 0.686 g <i>N</i> -Methyl- <i>p</i> -anisidin (5.00 mmol)	a) 10 ml DCE, 0.28 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 3 h b) 60 °C, 12 h	0.243 g <b>23i</b>	61 %
13	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.028 g <b>45</b> (4 %), 0.224 g Iodbenzol (1.10 mmol)	0.552 g HCOOH (12.0 mmol), 0.606 g <i>N</i> -Methyl- benzylamin (5.00 mmol)	a) 10 ml DCE, 0.28 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 3 h b) 60 °C, 12 h	0.236 g <b>23h</b>	62 %
14	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.028 g <b>45</b> (4 %), 0.224 g Iodbenzol (1.10 mmol)	0.552 g HCOOH (12.0 mmol), 0.436 g Butyl- methyl-amin (5.00 mmol)	a) 10 ml DCE, 0.28 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 3 h b) 60 °C, 12 h	0.231 g <b>23f</b>	67 %
15	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.028 g <b>45</b> (4 %), 0.240 g 4-Iodtoluol (1.10 mmol)	0.552 g HCOOH (12.0 mmol), 0.436 g Butyl- methyl-amin (5.00 mmol)	a) 10 ml DCE, 0.28 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 3 h b) 60 °C, 12 h	0.174 g <b>23l</b>	48 %

**Fortsetzung der Tabelle 30.** *Versuchsübersicht der Ein-Topf-Synthesen aus Heck-Carbo-palladierungs-Cyclisierungs-Reaktion und Leuckart-Wallach-Reaktion – Einwaagen und Ausbeuten.*

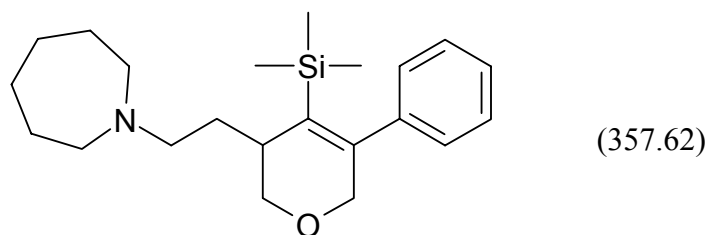
Nr.	Substrat	Carbo-palladierung	Leuckart-Wallach-Reaktion	Reaktionsbedingungen <sup>[a]</sup>	Prod. <sup>[b]</sup>	Ausb. <sup>[c]</sup>
16	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.028 g <b>45</b> (4 %), 0.240 g 4-Iodtoluol (1.10 mmol)	0.552 g HCOOH (12.0 mmol), 0.536 g <i>N</i> -Methyl-anilin (5.00 mmol)	a) 10 ml DCE, 0.28 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 3 h b) 60 °C, 12 h	0.264 g <b>23n</b>	70 %
17	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.028 g <b>45</b> (4 %), 0.257 g 4-Iodanisol (1.10 mmol)	0.552 g HCOOH (12.0 mmol), 0.496 g HN(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (5.00 mmol)	a) 10 ml DCE, 0.28 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 5 h b) 60 °C, 12 h	n.t.	---
18	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.028 g <b>45</b> (4 %), 0.240 g 4-Iodtoluol (1.10 mmol)	0.552 g HCOOH (12.0 mmol), 0.606 g <i>N</i> -Methyl-benzylamin (5.00 mmol)	a) 10 ml DCE, 0.28 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 3 h b) 60 °C, 12 h	0.245 g <b>23m</b>	62 %
19	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.028 g <b>45</b> (4 %), 0.257 g 4-Iodanisol (1.10 mmol)	0.552 g HCOOH (12.0 mmol), 0.606 g <i>N</i> -Methyl-benzylamin (5.00 mmol)	a) 10 ml DCE, 0.28 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 3 h b) 60 °C, 12 h	0.249 g <b>23o</b>	61 %
20	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.028 g <b>45</b> (4 %), 0.262 g 4-Iod-chlorbenzol (1.10 mmol)	0.552 g HCOOH (12.0 mmol), 0.606 g <i>N</i> -Methyl-benzylamin (5.00 mmol)	a) 10 ml DCE, 0.28 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 18 h b) 60 °C, 12 h	k.U.	---
21	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.028 g <b>45</b> (4 %), 0.257 g 4-Iodanisol (1.10 mmol)	0.552 g HCOOH (12.0 mmol), 0.708 g (4-Chlor-phenyl)-methyl-amin (5.00 mmol)	a) 10 ml DCE, 0.28 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 3 h b) 60 °C, 12 h	k.U.	---
22	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.028 g <b>45</b> (4 %), 0.262 g 4-Iod-chlorbenzol (1.10 mmol)	0.552 g HCOOH (12.0 mmol), 0.708 g (4-Chlor-phenyl)-methyl-amin (5.00 mmol)	a) 10 ml DCE, 0.28 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 18 h b) 60 °C, 12 h	k.U.	---
23	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.028 g <b>45</b> (4 %), 0.224 g Iodbenzol (1.10 mmol)	0.552 g HCOOH (12.0 mmol), 0.421 g 3-Methyl-amino-propionitril (5.00 mmol)	a) 10 ml DCE, 0.28 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 3 h b) 60 °C, 18 h	0.216 g <b>23g</b>	63 %
24	0.176 g <b>3c</b> (0.50 mmol)	0.007 g <b>45</b> (2 %), 0.112 g Iodbenzol (0.55 mmol)	0.276 g HCOOH (6.00 mmol), 0.225 g HN(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (2.50 mmol)	a) 5 ml DCE, 0.14 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 5 h b) 60 °C, 12 h	k.U.	---

**Fortsetzung der Tabelle 30.** *Versuchsübersicht der Ein-Topf-Synthesen aus Heck-Carbopalladierungs-Cyclisierungs-Reaktion und Leuckart-Wallach-Reaktion – Einwaagen und Ausbeuten.*

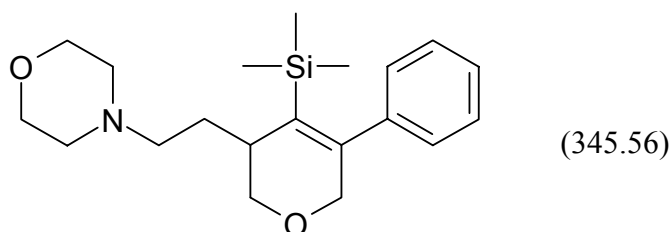
Nr.	Substrat	Carbo- palladierung	Leuckart-Wallach- Reaktion	Reaktions- bedingungen <sup>[a]</sup>	Prod. <sup>[b]</sup>	Ausb. <sup>[c]</sup>
25	0.202 g <b>7a</b> (1.00 mmol)	0.028 g <b>45</b> (4 %), 0.224 g Iodbenzol (1.10 mmol)	0.552 g HCOOH (12.0 mmol), 0.496 g HN(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (5.00 mmol)	a) 10 ml DCE, 0.28 ml NEt <sub>3</sub> , rfl., 5 h b) 60 °C, 12 h	k.U.	---

[a] Reaktionsbedingungen a) Carbopalladierung, b) *Leuckart-Wallach*-Reaktion. [b] k.U. = keine Umsetzung; n.t. = nicht trennbares Produktgemisch. [c] Bei den Ausbeuten handelt sich um isolierte Ausbeuten, nach Aufarbeitung und chromatographischer Trennung der Substanzgemische.

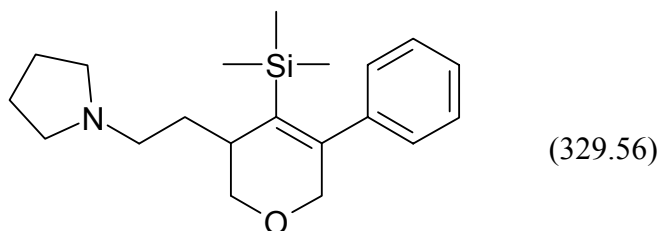
1-[2-(5-Phenyl-4-trimethylsilanyl-3,6-dihydro-2H-pyran-3-yl)-ethyl]-azepan (**23a**)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an basischem ALOX IV als stationärer Phase. Man erhielt **23a** in Form eines rot gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, ALOX (neutral)] = 0.41). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  -0.22 (s, 9 H), 1.52-1.81 (m, 10 H), 2.05-2.15 (m, 1 H), 2.53-2.68 (m, 6 H), 3.62 (dd,  $J = 10.9$  Hz,  $J = 2.7$  Hz, 1 H), 3.82 (dd,  $J = 11.1$  Hz,  $J = 2.2$  Hz, 1 H), 4.04 (d,  $J = 17.0$  Hz, 1 H), 4.20 (dd,  $J = 16.9$  Hz,  $J = 2.2$  Hz, 1 H), 7.05-7.11 (m, 2 H), 7.21-7.30 (m, 3 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  0.4 (CH<sub>3</sub>), 26.9 (CH<sub>2</sub>), 28.0 (CH<sub>2</sub>), 29.5 (CH<sub>2</sub>), 35.1 (CH), 55.6 (CH<sub>2</sub>), 56.6 (CH<sub>2</sub>), 66.6 (CH<sub>2</sub>), 70.5 (CH<sub>2</sub>), 127.2 (CH), 127.9 (CH), 128.8 (CH), 136.0 (C<sub>quart.</sub>), 141.0 (C<sub>quart.</sub>), 148.0 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2925 (s), 2852 (m), 2806 (m), 1489 (w), 1441 (w), 1359 (w), 1247 (m), 1156 (m), 969 (m), 837 (s), 760 (s), 702 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 357 ([M]<sup>+</sup>, 40), 284 ([M-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100), 243 (19), 151 (16), 112 (68). – HRMS [C<sub>22</sub>H<sub>35</sub>NOSi]: ber.: 357.2488, gef.: 357.2460. – C<sub>22</sub>H<sub>35</sub>NOSi (357.62): [%] ber.: C 73.89, H 9.87, N 3.92; gef.: C 73.93, H 9.95, N 3.98.

4-[2-(5-Phenyl-4-trimethylsilanyl-3,6-dihydro-2H-pyran-3-yl)-ethyl]-morpholin (**23b**)

Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an basischem ALOX IV als stationärer Phase. Man erhielt **23b** in Form eines gelb-rot gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, ALOX (neutral)] = 0.47).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  -0.22 (s, 9 H), 1.56-1.70 (m, 1 H), 1.71-1.89 (m, 1 H), 2.08-2.18 (m, 1 H), 2.37-2.54 (m, 6 H), 3.59-3.66 (m, 1 H), 3.69 (t,  $J = 4.7$  Hz, 4 H), 3.85 (dd,  $J = 11.1$  Hz,  $J = 2.0$  Hz, 1 H), 4.04 (d,  $J = 16.9$  Hz, 1 H), 4.21 (dd,  $J = 16.9$  Hz,  $J = 2.2$  Hz, 1 H), 7.04-7.12 (m, 2 H), 7.22-7.32 (m, 3 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  0.4 ( $\text{CH}_3$ ), 28.8 ( $\text{CH}_2$ ), 35.0 (CH), 53.9 ( $\text{CH}_2$ ), 57.4 ( $\text{CH}_2$ ), 66.8 ( $\text{CH}_2$ ), 66.9 ( $\text{CH}_2$ ), 70.4 ( $\text{CH}_2$ ), 127.3 (CH), 127.9 (CH), 128.8 (CH), 135.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 140.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 148.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2954 (m), 2893 (m), 2853 (m), 2806 (m), 1442 (w), 1272 (m), 1247 (m), 1138 (m), 1119 (s), 1071 (w), 1020 (w), 970 (w), 895 (w), 868 (w), 837 (s), 760 (m), 703 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 345 ( $[\text{M}]^+$ , 31), 330 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 19), 272 ( $[\text{M}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 52), 100 ( $[\text{C}_3\text{H}_{10}\text{NO}]^+$ , 100), 73 ( $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 33). – HRMS [ $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{NO}_2\text{Si}$ ]: ber.: 345.2124, gef.: 345.2130. –  $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{NO}_2\text{Si}$  (345.56): [%] ber.: C 69.52, H 9.04, N 4.05; gef.: C 69.49, H 9.09, N 4.12.

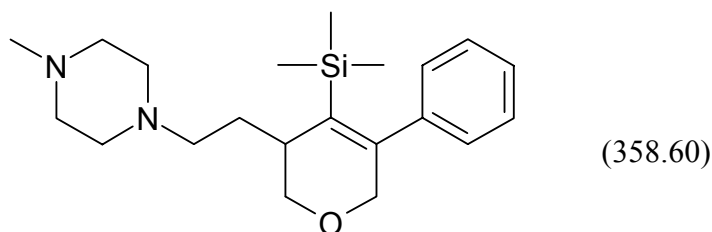
1-[2-(5-Phenyl-4-trimethylsilanyl-3,6-dihydro-2H-pyran-3-yl)-ethyl]-pyrrolidin (**23c**)

Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an basischem ALOX IV als stationärer Phase. Man erhielt **23c** in Form eines gelb-rot gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, ALOX (neutral)] = 0.31).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  -0.22 (s, 9 H), 1.67-1.85 (m, 6 H), 2.09-2.18 (m, 1 H), 2.42-2.60 (m, 6 H), 3.60-3.67 (m, 1 H), 3.83 (dd,  $J = 11.0$  Hz,  $J = 2.2$  Hz, 1 H), 4.04 (d,  $J = 16.9$  Hz, 1 H), 4.20 (dd,  $J = 16.9$  Hz,  $J = 2.2$  Hz, 1 H), 7.04-7.11 (m, 2

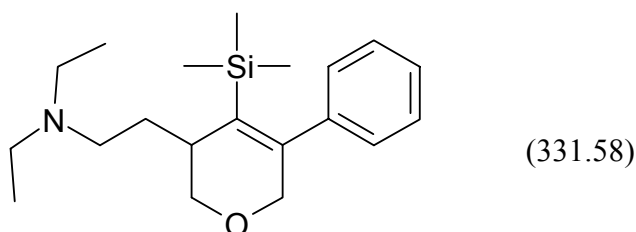


H), 7.20-7.30 (m, 3 H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  0.4 ( $\text{CH}_3$ ), 23.4 ( $\text{CH}_2$ ), 31.5 ( $\text{CH}_2$ ), 35.3 ( $\text{CH}$ ), 54.3 ( $\text{CH}_2$ ), 54.9 ( $\text{CH}_2$ ), 66.8 ( $\text{CH}_2$ ), 70.4 ( $\text{CH}_2$ ), 127.2 ( $\text{CH}$ ), 127.9 ( $\text{CH}$ ), 128.8 ( $\text{CH}$ ), 135.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 141.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 148.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2955 (s), 2874 (m), 2850 (m), 2788 (m), 1442 (w), 1258 (m), 1247 (s), 1134 (m), 971 (w), 895 (w), 881 (w), 837 (s), 760 (s), 702 (s). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 329 ( $[\text{M}]^+$ , 17), 314 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 11), 256 ( $[\text{M}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 49), 84 ( $[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}]^+$ , 100), 73 ( $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 17). – HRMS [ $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{NOSi}$ ]: ber.: 329.2175, gef.: 329.2167. –  $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{NOSi}$  (329.56): [%] ber.: C 72.89, H 9.48, N 4.25; gef.: C 73.36, H 9.71, N 3.91.

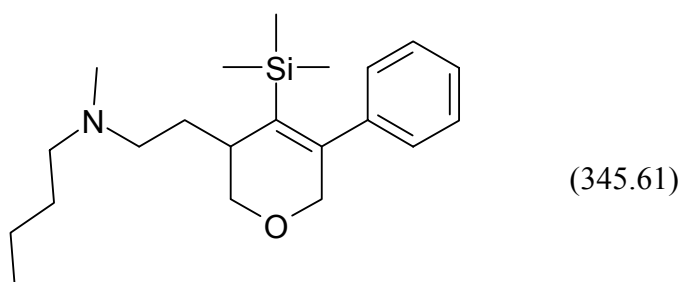
1-Methyl-4-[2-(5-phenyl-4-trimethylsilyl-3,6-dihydro-2H-pyran-3-yl)-ethyl]-piperazin  
**(23d)**



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an basischem ALOX IV als stationärer Phase. Man erhielt **23d** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [ $n$ -Hexan:Ether 1:2, ALOX (neutral)] = 0.35).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  -0.22 (s, 9 H), 1.57-1.85 (m, 2 H), 2.08-2.16 (m, 1 H), 2.25 (s, 3 H), 2.33-2.60 (m, 10 H), 3.58-3.66 (m, 1 H), 3.84 (dd,  $J = 11.1$  Hz,  $J = 2.1$  Hz, 1 H), 4.04 (d,  $J = 16.9$  Hz, 1 H), 4.20 (dd,  $J = 16.9$  Hz,  $J = 2.2$  Hz, 1 H), 7.04-7.10 (m, 2 H), 7.22-7.30 (m, 3 H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  0.4 ( $\text{CH}_3$ ), 29.0 ( $\text{CH}_2$ ), 35.1 ( $\text{CH}$ ), 46.0 ( $\text{CH}_3$ ), 53.3 ( $\text{CH}_2$ ), 55.1 ( $\text{CH}_2$ ), 56.9 ( $\text{CH}_2$ ), 66.5 ( $\text{CH}_2$ ), 70.4 ( $\text{CH}_2$ ), 127.2 ( $\text{CH}$ ), 127.8 ( $\text{CH}$ ), 128.7 ( $\text{CH}$ ), 135.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 140.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 148.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2938 (m), 2875 (w), 2841 (w), 2795 (m), 2766 (w), 1458 (w), 1284 (w), 1247 (w), 1165 (m), 1148 (w), 1138 (w), 1015 (w), 837 (s), 760 (s), 702 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 358 ( $[\text{M}]^+$ , 69), 343 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 25), 285 ( $[\text{M}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 69), 113 ( $[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_2]^+$ , 100), 73 ( $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 27). – HRMS [ $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{OSi}$ ]: ber.: 358.2440, gef.: 358.2452. –  $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{OSi}$  (358.60): [%] ber.: C 70.34, H 9.56, N 7.81; gef.: C 70.27, H 9.42, N 7.43.

Diethyl-[2-(5-phenyl-4-trimethylsilanyl-3,6-dihydro-2H-pyran-3-yl)-ethyl]-amin (**23e**)

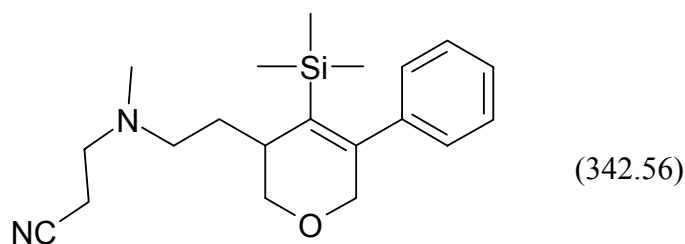
Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an basischem ALOX IV als stationärer Phase. Man erhielt **23e** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, ALOX (neutral)] = 0.51).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  -0.22 (s, 9 H), 1.02 (t,  $J = 7.1$  Hz, 6 H), 1.54-1.79 (m, 2 H), 2.04-2.19 (m, 1 H), 2.41-2.62 (m, 6 H), 3.59-3.66 (m, 1 H), 3.82 (dd,  $J = 11.1$  Hz,  $J = 2.1$  Hz, 1 H), 4.05 (d,  $J = 16.7$  Hz, 1 H), 4.20 (dd,  $J = 16.9$  Hz,  $J = 2.2$  Hz, 1 H), 7.05-7.11 (m, 2 H), 7.21-7.30 (m, 3 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  0.4 ( $\text{CH}_3$ ), 11.9 ( $\text{CH}_3$ ), 29.0 ( $\text{CH}_2$ ), 35.2 (CH), 46.9 ( $\text{CH}_2$ ), 51.0 ( $\text{CH}_2$ ), 66.7 ( $\text{CH}_2$ ), 70.5 ( $\text{CH}_2$ ), 127.3 (CH), 127.9 (CH), 128.8 (CH), 135.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 141.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 148.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2967 (s), 2930 (m), 2871 (m), 2802 (m), 1259 (w), 1247 (s), 1138 (m), 1071 (m), 971 (m), 837 (s), 759 (m), 702 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 331 ( $[\text{M}]^+$ , 18), 316 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 14), 258 ( $[\text{M}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 40), 86 ( $[\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}]^+$ , 100), 73 ( $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 18). – HRMS [ $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{NOSi}$ ]: ber.: 331.2331, gef.: 331.2319.

Butyl-methyl-[2-(5-phenyl-4-trimethylsilanyl-3,6-dihydro-2H-pyran-3-yl)-ethyl]-amin (**23f**)

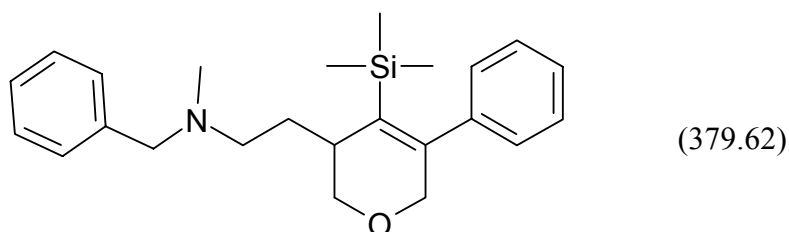
Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an basischem ALOX IV als stationärer Phase. Man erhielt **23f** in Form eines fast farblosen Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, ALOX (neutral)] = 0.35).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  -0.18 (s, 9 H), 0.93 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3 H), 1.26-1.41 (m, 2 H), 1.42-1.55 (m, 2 H), 1.61-1.87 (m, 2 H), 2.10-2.19 (m, 1 H), 2.28 (s, 3 H), 2.33-2.57 (m, 4 H), 3.63-3.73 (m, 1 H), 3.85 (dd,  $J = 11.1$  Hz,  $J = 2.1$  Hz, 1 H), 4.08 (d,  $J = 16.8$  Hz, 1 H), 4.24 (dd,  $J = 16.9$  Hz,  $J = 2.2$  Hz, 1 H), 7.09-7.14 (m, 2 H), 7.26-7.34 (m, 3

H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  0.4 ( $\text{CH}_3$ ), 14.0 ( $\text{CH}_3$ ), 20.6 ( $\text{CH}_2$ ), 29.2 ( $\text{CH}_2$ ), 29.3 ( $\text{CH}_2$ ), 35.2 ( $\text{CH}$ ), 42.1 ( $\text{CH}_3$ ), 55.7 ( $\text{CH}_2$ ), 57.4 ( $\text{CH}_2$ ), 66.6 ( $\text{CH}_2$ ), 70.5 ( $\text{CH}_2$ ), 127.3 ( $\text{CH}$ ), 128.0 ( $\text{CH}$ ), 128.8 ( $\text{CH}$ ), 135.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 140.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 148.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3058 (w), 3023 (w), 2955 (s), 2871 (m), 2798 (m), 1725 (w), 1595 (m), 1489 (m), 1459 (m), 1442 (m), 1378 (m), 1247 (s), 1136 (m), 1025 (m), 896 (m), 837 (s), 760 (s), 702 (s). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 345 ( $[\text{M}]^+$ , 47), 330 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 22), 302 ( $[\text{M}-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2]^+$ , 22), 272 (77), 100 ( $[\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}]^+$ , 100), 73 ( $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 24). – HRMS [ $\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{NOSi}$ ]: ber.: 345.2488, gef.: 345.2494. –  $\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{NOSi}$  (345.61): [%] ber.: C 72.98, H 10.21, N 4.05; gef.: C 72.63, H 9.88, N 4.06.

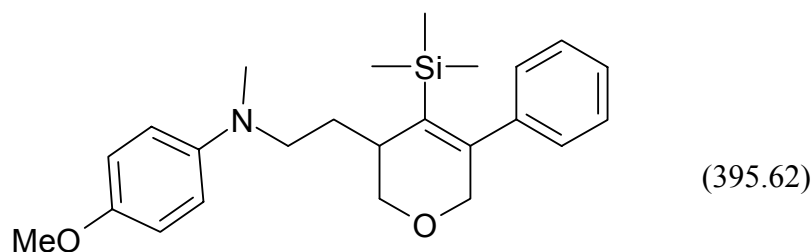
3-{Methyl-[2-(5-phenyl-4-trimethylsilyl-3,6-dihydro-2H-pyran-3-yl)-ethyl]-amino}-propionitril (23g)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an basischem ALOX IV als stationärer Phase. Man erhielt **23g** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [ $n$ -Hexan:Ether 1:2, ALOX (neutral)] = 0.32).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  -0.17 (s, 9 H), 1.59-1.71 (m, 1 H), 1.72-1.84 (m, 1 H), 2.12-2.22 (m, 1 H), 2.29 (s, 3 H), 2.45-2.55 (m, 4 H), 2.67-2.75 (m, 2 H), 3.60-3.68 (m, 1 H), 3.85 (dd,  $J = 11.1$  Hz,  $J = 1.9$  Hz, 1 H), 4.05 (d,  $J = 16.9$  Hz, 1 H), 4.22 (dd,  $J = 16.9$  Hz,  $J = 2.2$  Hz, 1 H), 7.11-7.15 (m, 2 H), 7.27-7.33 (m, 3 H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  0.5 ( $\text{CH}_3$ ), 16.6 ( $\text{CH}_2$ ), 30.0 ( $\text{CH}_2$ ), 35.4 ( $\text{CH}$ ), 41.8 ( $\text{CH}_3$ ), 53.4 ( $\text{CH}_2$ ), 55.9 ( $\text{CH}_2$ ), 66.8 ( $\text{CH}_2$ ), 70.9 ( $\text{CH}_2$ ), 119.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 127.6 ( $\text{CH}$ ), 128.3 ( $\text{CH}$ ), 129.3 ( $\text{CH}$ ), 136.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 141.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 148.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3065 (w), 3019 (w), 2951 (s), 2850 (m), 2803 (m), 2248 (w), 1621 (w), 1595 (w), 1489 (m), 1463 (m), 1442 (m), 1247 (s), 1135 (m), 1025 (m), 970 (m), 896 (m), 838 (s), 761 (s), 703 (s). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 342 ( $[\text{M}]^+$ , 11), 327 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 9), 302 (7), 269 ( $[\text{M}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 14), 231 (8), 159 (12), 110 ( $[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2]^+$ , 22), 97 ( $[\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2]^+$ , 100), 73 ( $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 63). – HRMS [ $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{OSi}$ ]: ber.: 342.2127, gef.: 342.2135. –  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{OSi}$  (342.56): [%] ber.: C 70.13, H 8.83, N 8.18; gef.: C 69.93, H 8.87, N 7.94.

Benzyl-methyl-[2-(5-phenyl-4-trimethylsilanyl-3,6-dihydro-2H-pyran-3-yl)-ethyl]-amin (**23h**)

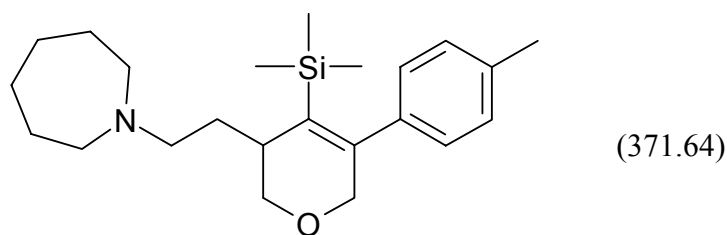
Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an basischem ALOX IV als stationärer Phase. Man erhielt **23h** in Form eines fast farblosen Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, ALOX (neutral)] = 0.77).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  -0.22 (s, 9 H), 1.64-1.86 (m, 2 H), 2.08-2.18 (m, 1 H), 2.22 (s, 3 H), 2.38-2.54 (m, 2 H), 3.42-3.62 (m, 3 H), 3.74 (dd,  $J = 11.1$  Hz,  $J = 2.1$  Hz, 1 H), 4.03 (d,  $J = 16.8$  Hz, 1 H), 4.20 (dd,  $J = 16.9$  Hz,  $J = 2.3$  Hz, 1 H), 7.03-7.09 (m, 2 H), 7.18-7.34 (m, 8 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  0.4 ( $\text{CH}_3$ ), 29.6 ( $\text{CH}_2$ ), 35.0 (CH), 42.3 ( $\text{CH}_3$ ), 55.3 ( $\text{CH}_2$ ), 62.4 ( $\text{CH}_2$ ), 66.6 ( $\text{CH}_2$ ), 70.4 ( $\text{CH}_2$ ), 126.9 (CH), 127.2 (CH), 127.9 (CH), 128.1 (CH), 128.8 (CH), 129.0 (CH), 135.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 139.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 141.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 148.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3060 (m), 3026 (m), 2950 (s), 2841 (m), 2792 (s), 1947 (w), 1876 (w), 1810 (w), 1620 (w), 1595 (m), 1490 (m), 1453 (m), 1442 (m), 1363 (m), 1247 (s), 1135 (s), 1023 (s), 970 (m), 836 (s), 760 (s), 738 (m), 701 (s). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 379 ( $[\text{M}]^+$ , 30), 364 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 12), 306 ( $[\text{M}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 56), 134 ( $[\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}]^+$ , 100), 91 ( $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ , 79), 73 ( $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 18). – HRMS [ $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{NOSi}$ ]: ber.: 379.2331, gef.: 379.2341. –  $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{NOSi}$  (379.62): [%] ber.: C 75.94, H 8.76, N 3.69; gef.: C 75.75, H 8.77, N 3.81.

(4-Methoxy-phenyl)-methyl-[2-(5-phenyl-4-trimethylsilanyl-3,6-dihydro-2H-pyran-3-yl)-ethyl]-amin (**23i**)

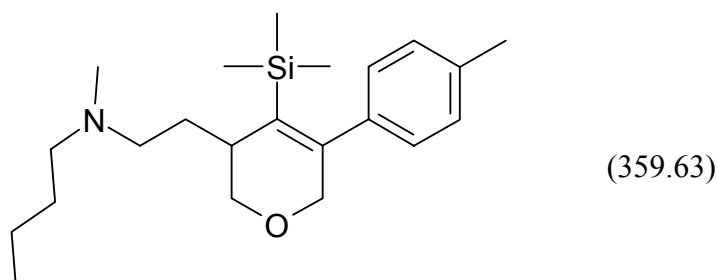
Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **23i** in Form eines fast farblosen Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2,  $\text{SiO}_2$ ] = 0.68).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  -0.18 (s, 9 H), 1.68-1.81 (m, 1 H), 1.83-1.97

(m, 1 H), 2.15-2.23 (m, 1 H), 2.92 (s, 3 H), 3.34-3.43 (m, 2 H), 3.70-3.76 (m, 1 H), 3.78 (s, 3 H), 3.95 (dd,  $J = 11.1$  Hz,  $J = 2.0$  Hz, 1 H), 4.12 (d,  $J = 16.9$  Hz, 1 H), 4.28 (dd,  $J = 17.0$  Hz,  $J = 2.3$  Hz, 1 H), 6.74-6.81 (m, 2 H), 6.84-6.90 (m, 2 H), 7.09-7.15 (m, 2 H), 7.26-7.35 (m, 3 H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  0.3 ( $\text{CH}_3$ ), 28.6 ( $\text{CH}_2$ ), 34.8 (CH), 39.0 ( $\text{CH}_3$ ), 52.2 ( $\text{CH}_2$ ), 55.7 ( $\text{CH}_3$ ), 66.6 ( $\text{CH}_2$ ), 70.4 ( $\text{CH}_2$ ), 114.6 (CH), 114.7 (CH), 127.3 (CH), 127.9 (CH), 128.7 (CH), 135.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 140.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 144.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 148.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 151.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3052 (w), 2950 (m), 2866 (m), 1619 (w), 1595 (w), 1513 (s), 1489 (w), 1464 (w), 1442 (m), 1365 (w), 1246 (s), 1182 (m), 1127 (m), 1041 (m), 970 (m), 895 (m), 837 (s), 760 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 395 ( $[\text{M}]^+$ , 86), 380 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 14), 322 ( $[\text{M}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 35), 150 ( $[\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NO}]^+$ , 100), 137 (23), 73 ( $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 20). – HRMS [ $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{NO}_2\text{Si}$ ]: ber.: 395.2281, gef.: 395.2284. –  $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{NO}_2\text{Si}$  (395.62): [%] ber.: C 72.86, H 8.41, N 3.54; gef.: C 72.72, H 8.25, N 3.78.

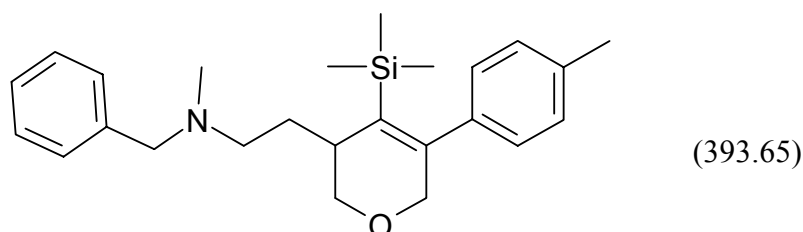
1-[2-(5-*p*-Tolyl-4-trimethylsilylanyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-3-yl)-ethyl]-azepan (**23k**)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an basischem ALOX IV als stationärer Phase. Man erhielt **23k** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [ $n$ -Hexan:Ether 1:2, ALOX (neutral)] = 0.44).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  -0.20 (s, 9 H), 1.48-1.81 (m, 10 H), 2.05-2.14 (m, 1 H), 2.30 (s, 3 H), 2.53-2.67 (m, 6 H), 3.59-3.66 (m, 1 H), 3.81 (dd,  $J = 11.1$  Hz,  $J = 2.3$  Hz, 1 H), 4.02 (d,  $J = 16.8$  Hz, 1 H), 4.19 (dd,  $J = 16.9$  Hz,  $J = 2.2$  Hz, 1 H), 6.94-6.99 (m, 2 H), 7.05-7.10 (m, 2 H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  0.4 ( $\text{CH}_3$ ), 21.1 ( $\text{CH}_3$ ), 27.0 ( $\text{CH}_2$ ), 28.1 ( $\text{CH}_2$ ), 29.6 ( $\text{CH}_2$ ), 35.2 (CH), 55.6 ( $\text{CH}_2$ ), 56.7 ( $\text{CH}_2$ ), 66.7 ( $\text{CH}_2$ ), 72.1 ( $\text{CH}_2$ ), 128.5 (CH), 128.7 (CH), 135.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 136.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 138.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 148.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2924 (s), 2852 (m), 2806 (m), 1247 (m), 1137 (m), 969 (w), 837 (s), 815 (m), 759 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 371 ( $[\text{M}]^+$ , 9), 356 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 6), 298 ( $[\text{M}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 26), 112 ( $[\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}]^+$ , 100), 73 ( $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 14). – HRMS [ $\text{C}_{23}\text{H}_{37}\text{NOSi}$ ]: ber.: 371.2644, gef.: 371.2654. –  $\text{C}_{23}\text{H}_{37}\text{NOSi}$  (371.64): [%] ber.: C 74.33, H 10.04, N 3.77; gef.: C 74.41, H 10.21, N 3.68.

Butyl-methyl-[2-(5-*p*-tolyl-4-trimethylsilanyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-3-yl)-ethyl]-amin (**23i**)

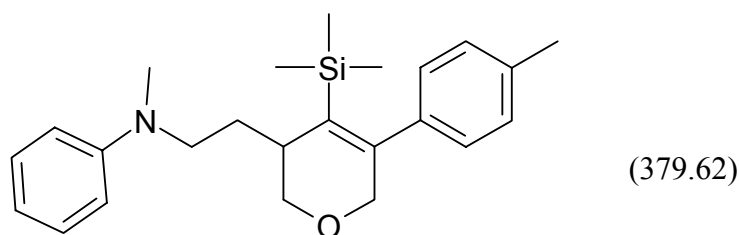
Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an basischem ALOX IV als stationärer Phase. Man erhielt **23i** in Form eines fast farblosen Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, ALOX (neutral)] = 0.57).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$ -0.19 (s, 9 H), 0.91 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3 H), 1.26-1.37 (m, 2 H), 1.38-1.52 (m, 2 H), 1.59-1.83 (m, 2 H), 2.07-2.17 (m, 1 H), 2.25 (s, 3 H), 2.32 (s, 3 H), 2.34-2.52 (m, 4 H), 3.60-3.69 (m, 1 H), 3.78-3.86 (m, 1 H), 4.00-4.10 (m, 1 H), 4.16-4.26 (m, 1 H), 6.95-7.01 (m, 2 H), 7.06-7.12 (m, 2 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  0.4 ( $\text{CH}_3$ ), 14.0 ( $\text{CH}_3$ ), 20.7 ( $\text{CH}_2$ ), 21.1 ( $\text{CH}_3$ ), 29.4 ( $\text{CH}_2$ ), 35.2 (CH), 42.2 ( $\text{CH}_3$ ), 55.9 ( $\text{CH}_2$ ), 57.5 ( $\text{CH}_2$ ), 66.7 ( $\text{CH}_2$ ), 70.5 ( $\text{CH}_2$ ), 128.5 (CH), 128.7 (CH), 135.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 136.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 138.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 148.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2955 (s), 2863 (m), 2797 (m), 1621 (w), 1510 (w), 1458 (w), 1378 (w), 1247 (m), 1137 (m), 1108 (m), 837 (s), 815 (m), 760 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 359 ( $[\text{M}]^+$ , 49), 344 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 20), 316 ( $[\text{M}-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2]^+$ , 16), 286 ( $[\text{M}-\text{CH}_3-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2]^+$ , 75), 272 ( $[\text{M}-\text{CH}_3-\text{C}_4\text{H}_9\text{N}]^+$ , 25), 100 ( $[\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}]^+$ , 100), 73 ( $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 61). – HRMS [ $\text{C}_{22}\text{H}_{37}\text{NOSi}$ ]: ber.: 359.2644, gef.: 359.2626. –  $\text{C}_{22}\text{H}_{37}\text{NOSi}$  (359.63): [%] ber.: C 73.48, H 10.37, N 3.89; gef.: C 73.37, H 10.42, N 4.11.

Benzyl-methyl-[2-(5-*p*-tolyl-4-trimethylsilanyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-3-yl)-ethyl]-amin (**23m**)

Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an basischem ALOX IV als stationärer Phase. Man erhielt **23m** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, ALOX (neutral)] = 0.77).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$ -0.14 (s, 9 H), 1.69-1.94 (m, 2

H), 2.16-2.25 (m, 1 H), 2.29 (s, 3 H), 2.37 (s, 3 H), 2.43-2.61 (m, 2 H), 3.47-3.55 (m, 1 H), 3.57-3.68 (m, 2 H), 3.80 (dd,  $J = 11.0$  Hz,  $J = 2.1$  Hz, 1 H), 4.09 (d,  $J = 16.8$  Hz, 1 H), 4.25 (dd,  $J = 16.8$  Hz,  $J = 2.1$  Hz, 1 H), 6.99-7.05 (m, 2 H), 7.11-7.17 (m, 2 H), 7.23-7.41 (m, 5 H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  0.5 ( $\text{CH}_3$ ), 21.1 ( $\text{CH}_3$ ), 29.8 ( $\text{CH}_2$ ), 35.1 (CH), 42.4 ( $\text{CH}_3$ ), 55.4 ( $\text{CH}_2$ ), 62.5 ( $\text{CH}_2$ ), 66.6 ( $\text{CH}_2$ ), 70.5 ( $\text{CH}_2$ ), 126.8 (CH), 128.1 (CH), 128.5 (CH), 128.7 (CH), 129.0 (CH), 135.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 136.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 138.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 139.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 148.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3025 (m), 2950 (s), 2842 (m), 2792 (m), 1605 (w), 1510 (m), 1453 (m), 1247 (s), 1135 (m), 1020 (m), 939 (m), 837 (s), 816 (m), 760 (m), 738 (m), 643 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 393 ( $[\text{M}]^+$ , 39), 378 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 17), 320 ( $[\text{M}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 67), 306 (13), 146 (11), 134 ( $[\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}]^+$ , 100), 91 ( $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ , 91), 73 ( $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 20). – HRMS [ $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{NOSi}$ ]: ber.: 393.2488, gef.: 393.2495. –  $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{NOSi}$  (393.65): [%] ber.: C 76.28, H 8.96, N 3.56; gef.: C 76.05, H 9.04, N 3.69.

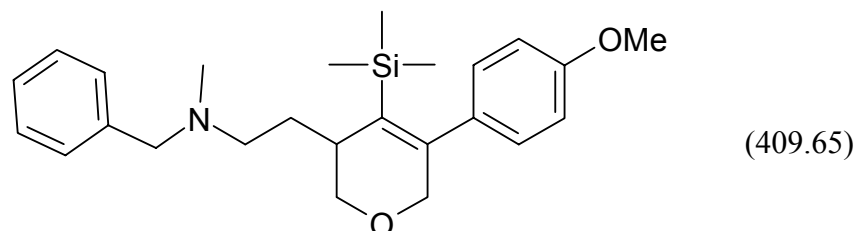
Methyl-phenyl-[2-(5-*p*-tolyl-4-trimethylsilanyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-3-yl)-ethyl]-amin (**23n**)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an basischem ALOX IV als stationärer Phase. Man erhielt **23n** in Form eines intensiv gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [ $n$ -Hexan:Ether 2:1, ALOX (neutral)] = 0.61).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  -0.11 (s, 9 H), 1.77-1.90 (m, 1 H), 1.90-2.06 (m, 1 H), 2.20-2.28 (m, 1 H), 2.40 (s, 3 H), 3.02 (s, 3 H), 3.47-3.56 (m, 2 H), 3.74-3.82 (m, 1 H), 4.00 (dd,  $J = 11.2$  Hz,  $J = 2.0$  Hz, 1 H), 4.16 (d,  $J = 16.8$  Hz, 1 H), 4.31 (dd,  $J = 16.9$  Hz,  $J = 2.2$  Hz, 1 H), 6.72-6.84 (m, 3 H), 7.03-7.08 (m, 2 H), 7.14-7.20 (m, 2 H), 7.27-7.35 (m, 2 H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  0.3 ( $\text{CH}_3$ ), 21.1 ( $\text{CH}_2$ ), 28.8 ( $\text{CH}_3$ ), 34.7 (CH), 38.2 ( $\text{CH}_3$ ), 51.0 ( $\text{CH}_2$ ), 66.6 ( $\text{CH}_2$ ), 70.5 ( $\text{CH}_2$ ), 112.2 (CH), 116.0 (CH), 128.9 (CH), 129.0 (CH), 130.1 (CH), 135.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 136.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 137.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 148.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 149.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3023 (w), 2950 (m), 2920 (m), 2866 (m), 2744 (m), 1908 (w), 1601 (s), 1507 (s), 1364 (m), 1247 (s), 1192 (m), 1127 (m), 991 (m), 970 (m), 837 (s), 814 (m), 748 (s), 690 (s). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 379 ( $[\text{M}]^+$ , 78), 364 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 30), 334 ( $[\text{M}-3\text{CH}_3]^+$ , 12), 306 ( $[\text{M}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 51), 292 (15), 173 (21), 146 (23), 133 (50), 120 ( $[\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}]^+$ , 100), 107 (26), 73 ( $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 39). – HRMS [ $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{NOSi}$ ]: ber.:

379.2331, gef.: 379.2323. – C<sub>24</sub>H<sub>33</sub>NOSi (379.62): [%] ber.: C 75.94, H 8.76, N 3.69; gef.: C 75.95, H 8.89, N 3.81.

Benzyl-{2-[5-(4-methoxy-phenyl)-4-trimethylsilanyl-3,6-dihydro-2H-pyran-3-yl]-ethyl}-methyl-amin (**23o**)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an basischem ALOX IV als stationärer Phase. Man erhielt **23o** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, ALOX (neutral)] = 0.67). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  -0.15 (s, 9 H), 1.67-1.88 (m, 2 H), 2.14-2.23 (m, 1 H), 2.27 (s, 3 H), 2.40-2.57 (m, 2 H), 3.45-3.66 (m, 3 H), 3.73-3.84 (m, 4 H), 4.06 (d,  $J$  = 16.7 Hz, 1 H), 4.22 (dd,  $J$  = 16.8 Hz,  $J$  = 2.2 Hz, 1 H), 6.81-6.89 (m, 2 H), 7.00-7.06 (m, 2 H), 7.21-7.38 (m, 5 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  0.5 (CH<sub>3</sub>), 29.8 (CH<sub>2</sub>), 35.1 (CH), 42.4 (CH<sub>3</sub>), 55.1 (CH<sub>3</sub>), 55.4 (CH<sub>2</sub>), 62.5 (CH<sub>2</sub>), 66.7 (CH<sub>2</sub>), 70.6 (CH<sub>2</sub>), 113.3 (CH), 126.8 (CH), 128.1 (CH), 129.0 (CH), 129.9 (CH), 133.3 (C<sub>quart.</sub>), 136.0 (C<sub>quart.</sub>), 139.2 (C<sub>quart.</sub>), 147.8 (C<sub>quart.</sub>), 158.9 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3062 (w), 3029 (w), 2950 (s), 2837 (m), 2792 (m), 1604 (m), 1509 (s), 1454 (m), 1289 (m), 1247 (s), 1174 (m), 1135 (m), 1032 (m), 970 (m), 836 (s), 738 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 409 ([M]<sup>+</sup>, 48), 394 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 20), 336 ([M-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 49), 189 (23), 134 ([C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>N]<sup>+</sup>, 100), 91 ([C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 74), 73 ([Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 20). – HRMS [C<sub>25</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>2</sub>Si]: ber.: 409.2437, gef.: 409.2409. – C<sub>25</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>2</sub>Si (409.65): [%] ber.: C 73.30, H 8.61, N 3.42; gef.: C 73.34, H 8.86, N 3.45.

## 6.2.7 Sequenzielle Katalysen im Ein-Topf-Verfahren

### 6.2.7.1 Rhodiumkatalysierte *Alder*-En-Reaktion mit anschließender katalysierter reduktiver Aminierung<sup>133</sup>

Alle rhodiumkatalysierten *Alder*-En-Reaktionen mit anschließender reduktiver Aminierung durch Hydrierung wurden nach derselben Reaktionsvorschrift durchgeführt. In einem 25-ml-Schlenkrohr wurde die Katalysatorvorstufe [Rh(Cl)(COD)]<sub>2</sub> (**29**) eingewogen und in

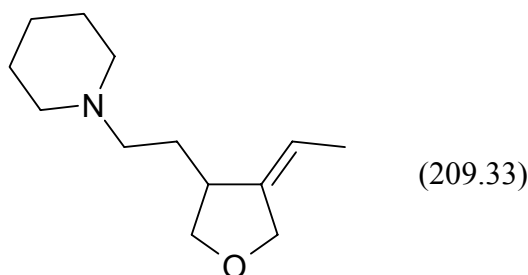


DCE gelöst. Anschließend wurden das Bisphosphan dppb und das jeweilige In-Allylalkoholsubstrat zugegeben. Die Mischung wurde 2 min lang gerührt. Anschließend erfolgte die Zugabe des Silbersalzes  $\text{AgBF}_4$  in die Reaktionslösung. Ausfallendes Silberchlorid als Niederschlag zeigte die Bildung der aktiven Katalysatorspezies. Die Mischung wurde die angegebene Zeit lang bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde das entsprechende sekundäre Amin zugegeben und in das Reaktionsgefäß eine Wasserstoffatmosphäre eingebracht. Die Mischung wurde intensiv bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde die Reaktionsmischung mit 150 ml Ether versetzt und mit festem Kaliumcarbonat getrocknet und basisch gestellt. Alle Feststoffe wurden abfiltriert, die Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und der jeweilige Rückstand durch Flash-Chromatographie gereinigt. Die jeweiligen exakten Einwaagen der Startmaterialien und die der Reaktionsprodukte sind aus folgender *Tabelle 31* ersichtlich.

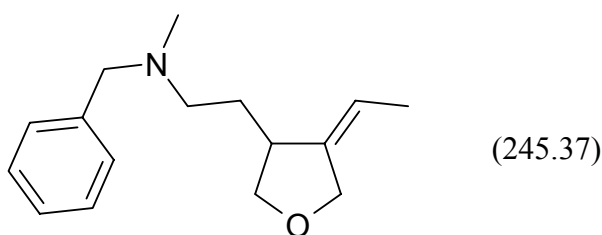
**Tabelle 31.** *Versuchsübersicht der Ein-Topf-Synthesen aus rhodiumkatalysierter Alder-En-Reaktion und reduktiver Aminierung durch Hydrierung – Einwaagen und Ausbeuten.*

Nr.	Substrat	Alder-En-Reaktion	reduktive Aminierung	Reaktionsbedingungen <sup>[a]</sup>	Prod.	Ausb. <sup>[b]</sup>
1	0.140 g <b>1c</b> (1.00 mmol)	0.025 g <b>29</b> (5 %), 0.043 g dppb (10 %), 0.020 g $\text{AgBF}_4$ (10 %)	0.128 g Piperidin (1.50 mmol), 1 bar $\text{H}_2$	a) 10 ml DCE, RT, 20 min b) RT, 3 h	0.113 g <b>15t</b>	54 %
2	0.140 g <b>1c</b> (1.00 mmol)	0.025 g <b>29</b> (5 %), 0.043 g dppb (10 %), 0.020 g $\text{AgBF}_4$ (10 %)	0.182 g <i>N</i> -Methyl- benzylamin (1.50 mmol), 1 bar $\text{H}_2$	a) 10 ml DCE, RT, 30 min b) RT, 3 h	0.114 g <b>15u</b>	47 %
3	0.140 g <b>1c</b> (1.00 mmol)	0.025 g <b>29</b> (5 %), 0.043 g dppb (10 %), 0.020 g $\text{AgBF}_4$ (10 %)	0.161 g <i>N</i> -Methyl-anilin (1.50 mmol), 1 bar $\text{H}_2$	a) 10 ml DCE, RT, 30 min b) RT, 3 h	0.149 g <b>15v</b>	64 %
4	0.170 g <b>1d</b> (1.00 mmol)	0.025 g <b>29</b> (5 %), 0.043 g dppb (10 %), 0.020 g $\text{AgBF}_4$ (10 %)	0.128 g Piperidin (1.50 mmol), 1 bar $\text{H}_2$	a) 10 ml DCE, RT, 1 h b) RT, 4 h	0.124 g <b>15q</b>	52 %
5	0.170 g <b>1d</b> (1.00 mmol)	0.025 g <b>29</b> (5 %), 0.043 g dppb (10 %), 0.020 g $\text{AgBF}_4$ (10 %)	0.182 g <i>N</i> -Methyl- benzylamin (1.50 mmol), 1 bar $\text{H}_2$	a) 10 ml DCE, RT, 1 h b) RT, 3 h	0.139 g <b>15w</b>	51 %
6	0.255 g <b>1d</b> (1.50 mmol)	0.038 g <b>29</b> (5 %), 0.065 g dppb (10 %), 0.030 g $\text{AgBF}_4$ (10 %)	1 bar $\text{H}_2$	a) 15 ml DCE, RT, 1 h b) RT, 3 h	---	---

[a] Reaktionsbedingungen a) rhodiumkatalysierte Alder-En-Reaktion, b) reduktive Aminierung. [b] Bei den Ausbeuten handelt sich um isolierte Ausbeuten, nach Aufarbeitung und chromatographischer Trennung der Substanzgemische.

1-{2-[4-Eth-(Z)-yliden-tetrahydrofuran-3-yl]-ethyl}-piperidin (**15t**)

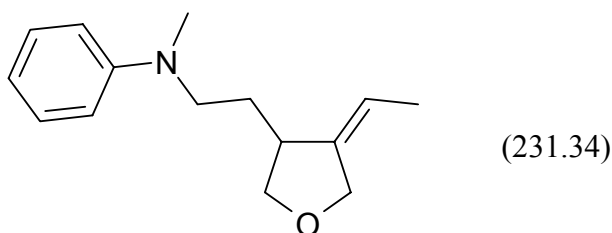
Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an basischem ALOX IV als stationärer Phase. Man erhielt **15t** in Form eines schwach gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:1, ALOX (neutral)] = 0.19).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  1.29-1.61 (m, 10 H), 1.64-1.77 (m, 1 H), 2.11-2.35 (m, 6 H), 2.44-2.57 (m, 1 H), 3.40 (dd,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 6.7$  Hz, 1 H), 3.92 (dd,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 6.8$  Hz, 1 H), 4.17-4.31 (m, 2 H), 5.17-5.28 (m, 1 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  14.5 ( $\text{CH}_3$ ), 24.4 ( $\text{CH}_2$ ), 25.9 ( $\text{CH}_2$ ), 30.0 ( $\text{CH}_2$ ), 42.0 (CH), 54.6 ( $\text{CH}_2$ ), 57.4 ( $\text{CH}_2$ ), 69.1 ( $\text{CH}_2$ ), 73.9 ( $\text{CH}_2$ ), 113.8 (CH), 143.0 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2933 (s), 2853 (m), 2802 (m), 2768 (m), 1468 (m), 1443 (m), 1376 (m), 1351 (m), 1300 (w), 1270 (w), 1258 (w), 1155 (m), 1126 (m), 1097 (m), 1083 (m), 1060 (m), 930 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 209 ( $[\text{M}]^+$ , 7), 162 (13), 151 (14), 113 (12), 98 ( $[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}]^+$ , 100). – HRMS [ $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NO}$ ]: ber.: 209.1780, gef.: 209.1772.

Benzyl-{2-[4-eth-(Z)-yliden-tetrahydrofuran-3-yl]-ethyl}-methyl-amin (**15u**)

Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an basischem ALOX IV als stationärer Phase. Man erhielt **15u** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, ALOX (neutral)] = 0.53).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  1.45-1.60 (m, 4 H), 1.72-1.86 (m, 1 H), 2.18 (s, 3 H), 2.28-2.47 (m, 2 H), 2.57-2.70 (m, 1 H), 3.40-3.54 (m, 3 H), 3.95 (dd,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 6.8$  Hz, 1 H), 4.24-4.37 (m, 2 H), 5.20-5.30 (m, 1 H), 7.19-7.34 (m, 5 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  14.5 ( $\text{CH}_3$ ), 30.5 ( $\text{CH}_2$ ), 41.6 ( $\text{CH}_3$ ), 42.2 (CH), 55.4 ( $\text{CH}_2$ ), 62.4 ( $\text{CH}_2$ ), 69.1 ( $\text{CH}_2$ ), 73.9 ( $\text{CH}_2$ ), 113.8 (CH), 126.9 (CH), 128.1 (CH), 128.9 (CH), 139.1 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 143.1 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3085 (w), 3061 (w), 3027 (w), 2972 (m), 2941

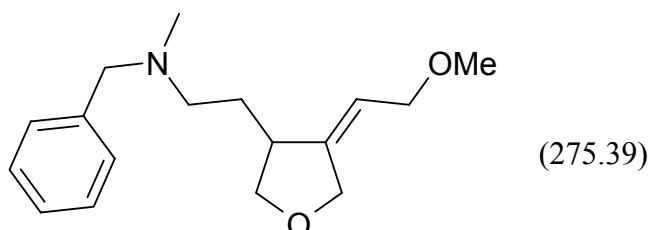
(s), 2839 (s), 2789 (s), 1495 (m), 1453 (s), 1364 (m), 1076 (m), 1060 (m), 997 (w), 976 (w), 930 (m), 827 (w), 738 (s), 699 (s). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 245 ( $[M]^+$ , 11), 162 (8), 134 ( $[C_9H_{12}N]^+$ , 100), 120 ( $[C_8H_{10}N]^+$ , 8), 91 ( $[C_7H_7]^+$ , 86). – HRMS  $[C_{16}H_{23}NO]$ : ber.: 245.1780, gef.: 245.1788.

{2-[4-Eth-(Z)-yliden-tetrahydrofuran-3-yl]-ethyl}-methyl-phenyl-amin (**15v**)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an basischem ALOX IV als stationärer Phase. Man erhielt **15v** in Form eines intensiv gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [ $n$ -Hexan:Ether 1:2, ALOX (neutral)] = 0.64).  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz):  $\delta$  1.53-1.69 (m, 4 H), 1.79-1.92 (m, 1 H), 2.54-2.68 (m, 1 H), 2.91 (s, 3 H), 3.23-3.43 (m, 2 H), 3.55 (dd,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 6.3$  Hz, 1 H), 4.02 (dd,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 6.7$  Hz, 1 H), 4.30-4.36 (m, 2 H), 5.26-5.38 (m, 1 H), 6.64-6.74 (m, 3 H), 7.17-7.27 (m, 2 H). –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  14.6 ( $CH_3$ ), 29.5 ( $CH_2$ ), 38.2 ( $CH_3$ ), 41.6 (CH), 51.0 ( $CH_2$ ), 69.2 ( $CH_2$ ), 73.8 ( $CH_2$ ), 112.3 (CH), 114.3 (CH), 116.2 (CH), 129.2 (CH), 142.8 ( $C_{quart.}$ ), 149.2 ( $C_{quart.}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] 2935 (m), 2857 (m), 1600 (s), 1506 (s), 1450 (w), 1365 (m), 1279 (w), 1226 (w), 1193 (m), 1060 (m), 1034 (m), 991 (m), 930 (m), 748 (s), 692 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 231 ( $[M]^+$ , 17), 201 ( $[M-2CH_3]^+$ , 4), 151 (9), 120 ( $[C_8H_{10}N]^+$ , 100), 107 (21). – HRMS  $[C_{15}H_{21}NO]$ : ber.: 231.1623, gef.: 231.1609.

Benzyl-(2-{4-[2-methoxy-eth-(Z)-yliden]-tetrahydrofuran-3-yl}-ethyl)-methyl-amin (**15w**)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an basischem ALOX IV als stationärer Phase. Man erhielt **15w** in Form eines schwach gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [ $n$ -Hexan:Ether 1:2, ALOX (neutral)] = 0.23).  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz):  $\delta$  1.47-1.62

(m, 1 H), 1.75-1.88 (m, 1 H), 2.17 (s, 3 H), 2.26-2.47 (m, 2 H), 2.65-2.78 (m, 1 H), 3.27-3.32 (m, 4 H), 3.37-3.52 (m, 2 H), 3.78-3.85 (m, 2 H), 3.94 (dd,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 6.9$  Hz, 1 H), 4.26-4.41 (m, 2 H), 5.34-5.43 (m, 1 H), 7.17-7.34 (m, 5 H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  30.3 ( $\text{CH}_2$ ), 41.9 (CH), 42.1 ( $\text{CH}_3$ ), 55.2 ( $\text{CH}_2$ ), 57.9 ( $\text{CH}_3$ ), 62.4 ( $\text{CH}_2$ ), 68.8 ( $\text{CH}_2$ ), 69.8 ( $\text{CH}_2$ ), 73.4 ( $\text{CH}_2$ ), 115.9 (CH), 126.9 (CH), 128.1 (CH), 128.9 (CH), 139.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 146.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3085 (w), 3062 (w), 3027 (m), 2976 (m), 2938 (s), 2839 (s), 2792 (s), 1602 (w), 1495 (m), 1453 (s), 1383 (m), 1366 (m), 1196 (m), 1118 (s), 1074 (s), 1060 (s), 930 (m), 739 (s), 700 (s). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 275 ( $[\text{M}]^+$ , 4), 244 (9), 230 ( $[\text{M}-\text{CH}_2\text{OCH}_3]^+$ , 11), 134 ( $[\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}]^+$ , 93), 120 ( $[\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}]^+$ , 9), 113 (11), 91 ( $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ , 100). – HRMS [ $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{NO}_2$ ]: ber.: 275.1885, gef.: 275.1866.

#### 6.2.7.2 Palladiumkatalysierte Alder-En-Reaktion mit anschließender katalysierter reduktiver Aminierung<sup>133</sup>

Alle palladiumkatalysierten Alder-En-Reaktionen mit anschließender reduktiver Aminierung durch Hydrierung wurden nach derselben Reaktionsvorschrift durchgeführt. In einem 25-ml-Schlenkrohr wurde der Katalysator  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$  (**32**) eingewogen und in DCE gelöst. Anschließend wurden das jeweilige In-Allylalkoholsubstrat und die angegebene Menge *N*-Acetyl-phenylalanin (*rac*-**34**) zugegeben. Die Mischung wurde die angegebene Zeit lang bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde das entsprechende sekundäre Amin zugegeben und in das Reaktionsgefäß eine Wasserstoffatmosphäre eingebracht. Die Mischung wurde intensiv bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde die Reaktionsmischung mit 150 ml Ether versetzt und mit festem Kaliumcarbonat getrocknet und basisch gestellt. Alle Feststoffe wurden abfiltriert, die Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und der jeweilige Rückstand durch Flash-Chromatographie gereinigt. Die jeweiligen exakten Einwaagen der Startmaterialien und die der Reaktionsprodukte sind aus folgender *Tabelle 32* ersichtlich.

**Table 32.** *Versuchsübersicht der Ein-Topf-Synthesen aus palladiumkatalysierter Alder-En-Reaktion und reduktiver Aminierung durch Hydrierung – Einwaagen und Ausbeuten.*

Nr.	Substrat	Alder-En-Reaktion	reduktive Aminierung	Reaktionsbedingungen <sup>[a]</sup>	Prod. <sup>[b]</sup>	Ausb. <sup>[c]</sup>
1	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.042 g <i>rac</i> - <b>34</b> (20 %)	0.170 g Piperidin (2.00 mmol), 1 bar H <sub>2</sub>	a) 10 ml DCE, RT, 15 min b) RT, 4 h	0.171 g <b>15c</b>	76 %
2	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.042 g <i>rac</i> - <b>34</b> (20 %)	0.142 g Pyrrolidin (2.00 mmol), 1 bar H <sub>2</sub>	a) 10 ml DCE, RT, 15 min b) RT, 4 h	0.173 g <b>15d</b>	68 %
3	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.042 g <i>rac</i> - <b>34</b> (20 %)	0.174 g Morpholin (2.00 mmol), 1 bar H <sub>2</sub>	a) 10 ml DCE, RT, 15 min b) RT, 4 h	0.174 g <b>15a</b>	65 %
4	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.042 g <i>rac</i> - <b>34</b> (20 %)	0.199 g HN(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (2.00 mmol), 1 bar H <sub>2</sub>	a) 10 ml DCE, RT, 15 min b) RT, 5 h	0.162 g <b>15f</b>	58 %
5	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.042 g <i>rac</i> - <b>34</b> (20 %)	0.146 g Diethylamin (2.00 mmol), 1 bar H <sub>2</sub>	a) 10 ml DCE, RT, 15 min b) RT, 4 h	0.131 g <b>15b</b>	51 %
6	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.042 g <i>rac</i> - <b>34</b> (20 %)	0.200 g 1-Methyl- piperazin (2.00 mmol), 1 bar H <sub>2</sub>	a) 10 ml DCE, RT, 15 min b) RT, 2 h	0.182 g <b>15e</b>	61 %
7	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.042 g <i>rac</i> - <b>34</b> (20 %)	0.194 g Diallylamin (2.00 mmol), 1 bar H <sub>2</sub>	a) 10 ml DCE, RT, 15 min b) RT, 4 h	n.t.	---
8	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.042 g <i>rac</i> - <b>34</b> (20 %)	0.146 g Butylamin (2.00 mmol), 1 bar H <sub>2</sub>	a) 10 ml DCE, RT, 15 min b) RT, 2 h	n.t.	---
9	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.041 g <i>rac</i> - <b>34</b> (20 %)	0.209 g Allyl- cyclohexylamin (1.50 mmol), 1 bar H <sub>2</sub>	a) 10 ml DCE, RT, 15 min b) RT, 2 h	0.068 g <b>15x</b>	21 %
10	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.042 g <i>rac</i> - <b>34</b> (20 %)	0.174 g Butyl- methylamin (2.00 mmol), 1 bar H <sub>2</sub>	a) 10 ml DCE, RT, 15 min b) RT, 2 h	0.142 g <b>15k</b>	53 %

**Fortsetzung der Tabelle 32.** *Versuchsübersicht der Ein-Topf-Synthesen aus palladiumkatalysierter Alder-En-Reaktion und reduktiver Aminierung durch Hydrierung – Einwaagen und Ausbeuten.*

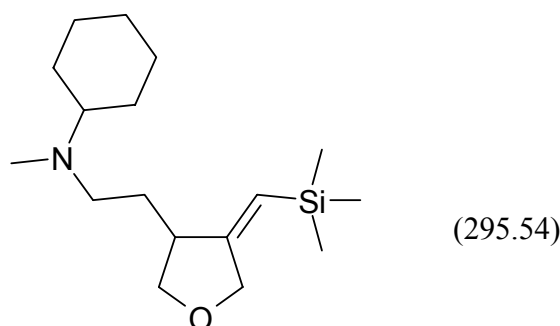
Nr.	Substrat	Alder-En-Reaktion	reduktive Aminierung	Reaktionsbedingungen <sup>[a]</sup>	Prod. <sup>[b]</sup>	Ausb. <sup>[c]</sup>
11	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.042 g <i>rac</i> - <b>34</b> (20 %)	0.226 g Cyclohexyl- methylamin (2.00 mmol), 1 bar H <sub>2</sub>	a) 10 ml DCE, RT, 15 min b) RT, 2 h	0.193 g <b>15i</b>	65 %
12	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.042 g <i>rac</i> - <b>34</b> (20 %)	0.168 g 3-Methyl- amino-propionitril (2.00 mmol), 1 bar H <sub>2</sub>	a) 10 ml DCE, RT, 15 min b) RT, 2 h	k.U.	---
13	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.042 g <i>rac</i> - <b>34</b> (20 %)	0.202 g Diisopropylamin (2.00 mmol), 1 bar H <sub>2</sub>	a) 10 ml DCE, RT, 15 min b) RT, 2 h	k.U.	---
14	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.042 g <i>rac</i> - <b>34</b> (20 %)	0.283 g (4-Chlor- phenyl)-methyl-amin (2.00 mmol), 1 bar H <sub>2</sub>	a) 10 ml DCE, RT, 15 min b) RT, 2 h	0.127 g <b>15m</b>	52 %
15	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.042 g <i>rac</i> - <b>34</b> (20 %)	0.160 g <i>N</i> -Methyl- anilin (1.50 mmol), 1 bar H <sub>2</sub>	a) 10 ml DCE, RT, 15 min b) RT, 4 h	0.172 g <b>15h</b>	59 %
16	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.042 g <i>rac</i> - <b>34</b> (20 %)	0.206 g <i>N</i> -Methyl- <i>p</i> - anisidin (1.50 mmol), 1 bar H <sub>2</sub>	a) 10 ml DCE, RT, 15 min b) RT, 4 h	0.200 g <b>15l</b>	63 %
17	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.042 g <i>rac</i> - <b>34</b> (20 %)	0.131 g <i>N</i> -Methyl- <i>p</i> - fluoranilin (1.05 mmol), 1 bar H <sub>2</sub>	a) 10 ml DCE, RT, 15 min b) RT, 2 h	k.U.	---
18	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.042 g <i>rac</i> - <b>34</b> (20 %)	0.182 g <i>N</i> -Methyl- benzylamin (1.50 mmol), 1 bar H <sub>2</sub>	a) 10 ml DCE, RT, 15 min b) RT, 3 h	0.220 g <b>15g</b>	72 %
19	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.042 g <i>rac</i> - <b>34</b> (20 %)	0.312 g Methyl- naphthalen-1-yl- methyl-amin- hydrochlorid (1.50 mmol), 1 bar H <sub>2</sub>	a) 10 ml DCE, RT, 15 min b) RT, 4 h	k.U.	---
20	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.042 g <i>rac</i> - <b>34</b> (20 %)	0.253 g Diphenylamin (1.50 mmol), 1 bar H <sub>2</sub>	a) 10 ml DCE, RT, 15 min b) RT, 4 h	k.U.	---

**Fortsetzung der Tabelle 32.** *Versuchsübersicht der Ein-Topf-Synthesen aus palladiumkatalysierter Alder-En-Reaktion und reduktiver Aminierung durch Hydrierung – Einwaagen und Ausbeuten.*

Nr.	Substrat	Alder-En-Reaktion	reduktive Aminierung	Reaktionsbedingungen <sup>[a]</sup>	Prod. <sup>[b]</sup>	Ausb. <sup>[c]</sup>
21	0.198 g <b>1b</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.042 g <i>rac</i> - <b>34</b> (20 %)	0.298 g Phenothiazin (1.50 mmol), 1 bar H <sub>2</sub>	a) 10 ml DCE, RT, 15 min b) RT, 4 h	k.U.	---
22	0.140 g <b>1c</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.041 g <i>rac</i> - <b>34</b> (20 %)	0.128 g Piperidin (1.50 mmol), 1 bar H <sub>2</sub>	a) 10 ml DCE, RT, 2 h b) RT, 4 h	0.051 g <b>15t</b>	24 %
23	0.170 g <b>1d</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.041 g <i>rac</i> - <b>34</b> (20 %)	0.128 g Piperidin (1.50 mmol), 1 bar H <sub>2</sub>	a) 10 ml DCE, RT, 3 h b) RT, 4 h	0.129 g <b>15q</b>	54 %
24	0.176 g <b>3c</b> (0.50 mmol)	0.021 g <b>32</b> (4 %), 0.021 g <i>rac</i> - <b>34</b> (20 %)	0.099 g HN(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (1.00 mmol), 1 bar H <sub>2</sub>	a) 5 ml DCE, RT, 15 min b) RT, 4 h	0.202 g <b>16a</b>	93 %
25	0.176 g <b>3c</b> (0.50 mmol)	0.021 g <b>32</b> (4 %), 0.021 g <i>rac</i> - <b>34</b> (20 %)	0.085 g Piperidin (1.00 mmol), 1 bar H <sub>2</sub>	a) 5 ml DCE, RT, 15 min b) RT, 4 h	0.132 g <b>16e</b>	63 %
26	0.176 g <b>3c</b> (0.50 mmol)	0.021 g <b>32</b> (4 %), 0.021 g <i>rac</i> - <b>34</b> (20 %)	0.087 g Butyl- methylamin (1.00 mmol), 1 bar H <sub>2</sub>	a) 5 ml DCE, RT, 15 min b) RT, 4 h	0.150 g <b>16d</b>	71 %
27	0.176 g <b>3c</b> (0.50 mmol)	0.021 g <b>32</b> (4 %), 0.021 g <i>rac</i> - <b>34</b> (20 %)	0.137 g <i>N</i> -Methyl- <i>p</i> - anisidin (1.00 mmol), 1 bar H <sub>2</sub>	a) 5 ml DCE, RT, 15 min b) RT, 4 h	0.067 g <b>16f</b>	28 %
28	0.176 g <b>3c</b> (0.50 mmol)	0.021 g <b>32</b> (4 %), 0.021 g <i>rac</i> - <b>34</b> (20 %)	0.071 g Pyrrolidin (1.00 mmol), 1 bar H <sub>2</sub>	a) 5 ml DCE, RT, 15 min b) RT, 4 h	0.044 g <b>16g</b>	22 %
29	0.176 g <b>3c</b> (0.50 mmol)	0.021 g <b>32</b> (4 %), 0.021 g <i>rac</i> - <b>34</b> (20 %)	0.121 g <i>N</i> -Methyl- benzylamin (1.00 mmol), 1 bar H <sub>2</sub>	a) 5 ml DCE, RT, 15 min b) RT, 4 h	0.176 g <b>16h</b>	77 %

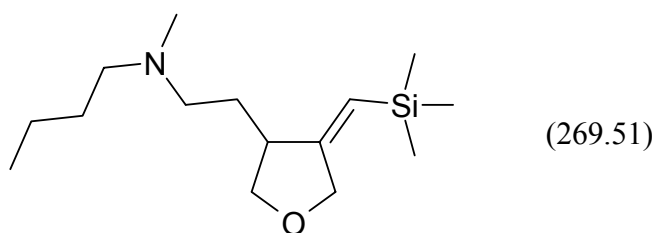
[a] Reaktionsbedingungen a) palladiumkatalysierte Alder-En-Reaktion, b) reduktive Aminierung. [b] n.t. = nicht trennbares Produktgemisch; k.U. = keine Umsetzung. [c] Bei den Ausbeuten handelt sich um isolierte Ausbeuten, nach Aufarbeitung und chromatographischer Trennung der Substanzgemische.

Cyclohexyl-methyl-(2-{4-[1-trimethylsilanyl-meth-(Z)-yliden]-tetrahydrofuran-3-yl}-ethyl)-amin (15i)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an basischem ALOX IV als stationärer Phase. Man erhielt **15i** in Form eines nahezu farblosen Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 2:1, ALOX (neutral)] = 0.27).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  0.06 (s, 9 H), 0.97-1.30 (m, 5 H), 1.36-1.52 (m, 1 H), 1.54-1.65 (m, 1 H), 1.67-1.86 (m, 5 H), 2.22 (s, 3 H), 2.27-2.52 (m, 3 H), 2.53-2.67 (m, 1 H), 3.43 (dd,  $J = 8.3$  Hz,  $J = 7.3$  Hz, 1 H), 4.01 (dd,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 7.3$  Hz, 1 H), 4.20-4.36 (m, 2 H), 5.37-5.42 (m, 1 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  -0.6 ( $\text{CH}_3$ ), 25.9 ( $\text{CH}_2$ ), 26.0 ( $\text{CH}_2$ ), 26.3 ( $\text{CH}_2$ ), 28.3 ( $\text{CH}_2$ ), 28.8 ( $\text{CH}_2$ ), 30.8 ( $\text{CH}_2$ ), 37.6 ( $\text{CH}_3$ ), 44.6 (CH), 51.7 ( $\text{CH}_2$ ), 62.7 (CH), 70.7 ( $\text{CH}_2$ ), 73.2 ( $\text{CH}_2$ ), 117.0 (CH), 160.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2929 (s), 2853 (m), 2791 (w), 1717 (w), 1633 (m), 1451 (m), 1248 (s), 1118 (w), 1061 (m), 936 (w), 839 (s), 691 (w). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 295 ( $[\text{M}]^+$ , 16), 280 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 10), 252 (18), 222 (17), 162 (21), 126 ( $[\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}]^+$ , 100), 73 ( $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 45). – HRMS [ $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{NOSi}$ ]: ber.: 295.2331, gef.: 295.2321. –  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{NOSi}$  (295.54): [%] ber.: C 69.09, H 11.25, N 4.74; gef.: C 69.26, H 11.09, N 4.87.

Butyl-methyl-(2-{4-[1-trimethylsilanyl-meth-(Z)-yliden]-tetrahydrofuran-3-yl}-ethyl)-amin (15k)

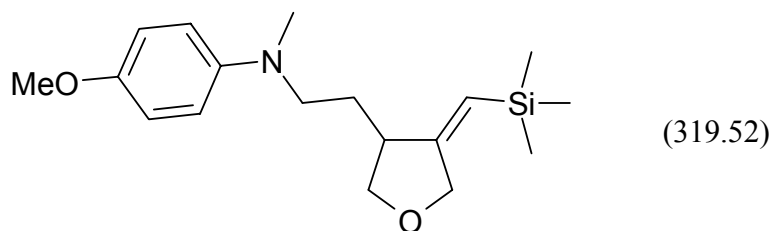


Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an basischem ALOX IV als stationärer Phase. Man erhielt **15k** in Form eines nahezu farblosen Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 2:1, ALOX (neutral)] = 0.32).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  0.05 (s, 9 H), 0.88 (t,  $J = 7.2$



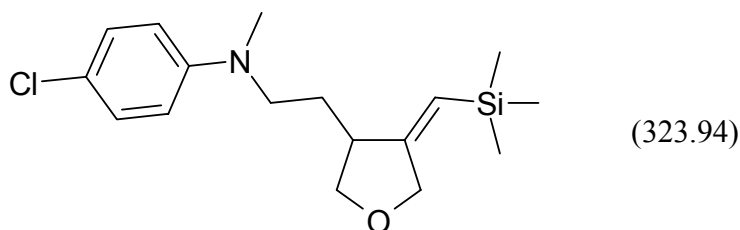
Hz, 3 H), 1.21-1.53 (m, 5 H), 1.71-1.84 (m, 1 H), 2.18 (s, 3 H), 2.21-2.42 (m, 4 H), 2.53-2.66 (m, 1 H), 3.43 (dd,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 7.0$  Hz, 1 H), 4.00 (dd,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 7.2$  Hz, 1 H), 4.20-4.35 (m, 2 H), 5.36-5.41 (m, 1 H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  -0.6 ( $\text{CH}_3$ ), 14.0 ( $\text{CH}_3$ ), 20.6 ( $\text{CH}_2$ ), 29.5 ( $\text{CH}_2$ ), 30.2 ( $\text{CH}_2$ ), 42.1 ( $\text{CH}_3$ ), 44.6 ( $\text{CH}$ ), 55.8 ( $\text{CH}_2$ ), 57.6 ( $\text{CH}_2$ ), 70.7 ( $\text{CH}_2$ ), 73.2 ( $\text{CH}_2$ ), 117.1 ( $\text{CH}$ ), 160.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2955 (s), 2861 (m), 2789 (m), 1633 (w), 1458 (w), 1248 (s), 1065 (s), 936 (w), 839 (s), 691 (w). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 269 ( $[\text{M}]^+$ , 41), 254 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 36), 226 ( $[\text{M}-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2]^+$ , 36), 196 (50), 100 ( $[\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}]^+$ , 100), 73 ( $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 100). – HRMS [ $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{NOSi}$ ]: ber.: 269.2175, gef.: 269.2198. –  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{NOSi}$  (269.51): [%] ber.: C 66.85, H 11.59, N 5.20; gef.: C 66.57, H 11.56, N 5.39.

(4-Methoxy-phenyl)-methyl-(2-{4-[1-trimethylsilanyl-meth-(Z)-yliden]-tetrahydrofuran-3-yl}-ethyl)-amin (**151**)



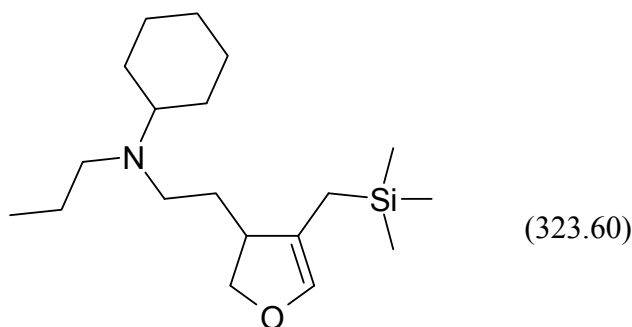
Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **151** in Form eines rot gefärbten Öls ( $R_f$  [ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :Ether 15:1,  $\text{SiO}_2$ ] = 0.51).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  0.10 (s, 9 H), 1.50-1.65 (m, 1 H), 1.83-1.96 (m, 1 H), 2.56-2.70 (m, 1 H), 2.86 (s, 3 H), 3.19-3.33 (m, 2 H), 3.53 (dd,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 7.0$  Hz, 1 H), 3.76 (s, 3 H), 4.06 (dd,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 7.0$  Hz, 1 H), 4.25-4.40 (m, 2 H), 5.41-5.46 (m, 1 H), 6.66-6.75 (m, 2 H), 6.80-6.88 (m, 2 H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  -0.6 ( $\text{CH}_3$ ), 29.0 ( $\text{CH}_2$ ), 38.9 ( $\text{CH}_3$ ), 44.3 ( $\text{CH}$ ), 52.0 ( $\text{CH}_2$ ), 55.7 ( $\text{CH}_3$ ), 70.7 ( $\text{CH}_2$ ), 73.0 ( $\text{CH}_2$ ), 114.6 ( $\text{CH}$ ), 114.7 ( $\text{CH}$ ), 117.5 ( $\text{CH}$ ), 144.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 151.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 160.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2951 (s), 2900 (m), 2852 (m), 2832 (m), 1632 (m), 1513 (s), 1464 (m), 1365 (m), 1295 (m), 1247 (s), 1182 (m), 1062 (m), 1042 (m), 935 (m), 839 (s), 692 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 319 ( $[\text{M}]^+$ , 25), 304 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 3), 251 (5), 201 (6), 150 ( $[\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}]^+$ , 100), 137 (15), 122 (17), 73 ( $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 12). – HRMS [ $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NO}_2\text{Si}$ ]: ber.: 319.1968, gef.: 319.1969. –  $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NO}_2\text{Si}$  (319.52): [%] ber.: C 67.66, H 9.15, N 4.38; gef.: C 67.95, H 9.17, N 4.40.

(4-Chlor-phenyl)-methyl-(2-{4-[1-trimethylsilanyl-meth-(Z)-yliden]-tetrahydrofuran-3-yl}-ethyl)-amin (**15m**)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **15m** in Form eines schwach gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 2:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.43). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  0.10 (s, 9 H), 1.52-1.67 (m, 1 H), 1.82-1.96 (m, 1 H), 2.55-2.69 (m, 1 H), 2.91 (s, 3 H), 3.21-3.43 (m, 2 H), 3.54 (dd,  $J = 8.5$  Hz,  $J = 6.6$  Hz, 1 H), 4.04 (dd,  $J = 8.5$  Hz,  $J = 7.0$  Hz, 1 H), 4.26-4.40 (m, 2 H), 5.42-5.46 (m, 1 H), 6.55-6.65 (m, 2 H), 7.11-7.21 (m, 2 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  -0.6 (CH<sub>3</sub>), 29.0 (CH<sub>2</sub>), 38.3 (CH<sub>3</sub>), 44.2 (CH), 50.8 (CH<sub>2</sub>), 70.7 (CH<sub>2</sub>), 72.9 (CH<sub>2</sub>), 113.2 (CH), 117.8 (CH), 120.9 (C<sub>quart.</sub>), 128.9 (CH), 147.5 (C<sub>quart.</sub>), 159.7 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2952 (s), 2897 (m), 2857 (m), 1632 (m), 1597 (s), 1501 (s), 1372 (m), 1248 (s), 1190 (m), 1063 (m), 935 (m), 867 (m), 839 (s), 808 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 325 ([M(<sup>37</sup>Cl)]<sup>+</sup>, 3), 323 ([M(<sup>35</sup>Cl)]<sup>+</sup>, 11), 156 ([C<sub>8</sub>H<sub>9</sub><sup>37</sup>CIN]<sup>+</sup>, 31), 154 ([C<sub>8</sub>H<sub>9</sub><sup>35</sup>CIN]<sup>+</sup>, 100), 120 (26), 73 ([Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 10). – HRMS [C<sub>17</sub>H<sub>26</sub><sup>37</sup>CINOSi]: ber.: 325.1443, gef.: 325.1446; [C<sub>17</sub>H<sub>26</sub><sup>35</sup>CINOSi]: ber.: 323.1472, gef.: 323.1507. – C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>CINOSi (323.94): [%] ber.: C 63.03, H 8.09, Cl 10.94, N 4.32; gef.: C 63.14, H 8.14, Cl 10.70, N 4.56.

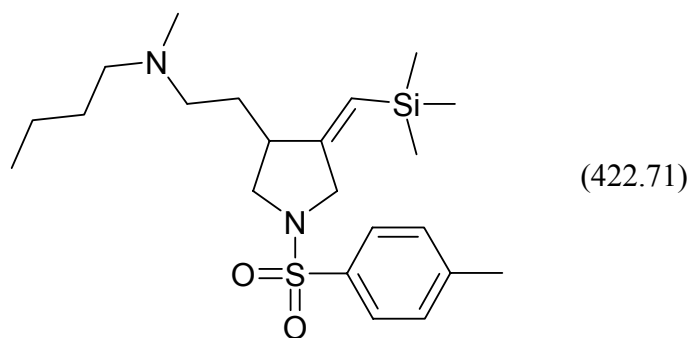
Cyclohexyl-propyl-[2-(4-trimethylsilanylmethyl-2,3-dihydrofuran-3-yl)-ethyl]-amin (**15x**)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an basischem ALOX IV als stationärer Phase. Man erhielt **15x** in Form eines nahezu farblosen Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 2:1, ALOX (neutral)] = 0.81). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  0.02 (s, 9 H), 0.85 (t,  $J = 7.4$

Hz, 3 H), 1.00-1.48 (m, 10 H), 1.54-1.84 (m, 6 H), 2.31-2.50 (m, 5 H), 2.67-2.81 (m, 1 H), 3.91 (dd,  $J = 8.8$  Hz,  $J = 7.2$  Hz, 1 H), 4.30 (t,  $J = 9.2$  Hz, 1 H), 5.93-5.96 (m, 1 H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$ -1.3 ( $\text{CH}_3$ ), 11.9 ( $\text{CH}_3$ ), 12.7 ( $\text{CH}_2$ ), 22.3 ( $\text{CH}_2$ ), 26.2 ( $\text{CH}_2$ ), 26.3 ( $\text{CH}_2$ ), 26.5 ( $\text{CH}_2$ ), 28.5 ( $\text{CH}_2$ ), 29.5 ( $\text{CH}_2$ ), 31.9 ( $\text{CH}_2$ ), 44.3 ( $\text{CH}$ ), 48.5 ( $\text{CH}_2$ ), 52.6 ( $\text{CH}_2$ ), 59.8 ( $\text{CH}$ ), 74.8 ( $\text{CH}_2$ ), 114.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 138.0 ( $\text{CH}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2954 (s), 2929 (s), 2854 (s), 2808 (m), 1650 (w), 1450 (m), 1248 (s), 1115 (m), 1092 (m), 1062 (m), 929 (w), 857 (s), 735 (w), 694 (w). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 323 ( $[\text{M}]^+$ , 14), 308 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 4), 250 ( $[\text{M}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 17), 154 ( $[\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}]^+$ , 100), 112 (9), 84 (21), 73 ( $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 15). – HRMS [ $\text{C}_{19}\text{H}_{37}\text{NOSi}$ ]: ber.: 323.2644, gef.: 323.2628.

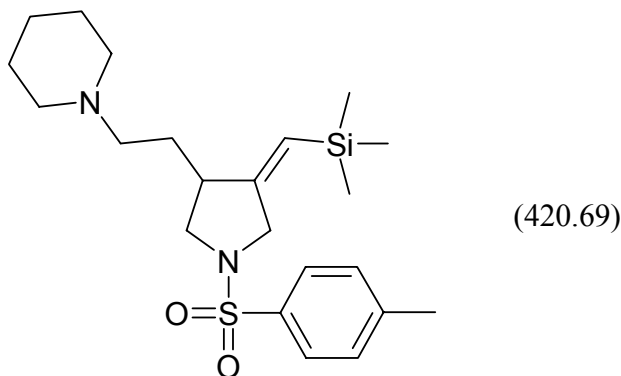
Butyl-methyl-(2-{1-(toluol-4-sulfonyl)-4-[1-trimethylsilanyl-meth-(Z)-yliden]-pyrrolidin-3-yl}-ethyl)-amin (**16d**)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an basischem ALOX IV als stationärer Phase. Man erhielt **16d** in Form eines nahezu farblosen Öls ( $R_f$  [ $n$ -Hexan:Ether 1:2, ALOX (neutral)] = 0.41).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  0.03 (s, 9 H), 0.88 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3 H), 1.19-1.45 (m, 5 H), 1.62-1.78 (m, 1 H), 2.13 (s, 3 H), 2.20-2.35 (m, 4 H), 2.41 (s, 3 H), 2.51-2.63 (m, 1 H), 2.77 (dd,  $J = 9.3$  Hz,  $J = 7.2$  Hz, 1 H), 3.44 (dd,  $J = 9.3$  Hz,  $J = 7.3$  Hz, 1 H), 3.67-3.75 (m, 1 H), 3.79-3.87 (m, 1 H), 5.31-5.35 (m, 1 H), 7.31 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2 H), 7.67 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2 H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$ -0.7 ( $\text{CH}_3$ ), 14.0 ( $\text{CH}_3$ ), 20.6 ( $\text{CH}_2$ ), 21.5 ( $\text{CH}_3$ ), 29.4 ( $\text{CH}_2$ ), 29.9 ( $\text{CH}_2$ ), 42.0 ( $\text{CH}_3$ ), 43.7 ( $\text{CH}$ ), 51.4 ( $\text{CH}_2$ ), 52.7 ( $\text{CH}_2$ ), 55.4 ( $\text{CH}_2$ ), 57.5 ( $\text{CH}_2$ ), 120.4 ( $\text{CH}$ ), 127.7 ( $\text{CH}$ ), 129.6 ( $\text{CH}$ ), 132.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 143.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 155.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2954 (s), 2861 (m), 2791 (m), 1720 (w), 1633 (w), 1593 (w), 1457 (m), 1350 (s), 1248 (s), 1166 (s), 1093 (s), 1036 (s), 842 (s), 664 (s), 590 (s), 550 (s). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 424 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 2), 407 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 14), 379 ( $[\text{M}-\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_3]^+$ , 5), 267 ( $[\text{M}-\text{SO}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_3]^+$ , 100), 180 (31), 149 (40), 91 ( $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ , 36), 73 ( $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 19). – HRMS [ $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_2\text{SSi}$ ]: ber.: 422.2423, gef.: 422.2366. –

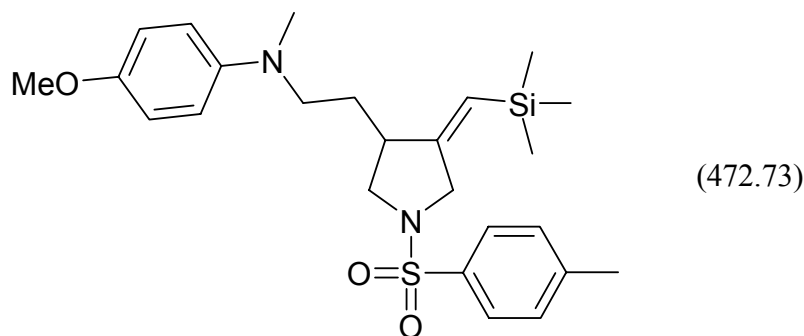
$C_{22}H_{38}N_2O_2SSi$  (422.71): [%] ber.: C 62.51, H 9.06, N 6.63, S 7.59; gef.: C 62.34, H 9.12, N 6.50, S 7.49.

1-(2-{1-(Toluol-4-sulfonyl)-4-[1-trimethylsilanyl-meth-(Z)-yliden]-pyrrolidin-3-yl}-ethyl)-piperidin (16e)



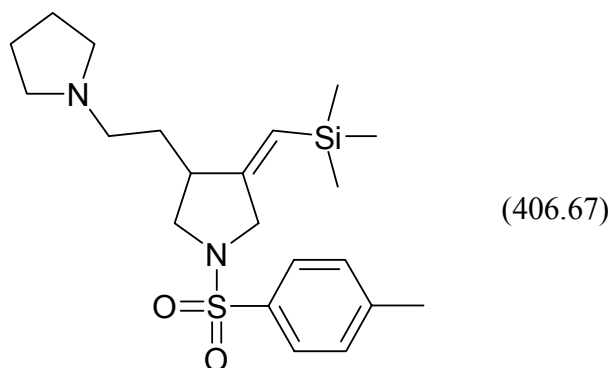
Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an basischem ALOX IV als stationärer Phase. Man erhielt **16e** in Form eines nahezu farblosen Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 2:1, ALOX (neutral)] = 0.54).  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz):  $\delta$  0.01 (s, 9 H), 1.21-1.44 (m, 3 H), 1.46-1.57 (m, 4 H), 1.64-1.79 (m, 1 H), 2.12-2.33 (m, 6 H), 2.39 (s, 3 H), 2.46-2.59 (m, 1 H), 2.74 (dd,  $J = 9.2$  Hz,  $J = 7.4$  Hz, 1 H), 3.46 (dd,  $J = 9.2$  Hz,  $J = 7.3$  Hz, 1 H), 3.64-3.72 (m, 1 H), 3.80-3.88 (m, 1 H), 5.30-5.34 (m, 1 H), 7.30 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2 H), 7.66 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2 H). –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  -0.7 (CH<sub>3</sub>), 21.4 (CH<sub>3</sub>), 24.3 (CH<sub>2</sub>), 25.8 (CH<sub>2</sub>), 29.5 (CH<sub>2</sub>), 43.9 (CH), 51.4 (CH<sub>2</sub>), 52.7 (CH<sub>2</sub>), 54.5 (CH<sub>2</sub>), 56.9 (CH<sub>2</sub>), 120.3 (CH), 127.7 (CH), 129.5 (CH), 132.5 (C<sub>quart.</sub>), 143.5 (C<sub>quart.</sub>), 155.7 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] 2934 (s), 2853 (m), 2802 (m), 2770 (m), 1722 (w), 1631 (m), 1593 (w), 1443 (m), 1351 (s), 1248 (s), 1166 (s), 1120 (m), 1093 (m), 1038 (m), 840 (s), 664 (s), 590 (s), 550 (s). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 421 ([M]<sup>+</sup>, 2), 405 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 2), 265 ([M-SO<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 8), 180 (7), 155 (10), 98 ([C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N]<sup>+</sup>, 100), 73 ([Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 32). – HRMS [ $C_{22}H_{36}N_2O_2SSi$ ]: ber.: 420.2267, gef.: 420.2259. –  $C_{22}H_{36}N_2O_2SSi$  (420.69): [%] ber.: C 62.81, H 8.63, N 6.66, S 7.62; gef.: C 63.00, H 8.73, N 6.62, S 7.38.

(4-Methoxy-phenyl)-methyl-(2-{1-(toluol-4-sulfonyl)-4-[1-trimethylsilanyl-meth-(Z)-yliden]-pyrrolidin-3-yl}-ethyl)-amin (**16f**)



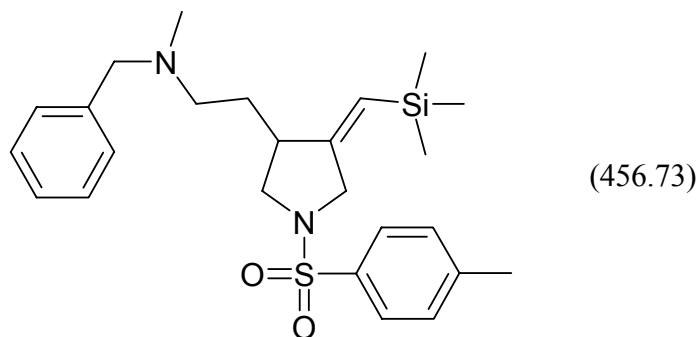
Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an basischem ALOX IV als stationärer Phase. Man erhielt **16f** in Form eines rot gefärbten Öls ( $R_f$  [ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :Ether 30:1, ALOX (neutral)] = 0.61).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  0.04 (s, 9 H), 1.33-1.50 (m, 1 H), 1.69-1.83 (m, 1 H), 2.41 (s, 3 H), 2.48-2.61 (m, 1 H), 2.78 (s, 3 H), 2.85 (dd,  $J = 9.3$  Hz,  $J = 6.8$  Hz, 1 H), 3.12-3.22 (m, 2 H), 3.41-3.50 (m, 1 H), 3.70-3.88 (m, 5 H), 5.32-5.35 (m, 1 H), 6.60-6.70 (m, 2 H), 6.76-6.85 (m, 2 H), 7.30 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H), 7.67 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  -0.7 ( $\text{CH}_3$ ), 21.5 ( $\text{CH}_3$ ), 29.0 ( $\text{CH}_2$ ), 39.2 ( $\text{CH}_3$ ), 43.5 (CH), 51.3 ( $\text{CH}_2$ ), 51.8 ( $\text{CH}_2$ ), 52.5 ( $\text{CH}_2$ ), 55.7 ( $\text{CH}_3$ ), 114.7 (CH), 115.0 (CH), 120.9 (CH), 127.7 (CH), 129.6 (CH), 132.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 143.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 143.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 151.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 155.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2952 (m), 2254 (w), 1632 (w), 1593 (w), 1513 (s), 1464 (w), 1347 (s), 1248 (s), 1165 (s), 1092 (w), 1017 (m), 911 (m), 840 (m), 733 (s), 665 (m), 591 (m), 550 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 473 ( $[\text{M}]^+$ , 5), 457 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 5), 267 ( $[\text{M}-\text{SO}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_3]^+$ , 24), 180 (27), 150 ( $[\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NO}]^+$ , 100), 91 ( $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ , 6), 73 ( $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 6). – HRMS [ $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_3\text{SSi}$ ]: ber.: 472.2216, gef.: 472.2205.

3-(2-Pyrrolidin-1-yl-ethyl)-1-(toluol-4-sulfonyl)-4-[1-trimethylsilanyl-meth-(Z)-yliden]-pyrrolidin (**16g**)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an basischem ALOX IV als stationärer Phase. Man erhielt **16g** in Form eines nahezu farblosen Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, ALOX (neutral)] = 0.22).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  0.04 (s, 9 H), 1.33-1.48 (m, 1 H), 1.71-1.85 (m, 5 H), 2.34-2.54 (m, 9 H), 2.55-2.67 (m, 1 H), 2.79 (dd,  $J = 9.1$  Hz,  $J = 7.3$  Hz, 1 H), 3.46 (dd,  $J = 9.1$  Hz,  $J = 7.3$  Hz, 1 H), 3.67-3.76 (m, 1 H), 3.81-3.89 (m, 1 H), 5.32-5.37 (m, 1 H), 7.29-7.35 (m, 2 H), 7.65-7.71 (m, 2 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  -0.7 ( $\text{CH}_3$ ), 21.5 ( $\text{CH}_3$ ), 23.4 ( $\text{CH}_2$ ), 31.5 ( $\text{CH}_2$ ), 43.8 (CH), 51.5 ( $\text{CH}_2$ ), 52.7 ( $\text{CH}_2$ ), 54.0 ( $\text{CH}_2$ ), 54.1 ( $\text{CH}_2$ ), 120.5 (CH), 127.8 (CH), 129.6 (CH), 132.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 143.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 155.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2956 (m), 2796 (m), 2254 (w), 1722 (w), 1631 (m), 1593 (w), 1454 (m), 1348 (s), 1249 (s), 1165 (s), 1093 (s), 1037 (s), 911 (s), 840 (s), 733 (s), 665 (s), 591 (s), 550 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 391 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 16), 251 ( $[\text{M}-\text{SO}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_3]^+$ , 100), 180 (48), 149 (16), 91 ( $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ , 20), 84 ( $[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}]^+$ , 98), 73 ( $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 26). – HRMS [ $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2\text{SSi}$ ]: ber.: 406.2110, gef.: 406.2102.

Benzyl-methyl-(2-(1-(toluol-4-sulfonyl)-4-[1-trimethylsilanyl-meth-(*Z*)-yliden]-pyrrolidin-3-yl)-ethyl)-amin (**16h**)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an basischem ALOX IV als stationärer Phase. Man erhielt **16h** in Form eines nahezu farblosen Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, ALOX (neutral)] = 0.65).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  0.05 (s, 9 H), 1.30-1.46 (m, 1 H), 1.69-1.83 (m, 1 H), 2.15 (s, 3 H), 2.24-2.39 (m, 2 H), 2.43 (s, 3 H), 2.57-2.70 (m, 1 H), 2.77 (dd,  $J = 9.2$  Hz,  $J = 7.1$  Hz, 1 H), 3.36-3.52 (m, 3 H), 3.69-3.78 (m, 1 H), 3.81-3.90 (m, 1 H), 5.29-5.34 (m, 1 H), 7.21-7.38 (m, 7 H), 7.65-7.74 (m, 2 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  -0.7 ( $\text{CH}_3$ ), 21.5 ( $\text{CH}_3$ ), 30.1 ( $\text{CH}_2$ ), 42.1 ( $\text{CH}_3$ ), 43.6 ( $\text{CH}_3$ ), 51.4 ( $\text{CH}_2$ ), 52.6 ( $\text{CH}_2$ ), 55.0 ( $\text{CH}_2$ ), 62.3 ( $\text{CH}_2$ ), 120.3 (CH), 126.9 (CH), 127.7 (CH), 128.2 (CH), 128.9 (CH), 129.6 (CH), 132.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 138.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 143.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 155.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3081 (w), 3066 (w), 3027 (w), 2952 (s), 2843 (m), 2790 (m), 1723 (w), 1631 (w), 1453 (m), 1350

(s), 1249 (m), 1165 (s), 1093 (m), 1017 (m), 845 (s), 739 (m), 709 (m), 664 (s), 590 (s), 550 (s). – CI MS (iso-Butan,  $m/z$  (%)): 457 ( $[M]^+$ , 100), 336 ( $[M-HN(CH_3)(CH_2(C_6H_5))]^+$ , 13), 301 ( $[M-SO_2(C_6H_4)CH_3]^+$ , 2). – HRMS  $[C_{25}H_{36}N_2O_2SSi]$ : ber.: 456.2267, gef.: 456.2212.

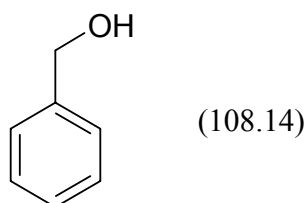
### 6.2.8 Versuche zur palladiumkatalysierten reduktiven Aminierung mit nicht-In-Allylalkohol-Substraten<sup>133</sup>

Alle palladiumkatalysierten reduktiven Aminierungen wurden nach derselben Reaktionsvorschrift durchgeführt. In einem 25-ml-Schlenkrohr wurde der Katalysator  $Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$  (**32**) eingewogen und in DCE gelöst. Anschließend wurden der jeweilige Aldehyd, das sekundäre Amin und die angegebene Menge *rac-N*-Acetyl-phenylalanin (*rac-34*) zugegeben. Weiterhin wurde in das Reaktionsgefäß eine Wasserstoffatmosphäre eingebracht. Die Mischung wurde die angegebene Zeit lang bei Raumtemperatur heftig gerührt. Nach der angegebenen Zeit wurde die Reaktionsmischung mit 150 ml Ether versetzt und mit festem Kaliumcarbonat getrocknet und basisch gestellt. Alle Feststoffe wurden abfiltriert, die Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und der jeweilige Rückstand durch Flash-Chromatographie gereinigt. Die jeweiligen exakten Einwaagen der Startmaterialien und die der Reaktionsprodukte sind aus folgender *Tabelle 33* ersichtlich.

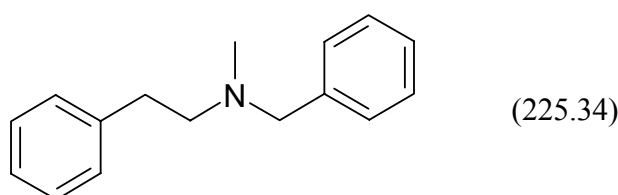
**Tabelle 33.** Versuchsübersicht der palladiumkatalysierten reduktiven Aminierungen mit nicht-In-Allylalkohol-Substraten – Einwaagen und Ausbeuten.

Nr.	Aldehyd	Katalysator	reduktive Aminierung	Reaktionsbedingungen	Prod. <sup>[a]</sup>	Ausb. <sup>[b]</sup>
1	0.159 g Benzaldehyd (1.50 mmol)	0.062 g <b>32</b> (4 %), 0.062 g <i>rac-34</i> (20 %)	0.298 g $HN(CH_2)_6$ (3.00 mmol), 1 bar $H_2$	15 ml DCE, RT, 4 h	0.160 g <b>38</b>	99 %
2	0.180 g 2-Phenyl- acetaldehyd (1.50 mmol)	0.062 g <b>32</b> (4 %), 0.062 g <i>rac-34</i> (20 %)	0.298 g $HN(CH_2)_6$ (3.00 mmol), 1 bar $H_2$	15 ml DCE, RT, 4 h	n.t.	---
3	0.168 g Cyclohexyl- carbaldehyd (1.50 mmol)	0.062 g <b>32</b> (4 %), 0.062 g <i>rac-34</i> (20 %)	0.364 g <i>N</i> -Methyl- benzylamin (3.00 mmol), 1 bar $H_2$	15 ml DCE, RT, 4 h	n.t.	---
4	0.120 g 2-Phenyl- acetaldehyd (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %), 0.041 g <i>rac-34</i> (20 %)	0.182 g <i>N</i> -Methyl- benzylamin (1.50 mmol), 1 bar $H_2$	10 ml DCE, RT, 4 h	0.183 g <b>39</b>	81 %

[a] n.t. = nicht trennbares Produktgemisch; k.U. = keine Umsetzung. [b] Bei den Ausbeuten handelt sich um isolierte Ausbeuten, nach Aufarbeitung und chromatographischer Trennung der Substanzgemische.

Phenyl-methanol (38)

Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an basischem ALOX IV als stationärer Phase. Man erhielt **38** in Form eines farblosen Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, ALOX (neutral)] = 0.33).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  3.35 (br, 1 H), 4.58 (s, 2 H), 7.29-7.38 (m, 5 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  64.7 ( $\text{CH}_2$ ), 126.8 (CH), 127.3 (CH), 128.3 (CH), 140.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3327 (s), 3064 (w), 3030 (w), 2931 (w), 2874 (w), 1953 (w), 1496 (m), 1454 (s), 1209 (m), 1080 (w), 1038 (s), 735 (s), 697 (s), 595 (w). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 108 ( $[\text{M}]^+$ , 100), 91 ( $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ , 17), 79 (83), 77 ( $[\text{M}-\text{CH}_2\text{OH}]^+$ , 46).

Benzyl-methyl-phenethyl-amin (39)

Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an basischem ALOX IV als stationärer Phase. Man erhielt **39** in Form eines schwach gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:1, ALOX (neutral)] = 0.67).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  2.26 (s, 3 H), 2.60-2.71 (m, 2 H), 2.78-2.85 (m, 2 H), 3.54 (s, 2 H), 7.13-7.31 (m, 10 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  33.9 ( $\text{CH}_2$ ), 42.1 ( $\text{CH}_3$ ), 59.2 ( $\text{CH}_2$ ), 62.2 ( $\text{CH}_2$ ), 126.0 (CH), 127.0 (CH), 128.3 (CH), 128.4 (CH), 128.8 (CH), 129.0 (CH), 139.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 140.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3061 (w), 3026 (w), 2946 (w), 2839 (w), 2789 (m), 1680 (m), 1636 (m), 1598 (m), 1495 (m), 1453 (m), 1386 (w), 1122 (w), 1075 (w), 1048 (w), 1028 (w), 739 (s), 698 (s). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 225 ( $[\text{M}]^+$ , 3), 134 ( $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_7]^+$ , 100), 91 ( $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ , 95). – HRMS [ $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}$  ( $[\text{M}-\text{H}_2]^+$ ): ber.: 223.1361, gef.: 223.1357. –  $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}$  (225.34): [%] ber.: C 85.29, H 8.50, N 6.22; gef.: C 84.95, H 8.20, N 6.08.



6.2.9 Vorversuche zur enantioselektiven palladiumkatalysierten *Alder*-En-Reaktion

Alle hier aufgeführten palladiumkatalysierten *Alder*-En-Reaktionen wurden nach derselben Reaktionsvorschrift durchgeführt. In einem 25-ml-Schlenkkolben wurde der Katalysator Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·CHCl<sub>3</sub> (**32**) vorgelegt und in DCE gelöst. Anschließend wurden das Substrat und nach kurzem Rühren die angegebene Menge Carbonsäure zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur gerührt und mittels DC-Kontrolle überwacht. Nach abgeschlossener Reaktion wurde die Reaktionsmischung auf 150 ml Ether gegossen und von allen festen Rückständen abfiltriert. Anschließend erfolgte im Falle einer erfolgreichen Umsetzung die Reinigung des Rohproduktes mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel. Die jeweiligen genauen Einwaagen der Startmaterialien und die entsprechenden Produkte sind in *Tabelle 34* zusammengefasst.

**Tabelle 34.** *Versuchsübersicht der palladiumkatalysierten Alder-En-Reaktionen – Einwaagen und Ausbeuten.*

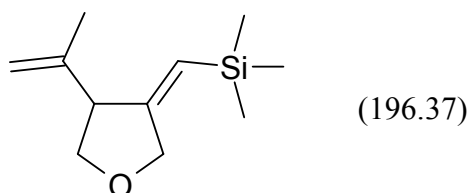
Nr.	Substrat	Kat.	org. Säure	LM	Temp.	t	Prod. <sup>[a]</sup>	Ausb. <sup>[b]</sup>
1	0.312 g <b>2a</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %)	0.041 g ( <i>S</i> )- <b>34</b> (20 %)	10 ml DCE	RT	24 h	0.191 g <b>5c</b>	61 %
2	0.186 g <b>40a</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %)	0.092 g HCOOH (2.00 mmol)	10 ml DCE	RT	48 h	U.u.	---
3	0.186 g <b>40a</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %)	0.092 g HCOOH (2.00 mmol)	10 ml DCE	30-40 °C	20 h	U.u.	---
4	0.186 g <b>40a</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %)	0.189 g Chloressigsäure (2.00 mmol)	10 ml DCE	RT	58 h	U.u.	---
5	0.200 g <b>40b</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %)	0.092 g HCOOH (2.00 mmol)	10 ml DCE	RT	72 h	U.u.	---
6	0.182 g <b>40c</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %)	0.092 g HCOOH (2.00 mmol)	10 ml DCE	RT	4 h	n.t.	---
7	0.196 g <b>40d</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %)	0.092 g HCOOH (2.00 mmol)	10 ml DCE	RT	2 h	n.t.	---
8	0.196 g <b>40d</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %)	0.041 g ( <i>S</i> )- <b>34</b> (20 %)	10 ml DCE	RT	24 h	n.t.	---

**Fortsetzung der Tabelle 34.** *Versuchsübersicht der palladiumkatalysierten Alder-En-Reaktionen – Einwaagen und Ausbeuten.*

Nr.	Substrat	Kat.	org. Säure	LM	Temp.	t	Prod. <sup>[a]</sup>	Ausb. <sup>[b]</sup>
9	0.295 g <b>40d</b> (1.50 mmol)	0.062 g <b>32</b> (4 %)	0.031 g <i>rac</i> - <b>34</b> (10 %)	15 ml DCE	RT	72 h	0.162 g <b>43</b>	55 %
10	0.295 g <b>40d</b> (1.50 mmol)	0.062 g <b>32</b> (4 %)	0.031 g ( <i>S</i> )- <b>34</b> (10 %)	15 ml DCE	RT	72 h	0.165 g <b>43</b>	55 %
11	0.314 g <b>41a</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %)	0.092 g HCOOH (2.00 mmol)	10 ml DCE	RT	48 h	k.U.	---
12	0.310 g <b>41b</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %)	0.092 g HCOOH (2.00 mmol)	10 ml DCE	RT	48 h	U.u.	---
13	0.292 g <b>42a</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %)	0.092 g HCOOH (2.00 mmol)	10 ml DCE	RT	72 h	U.u.	---
14	0.288 g <b>42b</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %)	0.092 g HCOOH (2.00 mmol)	10 ml DCE	RT	24 h	n.t.	---
15	0.288 g <b>42b</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %)	0.041 g ( <i>S</i> )- <b>34</b> (20 %)	10 ml DCE	RT	24 h	U.u.	---
16	0.288 g <b>42b</b> (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %)	0.041 g ( <i>S</i> )- <b>34</b> (20 %)	10 ml DCE	RT	72 h	U.u.	---

[a] k.U. = keine Umsetzung; U.u. = Umsetzung unvollständig; n.t. = untrennbares Produktgemisch. [b] Bei den Ausbeuten handelt sich um isolierte Ausbeuten, nach Aufarbeitung und chromatographischer Trennung der Substanzgemische.

[4-Isopropenyl-dihydrofuran-(3*Z*)-ylidenmethyl]-trimethyl-silan (**43**)



Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Man erhielt **43** in Form eines gelb gefärbten Öls ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 5:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.62). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  -0.09 (s, 9 H), 1.47 (s, 3 H), 3.14-3.23 (m, 1 H), 3.53 (dd,  $J = 8.6$  Hz,  $J = 7.2$  Hz, 1 H), 3.82 (dd,  $J = 8.5$  Hz,  $J = 8.3$  Hz, 1 H), 4.12 (dt,  $J = 13.8$  Hz,  $J = 2.1$  Hz, 1 H), 4.17-4.24 (m, 1 H), 4.64-4.71 (m, 2 H), 5.22-5.26 (m, 1 H). – <sup>13</sup>C-

NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  -0.7 (CH<sub>3</sub>), 18.3 (CH<sub>3</sub>), 55.2 (CH), 71.0 (CH<sub>2</sub>), 71.5 (CH<sub>2</sub>), 113.9 (CH<sub>2</sub>), 118.8 (CH), 144.0 (C<sub>quart.</sub>), 158.2 (C<sub>quart.</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 3076 (w), 2954 (m), 2899 (w), 2857 (m), 1633 (m), 1440 (w), 1375 (w), 1324 (w), 1249 (s), 1076 (s), 936 (m), 887 (s), 838 (s), 768 (m), 691 (m). – EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 195 ([M-H]<sup>+</sup>, 100), 153 ([M-H-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup>, 20), 73 ([Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 61). – HRMS [C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>OSi]: ber.: 196.1283, gef.: 196.1230.

## 6.2.10 Reaktionsstudien zur palladiumkatalysierten Alder-En-Reaktion

### 6.2.10.1 Qualitative Untersuchungen zur palladiumkatalysierten Alder-En-Reaktion

Alle hier durchgeführten palladiumkatalysierten Cycloisomerisierungs-Reaktionen wurden nach derselben Reaktionsvorschrift vorgenommen. In einem 30-ml-Reaktionsröhrchen mit Schraubdeckel wurden 0.041 g (0.04 mmol) Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·CHCl<sub>3</sub> (**32**) vorgelegt und in exakt 10 ml DCE gelöst. Die Reaktionsmischungen wurden auf die angegebene Temperatur gebracht. Anschließend erfolgte die Zugabe von 0.198 g (1.00 mmol) In-Allylalkohol-Substrat **1b** und nach kurzem Rühren die Zugabe der jeweiligen Menge an organischer Säure, um die Reaktion zu starten. Die Reaktionen wurden mittels DC überwacht und nach Abschluss der Cycloisomerisierung-Reaktion durch Gießen der Mischung auf 150 ml Ether gestoppt. Die Rohmischungen wurden filtriert und anschließend zur Reinigung jeweils einer Flash-Chromatographie an Kieselgel unterzogen. Die exakten Einwaagen der Startmaterialien und die Ausbeuten an Produkt **4c** können der folgenden *Tabelle 35* entnommen werden.

**Tabelle 35.** *Versuchsübersicht der palladiumkatalysierten Alder-En-Reaktionen in Abhängigkeit von der verwendeten Säure und der Reaktionstemperatur – Einwaagen und Ausbeuten.*

Nr.	Substrat <b>1b</b>	Katalysator <b>32</b>	org. Säure	Reaktionsbedingungen	Ausb. <sup>[a]</sup>
1	0.198 g (1.00 mmol)	0.041 g (4 %)	0.006 g Essigsäure (10 %)	10 ml DCE, 25 °C, 35 min	82 %
2	0.198 g (1.00 mmol)	0.041 g (4 %)	0.012 g Essigsäure (20 %)	10 ml DCE, 25 °C, 15 min	83 %
3	0.198 g (1.00 mmol)	0.041 g (4 %)	0.006 g Essigsäure (10 %)	10 ml DCE, 10 °C, 75 min	72 %

**Fortsetzung der Tabelle 35.** *Versuchsübersicht der palladiumkatalysierten Alder-En-Reaktionen in Abhängigkeit von der verwendeten Säure und der Reaktionstemperatur – Einwaagen und Ausbeuten.*

Nr.	Substrat 1b	Katalysator 32	org. Säure	Reaktionsbedingungen	Ausb. <sup>[a]</sup>
4	0.198 g (1.00 mmol)	0.041 g (4 %)	0.012 g Essigsäure (20 %)	10 ml DCE, 10 °C, 60 min	87 %
5	0.198 g (1.00 mmol)	0.041 g (4 %)	0.006 g Essigsäure (10 %)	10 ml DCE, 0 °C, 120 min	80 %
6	0.198 g (1.00 mmol)	0.041 g (4 %)	0.012 g Essigsäure (20 %)	10 ml DCE, 0 °C, 105 min	77 %
7	0.198 g (1.00 mmol)	0.041 g (4 %)	0.005 g Ameisensäure (10 %)	10 ml DCE, 25 °C, 15 min	83 %
8	0.198 g (1.00 mmol)	0.041 g (4 %)	0.010 g Ameisensäure (20 %)	10 ml DCE, 25 °C, 5 min	79 %
9	0.198 g (1.00 mmol)	0.041 g (4 %)	0.005 g Ameisensäure (10 %)	10 ml DCE, 10 °C, 30 min	84 %
10	0.198 g (1.00 mmol)	0.041 g (4 %)	0.010 g Ameisensäure (20 %)	10 ml DCE, 10 °C, 15 min	85 %
11	0.198 g (1.00 mmol)	0.041 g (4 %)	0.005 g Ameisensäure (10 %)	10 ml DCE, 0 °C, 60 min	86 %
12	0.198 g (1.00 mmol)	0.041 g (4 %)	0.010 g Ameisensäure (20 %)	10 ml DCE, 0 °C, 45 min	83 %
13	0.198 g (1.00 mmol)	0.041 g (4 %)	0.018 g Atrolactinsäure (10 %)	10 ml DCE, 25 °C, 15 min	82 %
14	0.198 g (1.00 mmol)	0.041 g (4 %)	0.036 g Atrolactinsäure (20 %)	10 ml DCE, 25 °C, 5 min	79 %
15	0.198 g (1.00 mmol)	0.041 g (4 %)	0.018 g Atrolactinsäure (10 %)	10 ml DCE, 10 °C, 30 min	84 %
16	0.198 g (1.00 mmol)	0.041 g (4 %)	0.036 g Atrolactinsäure (20 %)	10 ml DCE, 10 °C, 20 min	83 %
17	0.198 g (1.00 mmol)	0.041 g (4 %)	0.018 g Atrolactinsäure (10 %)	10 ml DCE, 0 °C, 75 min	80 %
18	0.198 g (1.00 mmol)	0.041 g (4 %)	0.036 g Atrolactinsäure (20 %)	10 ml DCE, 0 °C, 75 min	80 %
19	0.198 g (1.00 mmol)	0.041 g (4 %)	0.021 g <i>rac</i> - <b>34</b> (10 %)	10 ml DCE, 25 °C, 15 min	78 %
20	0.198 g (1.00 mmol)	0.041 g (4 %)	0.042 g <i>rac</i> - <b>34</b> (20 %)	10 ml DCE, 25 °C, 15 min	85 %

**Fortsetzung der Tabelle 35.** *Versuchsübersicht der palladiumkatalysierten Alder-En-Reaktionen in Abhängigkeit von der verwendeten Säure und der Reaktionstemperatur – Einwaagen und Ausbeuten.*

Nr.	Substrat <b>1b</b>	Katalysator <b>32</b>	org. Säure	Reaktionsbedingungen	Ausb. <sup>[a]</sup>
21	0.198 g (1.00 mmol)	0.041 g (4 %)	0.021 g <i>rac</i> - <b>34</b> (10 %)	10 ml DCE, 10 °C, 45 min	87 %
22	0.198 g (1.00 mmol)	0.041 g (4 %)	0.042 g <i>rac</i> - <b>34</b> (20 %)	10 ml DCE, 10 °C, 30 min	82 %
23	0.198 g (1.00 mmol)	0.041 g (4 %)	0.021 g <i>rac</i> - <b>34</b> (10 %)	10 ml DCE, 0 °C, 80 min	79 %
24	0.198 g (1.00 mmol)	0.041 g (4 %)	0.042 g <i>rac</i> - <b>34</b> (20 %)	10 ml DCE, 0 °C, 50 min	81 %
25	0.198 g (1.00 mmol)	0.041 g (4 %)	0.013 g Dichloressigsäure (10 %)	10 ml DCE, 25 °C, 15 min	74 %
26	0.198 g (1.00 mmol)	0.041 g (4 %)	0.026 g Dichloressigsäure (20 %)	10 ml DCE, 25 °C, 15 min	73 %
27	0.198 g (1.00 mmol)	0.041 g (4 %)	0.013 g Dichloressigsäure (10 %)	10 ml DCE, 10 °C, 45 min	64 %
28	0.198 g (1.00 mmol)	0.041 g (4 %)	0.026 g Dichloressigsäure (20 %)	10 ml DCE, 10 °C, 60 min	63 %
29	0.198 g (1.00 mmol)	0.041 g (4 %)	0.013 g Dichloressigsäure (10 %)	10 ml DCE, 0 °C, 120 min	60 %
30	0.198 g (1.00 mmol)	0.041 g (4 %)	0.026 g Dichloressigsäure (20 %)	10 ml DCE, 0 °C, 160 min	54 %

[a] Bei den Ausbeuten handelt sich um isolierte Ausbeuten, nach Aufarbeitung und chromatographischer Trennung der Substanzgemische.

### 6.2.10.2 Quantitative Untersuchungen zur palladiumkatalysierten Alder-En-Reaktion

Die hier aufgeführten kinetischen Messungen beruhen auf den zuvor durchgeführten Untersuchungen. In einem 25-ml-Schlenkkolben wurde unter Inertbedingungen die angegebene Menge an Katalysator Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·CHCl<sub>3</sub> (**32**) eingewogen und in der entsprechenden Menge des jeweiligen absoluten Lösemittels gelöst. Anschließend erfolgte die Zugabe eines Additivs, wenn angegeben, dann die Zugabe von 0.198 g (1.00 mmol) In-Allylalkohol-Substrat **1b** und als Letztes die Zugabe der entsprechenden Menge an

organischer Carbonsäure. Der Zeitpunkt der Zugabe der Carbonsäure diente als Startpunkt der kinetischen Messungen. Von diesem Zeitpunkt an wurden aus der Reaktionsmischung jeweils in den angegebenen Zeitintervallen Proben von 100  $\mu\text{l}$  entnommen. Die Reaktion wurde durch Einbringen dieser Proben in exakt 1.00 ml einer Standardlösung gestoppt. Dabei handelte es sich um eine Lösung von Triphenylphosphan (zum Stoppen der Alder-En-Reaktion) und Hexamethylbenzol (als Standard für die HPLC) in absolutem Hexan, wobei auf 250 ml Lösung exakt 0.0787 g ( $1.2 \cdot 10^{-3}$  M) Triphenylphosphan und 0.0406 g ( $1.0 \cdot 10^{-3}$  M) Hexamethylbenzol eingewogen wurden. Die so erhaltenen Rohproben mit einem Gesamtvolumen von 1.10 ml wurden über Glaswolle filtriert und einzeln in der HPLC vermessen. Die Auswertung der erhaltenen Chromatogramme erfolgte durch Vergleich der Integrale des Standards bezogen auf die erhaltenen Integrale des Produkts, wodurch man eine Aussage über den Fortschritt der Reaktion bzw. über den Umsatz machen konnte. Die Linearität dieser Beziehung wurde zuvor durch Aufnahme einer Kalibrierkurve bewiesen (vgl. Anhang, *Diagramm 10*).

Die einzelnen exakten Einwaagen der Startmaterialien sind der folgenden *Tabelle 36* aufgeführt.

**Tabelle 36.** *Versuchsübersicht der quantitativen Messungen der palladiumkatalysierten Alder-En-Reaktionen.*

Nr.	Substrat 1b	Katalysator (+Additiv)	org. Säure	LM	Probenentnahme [min]	Diag. <sup>[a]</sup>
1	0.198 g (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %)	0.006 g Essigsäure (10 %)	10 ml DCE	0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50, 3.00, 3.50, 4.00, 4.50, 5.00, 6.00, 8.00, 10.00, 12.00, 15.00, 20.00, 25.00, 30.00	11
2	0.198 g (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %)	0.012 g Essigsäure (20 %)	10 ml DCE	0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50, 3.00, 3.50, 4.00, 4.50, 5.00, 6.00, 8.00, 10.00, 12.00, 15.00, 20.00, 25.00, 30.00	11
3	0.198 g (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %)	0.018 g Essigsäure (30 %)	10 ml DCE	0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50, 3.00, 3.50, 4.00, 4.50, 5.00, 6.00, 8.00, 10.00, 12.00, 15.00, 20.00, 25.00, 30.00	11
4	0.198 g (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %)	0.005 g Ameisensäure (10 %)	10 ml DCE	0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25, 1.50, 1.75, 2.00, 2.25, 2.50, 2.75, 3.00, 3.50, 4.00, 5.00, 6.00, 8.00, 10.00	12

**Fortsetzung der Tabelle 36.** *Versuchsübersicht der quantitativen Messungen der palladiumkatalysierten Alder-En-Reaktionen.*

Nr.	Substrat 1b	Katalysator (+Additiv)	org. Säure	LM	Probenentnahme [min]	Diag. <sup>[a]</sup>
5	0.198 g (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %)	0.009 g Ameisensäure (20 %)	10 ml DCE	0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25, 1.50, 1.75, 2.00, 2.25, 2.50, 2.75, 3.00, 3.50, 4.00, 5.00, 6.00, 8.00, 10.00	12
6	0.198 g (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %)	0.014 g Ameisensäure (30 %)	10 ml DCE	0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25, 1.50, 1.75, 2.00, 2.25, 2.50, 2.75, 3.00, 3.50, 4.00, 5.00, 6.00, 8.00, 10.00	12
7	0.198 g (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %)	0.017 g Atrolactinsäure (10 %)	10 ml DCE	0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25, 1.50, 1.75, 2.00, 2.25, 2.50, 3.00, 3.50, 4.00, 5.00, 6.00, 8.00, 10.00, 12.00, 15.00	13
8	0.198 g (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %)	0.033 g Atrolactinsäure (20 %)	10 ml DCE	0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25, 1.50, 1.75, 2.00, 2.25, 2.50, 3.00, 3.50, 4.00, 5.00, 6.00, 8.00, 10.00, 12.00, 15.00	13
9	0.198 g (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %)	0.050 g Atrolactinsäure (30 %)	10 ml DCE	0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25, 1.50, 1.75, 2.00, 2.25, 2.50, 3.00, 3.50, 4.00, 5.00, 6.00, 8.00, 10.00, 12.00, 15.00	13
10	0.198 g (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %)	0.021 g <i>rac</i> - <b>34</b> (10 %)	10 ml DCE	0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25, 1.50, 2.00, 2.50, 3.00, 3.50, 4.00, 5.00, 6.00, 8.00, 10.00, 12.00, 15.00, 20.00, 25.00	14
11	0.198 g (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %)	0.041 g <i>rac</i> - <b>34</b> (20 %)	10 ml DCE	0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25, 1.50, 2.00, 2.50, 3.00, 3.50, 4.00, 5.00, 6.00, 8.00, 10.00, 12.00, 15.00, 20.00, 25.00	14
12	0.198 g (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %)	0.062 g <i>rac</i> - <b>34</b> (30 %)	10 ml DCE	0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25, 1.50, 2.00, 2.50, 3.00, 3.50, 4.00, 5.00, 6.00, 8.00, 10.00, 12.00, 15.00, 20.00, 25.00	14
13	0.198 g (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %)	0.013 g Dichloressigsäure (10 %)	10 ml DCE	0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25, 1.50, 1.75, 2.00, 2.25, 2.50, 3.00, 3.50, 4.00, 5.00, 6.00, 8.00, 10.00, 12.00, 15.00	15
14	0.198 g (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %)	0.026 g Dichloressigsäure (20 %)	10 ml DCE	0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25, 1.50, 1.75, 2.00, 2.25, 2.50, 3.00, 3.50, 4.00, 5.00, 6.00, 8.00, 10.00, 12.00, 15.00	15

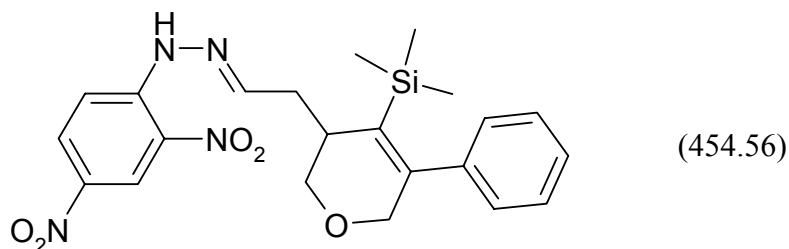
**Fortsetzung der Tabelle 36.** *Versuchsübersicht der quantitativen Messungen der palladiumkatalysierten Alder-En-Reaktionen.*

Nr.	Substrat 1b	Katalysator (+Additiv)	org. Säure	LM	Probenentnahme [min]	Diag. <sup>[a]</sup>
15	0.198 g (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %)	0.039 g Dichloressigsäure (30 %)	10 ml DCE	0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25, 1.50, 1.75, 2.00, 2.25, 2.50, 3.00, 3.50, 4.00, 5.00, 6.00, 8.00, 10.00, 12.00, 15.00	15
16	0.198 g (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %)	0.009 g Ameisensäure (20 %)	10 ml THF	0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50, 3.00, 3.50, 4.00, 4.50, 5.00, 6.00, 8.00, 10.00, 12.00, 15.00, 20.00, 25.00, 30.00	16
17	0.198 g (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %)	0.009 g Ameisensäure (20 %)	10 ml Dioxan	0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25, 1.50, 1.75, 2.00, 2.25, 2.50, 2.75, 3.00, 3.50, 4.00, 5.00, 6.00, 8.00, 10.00, 12.00, 15.00	16
18	0.198 g (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %)	0.009 g Ameisensäure (20 %)	10 ml Aceton	0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25, 1.50, 1.75, 2.00, 2.25, 2.50, 2.75, 3.00, 3.50, 4.00, 5.00, 6.00, 8.00, 10.00, 12.00, 15.00	16
19	0.198 g (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %)	0.009 g Ameisensäure (20 %)	5 ml DCE	0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25, 1.50, 1.75, 2.00, 2.25, 2.50, 2.75, 3.00, 3.25, 3.50, 4.00, 5.00, 6.00, 8.00, 10.00	17
20	0.198 g (1.00 mmol)	0.041 g <b>32</b> (4 %)	0.009 g Ameisensäure (20 %)	20 ml DCE	0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25, 1.50, 1.75, 2.00, 2.50, 3.00, 3.50, 4.00, 5.00, 6.00, 8.00, 10.00, 12.00, 15.00, 20.00	17
21	0.198 g (1.00 mmol)	0.021 g <b>32</b> (2 %)	0.005 g Ameisensäure (10 %)	10 ml DCE	0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50, 3.00, 4.00, 5.00, 6.00, 8.00, 10.00, 12.00, 14.00, 16.00, 18.00, 20.00, 25.00, 30.00	18
22	0.198 g (1.00 mmol)	0.011 g <b>32</b> (1 %)	0.002 g Ameisensäure (5 %)	10 ml DCE	0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50, 3.00, 4.00, 5.00, 6.00, 8.00, 10.00, 12.00, 14.00, 16.00, 18.00, 20.00, 25.00, 30.00, 35.00	18

[a] Auswertung im Anhang, Diagramm-Nr. angegeben.



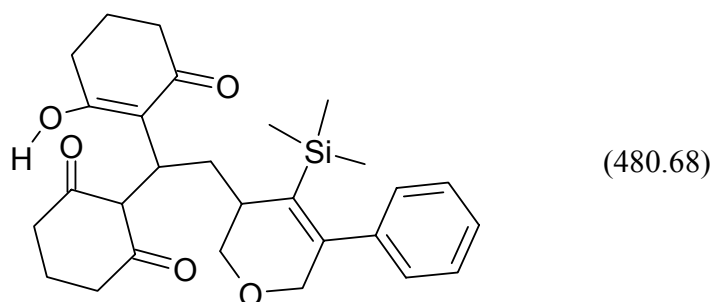
## 6.2.11 Weiterführende Transformationen von Carbopalladierungs-Cyclisierungsprodukten

*N*-(2,4-Dinitro-phenyl)-*N'*-[2-(5-phenyl-4-trimethylsilanyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-3-yl)-eth-  
(*E*)-yliden]-hydrazin (**48**)

In einem 50-ml-Schraubdeckelgefäß wurden 0.548 g (2.00 mmol) **10a** in 20 ml Ethanol gelöst und mit 0.488 g (1.90 mmol) 2,4-Dinitro-phenyl-hydrazin versetzt. Anschließend wurde die Mischung 1.5 h lang auf 80 °C unter Rückfluss erhitzt. Der Rückstand wurde zur Reinigung einer Flash-Chromatographie (*n*-Hexan:Ether 1:1) an Kieselgel unterzogen. Diese lieferte als Produkt 0.710 g (1.56 mmol) **48** in Form eines intensiv gelb gefärbten Feststoffs ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:2, SiO<sub>2</sub>] = 0.62). Ausbeute: 82 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):  $\delta$  -0.13 (s, 9 H), 2.58-2.63 (m, 2 H), 2.79-2.87 (m, 1 H), 3.74-3.79 (m, 1 H), 3.94-3.98 (m, 1 H), 4.13 (d,  $J = 17.1$  Hz, 1 H), 4.27 (dd,  $J = 17.1$  Hz,  $J = 2.3$  Hz, 1 H), 7.09-7.12 (m, 2 H), 7.29-7.35 (m, 3 H), 7.64-7.68 (m, 1 H), 7.95 (d,  $J = 9.6$  Hz, 1 H), 8.32 (dd,  $J = 9.6$  Hz,  $J = 2.6$  Hz, 1 H), 9.12-9.14 (m, 1 H), 11.08 (s, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125.8 MHz):  $\delta$  0.4 (CH<sub>3</sub>), 34.8 (CH), 35.6 (CH<sub>2</sub>), 66.8 (CH<sub>2</sub>), 70.5 (CH<sub>2</sub>), 116.5 (CH), 123.5 (CH), 127.6 (CH), 128.1 (CH), 128.6 (CH), 130.0 (CH), 134.1 (C<sub>quart.</sub>), 137.9 (C<sub>quart.</sub>), 140.4 (C<sub>quart.</sub>), 145.1 (C<sub>quart.</sub>), 149.3 (C<sub>quart.</sub>), 149.7 (C<sub>quart.</sub>), 151.0 (CH). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2954 (w), 1619 (s), 1593 (m), 1518 (m), 1423 (w), 1335 (s), 1308 (w), 1280 (w), 1249 (w), 1139 (w), 1082 (w), 837 (m), 762 (w), 703 (w). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 454 ([M]<sup>+</sup>, 15), 439 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 21), 231 ([M-C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 88), 105 (38), 73 ([Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 11). – HRMS [C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Si]: ber.: 454.1672, gef.: 454.1676.

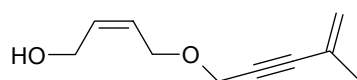
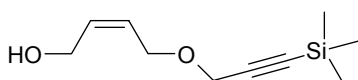
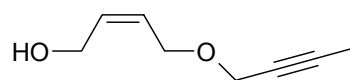
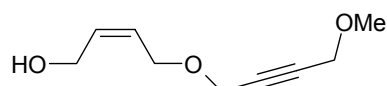
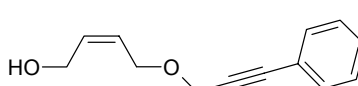
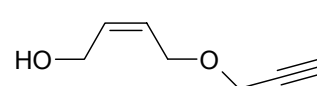
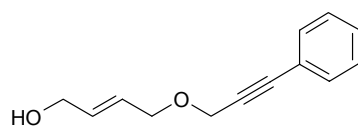
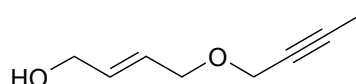
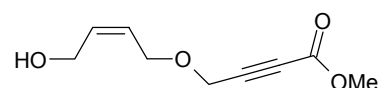
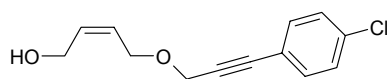
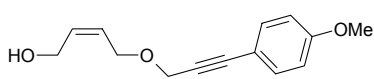
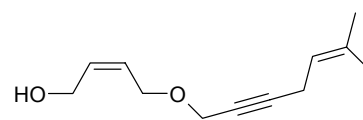
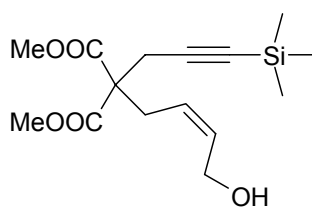
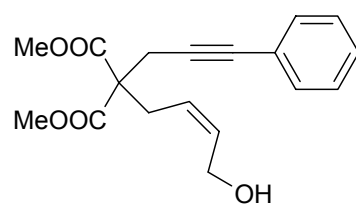
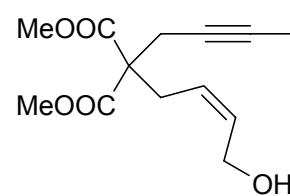
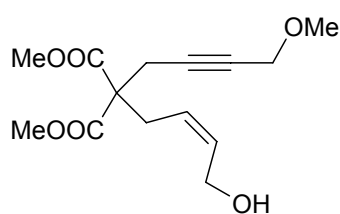
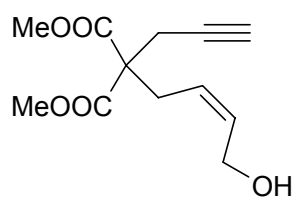
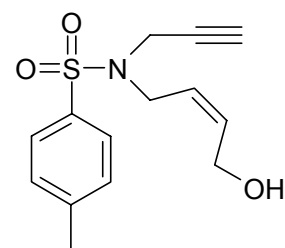
2-[1-(2-Hydroxy-6-oxo-cyclohex-1-enyl)-2-(5-phenyl-4-trimethylsilanyl-3,6-dihydro-2H-pyran-3-yl)-ethyl]-cyclohexan-1,3-dion (49)

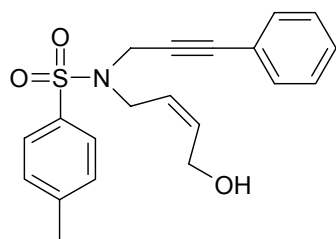
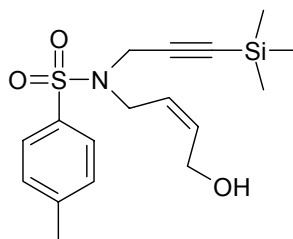
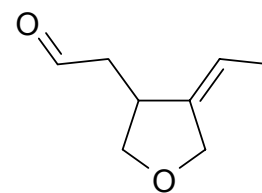
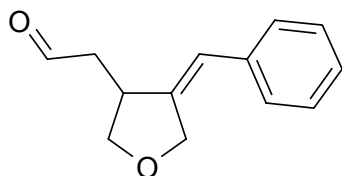
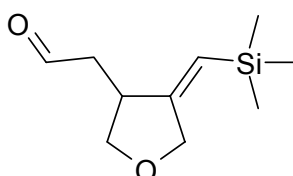
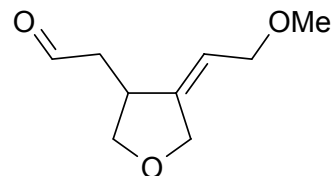
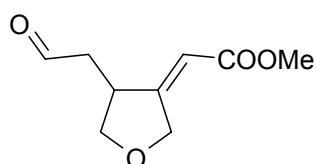
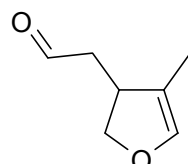
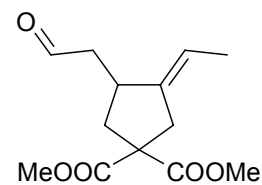
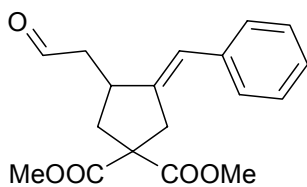
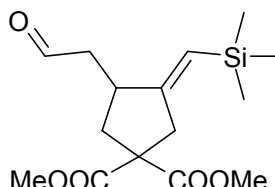
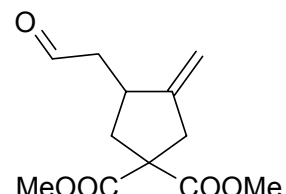
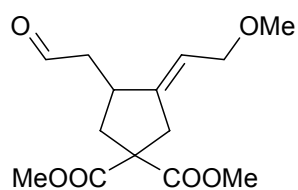
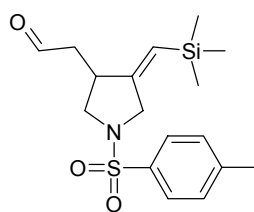
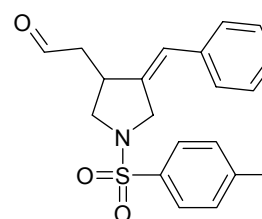
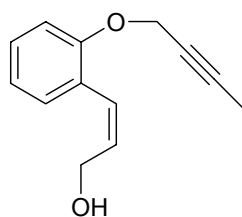
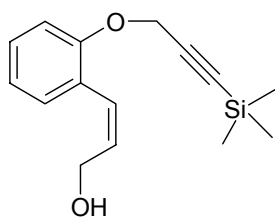
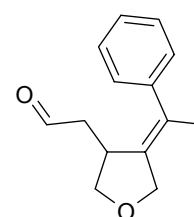


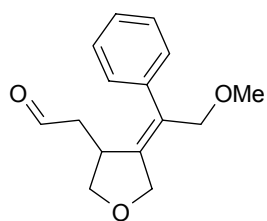
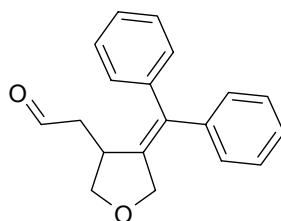
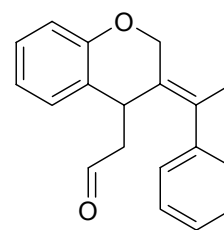
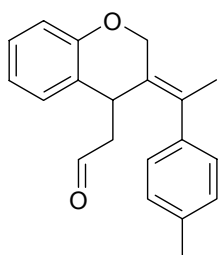
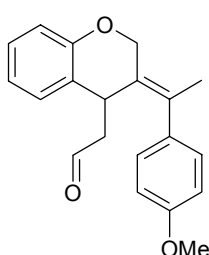
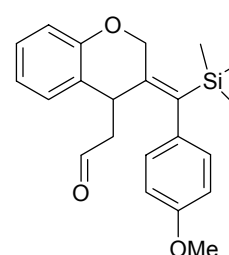
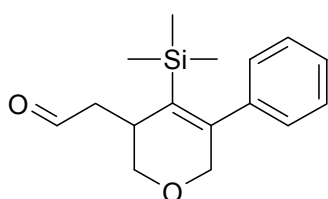
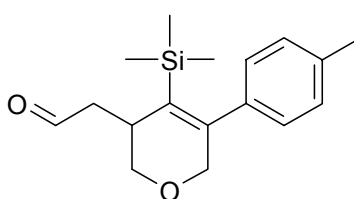
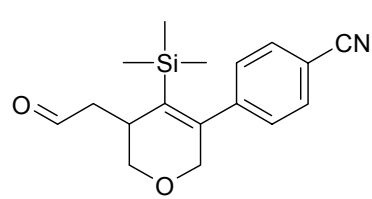
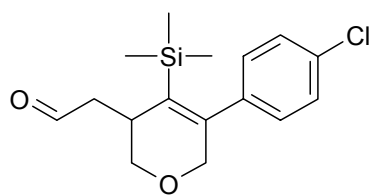
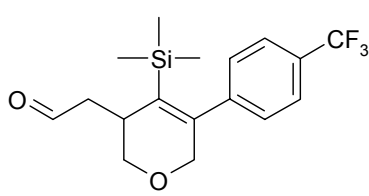
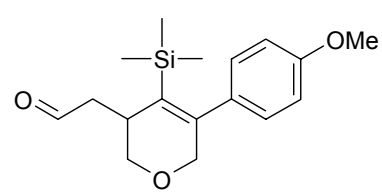
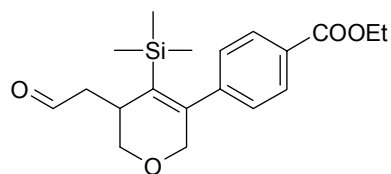
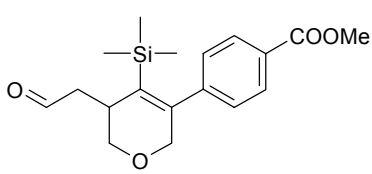
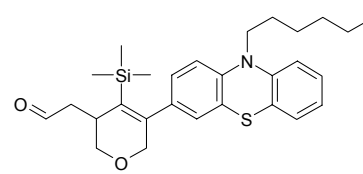
In einem 50-ml-Schraubdeckelgefäß wurden 0.274 g (1.00 mmol) **10a** in 10 ml DCE gelöst und mit 0.009 g (0.200 mmol) Ameisensäure, 0.017 g (0.200 mmol) Piperidin und 0.235 g (2.10 mmol) Cyclohexan-1,3-dion versetzt. Zu dieser Mischung wurden 1.00 g 4Å-Molsieb gegeben. Die Mischung wurde 18 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde von allen Feststoffen abfiltriert und es wurden die Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde zur Reinigung einer Flash-Chromatographie (*n*-Hexan:Ether 1:1) an Kieselgel unterzogen. Diese lieferte als Produkt 0.394 g (0.820 mmol) **49** in Form eines intensiv gelb gefärbten, zähen Harzes ( $R_f$  [*n*-Hexan:Ether 1:1, SiO<sub>2</sub>] = 0.32). Ausbeute: 82 %. Dieses Harz wurde in Ethanol/Wasser 5:1 bei 65 °C gelöst und die Lösung wurde zur Kristallisation bei -25 °C aufbewahrt. So konnten nach wenigen Tagen Kristalle erhalten werden, die abfiltriert werden konnten.

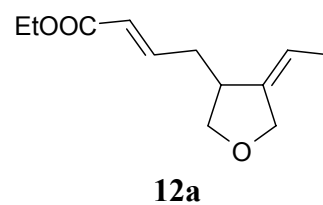
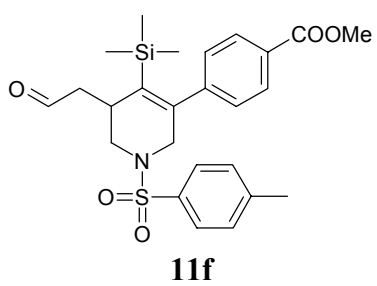
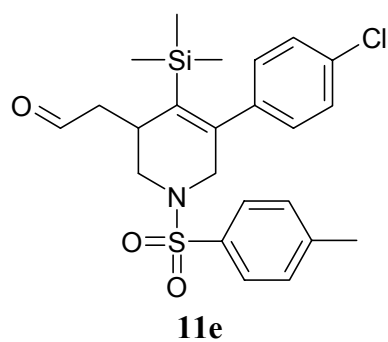
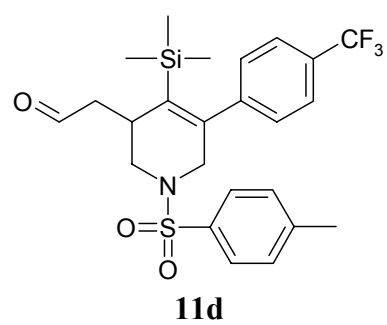
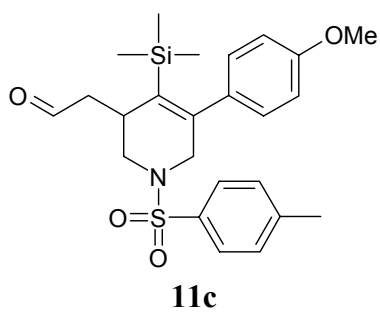
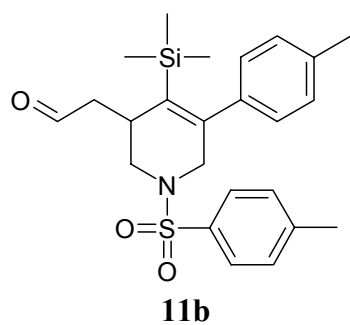
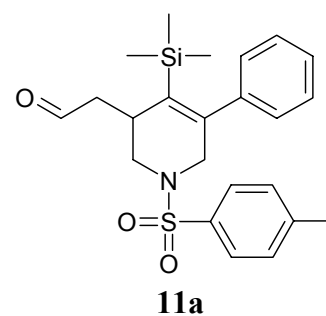
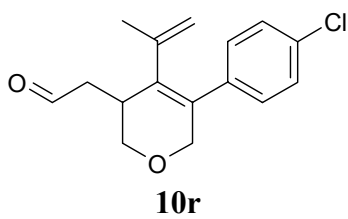
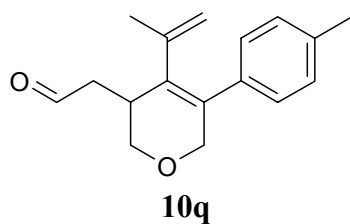
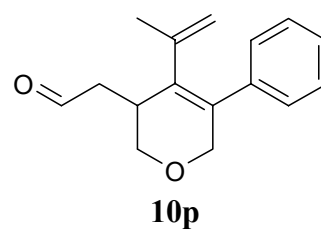
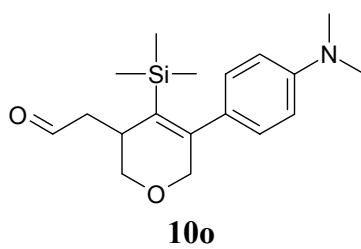
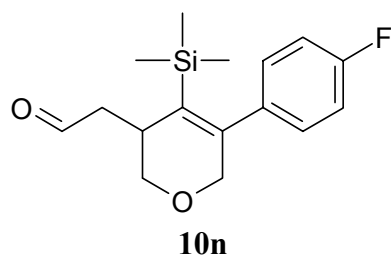
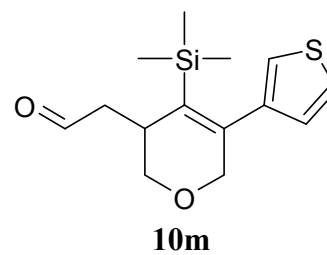
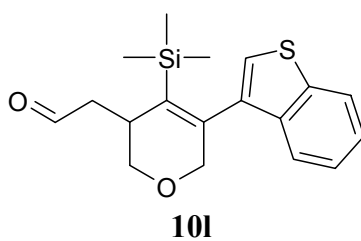
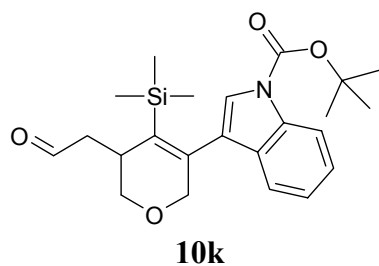
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  -0.25 (s, 9 H), 1.73-2.03 (m, 6 H), 2.23-2.39 (m, 4 H), 2.42-2.57 (m, 4 H), 2.59-2.71 (m, 1 H), 3.55 (dd,  $J = 11.5$  Hz,  $J = 2.7$  Hz, 1 H), 3.78 (dd,  $J = 11.4$  Hz,  $J = 1.7$  Hz, 1 H), 3.98-4.09 (m, 2 H), 4.21 (dd,  $J = 17.0$  Hz,  $J = 2.1$  Hz, 1 H), 7.06-7.11 (m, 2 H), 7.23-7.31 (m, 3 H), 13.04 (s, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  0.31 (CH<sub>3</sub>), 19.7 (CH<sub>2</sub>), 19.8 (CH<sub>2</sub>), 27.2 (CH), 31.8 (CH<sub>2</sub>), 32.2 (CH<sub>2</sub>), 33.0 (CH<sub>2</sub>), 33.1 (CH<sub>2</sub>), 33.8 (CH<sub>2</sub>), 35.9 (CH), 65.7 (CH<sub>2</sub>), 70.4 (CH<sub>2</sub>), 117.1 (C<sub>quart.</sub>), 119.3 (C<sub>quart.</sub>), 127.3 (CH), 127.9 (CH), 128.7 (CH), 135.5 (C<sub>quart.</sub>), 141.0 (C<sub>quart.</sub>), 148.6 (C<sub>quart.</sub>), 189.4 (C<sub>quart.</sub>), 189.9 (C<sub>quart.</sub>), 192.7 (C<sub>quart.</sub>), 193.3 (C<sub>quart.</sub>). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] 2949 (w), 1591 (s), 1385 (m), 1247 (m), 1195 (m), 839 (m), 761 (m). – EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 480 ([M]<sup>+</sup>, 60), 465 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 14), 368 (10), 350 (18), 307 (11), 278 (28), 230 ([M-C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 95), 73 ([Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100). – HRMS [C<sub>28</sub>H<sub>36</sub>O<sub>5</sub>Si]: ber.: 480.2332, gef.: 480.2303. – C<sub>28</sub>H<sub>36</sub>O<sub>5</sub>Si (480.68): [%] ber.: C 69.97, H 7.55; gef.: C 69.98, H 7.61.

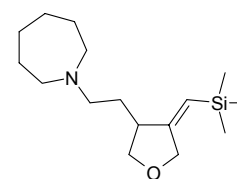
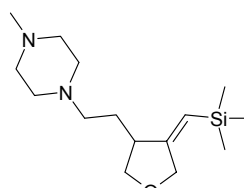
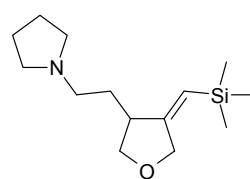
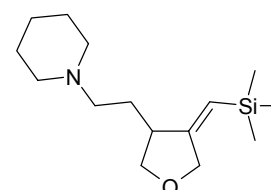
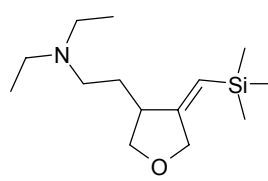
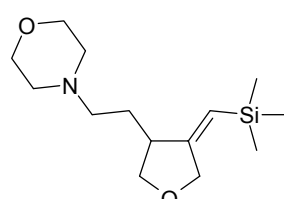
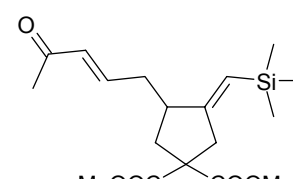
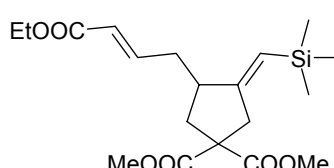
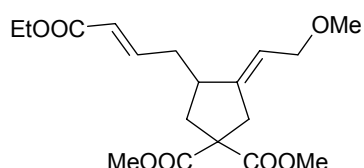
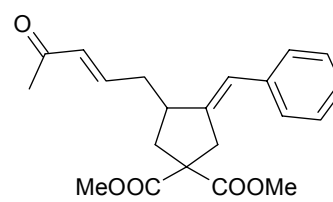
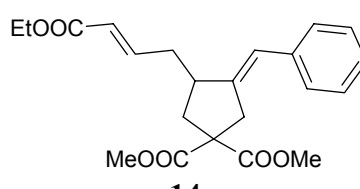
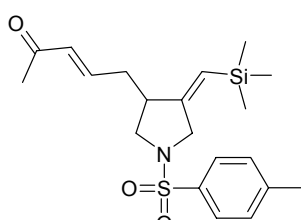
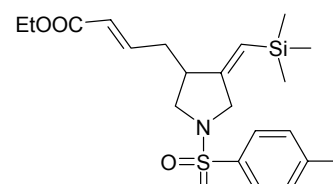
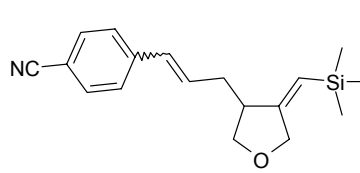
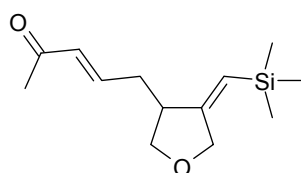
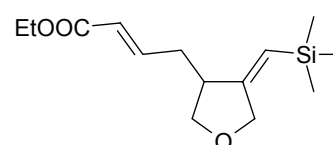
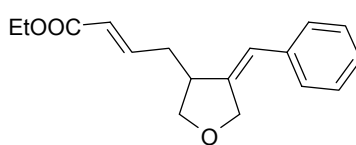
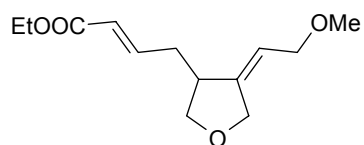
## 7 Molekülverzeichnis

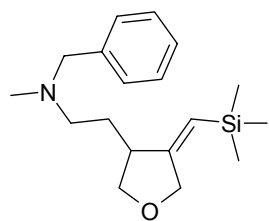
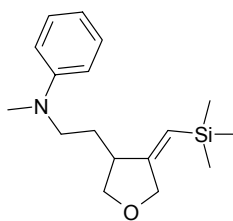
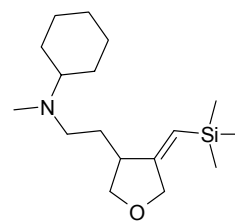
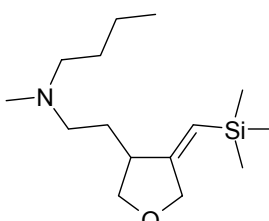
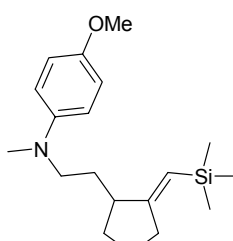
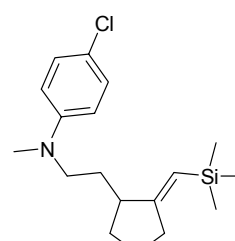
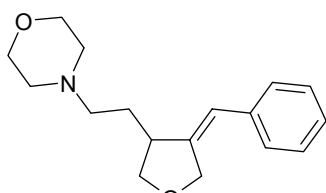
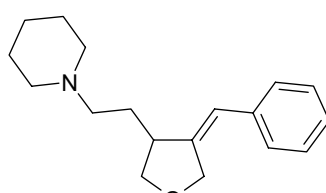
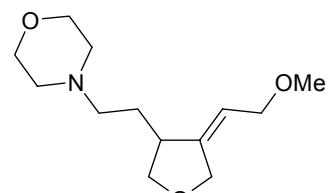
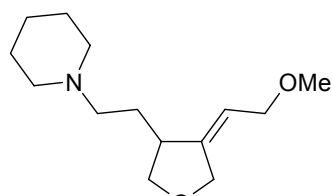
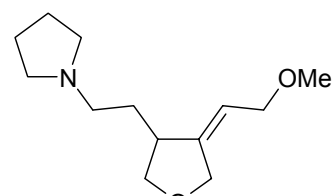
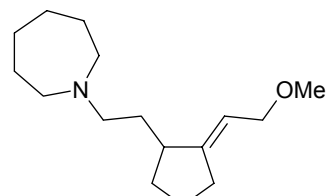
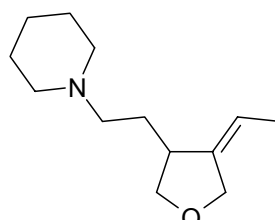
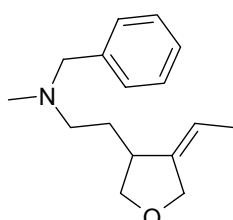
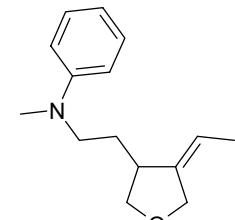
**1a****1b****1c****1d****1e****1f****1g****1h****1i****1k****1l****1m****2a****2b****2c****2d****2e****3a**

**3b****3c****4a****4b****4c****4d****4e****4f****5a****5b****5c****5d****5e****6a****6b****7a****7b****8a**

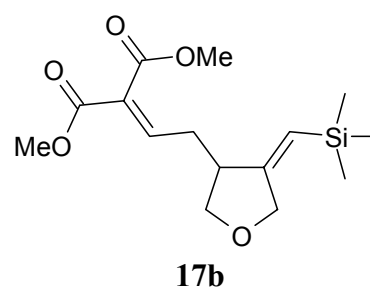
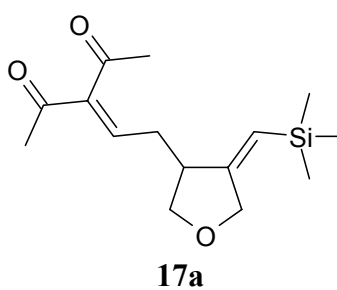
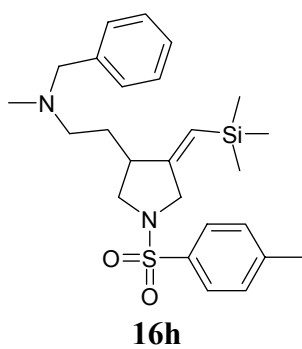
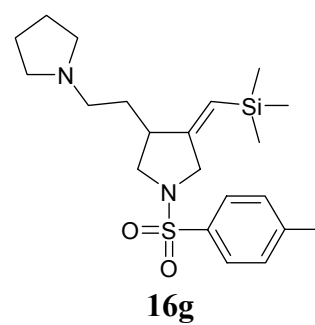
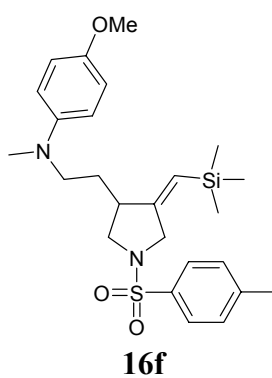
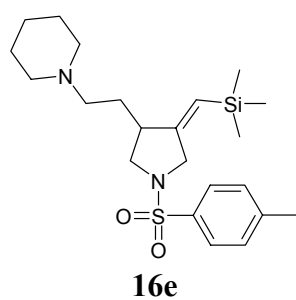
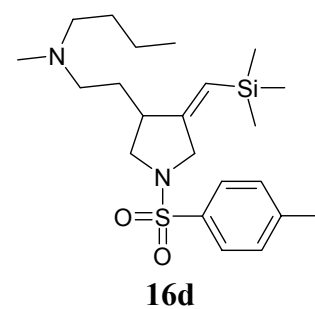
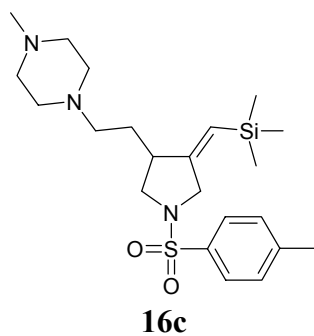
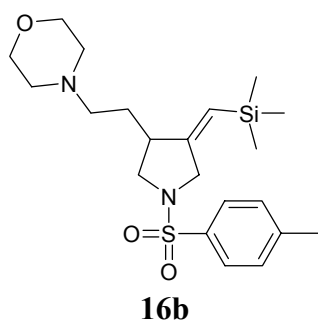
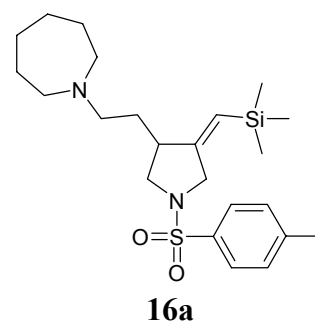
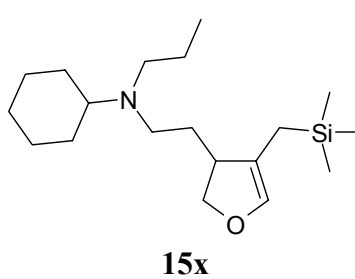
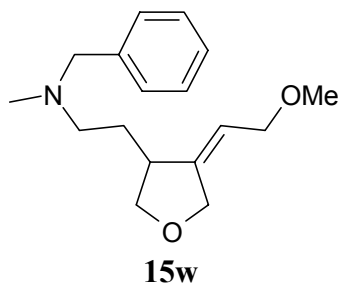
**8b****8c****9a****9b****9c****9d****10a****10b****10c****10d****10e****10f****10g****10h****10i**

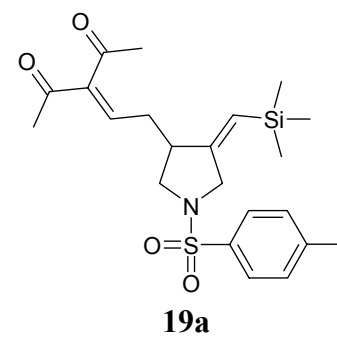
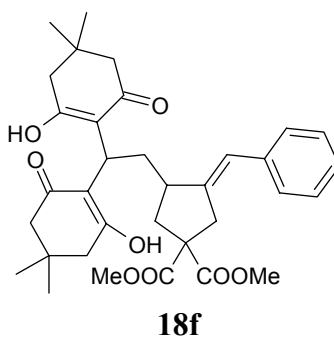
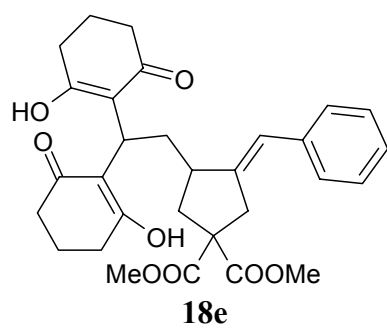
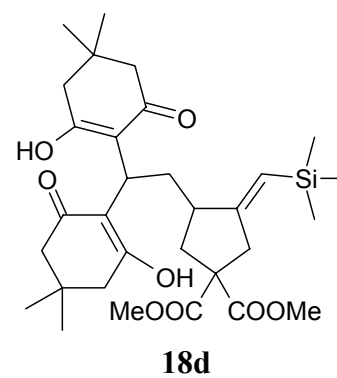
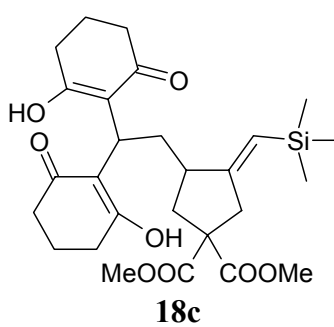
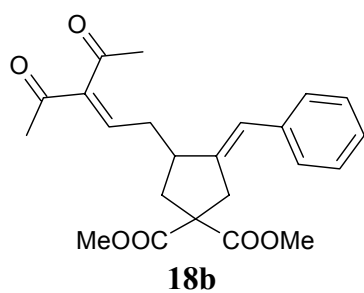
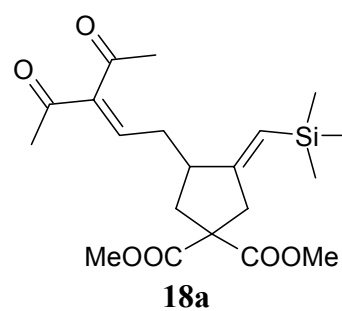
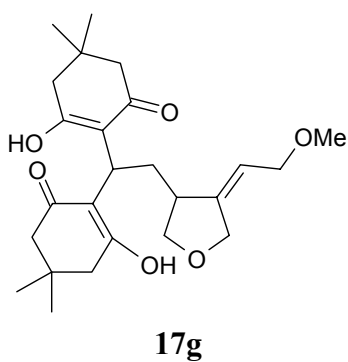
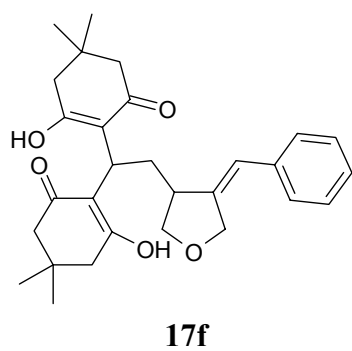
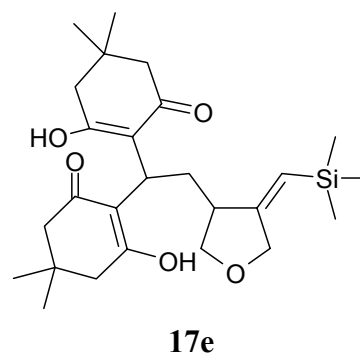
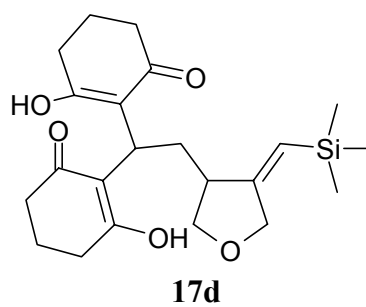
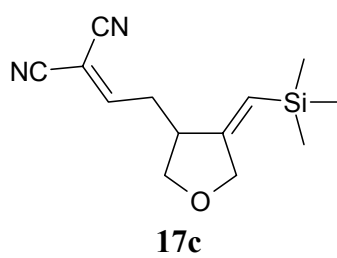


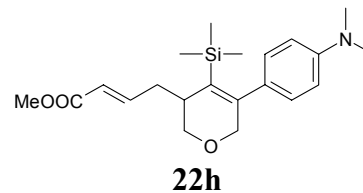
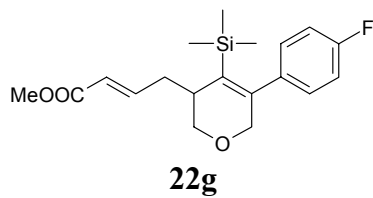
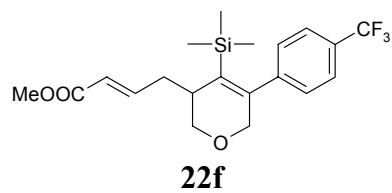
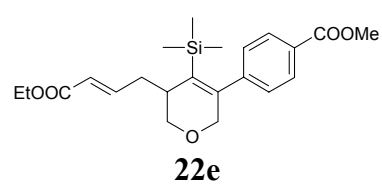
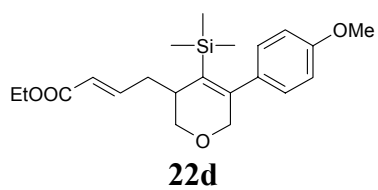
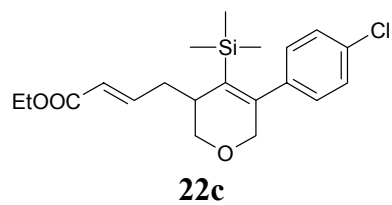
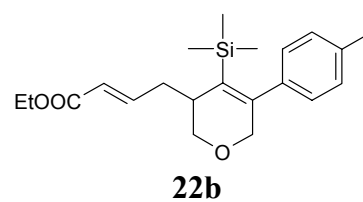
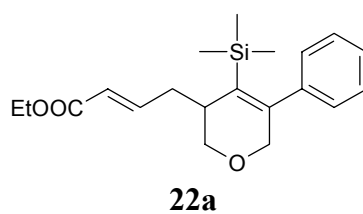
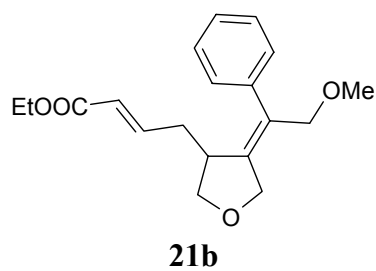
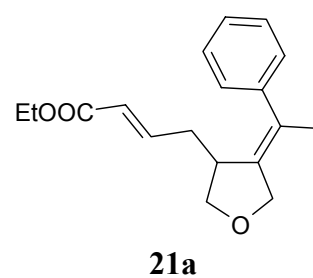
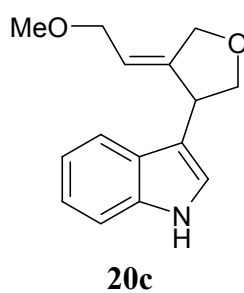
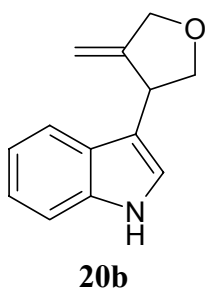
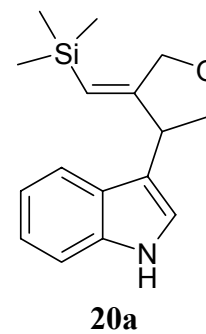
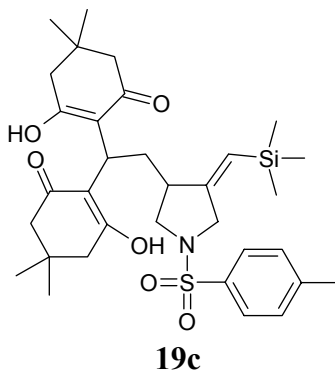
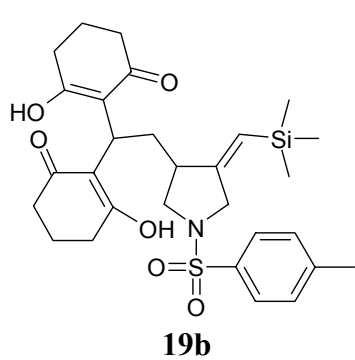


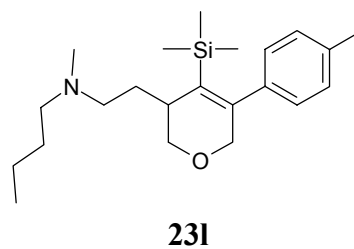
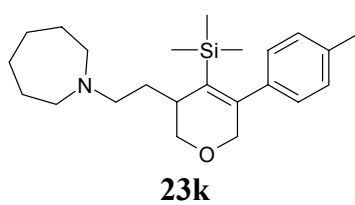
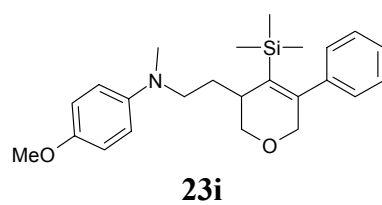
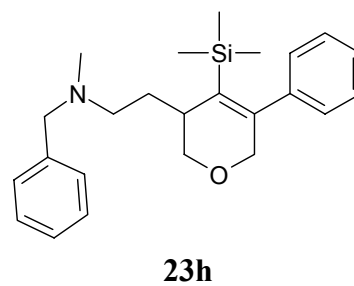
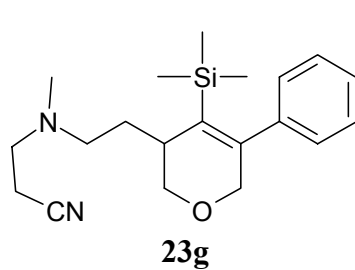
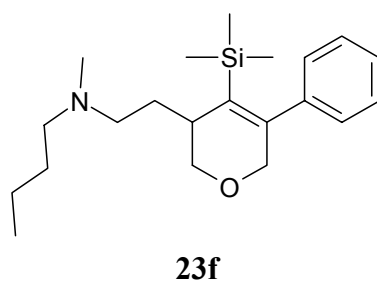
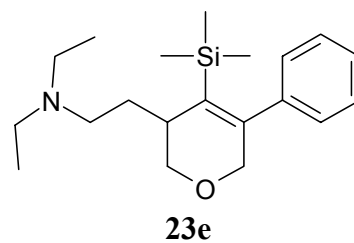
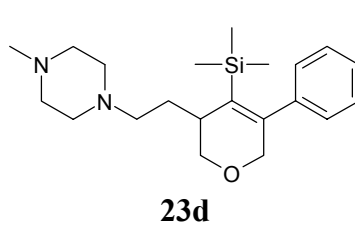
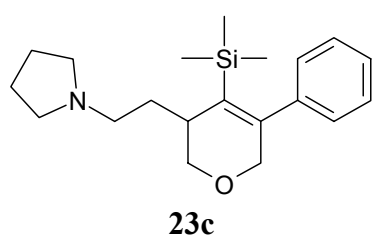
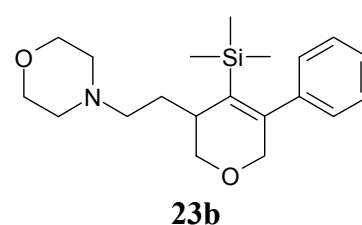
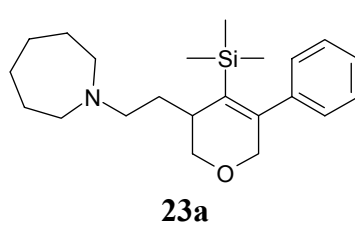
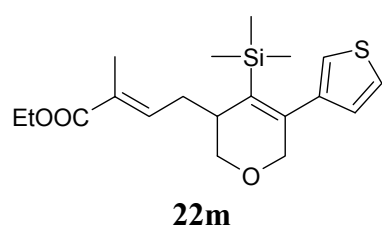
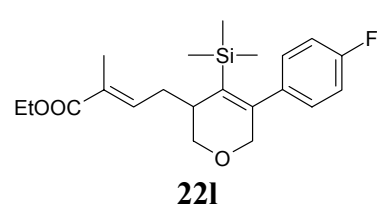
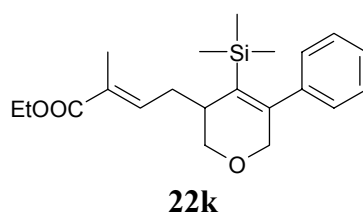
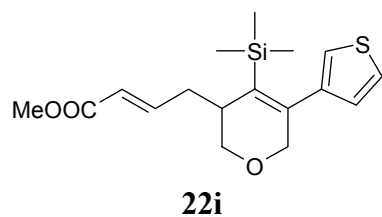
**15g****15h****15i****15k****15l****15m****15n****15o****15p****15q****15r****15s****15t****15u****15v**

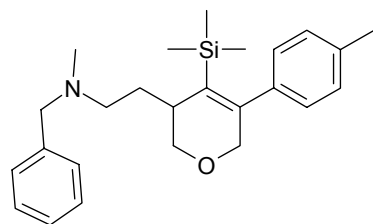
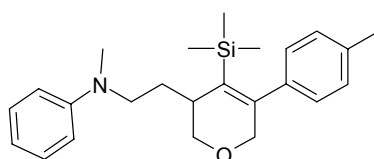
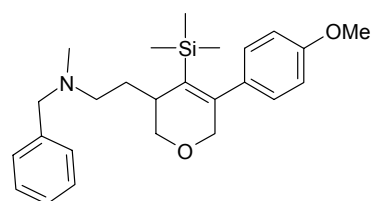
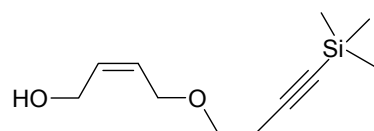
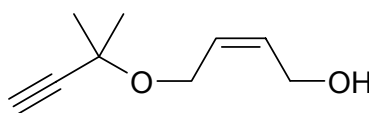
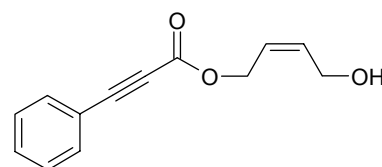
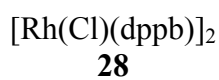
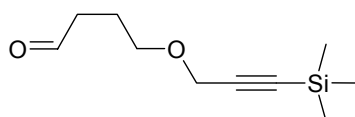
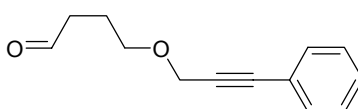
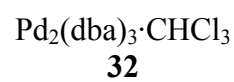
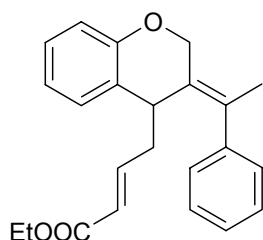
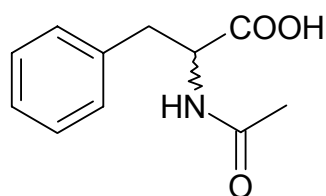
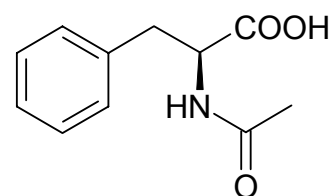
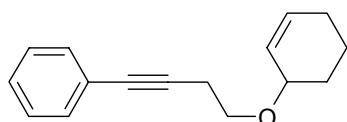
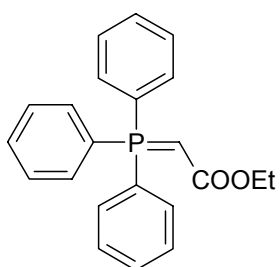
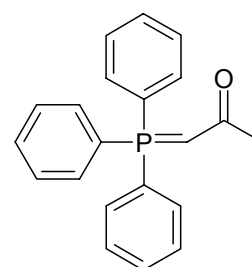


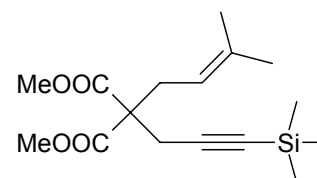
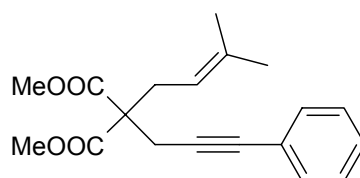
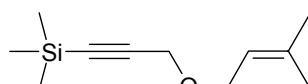
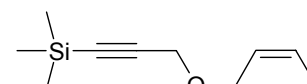
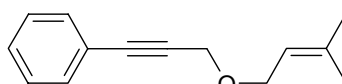
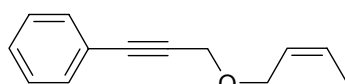
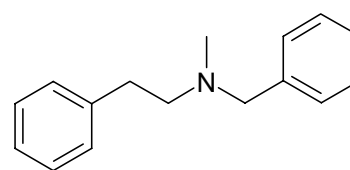
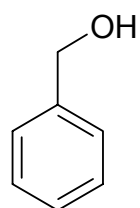
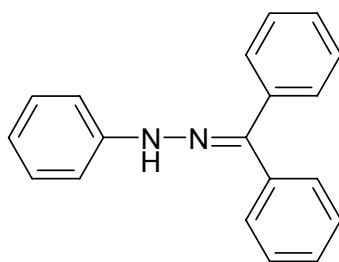
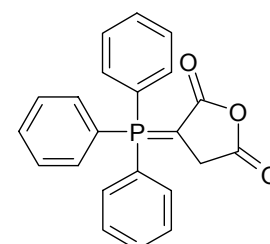
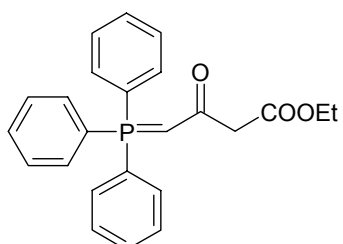
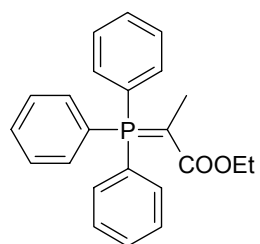
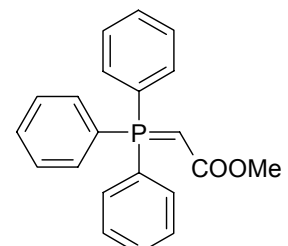
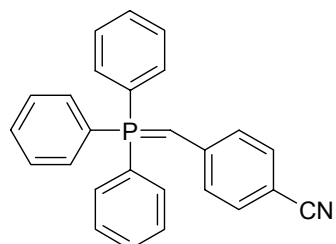
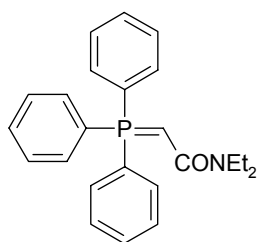


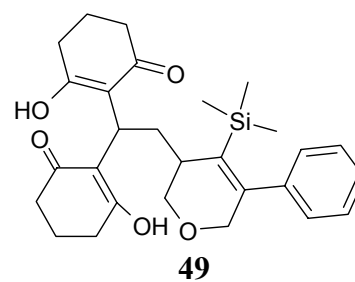
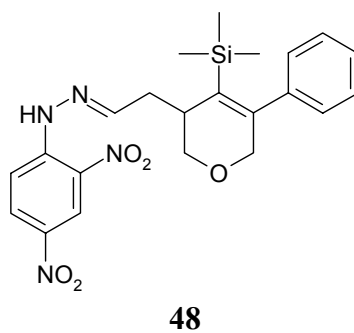
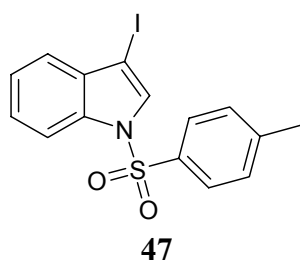
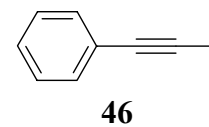
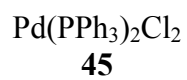
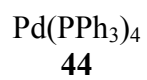
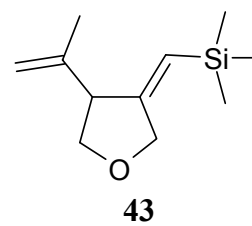
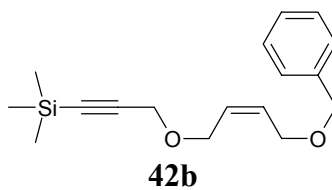
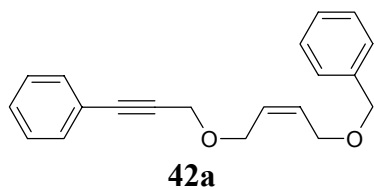






**23m****23n****23o****24****25****26****27****28****29****30****31****32****33***rac*-**34***(S)*-**34****35****36a****36b**





## 8 Anhang

### 8.1 Kristallographische Daten

**Tabelle 37.** Kristallographische Daten und Parameter der Verfeinerung von **10p**.

Summenformel	$C_{16}H_{18}O_2$
Molmasse	242.30
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Z	2
Gitterkonstanten	$a = 5.6486(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 85.944(2)^\circ$ $b = 9.0042(7) \text{ \AA}$ $\beta = 85.855(2)^\circ$ $c = 13.2235(10) \text{ \AA}$ $\mu = 86.851(2)^\circ$
Zellvolumen	$668.28(9) \text{ \AA}^3$
Dichte (berechnet)	$1.204 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient $\mu$	$0.078 \text{ mm}^{-1}$
Kristallform	polyhedron
Kristallgröße	$0.24 \times 0.12 \times 0.10 \text{ mm}^3$
Gemessener Theta-Bereich	1.55 bis $23.31^\circ$
Indexgrenzen	$-6 \leq h \leq 6, -9 \leq k \leq 9, -14 \leq l \leq 14$
Gemessene Reflexe	5029
Unabhängige Reflexe	1931 ( $R(\text{int}) = 0.0483$ )
Beobachtete Reflexe	1221 ( $I > 2\sigma(I)$ )
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.99 and 0.98
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten/Restraints/Parameter	1931 / 3 / 173
Goodness-of-fit on $F^2$	1.00
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0.059, wR2 = 0.149$
Max/min Restelektronendichte	0.20 und $-0.28 \text{ e\AA}^{-3}$



**Tabelle 38.** Kristallographische Daten und Parameter der Verfeinerung von **18e**.

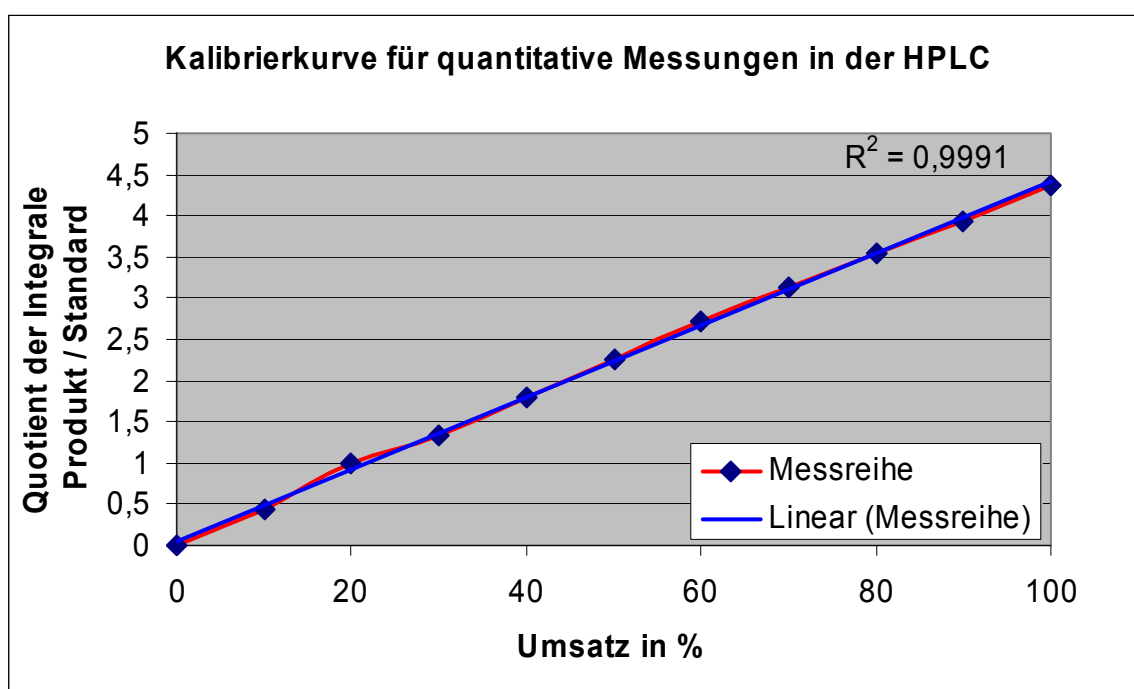
Summenformel	$C_{30}H_{34}O_8$
Molmasse	522.57
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Z	8
Gitterkonstanten	$a = 32.259(6)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 9.0685(17)$ Å $\beta = 111.616(5)^\circ$ $c = 19.318(4)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$5253.9(17)$ Å <sup>3</sup>
Dichte (berechnet)	$1.321$ g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient $\mu$	$0.095$ mm <sup>-1</sup>
Kristallform	polyhedron
Kristallgröße	$0.15 \times 0.13 \times 0.03$ mm <sup>3</sup>
Gemessener Theta-Bereich	1.36 bis 20.84 °
Indexgrenzen	$-32 \leq h \leq 32, -9 \leq k \leq 9, -19 \leq l \leq 19$
Gemessene Reflexe	13588
Unabhängige Reflexe	2759 (R(int) = 0.0732)
Beobachtete Reflexe	2059 (I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	1.00 and 0.99
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten/Restraints/Parameter	2759 / 186 / 424
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.09
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.068, wR2 = 0.126
Max/min Restelektronendichte	0.50 und -0.37 eÅ <sup>-3</sup>

**Table 39.** Kristallographische Daten und Parameter der Verfeinerung von 49.

Summenformel	C <sub>28</sub> H <sub>36</sub> O <sub>5</sub> Si	
Molmasse	480.66	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 12.310(1) Å	α = 90.0 °
	b = 8.9565(7) Å	β = 96.434(2) °
	c = 23.369(2) Å	γ = 90.0 °
Zellvolumen	2560.5(4) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.247 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	0.128 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Plättchen	
Kristallgröße	0.40 x 0.37 x 0.10 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	1.66 bis 28.31 °	
Indexgrenzen	-16 ≤ h ≤ 16, -11 ≤ k ≤ 11, -31 ≤ l ≤ 31	
Gemessene Reflexe	26285	
Unabhängige Reflexe	6366 (R(int) = 0.0317)	
Beobachtete Reflexe	5323 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.99 and 0.95	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	6366 / 0 / 451	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.03	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.039, wR2 = 0.099	
Max/min Restelektronendichte	0.40 und -0.17 eÅ <sup>-3</sup>	

8.2 Auswertung der Reaktionsstudien zur palladiumkatalysierten *Alder-En*-Reaktion**Tabelle 40.** Messwerte zur Kalibrierkurve.

Umsatz in %	Quotient der Integrale Produkt/Standard
0	0
10	0,439
20	0,9927
30	1,346
40	1,7995
50	2,2635
60	2,7122
70	3,1332
80	3,5485
90	3,9424
100	4,3572

**Diagramm 10.** Kalibrierkurve für quantitative Messungen in der HPLC.

**Tabelle 41.** Messwerte zur Messung: 1.00 mmol **1b** in 10 ml DCE, 4 % **32**, 10 % Essigsäure.

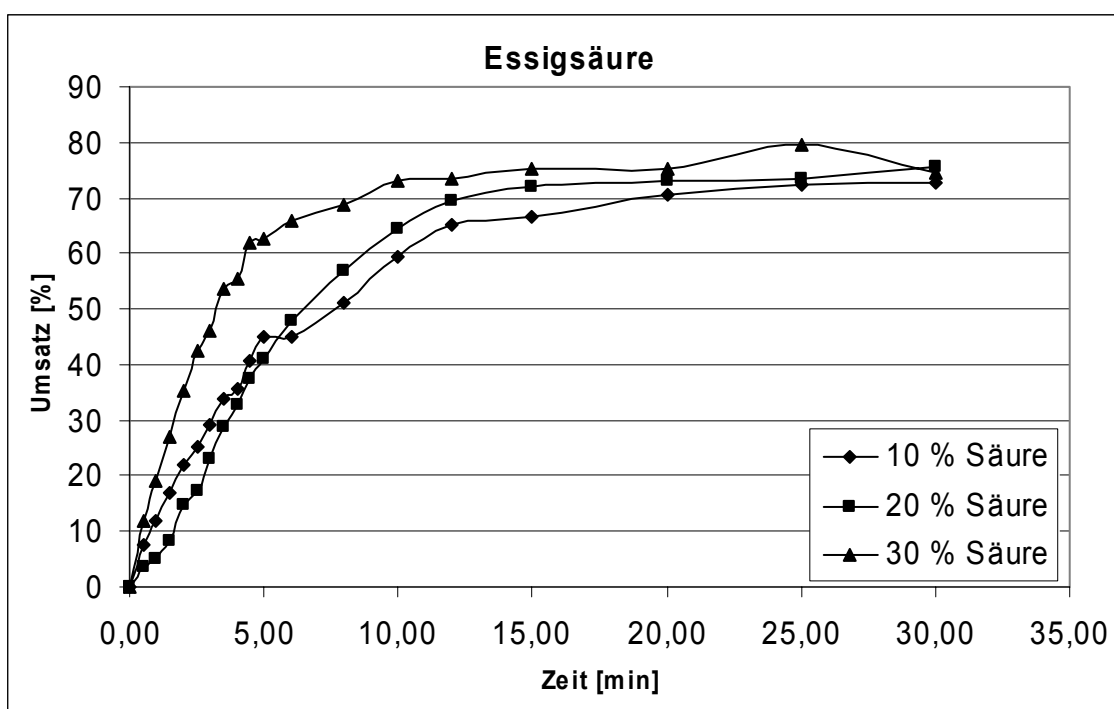
Zeit in min	Integral Standard	Integral Produkt	Umsatz in %
0,00	0,0	0,0	0
0,50	32418,0	10923,2	7,733145341
1,00	33430,9	17430,3	11,96600827
1,50	33368,8	24623,5	16,93564338
2,00	32591,8	30936,4	21,78481784
2,50	32819,2	36020,3	25,189053
3,00	33453,9	42765,3	29,3384573
3,50	33124,5	48762,0	33,78505915
4,00	33704,5	52352,2	35,64835984
4,50	33108,2	58534,7	40,57610277
5,00	30709,3	60062,7	44,88770888
6,00	32645,3	63943,6	44,95406035
8,00	33362,8	74234,2	51,06625924
10,00	31285,6	81164,6	59,54080052
12,00	31599,3	89769,6	65,19951017
15,00	24514,6	71187,2	66,64531192
20,00	31170,4	95917,0	70,62292753
25,00	31604,9	99704,3	72,40223509
30,00	32164,4	101961,0	72,75303862

**Tabelle 42.** Messwerte zur Messung: 1.00 mmol **1b** in 10 ml DCE, 4 % **32**, 20 % Essigsäure.

Zeit in min	Integral Standard	Integral Produkt	Umsatz in %
0,00	0,0	0,0	0
0,50	22197,9	3455,6	3,572761944
1,00	21927,1	4952,5	5,183651453
1,50	33784,0	12134,7	8,24347795
2,00	33021,6	21391,4	14,86735123
2,50	34217,3	25876,2	17,3559051
3,00	34549,2	34432,8	22,8731959
3,50	34105,3	42714,3	28,74378293
4,00	34006,4	48737,0	32,89202706
4,50	34612,7	56565,9	37,50694816
5,00	34571,0	61741,6	40,98816188
6,00	34000,2	70884,5	47,84783741
8,00	34175,1	84907,9	57,02047237
10,00	34139,7	95631,2	64,28836932
12,00	33785,0	102303,0	69,49554278
15,00	33981,4	106761,0	72,10474922
20,00	33997,2	108334,0	73,1331254
25,00	34014,1	108737,0	73,36870739
30,00	33516,1	110568,0	75,712656

**Tabelle 43.** Messwerte zur Messung: 1.00 mmol **1b** in 10 ml DCE, 4 % **32**, 30 % Essigsäure.

Zeit in min	Integral Standard	Integral Produkt	Umsatz in %
0,00	0,0	0,0	0
0,50	6398,1	3300,9	11,84060379
1,00	34004,0	28252,8	19,06882761
1,50	34360,0	40539,8	27,07827233
2,00	34097,8	52388,9	35,26187696
2,50	34048,6	63281,2	42,6548041
3,00	33963,9	68390,1	46,2134286
3,50	5936,2	13852,5	53,55649406
4,00	34163,4	82566,7	55,46721318
4,50	34439,2	92987,5	61,96750668
5,00	34093,4	93254,5	62,77576142
6,00	34302,6	98285,1	65,75868954
8,00	33858,7	101665,0	68,91181533
10,00	35519,0	113286,0	73,19948364
12,00	35591,1	113786,0	73,3736164
15,00	35370,3	115893,0	75,19880978
20,00	35004,2	114810,0	75,27522554
25,00	5098,1	17710,1	79,72695336
30,00	35079,2	113674,0	74,37105922

**Diagramm 11.** Zeit/Umsatz-Kurven (1.00 mmol **1b** in 10 ml DCE, 4 % **32**, Essigsäure).

**Tabelle 44.** Messwerte zur Messung: 1.00 mmol **1b** in 10 ml DCE, 4 % **32**, 10 % Ameisensäure.

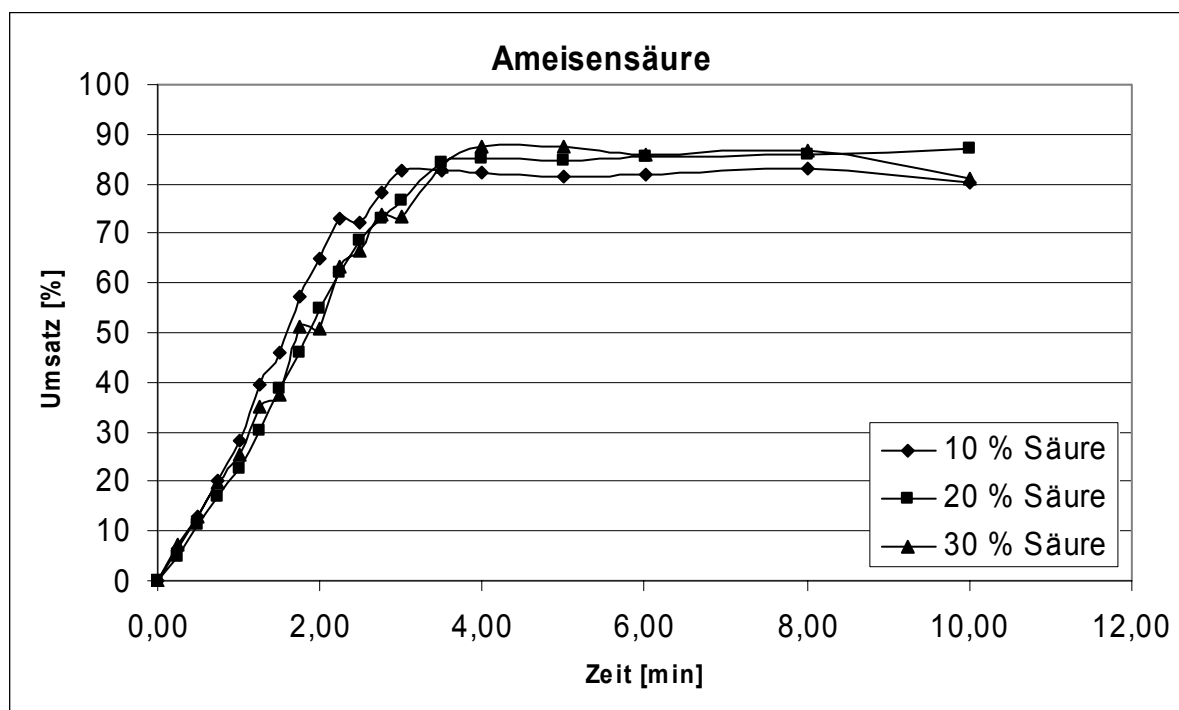
Zeit in min	Integral Standard	Integral Produkt	Umsatz in %
0,00	0,0	0,0	0
0,25	34465,4	9584,2	6,382121233
0,50	34324,2	19230,9	12,8585409
0,75	34246,0	30164,6	20,21530152
1,00	34440,2	42605,3	28,39163924
1,25	34066,2	58850,4	39,64772134
1,50	34452,8	68924,2	45,91342764
1,75	34288,0	85422,2	57,17696561
2,00	4781,5	13553,6	65,05534874
2,25	29840,0	94894,3	72,98503368
2,50	33921,4	106714,0	72,2004885
2,75	24773,0	84260,9	78,06205787
3,00	31729,3	114055,0	82,49855522
3,50	31987,3	115318,0	82,73933447
4,00	14328,0	51415,6	82,35725072
5,00	31493,2	111802,0	81,47517209
6,00	31504,9	112397,0	81,87835696
8,00	31919,3	115735,0	83,21543015
10,00	31654,7	110815,0	80,34388978

**Tabelle 45.** Messwerte zur Messung: 1.00 mmol **1b** in 10 ml DCE, 4 % **32**, 20 % Ameisensäure.

Zeit in min	Integral Standard	Integral Produkt	Umsatz in %
0,00	0,0	0,0	0
0,25	34563,8	7454,7	4,949954334
0,50	33096,8	16540,4	11,46971185
0,75	32926,0	24123,7	16,8150224
1,00	34407,3	33936,2	22,63628335
1,25	34268,0	45242,5	30,30053815
1,50	24167,1	40918,7	38,85883655
1,75	5182,9	10374,4	45,93911922
2,00	26598,3	63568,7	54,8506723
2,25	33230,1	90141,6	62,25670325
2,50	33759,2	101041,0	68,69070825
2,75	33277,6	105606,0	72,83315131
3,00	33876,9	112969,0	76,53289247
3,50	32050,9	117765,0	84,32736156
4,00	30639,0	113817,0	85,25601961
5,00	15358,7	56790,0	84,86134607
6,00	31779,2	118238,0	85,38992259
8,00	31701,1	118707,0	85,93983241
10,00	31791,7	120784,0	87,19431325

**Tabelle 46.** Messwerte zur Messung: 1.00 mmol **1b** in 10 ml DCE, 4 % **32**, 30 % Ameisensäure.

Zeit in min	Integral Standard	Integral Produkt	Umsatz in %
0,00	0,0	0,0	0
0,25	32139,2	9977,6	7,12497807
0,50	33909,0	18894,5	12,78830326
0,75	33849,3	29261,6	19,83996412
1,00	31441,4	34967,3	25,52423467
1,25	33816,3	51712,9	35,09662138
1,50	33519,0	54969,1	37,63744015
1,75	31180,9	69800,9	51,37654332
2,00	33098,2	73420,0	50,9099311
2,25	31808,3	87769,2	63,32776867
2,50	31794,0	92388,4	66,69062402
2,75	31826,2	102521,0	73,9299736
3,00	5875,2	18822,1	73,5254898
3,50	32770,4	118915,0	83,28128216
4,00	32691,1	124911,0	87,69274326
5,00	32779,2	124996,0	87,51656639
6,00	32542,4	121704,0	85,83171265
8,00	32464,5	122878,0	86,86761954
10,00	34688,4	122795,0	81,24355524



**Diagramm 12.** Zeit/Umsatz-Kurven (1.00 mmol **1b** in 10 ml DCE, 4 % **32**, Ameisensäure).

**Tabelle 47.** Messwerte zur Messung: 1.00 mmol **1b** in 10 ml DCE, 4 % **32**, 10 % Atrolactinsäure.

Zeit in min	Integral Standard	Integral Produkt	Umsatz in %
0,00	0,0	0,0	0
0,25	33901,9	10366,1	7,017523257
0,50	33592,9	16070,5	10,97929356
0,75	35031,6	22255,7	14,5805461
1,00	35010,1	28984,2	19,00030059
1,25	35032,6	35587,2	23,31384763
1,50	35273,9	43961,4	28,60293112
1,75	7236,6	10878,1	34,49935567
2,00	34664,9	63020,7	41,72398457
2,25	8331,2	17362,2	47,82882363
2,50	32469,8	73289,3	51,80282751
3,00	34884,9	94733,8	62,32466903
3,50	34963,6	103553,0	67,97340837
4,00	34572,8	102924,0	68,32420819
5,00	34306,8	106636,0	71,33721333
6,00	34877,4	107232,0	70,56231311
8,00	4943,1	15863,0	73,65096353
10,00	13453,4	44304,4	75,58007343
12,00	34331,4	108490,0	72,52549479
15,00	27838,6	91424,6	75,37167782

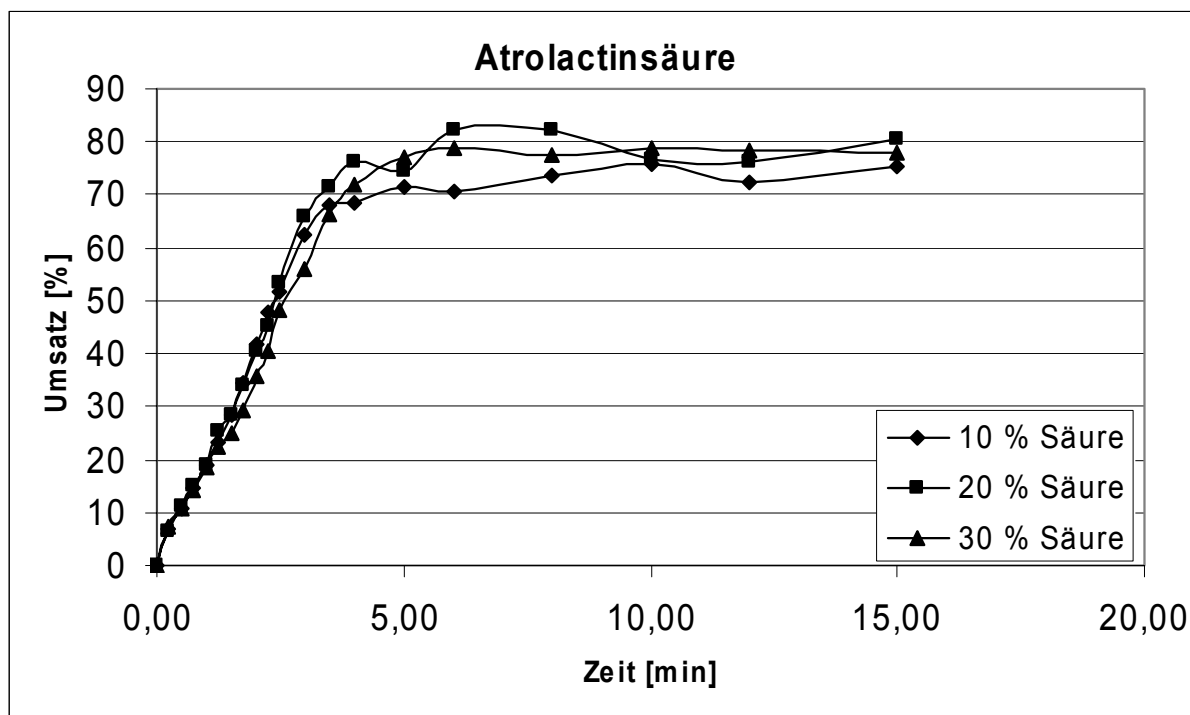
**Tabelle 48.** Messwerte zur Messung: 1.00 mmol **1b** in 10 ml DCE, 4 % **32**, 20 % Atrolactinsäure.

Zeit in min	Integral Standard	Integral Produkt	Umsatz in %
0,00	0,0	0,0	0
0,25	5610,0	1539,8	6,299324183
0,50	34643,9	16949,7	11,22865516
0,75	34346,8	22838,3	15,26054336
1,00	34374,4	28426,7	18,97945882
1,25	30224,7	33272,7	25,26495624
1,50	34670,9	43169,0	28,57586451
1,75	34671,1	51650,5	34,19002469
2,00	35157,5	61756,6	40,31418622
2,25	34753,7	68414,7	45,17944422
2,50	34484,4	79974,4	53,22563134
3,00	32623,3	93873,5	66,04008532
3,50	32431,3	101241,0	71,64478334
4,00	32469,1	107940,0	76,29650919
5,00	35137,1	113920,0	74,40918824
6,00	32065,0	115136,0	82,4085738
8,00	32753,4	117103,0	82,05482757
10,00	35053,7	116910,0	76,54384955
12,00	35168,2	116797,0	76,22089645
15,00	13249,8	46384,9	80,34517608



**Tabelle 49.** Messwerte zur Messung: 1.00 mmol **1b** in 10 ml DCE, 4 % **32**, 30 % Atrolactinsäure.

Zeit in min	Integral Standard	Integral Produkt	Umsatz in %
0,00	0,0	0,0	0
0,25	32492,4	10176,3	7,18787665
0,50	34500,4	16195,2	10,77344727
0,75	34410,9	21254,6	14,17585981
1,00	33706,5	26986,9	18,37519032
1,25	35151,6	33974,7	22,18211936
1,50	32847,0	35858,7	25,05482279
1,75	35729,6	45359,8	29,13637257
2,00	35255,9	54650,2	35,57561815
2,25	35559,2	62714,5	40,4770159
2,50	20978,9	44237,9	48,39542352
3,00	32565,8	79598,2	56,09627204
3,50	32202,7	92874,3	66,19051686
4,00	32024,8	100590,0	72,08765314
5,00	32637,0	109707,0	77,1465684
6,00	32333,5	111276,0	78,98439442
8,00	32497,7	109793,0	77,53798877
10,00	32340,2	111090,0	78,83603442
12,00	32500,8	111290,0	78,5877032
15,00	33040,9	112221,0	77,94975794



**Diagramm 13.** Zeit/Umsatz-Kurven (1.00 mmol **1b** in 10 ml DCE, 4 % **32**, Atrolactinsäure).

**Tabelle 50.** Messwerte zur Messung: 1.00 mmol **1b** in 10 ml DCE, 4 % **32**, 10 % *rac-34*.

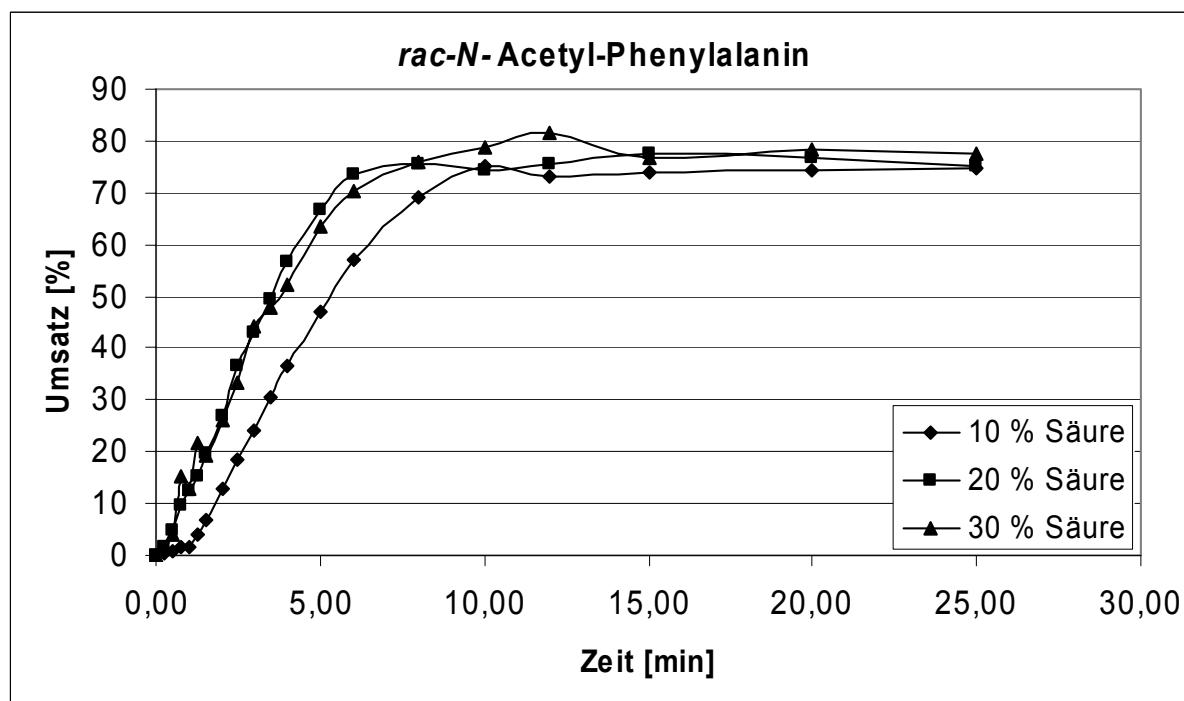
Zeit in min	Integral Standard	Integral Produkt	Umsatz in %
0,00	0,0	0,0	0
0,25	34441,6	687,9	0,458389326
0,50	32637,7	1150,8	0,80923156
0,75	33084,2	2064,8	1,432352331
1,00	32783,7	2500,0	1,750147076
1,25	32977,2	5962,6	4,149678041
1,50	31967,6	9329,7	6,698077245
2,00	32347,1	17972,8	12,75184119
2,50	32855,0	26315,3	18,38227923
3,00	34302,6	36019,4	24,09916195
3,50	34052,7	45128,0	30,41494528
4,00	33921,4	53963,6	36,51065728
5,00	34278,8	70510,7	47,20868693
6,00	34090,0	84590,5	56,94913026
8,00	34078,9	102842,0	69,25919681
10,00	4682,8	15340,0	75,18171961
12,00	33549,9	106910,0	73,13404667
15,00	33594,8	108178,0	73,90254474
20,00	32783,5	106241,0	74,37540395
25,00	33870,1	110494,0	74,8711876

**Tabelle 51.** Messwerte zur Messung: 1.00 mmol **1b** in 10 ml DCE, 4 % **32**, 20 % *rac-34*.

Zeit in min	Integral Standard	Integral Produkt	Umsatz in %
0,00	0,0	0,0	0
0,25	32958,2	2275,2	1,584340774
0,50	33498,6	6821,4	4,673468985
0,75	33837,7	14180,8	9,618168945
1,00	33532,2	18069,3	12,36721143
1,25	33644,5	22268,6	15,19047453
1,50	33433,5	28807,3	19,77485088
2,00	33111,6	38611,5	26,76264367
2,50	33548,4	53255,8	36,43238523
3,00	32791,9	61655,6	43,15175393
3,50	33138,3	71605,7	49,59180029
4,00	33388,6	82331,6	56,59275693
5,00	30764,1	89301,2	66,62014682
6,00	33577,0	107566,0	73,52340866
8,00	33726,7	110823,0	75,41340635
10,00	32917,0	106857,0	74,50325287
12,00	33380,9	109860,0	75,53253454
15,00	33330,5	112769,0	77,64981147
20,00	33110,6	110443,0	76,55325288
25,00	33909,6	111208,0	75,26721877

**Tabelle 52.** Messwerte zur Messung: 1.00 mmol **1b** in 10 ml DCE, 4 % **32**, 30 % *rac*-**34**.

Zeit in min	Integral Standard	Integral Produkt	Umsatz in %
0,00	0,0	0,0	0
0,25	31079,8	2293,5	1,693608537
0,50	32106,7	5660,3	4,046096948
0,75	31241,1	20716,4	15,21880232
1,00	31914,2	17932,3	12,89568863
1,25	32044,3	30266,3	21,67709339
1,50	33128,0	27871,3	19,30876574
2,00	33944,1	38566,1	26,07557716
2,50	33643,6	48798,9	33,28894845
3,00	32586,9	62882,1	44,28702364
3,50	32926,0	68607,8	47,82192175
4,00	33476,3	76297,4	52,30759983
5,00	32268,7	89399,3	63,58360593
6,00	33568,2	102742,0	70,2445228
8,00	33754,7	111893,0	76,07836499
10,00	33446,5	114882,0	78,83041536
12,00	6067,1	21539,2	81,47810519
15,00	32951,0	110460,0	76,93588339
20,00	33527,5	114467,0	78,35588761
25,00	33286,5	112601,0	77,63662007

**Diagramm 14.** Zeit/Umsatz-Kurven (1.00 mmol **1b** in 10 ml DCE, 4 % **32**, *rac*-**34**).

**Tabelle 53.** Messwerte zur Messung: 1.00 mmol **1b** in 10 ml DCE, 4 % **32**, 10 % Dichloressigsäure.

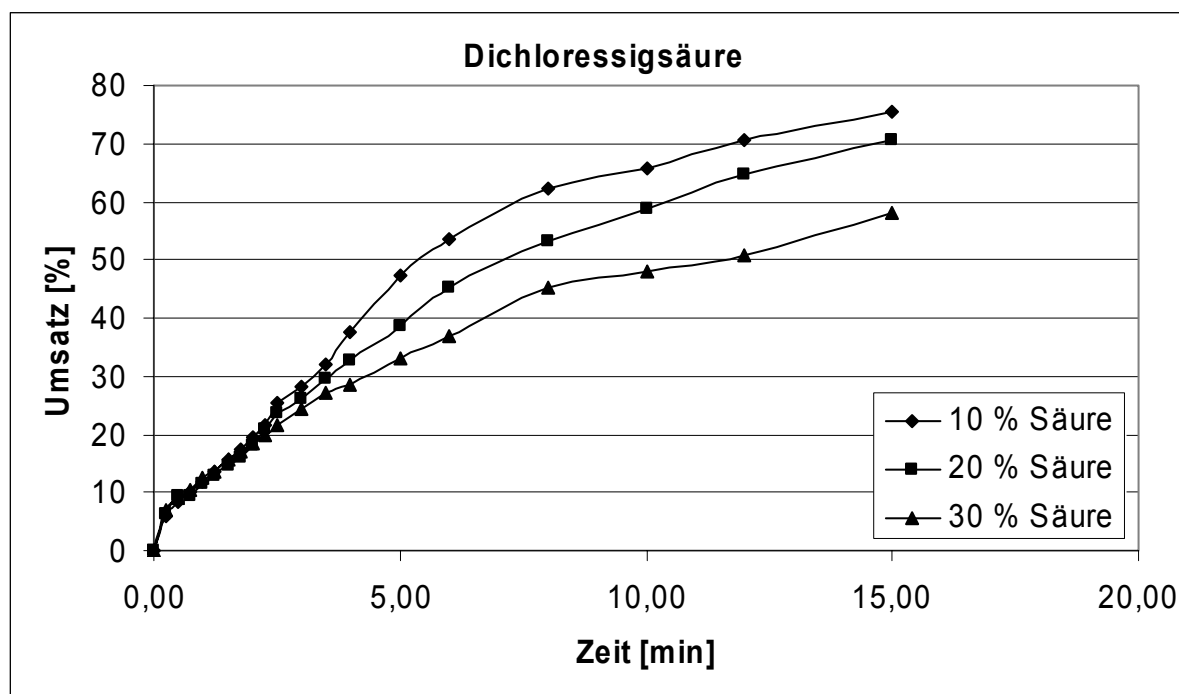
Zeit in min	Integral Standard	Integral Produkt	Umsatz in %
0,00	0,0	0,0	0
0,25	34756,5	8822,2	5,825502163
0,50	33410,5	12060,5	8,284662922
0,75	34545,6	15185,9	10,08881831
1,00	34332,3	17431,5	11,65264099
1,25	34631,2	20650,7	13,68547079
1,50	34655,5	23614,6	15,63871012
1,75	34665,3	26271,4	17,39325079
2,00	34296,6	28985,3	19,39631535
2,25	34709,4	32482,0	21,47771923
2,50	29333,2	32554,1	25,47057533
3,00	5150,6	6291,9	28,03602852
3,50	34947,1	48509,3	31,85710963
4,00	34375,8	56216,3	37,53202088
5,00	32176,6	66233,4	47,24212266
6,00	32336,9	75512,9	53,59388878
8,00	32750,4	88617,8	62,10075219
10,00	32302,6	92359,5	65,62005629
12,00	32587,1	100336,0	70,66487176
15,00	33082,3	108837,0	75,50459314

**Tabelle 54.** Messwerte zur Messung: 1.00 mmol **1b** in 10 ml DCE, 4 % **32**, 20 % Dichloressigsäure.

Zeit in min	Integral Standard	Integral Produkt	Umsatz in %
0,00	0,0	0,0	0
0,25	17923,8	5024,7	6,433874023
0,50	39438,7	15951,2	9,282464016
0,75	36297,0	14992,8	9,479916701
1,00	35986,7	17890,4	11,40960298
1,25	35822,1	20177,7	12,92745765
1,50	35768,3	22766,0	14,60766959
1,75	35892,5	25105,4	16,05299023
2,00	35949,9	28371,3	18,11231883
2,25	33545,0	30486,2	20,8577762
2,50	32565,9	33510,3	23,6160759
3,00	33418,5	37969,7	26,07610483
3,50	33042,2	42493,3	29,515083
4,00	33217,2	47554,2	32,85627794
5,00	32995,8	55617,5	38,68524093
6,00	33351,0	65877,4	45,33358818
8,00	33488,2	77648,1	53,21468964
10,00	33282,1	85420,7	58,90401661
12,00	33120,3	93349,1	64,6857143
15,00	33283,4	102332,0	70,56287752

**Tabelle 55.** Messwerte zur Messung: 1.00 mmol **1b** in 10 ml DCE, 4 % **32**, 30 % Dichloressigsäure.

Zeit in min	Integral Standard	Integral Produkt	Umsatz in %
0,00	0,0	0,0	0
0,25	33257,6	9974,0	6,882892131
0,50	33347,8	13175,1	9,067326141
0,75	33347,8	15319,5	10,54313841
1,00	33309,0	18016,3	12,41356479
1,25	18774,3	11127,9	13,60322765
1,50	32115,9	21769,0	15,55646397
1,75	31958,3	23532,6	16,89969041
2,00	32566,7	26239,9	18,49187407
2,25	20044,7	17200,7	19,69423272
2,50	32604,8	30690,0	21,60269096
3,00	29973,7	31962,2	24,47309035
3,50	32123,0	37827,1	27,02585578
4,00	5115,5	6319,1	28,3504296
5,00	32569,7	47103,4	33,19181514
6,00	32790,8	52791,1	36,94887367
8,00	31736,6	62648,6	45,30472277
10,00	22088,1	46136,4	47,93777238
12,00	5223,4	11521,8	50,62436079
15,00	32919,1	83379,8	58,13067968



**Diagramm 15.** Zeit/Umsatz-Kurven (1.00 mmol **1b** in 10 ml DCE, 4 % **32**, Dichloressigsäure).

**Tabelle 56.** Messwerte zur Messung: 1.00 mmol **1b** in 10 ml THF, 4 % **32**, 20 % Ameisensäure.

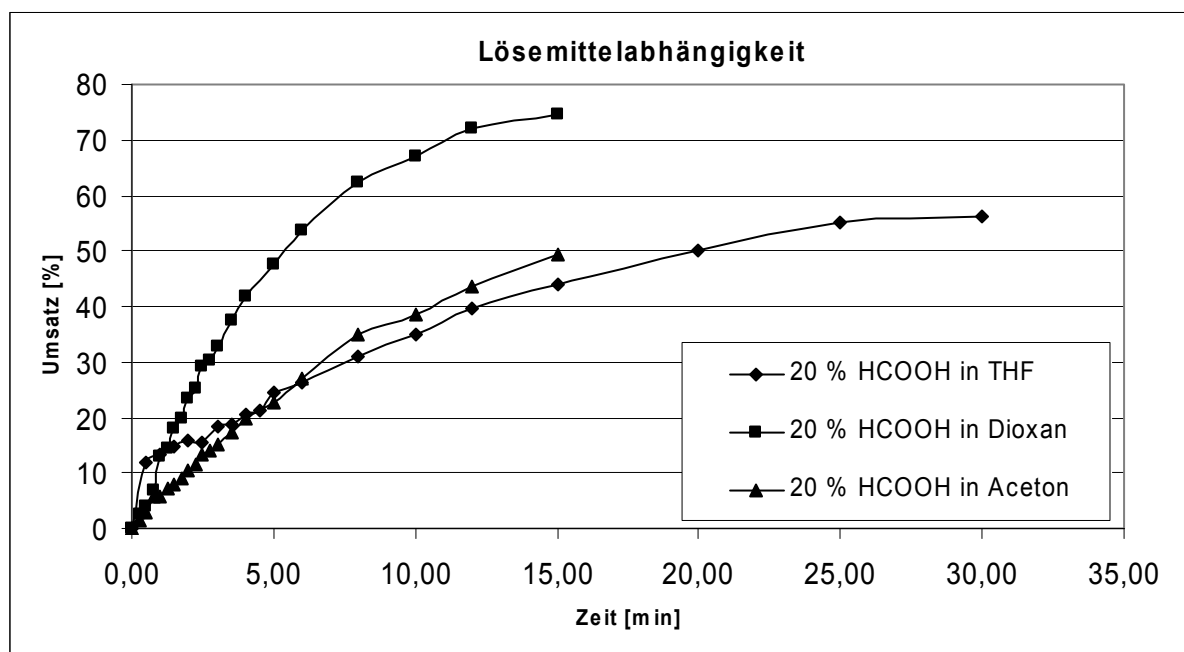
Zeit in min	Integral Standard	Integral Produkt	Umsatz in %
0,00	0,0	0,0	0
0,50	35060,2	18288,3	11,97157948
1,00	35438,1	20589,0	13,33390416
1,50	35145,4	22613,7	14,76711445
2,00	34876,6	23967,3	15,77166256
2,50	34741,5	23698,0	15,65509237
3,00	34630,9	27599,7	18,29081631
3,50	34833,9	28247,5	18,61103053
4,00	34580,8	30887,8	20,49955556
4,50	34892,2	32052,5	21,08269184
5,00	34228,6	36436,4	24,43086422
6,00	34599,9	39605,5	26,27079176
8,00	34319,0	46477,8	31,08160544
10,00	34578,0	52828,5	35,06395616
12,00	34546,1	59552,7	39,56352103
15,00	34499,1	66024,0	43,92245147
20,00	34493,6	75314,0	50,11061078
25,00	34558,9	83225,1	55,26967619
30,00	12840,8	31412,0	56,14305128

**Tabelle 57.** Messwerte zur Messung: 1.00 mmol **1b** in 10 ml Dioxan, 4 % **32**, 20 % Ameisensäure.

Zeit in min	Integral Standard	Integral Produkt	Umsatz in %
0,00	0,0	0,0	0
0,25	32476,9	3601,0	2,544726183
0,50	33282,2	5995,7	4,13447503
0,75	34035,6	9927,5	6,694204721
1,00	34518,4	19260,0	12,80554689
1,25	34093,2	21393,6	14,40152923
1,50	3732,2	2949,2	18,13559555
1,75	31284,0	27058,2	19,85039396
2,00	33760,2	34205,8	23,25344198
2,25	33610,4	36815,3	25,13895194
2,50	33826,2	42973,9	29,15708223
2,75	33318,9	44169,7	30,42469965
3,00	33746,3	48027,5	32,66301894
3,50	33316,8	54624,3	37,62834419
4,00	33922,3	61825,2	41,82854369
5,00	33750,3	70018,3	47,61309684
6,00	32577,1	76127,7	53,63185185
8,00	33701,5	91365,1	62,21908326
10,00	34139,4	99793,5	67,08707787
12,00	13094,5	41045,1	71,93908392
15,00	34801,1	113083,0	74,57561698

**Table 58.** Messwerte zur Messung: 1.00 mmol **1b** in 10 ml Aceton, 4 % **32**, 20 % Ameisensäure.

Zeit in min	Integral Standard	Integral Produkt	Umsatz in %
0,00	0,0	0,0	0
0,25	32982,1	2195,2	1,527524888
0,50	32562,2	4015,1	2,829926343
0,75	32838,0	8199,9	5,730920219
1,00	32650,4	8288,1	5,825845744
1,25	32790,8	10160,4	7,111337632
1,50	32725,5	11389,7	7,9876403
1,75	33423,1	13035,6	8,951108106
2,00	32999,3	15112,3	10,5103782
2,25	34721,4	17594,0	11,62946845
2,50	10608,4	6156,3	13,31871707
2,75	33370,8	20198,9	13,89164275
3,00	31283,3	20393,3	14,96123531
3,50	35360,9	26827,6	17,41209457
4,00	34500,6	29765,5	19,8006314
5,00	35046,8	34699,5	22,72308807
6,00	34987,2	41264,0	27,06790492
8,00	33765,7	51184,1	34,78979092
10,00	35017,2	59091,2	38,72878727
12,00	34565,5	65701,2	43,62374674
15,00	35284,2	75903,8	49,3714348



**Diagramm 16.** Zeit/Umsatz-Kurven (1.00 mmol **1b** in 10 ml LM, 4 % **32**, 20 % Ameisensäure).

**Tabelle 59.** Messwerte zur Messung: 1.00 mmol **1b** in 5 ml DCE, 4 % **32**, 20 % Ameisensäure.

Zeit in min	Integral Standard	Integral Produkt	Umsatz in %
0,00	0,0	0,0	0
0,25	20964,1	18505,4	10,12942431
0,50	32167,1	82072,6	29,2784979
0,75	31963,5	95585,3	34,31620776
1,00	31197,9	144073,0	52,99315143
1,25	31873,0	162321,0	58,44054753
1,50	30764,0	168609,0	62,89273184
1,75	31886,8	182135,5	65,54599702
2,00	31677,0	183226,5	66,37533875
2,25	31390,7	184182,8	67,33030471
2,50	12988,2	78488,5	69,34570555
2,75	32181,7	188304,0	67,14490642
3,00	31363,1	188707,5	69,04507214
3,25	33034,1	192095,9	66,7295392
3,50	33398,0	197260,6	67,77700888
4,00	33612,5	197604,2	67,46179076
5,00	33010,1	193437,0	67,24425982
6,00	33786,6	195927,3	66,54462359
8,00	33949,1	197146,2	66,63810743
10,00	27360,1	160911,1	67,48866427

**Tabelle 60.** Messwerte zur Messung: 1.00 mmol **1b** in 20 ml DCE, 4 % **32**, 20 % Ameisensäure.

Zeit in min	Integral Standard	Integral Produkt	Umsatz in %
0,00	0,0	0,0	0
0,25	34355,8	12674,3	16,93348773
0,50	34169,2	24537,5	32,96233755
0,75	34293,8	29082,2	38,92549524
1,00	34417,5	45161,4	60,22968283
1,25	34333,9	46783,2	62,54452338
1,50	34508,6	48041,1	63,901066
1,75	34144,0	52579,8	70,68496264
2,00	34616,6	58187,9	77,15619015
2,50	34539,0	63883,1	84,8982472
3,00	34955,5	64674,4	84,92574991
3,50	34065,8	65061,7	87,66562132
4,00	34259,7	64638,4	86,60232324
5,00	34652,6	64511,2	85,45191419
6,00	20087,6	37994,9	86,81999465
8,00	34087,8	63798,5	85,90807656
10,00	33201,8	63414,0	87,66899335
12,00	33795,9	63553,1	86,31677859
15,00	33344,1	62362,4	85,84723692
20,00	35428,4	64230,9	83,21755825



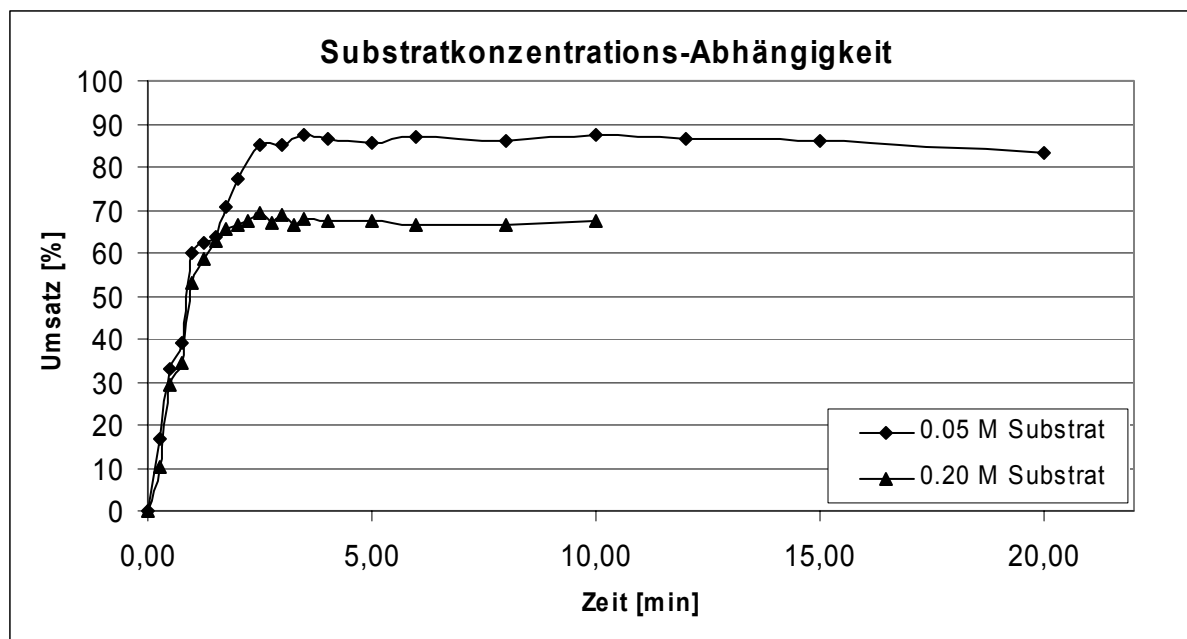


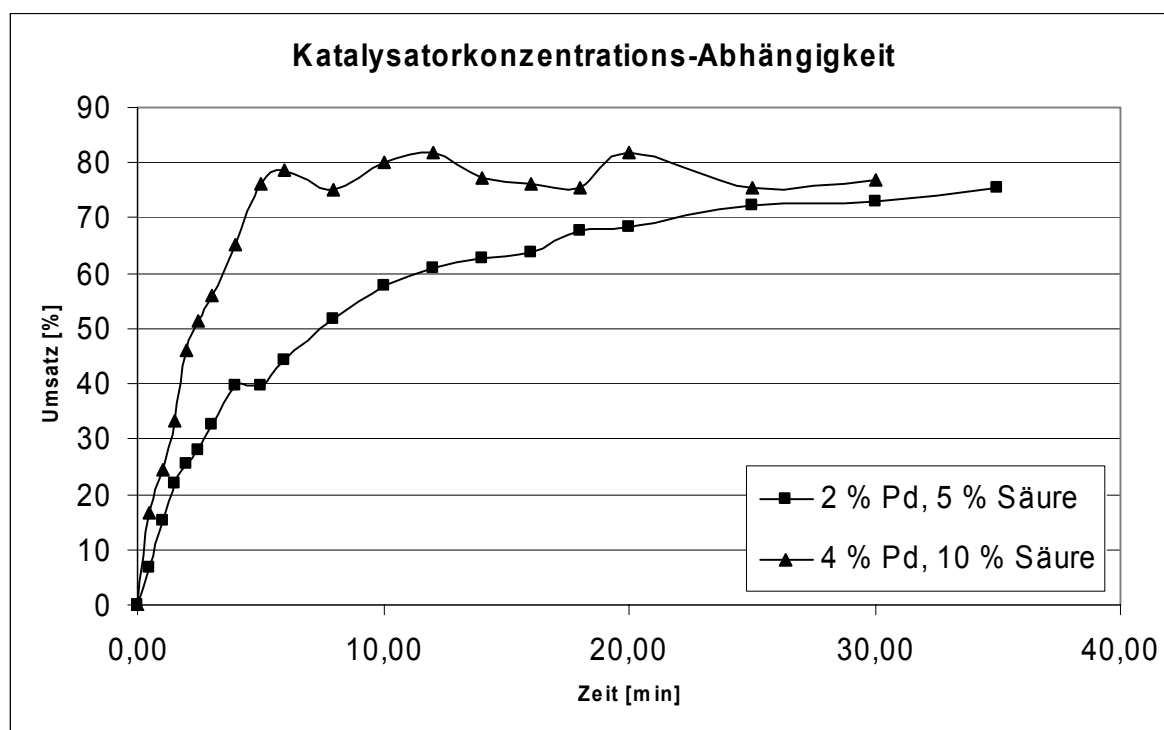
Diagramm 17. Zeit/Umsatz-Kurven (4 % **32**, 20 % HCOOH).

Tabelle 61. Messwerte zur Messung: 1.00 mmol **1b** in 10 ml DCE, 2 % **32**, 10 % Ameisensäure.

Zeit in min	Integral Standard	Integral Produkt	Umsatz in %
0,00	0,0	0,0	0
0,50	33565,5	24209,6	16,55339194
1,00	34449,9	36936,0	24,60675816
1,50	34840,9	50348,3	33,16560708
2,00	34919,0	70324,9	46,22105247
2,50	34862,0	77864,1	51,25986695
3,00	34986,4	85529,7	56,10611488
4,00	34556,2	98326,0	65,3032654
5,00	6682,4	22148,5	76,068413
6,00	30989,3	106295,0	78,72153883
8,00	35091,9	114814,7	75,09017515
10,00	32728,1	114179,0	80,06780939
12,00	32187,5	114631,0	81,73486313
14,00	34521,8	116181,0	77,23856262
16,00	34609,6	114649,0	76,02670982
18,00	34549,6	113434,0	75,35164332
20,00	32990,6	117631,0	81,83217229
25,00	35365,0	116435,0	75,56181656
30,00	35068,6	117501,0	76,8981053

**Tabelle 62.** Messwerte zur Messung: 1.00 mmol **1b** in 10 ml DCE, 1 % **32**, 5 % Ameisensäure.

Zeit in min	Integral Standard	Integral Produkt	Umsatz in %
0,00	0,0	0,0	0
0,50	36781,6	10552,0	6,584103822
1,00	34692,7	22807,3	15,08788203
1,50	34570,1	33296,7	22,10512944
2,00	34533,1	38538,6	25,61255315
2,50	34625,7	42084,6	27,89440787
3,00	33945,8	48070,6	32,50019747
4,00	35995,5	62116,2	39,60492307
5,00	36090,6	62223,5	39,56879628
6,00	36128,6	69871,1	44,38527886
8,00	36264,6	81742,4	51,73172952
10,00	36015,1	90500,3	57,67105536
12,00	35816,6	94877,5	60,79549249
14,00	25307,9	68975,5	62,55056727
16,00	34965,7	97066,5	63,71176672
18,00	34703,0	102590,0	67,84697898
20,00	35015,3	104467,0	68,47212033
25,00	34637,7	109359,0	72,45994314
30,00	34680,4	110358,0	73,0318376
35,00	35179,2	115415,0	75,29546191

**Diagramm 18.** Zeit/Umsatz-Kurven (1.00 mmol **1b** in 10 ml DCE).

## 9 Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> a) B. M. Trost, *Science* **1991**, *254*, 1471-1477. b) B. M. Trost, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 285-307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 259-281.
- <sup>2</sup> a) Z.-Y. Yang, D. J. Burton, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1019-1022. b) J. Tsuji, K. Sato, H. Nagashima, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 393-397.
- <sup>3</sup> K. Kaneda, T. Uchiyama, Y. Fujiwara, T. Imanaka, S. Teranishi, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 55-63.
- <sup>4</sup> a) M. C. Kloetzel, *Org. React.* **1948**, *4*, 1-59. b) H. L. Holmes, *Org. React.* **1948**, *4*, 60-173. c) J. G. Martin, R. K. Hill, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 537-562. d) J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 773-801. e) K. N. Houk, Y. T. Lin, F. K. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 554-556.
- <sup>5</sup> a) N. E. Schore, *Org. React.* **1991**, *40*, 1-90. b) N. E. Schore, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1081-1119. c) O. Geis, H.-G. Schmalz, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 955-958. d) P. L. Pauson, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 5855-5860. e) C. Exon, P. Magnus, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2477-2478. f) X. Verdaguer, A. Moyano, M. A. Pericàs, A. Riera, V. Bernardes, A. E. Greene, A. Alvarez-Larena, J. F. Piniella, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2153-2154. g) A. Stolle, H. Becker, J. Salaün, A. de Meijere, *Tetrahedron* **1994**, *35*, 3521-3524.
- <sup>6</sup> T. Kobayashi, Y. Koga, K. Narasaka, *J. Org. Met. Chem.* **2001**, *624*, 73-87.
- <sup>7</sup> B. M. Trost, Y. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 791-792.
- <sup>8</sup> L. F. Tietze, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 115-136.
- <sup>9</sup> I. Ugi, C. Steinbrückner, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 267-268.
- <sup>10</sup> E.-I. Negishi, A. de Meijere, *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, 1. Auflage, John Wiley & Sons, **2002**.
- <sup>11</sup> T. J. J. Müller, M. Ansorge, D. Aktah, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1323-1326; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1253-1256.
- <sup>12</sup> T. J. J. Müller, R. U. Braun, M. Ansorge, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1967-1970.
- <sup>13</sup> R. U. Braun, K. Zeitler, T. J. J. Müller, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 4181-4184.
- <sup>14</sup> D. M. D'Souza, F. Rominger, T. J. J. Müller, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 156-161; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 153-158.
- <sup>15</sup> C. J. Kressierer, *Diplomarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2002**.
- <sup>16</sup> K. Alder, F. Pascher, A. Schmitz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1943**, *76*, 27-53.

- <sup>17</sup> H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 597-618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 556-577.
- <sup>18</sup> a) C. J. Albisetti, N. G. Fisher, M. J. Hogsed, R. M. Joyce, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2637-2641. b) K. Alder, H. von Brachel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1962**, *651*, 141-153.
- <sup>19</sup> N. F. Cywinski, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 361-364.
- <sup>20</sup> a) M. J. Goldstein, A. H. Gevirtz, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 4413-4416. b) J. C. Sauer, G. N. Sausen, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 2730-2732.
- <sup>21</sup> a) G. Wittig, H. Dürr, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1964**, *672*, 55-62. b) G. Wittig, R. W. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 2718-2728. c) H. E. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1657-1664.
- <sup>22</sup> W. D. Huntsman, V. C. Solomon, D. Eros, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5455-5458.
- <sup>23</sup> S. Rehn, A. R. Ofial, H. Mayr, *Synthesis* **2003**, *12*, 1790-1796.
- <sup>24</sup> B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 34-42.
- <sup>25</sup> a) A. T. Blomquist, R. J. Himics, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 1156-1159. b) A. T. Blomquist, R. J. Himics, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 3947-3952. c) A. T. Blomquist, R. J. Himics, J. D. Meador, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 2462-2465.
- <sup>26</sup> N. C. Yang, D.-D. H. Yang, C. B. Ross, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 133-136.
- <sup>27</sup> Für verschiedene Beispiele siehe u.a. a) B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 34-42. b) B. M. Trost, M. Lautens, C. Chan, D. J. Jebaratnam, T. Mueller, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 636-644. c) B. M. Trost, M. J. Krische, *Synlett* **1998**, 1-16.
- <sup>28</sup> J. Le Paih, D. C. Rodriguez, S. Dérien, P. H. Dixneuf, *Synlett* **2000**, 95-97.
- <sup>29</sup> B. M. Trost, G. D. Probst, A. Schoop, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9228-9236.
- <sup>30</sup> P. Cao, B. Wang, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6490-6491.
- <sup>31</sup> a) A. Lei, J. P. Waldkirch, M. He, X. Zhang, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4708-4711; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4526-4529. b) A. Lei, M. He, S. Wu, X. Zhang, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3607-3610; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3457-3460.
- <sup>32</sup> B. M. Trost, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2405-2412.
- <sup>33</sup> C. Amatore, A. Jutand, G. Meyer, I. Carelli, I. Chiarotto, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1855-1859.
- <sup>34</sup> B. M. Trost, T. J. J. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4985-4986.
- <sup>35</sup> B. M. Trost, L. T. Phan, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 4735-4738.
- <sup>36</sup> E.-I. Negishi, C. Copéret, S. Ma, S.-Y. Liou, F. Liu, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 365-393.

- <sup>37</sup> I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009-3066.
- <sup>38</sup> a) Z. Owczarczyk, F. Lamaty, E. J. Vawter, E. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10091-10092. b) M. Terakado, M. Miyazawa, K. Yamamoto, *Synlett* **1994**, 134-136.
- <sup>39</sup> E.-I. Negishi, *Pure Appl. Chem.* **1992**, *64*, 323-334.
- <sup>40</sup> A. de Meijere, S. Bräse, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 88-110.
- <sup>41</sup> a) H. A. Dieck, R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1133-1136. b) R. F. Heck, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 146-151. c) B. A. Patel, R. F. Heck, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3898-3903. d) B. A. Patel, J. I. Kim, D. D. Bender, L. C. Kao, R. F. Heck, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1061-1067. e) J. I. Kim, B. A. Patel, R. F. Heck, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1067-1073. f) C. B. Ziegler Jr., R. F. Heck, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2941-2946. g) W. C. Frank, Y. C. Kim, R. F. Heck, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2947-2949.
- <sup>42</sup> R. Björnstedt, G. Zhong, R. A. Lerner, C. F. Barbas III, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11720-11724.
- <sup>43</sup> E.-I. Negishi, Y. Noda, F. Lamaty, E. J. Vawter, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 4393-4396.
- <sup>44</sup> J. G. de Vries, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 1086-1092.
- <sup>45</sup> a) A. Maercker, *Org. React.* **1965**, *14*, 270-490. b) B. E. Maryanoff, A. B. Reitz, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 863-927.
- <sup>46</sup> H. Schmidbaur, W. Buchner, D. Scheutzow, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 1251-1255.
- <sup>47</sup> A. Streitwieser Jr., A. Rajca, R. S. McDowell, R. Glaser, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4184-4188.
- <sup>48</sup> a) E. Vedejs, C. F. Marth, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3905-3909. b) E. Vedejs, T. J. Fleck, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5861-5871.
- <sup>49</sup> M. Schlosser, *Top. Stereochem.* **1970**, *5*, 1-30.
- <sup>50</sup> a) M. Schlosser, K.-F. Christmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1967**, *708*, 1-35. b) M. Schlosser, K.-F. Christmann, A. Piskala, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 2814-2820.
- <sup>51</sup> a) H. Pommer, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 811-819. b) H. Pommer, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 911-915.
- <sup>52</sup> a) J. Boutagy, R. Thomas, *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 87-99. b) W. S. Wadsworth Jr., *Org. React.* **1977**, *25*, 73-253. c) H. Gross, I. Keitel, *Z. Chem.* **1982**, *22*, 117-126.
- <sup>53</sup> P. F. Hudrlik, D. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1464-1468.
- <sup>54</sup> a) J. E. McMurry, M. P. Fleming, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 896-897. b) J. E. McMurry, L. R. Krepski, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3929-3930. c) J. E. McMurry, M. P. Fleming, K. L.

- Kees, L. R. Krepski, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3249-3255. d) J. E. McMurry, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 405-411.
- <sup>55</sup> F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Organische Chemie – Ein weiterführendes Lehrbuch*, 3. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim **1995**, 994.
- <sup>56</sup> a) M. L. Moore, *Org. React.* **1949**, *5*, 301-330. b) S. H. Pine, B. L. Sanchez, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 829-832.
- <sup>57</sup> Verschiedene Autoren, *Organikum*, 20. Auflage, Johann Ambrosius Barth Verlag, Heidelberg-Leipzig **1996**, 534-535.
- <sup>58</sup> A. A. Bahajaj, J. M. Vernon, G. D. Wilson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **2001**, *12*, 1446-1451.
- <sup>59</sup> A. F. Abdel-Magid, B. D. Harris, C. A. Maryanoff, *Synlett* **1994**, 81-83.
- <sup>60</sup> J. F. De Bernardis, D. L. Arendsen, J. J. Kyncl, D. J. Kerkman, *J. Med. Chem.* **1987**, *30*, 178-184.
- <sup>61</sup> B. Minder, M. Schuerch, T. Mallat, A. Baiker, T. Heinz, A. Pfaltz, *J. Catal.* **1996**, *160*, 261-268.
- <sup>62</sup> V. I. Tararov, R. Kadyrov, T. H. Riermeier, A. Börner, *Chem. Comm.* **2000**, 1867-1868.
- <sup>63</sup> a) M. Allegretti, V. Berdini, M. C. Cesta, R. Curti, L. Nicolini, A. Topai, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4257-4259. b) V. Berdini, M. C. Cesta, R. Curti, G. D'Anniballe, N. Di Bello, G. Nano, L. Nicolini, A. Topai, M. Allegretti, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 5669-5674.
- <sup>64</sup> G. Jones, *Org. React.* **1967**, *15*, 204-599.
- <sup>65</sup> T. I. Crowell, D. W. Peck, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 1075-1077.
- <sup>66</sup> E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5897-5905.
- <sup>67</sup> E. Knoevenagel, *Chem. Ber.* **1898**, *31*, 2619.
- <sup>68</sup> a) B. Robinson, *Chem. Rev.* **1963**, *63*, 373-401. b) B. Robinson, *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 227-250. c) H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 23. Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart **1998**, 775-776.
- <sup>69</sup> vgl. u.a. a) H. C. Yao, P. Resnick, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3514-3517. b) B. Eistert, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 2290-2303. c) B. Eistert, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 2304-2318. d) B. Eistert, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 3120-3132. e) B. Heath-Brown, P. Philpott, *J. Chem. Soc.* **1965**, 7185-7193.
- <sup>70</sup> V. I. Shvedov, L. B. Altukhova, A. N. Grinev, *Zh. Org. Khim.* **1965**, *1*, 879-880.
- <sup>71</sup> S. Wagaw, B. H. Yang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6621-6622.

- <sup>72</sup> a) R. Uma, M. K. Davies, C. Crévisy, R. Grée, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *16*, 3141-3146. b) K. Tanaka, S. Qiao, M. Tobisu, M. M.-C. Lo, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9870-9871.
- <sup>73</sup> M. H. Kim, C. S. Kim, H. W. Lee, K. Kim, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92*, 4951-4956.
- <sup>74</sup> Z. Pawelka, M. C. Haulait-Pirson, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 1052-1057.
- <sup>75</sup> S. Espinosa, E. Bosch, M. Roses, *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 3809-3818.
- <sup>76</sup> pK<sub>S</sub>-Wert geschätzt aus dem Vergleich von pK<sub>S</sub>-Werten bekannter  $\alpha$ -Aminosäuren mit ihren *N*-acetylierten Derivaten; pK<sub>S</sub>-Wert vieler  $\alpha$ -Aminocarbonsäuren ca. 2.30-2.40; vgl. dazu z.B. a) B. J. Glaenger, K. Faber, H. Griengl, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 771-778. b) I. Rosenthal, M. M. Mossoba, P. Riesz, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 2398-2403. pK<sub>S</sub>-Werte der *N*-acetylierten Derivate ca. 3.60-3.70; vgl. dazu z.B. a) M. S. K. Niazi, J. Mollin, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 2605-2610. b) D. D. Perrin, *J. Chem. Soc.* **1958**, 3125-3128.
- <sup>77</sup> E. Larsson, *Z. Phys. Chem.* **1933**, *166*, 241-253.
- <sup>78</sup> J. M. Antelo, F. Arce, P. Calvo, J. Crugeiras, A. Rios, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **2000**, *10*, 2109-2114.
- <sup>79</sup> a) P. Margaretha, O. E. Polansky, *Monatsh. Chem.* **1970**, *101*, 824-828. b) P. Margaretha, *Monatsh. Chem.* **1970**, *101*, 811-823. c) P. Schuster, O. E. Polansky, *Monatsh. Chem.* **1968**, *99*, 1234-1245.
- <sup>80</sup> P. Köhling, A. M. Schmidt, P. Eilbracht, *Org. Lett.* **2003**, *18*, 3213-3216.
- <sup>81</sup> a) V. I. Tararov, R. Kdryov, T. H. Riermeier, C. Fischer, A. Börner, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 561-565. b) M. Kitamura, D. Lee, S. Hayashi, S. Tanaka, M. Yoshimura, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 8685-8687.
- <sup>82</sup> N. Körber, *Diplomarbeit*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, *in Bearbeitung*.
- <sup>83</sup> M. Klein, *Dissertation*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, *in Bearbeitung*.
- <sup>84</sup> E. J. Grayson, G. H. Witham, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 4087-4094.
- <sup>85</sup> E.-I. Negishi, C. Copéret, T. Sugihara, I. Shimoyama, Y. Zhang, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 425-436.
- <sup>86</sup> Verschiedene Autoren, *Organikum*, 20. Auflage, Johann Ambrosius Barth Verlag, Heidelberg-Leipzig **1996**.
- <sup>87</sup> Herrmann, Brauer, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry, Volume I*, Georg Thieme Verlag Stuttgart – New York **1996**.

- <sup>88</sup> J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1966**, 12, 1711-1732.
- <sup>89</sup> R. Uma, M. K. Davies, C. Crévisy, R. Grée, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 16, 3141-3146.
- <sup>90</sup> G. Cardillo, L. Gentilucci, A. Tolomelli, C. Tomasini, *Tetrahedron* **1999**, 55, 6231-6242.
- <sup>91</sup> P. Kohling, A. Schmidt, P. Eilbracht, *Org. Lett.* **2003**, 18, 3213-3216.
- <sup>92</sup> F. Straus, F. Caspari, *Chem. Ber.* **1907**, 40, 2689-2709.
- <sup>93</sup> M. J. Cohen, E. McNelis, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 515-518.
- <sup>94</sup> K. G. Bowers, J. Mann, E. B. Walsh, O. W. Howarth, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1987**, 1657-1666.
- <sup>95</sup> S. Wolfe, S. Ro, Z. Shi, *Can. J. Chem.* **2001**, 79, 1259-1271.
- <sup>96</sup> P. Caveau, F. Duboudin, F. Moulines, O. Babot, J. Dunogues, *Tetrahedron* **1987**, 43, 2075-2088.
- <sup>97</sup> B. Witulski, N. Buschmann, U. Bergstraesser, *Tetrahedron* **2000**, 56, 8473-8480.
- <sup>98</sup> S. Ma, B. Xu, B. Ni, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 8532-8543.
- <sup>99</sup> W. Oppolzer, J. Ruiz-Montes, *Helv. Chim. Acta* **1993**, 76, 1266-1274.
- <sup>100</sup> D. Llerena, O. Buisine, C. Aubert, M. Malacria, *Tetrahedron* **1998**, 54, 9373-9392.
- <sup>101</sup> A. Chattopadhyay, B. Dhotare, S. Hassarajani, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 6874-6878.
- <sup>102</sup> J. Barluenga, F. Aznar, R. Liz, M. Bayod, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 5190-5194.
- <sup>103</sup> W. McDonald, C. Verbicky, C. Zercher, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 1215-1222.
- <sup>104</sup> J. D. White, T.-S. Kim, M. Nambu, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 103-111.
- <sup>105</sup> G. Righi, G. Pescatore, F. Bonadies, C. Bonini, *Tetrahedron* **2001**, 57, 5649-5656.
- <sup>106</sup> a) J. P. Genet, M. Balabane, Y. Legras, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 331-334. b) T. Nishiguchi, K. Kawamine, T. Ohtsuka, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 312-316.
- <sup>107</sup> a) B. Wang, H. Zhang, A. Zheng, W. Wang, *Bioorg. Med. Chem.* **1998**, 6, 417-426. b) S.-I. Fukuzawa, T. Fujinami, S. Yamauchi, S. Sakai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1986**, 1, 1929-1932.
- <sup>108</sup> P. Deslongchamps, S. Lamothe, H.-S. Lin, *Can. J. Chem.* **1987**, 65, 1298-1307.
- <sup>109</sup> J.-L. Bougeois, L. Stella, J.-M. Surzur, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 61-64.
- <sup>110</sup> G. B. Jones, J. M. Wright, G. W. Plourde, II, G. Hynd, R. S. Huber, J. E. Mathews, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1937-1944.
- <sup>111</sup> W. Reppe et al., *Justus Liebigs Ann. D. Chem.* **1955**, 596, 1-224.
- <sup>112</sup> C. W. Spangler, D. A. Little, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1982**, 2379-2385.



- <sup>113</sup> H. Wakita, K. Matsumoto, H. Yoshiwara, Y. Hosono, R. Hayashi, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 2449-2474.
- <sup>114</sup> H. Sajiki, K. Hirota, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 13981-13996.
- <sup>115</sup> L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier-Verlag **1988**, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 203.
- <sup>116</sup> H. B. Henbest, E. R. H. Jones, I. M. S. Walls, *J. Chem. Soc.* **1950**, 3646-3650.
- <sup>117</sup> T. Fukuyama, M. Shinmen, S. Nishitani, M. Sato, I. Ryu, *Org. Lett.* **2002**, *10*, 1691-1694.
- <sup>118</sup> J. S. Yadav, M. Valluri, A. V. R. Rao, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3609-3612.
- <sup>119</sup> O. Buisine, C. Aubert, M. Malacria, *Chem. Europ. J.* **2001**, *16*, 3517-3525.
- <sup>120</sup> G. A. Tolstikov, M. S. Miftakhov, A. G. Tolstikov, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *32*, 3867-3868.
- <sup>121</sup> D. Llerena, C. Aubert, M. Malacria, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *39*, 7027-7030.
- <sup>122</sup> T. Kitamura, Y. Sato, M. Mori, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *6-7*, 678-693.
- <sup>123</sup> H. Garcia, S. Iborra, J. Primo, M. Jaime, M. A. Mirando, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4432-4436.
- <sup>124</sup> C. J. Collins, M. Hanack, H. Stutz, G. Auchter, W. Schoberth, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 5260-5268.
- <sup>125</sup> N. Yoshikawa, M. Shibasaki, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 2569-2580.
- <sup>126</sup> W. R. Jackson, P. Perlmutter, A. J. Smallridge, *Aust. J. Chem.* **1988**, *41*, 251-261.
- <sup>127</sup> a) P. Cao, B. Wang, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6490-6491. b) P. Cao, X. Zhang, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4270-4272; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4104-4106. c) Herrmann, Brauer, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry, Volume 1*, Georg Thieme Verlag Stuttgart – New York **1996**. d) J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1966**, *12*, 1711-1732. e) R. Uma, M. K. Davies, C. Crévisy, R. Grée, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *16*, 3141-3146.
- <sup>128</sup> a) H. Yamada, S. Aoyagi, C. Kibayashi, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3027-3030. b) B. M. Trost, Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6625-6633.
- <sup>129</sup> R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, 2. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg-Berlin **2003**, 455- 465.
- <sup>130</sup> a) Organikum, *Organisch-chemisches Grundpraktikum*, 20. Aufl., Wiley-VCH-Verlag, Weinheim und New York **1999**, 534. b) Falbe, Regitz, *RÖMPP Chemielexikon*, 9. Aufl. Bd. 3 H-L, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1995**, 2491. c) P. L. DeBenneville, J. H. Macartney, *J.*

*Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 3073-3075. d) A. Lukasiewicz, *Tetrahedron* **1963**, *19*, 1789-1799.  
e) K. Ito, H. Oba, M. Sekiya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 2485-2490. f) V. C. Agwada, P.  
I. Awachie, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 779-780.

<sup>131</sup> a) L. F. Tietze, U. Beifuss, M. Ruther, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3120-3129. b) L. F. Tietze,  
U. Beifuss, *Synthesis* **1988**, *5*, 359-362. c) F. E. King, D. G. I. Felton, *J. Chem. Soc.* **1948**,  
1371-1372. d) L. F. Tietze, M. Ruther, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1387-1395.

<sup>132</sup> a) E. Fischer, F. Jourdan, *Chem. Ber.* **1883**, *16*, 2241. b) E. Fischer, O. Hess, *Chem. Ber.*  
**1884**, *17*, 559. c) P. Köhling, A. M. Schmidt, P. Eilbracht, *Org. Lett.* **2003**, *18*, 3213-3216.

<sup>133</sup> S. Gomez, J. A. Peters, T. Maschmeyer, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 1037-1057.

**Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig, ohne unerlaubte Hilfsmittel und nur mit den angegebenen Quellen angefertigt habe.**

**Heidelberg, im Juli 2005**

---

Christoph J. Kressierer