

# Inaugural–Dissertation

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

vorgelegt von  
Diplom–Chemiker Daniel M. D’Souza  
aus Krefeld

Tag der Disputation: 27.04.2007



---

**Palladium und Kupfer–katalysierte Domino– und  
Multikomponentenreaktionen auf Basis der  
Kupplungs–Isomerisierungs–Reaktion**

---

**Gutachter: Prof. Dr. Thomas J. J. Müller  
Prof. Dr. Dr. h. c. Rolf Gleiter**





Meinen Eltern  
Ute und Adolph D'Souza  
gewidmet



## Danksagung

Meinen besonderen Dank möchte ich meinem verehrten Lehrer und Mentor Herrn Prof. Dr. *Thomas J. J. Müller* für die die interessante Aufgabenstellung und intensive Betreuung meiner Arbeit in Heidelberg aussprechen. Außerdem danke ich ihm für das in mich gesetzte Vertrauen und für die Freiheiten, die er mir bei meinen Arbeiten stets gewährt hat, sowie für seine stetige Diskussionsbereitschaft.

Mein besonderer Dank gilt den ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises, Dr. *Alexei Karpov*, Dr. *Roland Braun* und Dr. *Christoph Kressierer* sowie meinen Laborkollegen *Adam Franz*, *Benjamin Willy* und Dr. *Wei-Wei Liao* für die unzähligen wissenschaftlichen Diskussionen, die immer wieder zu neuen Ideen und Konzepten geführt haben. Ferner gebührt mein Dank Dr. *Dirk-Peter Herten* und *Alexander Kiel* vom PCI-Heidelberg für die interessante und erfolgreiche Zusammenarbeit.

Weiter möchte ich den Mitarbeitern des Arbeitskreises *Paul Kühnel*, *Karin Memminger*, *Tobias Müller*, *Christian Muschelknautz* und *Nicole Wenzel* meinen Dank für die gute Zusammenarbeit aussprechen.

Mein Dank gebührt auch meinen Forschungspraktikanten *Annemarie Schwarz*, *Benjamin Willy* und *Steffen Wunderlich*, die durch ihr Engagement zu einem nicht unerheblichen Teil zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Außerdem standen mir Dr. *Bodo Martin* und *Markus Finger* stets bei quantenchemischen Fragestellungen sowie *Christoph Rutz* bei der Anfertigung zahlreicher Fluoreszenzphotos mit Rat und Tat zur Seite. Außerdem möchte ich mich bei *Marc Röder* für die gemeinsame und erfolgreiche Studienzeit in Duisburg und Heidelberg bedanken.

Für die Aufnahme unzähliger NMR-Spektren danke ich Frau *Coelho*, Frau *Fischer*, Herrn Dr. *Schilling*, Herrn Dr. *Furrer*, Herrn *Haseloff* und Herrn *Henke*. Den Mitarbeitern der Massenspektrometrieabteilung des Organisch-Chemischen Instituts, Frau *Seith*, Frau *Flock* und Herrn Dr. *Gross*, danke ich für die Aufnahme von Massenspektren. Für die Anfertigung unzähliger IR- und UV-Spektren danke ich Frau *Krämer*. Für die Anfertigung der Kristallstrukturanalysen danke ich Herrn Dr. *Oeser* und Herrn Dr. *Rominge*. Daneben danke ich Frau *Vetter* und Herrn *Liebscher* für die Durchführung der Elementaranalysen.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern *Ute* und *Adolph D'Souza*, meiner Schwester *Diana D'Souza* sowie meiner lieben Freundin *Johanna Crone* für die unermüdliche Unterstützung während meines Studiums und speziell während meiner Promotionsphase.



## Publikationen

„Mit einer Insertions-Kupplungs-Isomerisierungs-*Diels-Alder*-Dominosequenz zu fluoreszierenden Spirocyclen“ Daniel M. D’Souza, Frank Rominger und Thomas J. J. Müller, *Angewandte Chemie* **2005**, *117*, 156-161; siehe auch: *Angewandte Chemie, International Edition* **2005**, *44*, 153-158.

„Coupling–isomerization–*Claisen* sequences – mechanistic dichotomies in hetero domino reactions“ Daniel M. D’Souza, Frank Rominger, and Thomas, J. J. Müller, *Chemical Communications* **2006**, 4096-4098.

„Multi-Component Syntheses of Heterocycles by Transition Metal Catalysis“ Daniel M. D’Souza, and Thomas J. J. Müller *Chemical Society Reviews*, **2007**, DOI: 10.1039/b608235c.

„Synthesis and Emission Properties of Spirocyclic Benzofuranones and Dihydroindolones – A Domino Insertion-Coupling-Isomerization-*Diels-Alder* Approach to Rigid Fluorophores“ Daniel M. D’Souza, Alexander Kiel, Dirk-Peter Herten, and Thomas, J. J. Müller *Journal of the American Chemical Society*, in **2007** zur Publikation eingereicht.

## Vorträge

„Palladium and Copper Catalyzed Domino Reactions – An Entry Towards Complex Hetero- and Carbocycles“ *GDCh-JCF Frühjahrssymposium*, Berlin **2005**.

„Metallkatalysierte Domino- und Dreikomponentenreaktionen – Komplexe Hetero- und Carbocyclen leicht gemacht“, *Graduierten Kollegs 850 & 352 Austauschtreffen*, Berlin **2005**.

„Übergangsmetallkatalysierte Domino- und Dreikomponentenreaktionen – Ein Mechanistisches Feuerwerk“ *Heidelberger Weihnatskolloquium der Fakultät für Chemie und Geowissenschaften*, Heidelberg **2005**.

## Posterpräsentationen

„Novel Domino Reactions Based Upon A Coupling–Isomerization Sequence“ *Heidelberg Forum of Molecular Catalysis (HFMC)*, Heidelberg **2003**.

„Novel Domino Reactions Based Upon A Coupling–Isomerization Sequence“, *14th International Symposium of Homogenous Catalysis (ISHC-14)*, München **2004**.

„A New Insertion-Coupling-Isomerization-Diels-Alder Domino Sequence to Highly Fluorescent Spirocyclic Benzofuranones and Dihydroindolones“ *2nd Summer School Medicinal Chemistry*, Regensburg **2004**.

„Metallkatalysierte Domino- und Dreikomponentenreaktionen – Komplexe Hetero- und Carbocyclen leicht gemacht“ *GDCh – JCF Frühjahrssymposium*, Berlin **2005**.

„Push–Pull Chromophores Based Upon 1,3-Dihydroindolones via Insertion-Sonogashira Aminovinylation Multi–component Reactions“ *11. Österreichische Chemietage der GÖCh*, Leoben/Österreich **2005**.

„Metallkatalysierte Domino- und Dreikomponentenreaktionen – Komplexe Hetero- und Carbocyclen leicht gemacht“, *Graduierten Kollegs 850 & 352 Austauschtreffen*, Berlin **2005**.

„Mit einer Insertion-Sonogashira Aminovinylierungs Multikomponentenreaktion zu fluoreszierenden Push–Pull Chromophoren“ *Heidelberger Weihnachtskolloquium der Fakultät für Chemie*, Heidelberg **2005**.

„Push-Pull Chromophores Based Upon 1,3-Dihydroindolones via Insertion-Sonogashira Aminovinylation Multi-component Reactions“ *GDCh-JCF Frühjahrssymposium*, Konstanz **2006**.

„Via Insertion-Sonogashira Aminovinylation Multi-component Reactions towards highly fluorescent Push-Pull Chromophores“ *Joint Workshop - "Concepts and Advances in Modern Catalysis" - University of California, Berkeley; Northwestern University, Evanston; University of Heidelberg*, Heidelberg **2006**.

„Push-Pull Chromophores via Insertion-Sonogashira Aminovinylation Multi-component Reactions“ *Graduierten Kolleg 850 DFG-Begutachtung*, Heidelberg **2007**.

## Verwendete Abkürzungen

[ ]	katalytische Mengen
Ac	Acetyl
allg.	allgemein(e)
Aryl	aromatischer Substituent
atm	Atmosphären
9-BBN	9-Borabicyclo[3.3.1]nonan
B3LYP	<i>Becke</i> Drei Parameter Hybridfunktional, Korrelationsfunktional von <i>Lee, Yang</i> und <i>Parr</i>
BP86	<i>Becke</i> Hybridfunktional, Gradientenkorrektur von <i>Perdew</i> (1986)
<sup>n</sup> Bu	<i>n</i> -Butyl
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
Bz	Benzoyl
bzw.	beziehungsweise
<i>n</i> CR	<i>n</i> -Komponentenreaktion
COSY	<sup>1</sup> H/ <sup>1</sup> H-Correlated Spectroscopy; <sup>1</sup> H/ <sup>13</sup> C-Correlated Spectroscopy
CpH	Cyclopentadien
Δ	unter Rückflussbedingungen
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DCM	Dichlormethan
DEPT	Distorsionless Enhancement by Polarization Transfer
DFT	Dichte Funktional Theorie
DIPEA	<i>Diisopropylethylamin</i> ( <i>Hünig</i> Base)
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPA	1,8-Diphenylanthracen
E	Ester
ECR	Elektrocyclisierung
EDDA	<i>N,N</i> -Ethylendiamindiacetat
eq.	Äquivalente
Et	Ethyl
EWG	electron withdrawing group (elektronenziehende Gruppe)
h	Stunde
hν	Bestrahlung
Hal	Halogenid
HETCOR	Heterocorrelated Spectroscopy
-KI-	-Kupplungs-Isomerisierungs-
KIR	Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion
HMBC	Heteronuclear Multi-Bond Connectivity
HMO	<i>Hückel</i> Molekülorbital Theorie
IMDA	intramolekulare <i>Diels-Alder</i> -Reaktion
IR	Infrarot
kat.	katalytische Menge
KHMDS	Kaliumhexamethyldisilazid
KO <sup>t</sup> Bu	Kalium <i>tert</i> butylat
LilCA	Lithium <i>isopropylcyclohexylamid</i>
Me	Methyl

min.	Minute
MM2	Molecular Mechanik Version 2, nach <i>Allinger</i> (1977)
Ms	Methylsulfonyl
MS	Massenspektrometrie
$\mu$ W	dielektrisches Heizen in einem Mikrowellenreaktor
MCPBA	<i>meta</i> -Chloroperoxybenzoesäure
MCR	Multikomponentenreaktion
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
MP2	<i>Møller-Plesset</i> Störungstheorie 2. Ordnung
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy
Nr.	Nummer
OLED	Organic Light Emitting Diode
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
Ph	Phenyl
rt.	Raumtemperatur
$\Sigma$	Schutzgruppe
Sdp.	Siedepunkt
Solvens	Lösungsmittel
t	Zeit
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TBDMS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
TCSPC	Time-Correlated Single-Photon Counting
Temp.	Temperatur
Tf	Triflat
TFA	Trifluoressigsäure
TFP	Trifuran-2-ylphosphan
THF	Tetrahydrofuran
TICT	Twisted Intramolecular Charge Transfer
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethan-1,2-diamin
TMS	Trimethylsilyl
Ts	4-Toluolsulfonyl
TS	Transition State (Übergangszustand)
UV	Ultraviolett
Vis	visible
z.B.	zum Beispiel

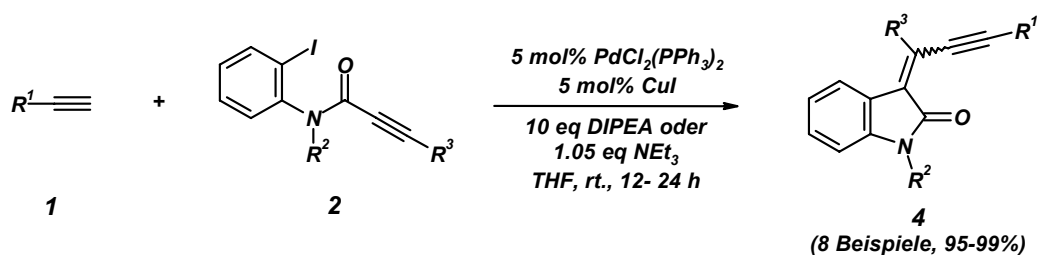


<b>1</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>SUMMARY</b>	<b>7</b>
<b>3</b>	<b>EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG</b>	<b>13</b>
<b>4</b>	<b>ALLGEMEINER TEIL</b>	<b>21</b>
<b>4.1</b>	<b><i>Diels-Alder</i>-Dominosequenzen auf Basis der Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion (KIR)</b>	<b>21</b>
4.1.1	Carbopalladierungsreaktionen und Insertionskaskaden – Literaturübersicht	21
4.1.2	Synthese und Reaktivität von Allenen und Vinylallenen – Literaturübersicht	25
4.1.3	Die <i>Diels-Alder</i> -Cycloaddition – Literaturübersicht	36
4.1.4	Insertions-Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion – eine mechanistische Erweiterung	47
4.1.5	Insertions-Kupplungs-Isomerisierungs- <i>Diels-Alder</i> -Dominosequenzen	54
4.1.6	Intramolekulare <i>Diels-Alder</i> -Reaktion vs. <i>Claisen</i> -Umlagerung – eine theoretische Betrachtung auf Basis von DFT- und MP2-Rechnungen	83
<b>4.2</b>	<b><i>Claisen</i>-Dominosequenzen auf Basis der Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion</b>	<b>87</b>
4.2.1	<i>Claisen</i> -Umlagerungen und verwandte [3,3]-sigmatrope Reaktionen – Literaturübersicht	87
4.2.2	Insertions-Kupplungs-Isomerisierungs- <i>Claisen</i> -Umlagerungen	96
<b>4.3</b>	<b>Multikomponentenreaktionen auf Basis der <i>Michael</i>-Addition</b>	<b>120</b>
4.3.1	Die <i>Michael</i> -Addition – Literaturübersicht	120
4.3.2	Vinyloge Alkinoylcarbonsäurederivate als <i>Michael</i> -Akzeptoren	123
4.3.3	Insertions- <i>Sonogashira</i> -Aminovinylierungs-Dreikomponentenreaktionen	130
<b>5</b>	<b>SCHLUSSFOLGERUNG UND AUSBLICK</b>	<b>145</b>
<b>6</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>149</b>
<b>6.1</b>	<b>Synthesen der Vorstufen – <i>N</i>-Iodphenylalkinylamide <b>2</b>, Alkensäureiodphenylester <b>3</b>, Propargylallylether <b>8</b> und Propargyltritylether <b>32</b></b>	<b>150</b>
6.1.1	Synthese der <i>N</i> -Iodphenylalkinylamide <b>2</b>	150
6.1.2	Synthese der Alkensäureiodphenylester <b>3</b>	160
6.1.3	Synthese der Propargylallylether <b>8</b>	162

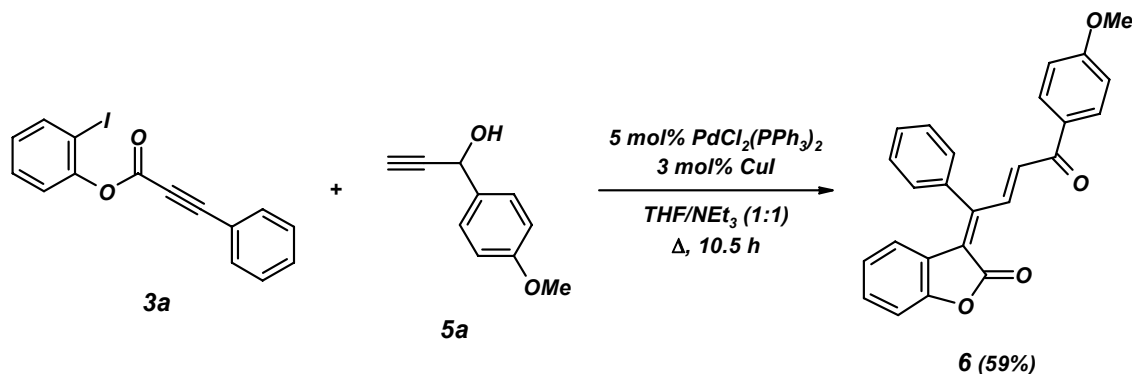
6.1.4	Synthese der Propargyltritylether <b>32</b>	170
<b>6.2</b>	<b>Carbopalladierungsreaktionsprodukte – Inylidendihydroindolone <b>4</b> und Oxobutenylidenbenzofuranon <b>6</b></b>	<b>173</b>
6.2.1	Synthese der Inylidendihydroindolone <b>4</b>	173
6.2.2	Synthese des Oxobutenylidenbenzofuranons <b>6</b>	183
<b>6.3</b>	<b><i>Diels-Alder</i>-Dominoreaktionsprodukte – Synthese der Spirobenzofuranone <b>9</b> und Spiroindolone <b>10</b></b>	<b>184</b>
6.3.1	Synthese der Spirobenzofuranone <b>9</b>	184
6.3.2	Synthese der Spiroindolone <b>10</b>	192
<b>6.4</b>	<b><i>Claisen</i>-Dominoreaktionsprodukte – Synthese von 1,2-Dimethylencyclobutan <b>31</b>, Tricyclooctenen <b>35</b>, Chalkonen <b>36</b>, 1<i>H</i>-Isochromenen <b>37</b> und Indanen <b>38</b></b>	<b>217</b>
6.4.1	Synthese von 1,2-Dimethylencyclobutan <b>31</b>	217
6.4.2	Synthese der Tricyclooctene <b>35</b>	218
6.4.3	Synthese der Chalkone <b>36</b>	234
6.4.4	Synthese der 1 <i>H</i> -Isochromene <b>37</b>	237
6.4.5	Synthese der Indane <b>38</b>	242
<b>6.5</b>	<b>Dreikomponentenreaktionen auf Basis vinyloger <i>Michael</i>-Additionen – Synthese der Enaminocarbonsäurederivate <b>47</b> und <b>48</b></b>	<b>246</b>
<b>7</b>	<b>MOLEKÜLVERZEICHNIS</b>	<b>269</b>
<b>8</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>277</b>
<b>9</b>	<b>ANHANG</b>	<b>297</b>
<b>9.1</b>	<b>Röntgenstrukturverzeichnis</b>	<b>297</b>
<b>9.2</b>	<b>Zweifach funktionalisierte <i>N</i>-Iodphenylalkinylamide und Amine</b>	<b>343</b>
9.2.1	Synthese zweifach funktionalisierter <i>N</i> -Iodphenylalkinylamide <b>2o</b> und <b>2p</b>	343
9.2.2	Synthese eines zweifach funktionalisierten Benzylamins <b>46g</b>	345

## 1 Zusammenfassung

Die Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion (KIR), eine schnelle *Sonogashira*-Alkinylierung von elektronenziehenden Halogeniden und Propargylalkoholen gefolgt von einer basenkatalysierten Carbinol-Allenol-Enon-Isomerisierung, stellt einen milden und effizienten Zugang zu Chalkonen dar. Innerhalb der vorliegenden Arbeit konnten neue Dominoreaktionen entwickelt werden, die methodische Erweiterungen der KIR darstellen. Es ist gelungen die zwingend notwendige Akzeptorfunktionalität *in situ* mittels einer intramolekularen Carbopalladierungsreaktion zu erzeugen. Terminale Acetylene **1** reagieren mit *N*-Iodphenylalkinylamiden **2** in einer Carbopalladierungs-*Sonogashira*-Alkinylierungs-Dominosequenz zu Inylidendihydroindolonen **4** (Schema 1.1); der Alkensäureiodphenylester **3a** konnte mit 4-Anisylpropargylalkohol **5a** in einer Insertions-Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion zum Oxobutenylenbenzofuranon **6** umgesetzt werden (Schema 1.2). Entgegen dem Postulat, dass intramolekulare *5-exo-dig*-Cyclisierungsreaktionen streng *syn*-stereospezifisch verlaufen, wurden die Inylidendihydroindolone **4** als *E/Z*-Doppelbindungsisomere und das Oxobutenylenbenzofuranon **6** *anti*-stereoselektiv als *Z*-Isomer erhalten.

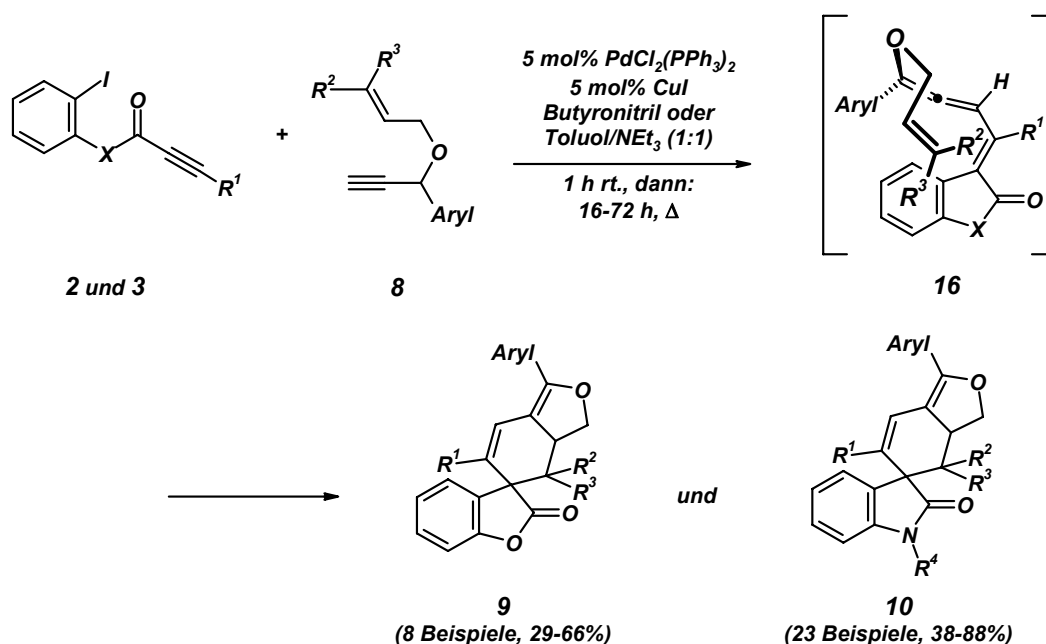


**Schema 1.1** Carbopalladierungs-*Sonogashira*-Alkinylierungssequenz von terminalen Acetylenen **1** mit *N*-Iodphenylalkinylamiden **2** unter Ausbildung von Inylidendihydroindolonen **4**



**Schema 1.2** Insertions-KIR des Akzeptors **3a** mit dem Propargylalkohol **5a** unter Ausbildung von **6**

Neben der Einbindung eines metallorganischen Insertionsereignisses konnte zudem die irreversible Allenol-Enon-Tautomerie durch die Inkorporation von Propargylethern **8** anstelle der entsprechenden Alkohole **5** erfolgreich unterbunden werden. Das bislang elusive, hochreaktive Allenintermediat **16** kann jetzt in einer kinetisch und thermodynamisch kontrollierten intramolekularen Abfangreaktion adressiert werden. Die Insertions-KI-*Diels-Alder*-Domino-reaktion der Akzeptoren **2** bzw. **3** mit Propargylallylethern **8** liefert die bislang unbekannte, stark fluoreszierende Substanzklasse der Spirobenzofuranone **9** und Spiroindolone **10** in moderaten bis guten Ausbeuten (Schema 1.3).



**Schema 1.3** Spirobenzofuranone **9** und Indolone **10** aus Insertions-KI-*Diels-Alder*-Dominosequenz

Diese neue Insertions-Kupplungs-Isomerisierungs-*Diels-Alder*-Dominoreaktion bildet in einer intramolekularen *Diels-Alder*-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf selektiv einen zentralen 1,4-Diarylbutadienchromophor – eine mögliche Allenylallyl-*Claisen*-Umlagerung von **16** wurde nicht beobachtet. Die Toleranz für viele funktionelle Gruppen sowohl im Akzeptor **2** bzw. **3** als auch im Propargylether **8** ermöglicht es, mit dieser Dominosequenz in einer einzigen Operation maßgeschneiderte Chromophore aufzubauen, die interessante Materialeigenschaften aufweisen. Die Spirobenzofuranone **9** und Spiroindolone **10** weisen intensive Fluoreszenz im blauen, über grünen bis gelb-orangefarbenen Spektralbereich, im Festkörper wie in Lösung, mit großen *Stokes*-Verschiebungen bei gleichzeitig hohen Quantenausbeuten (Abbildung 1.1).

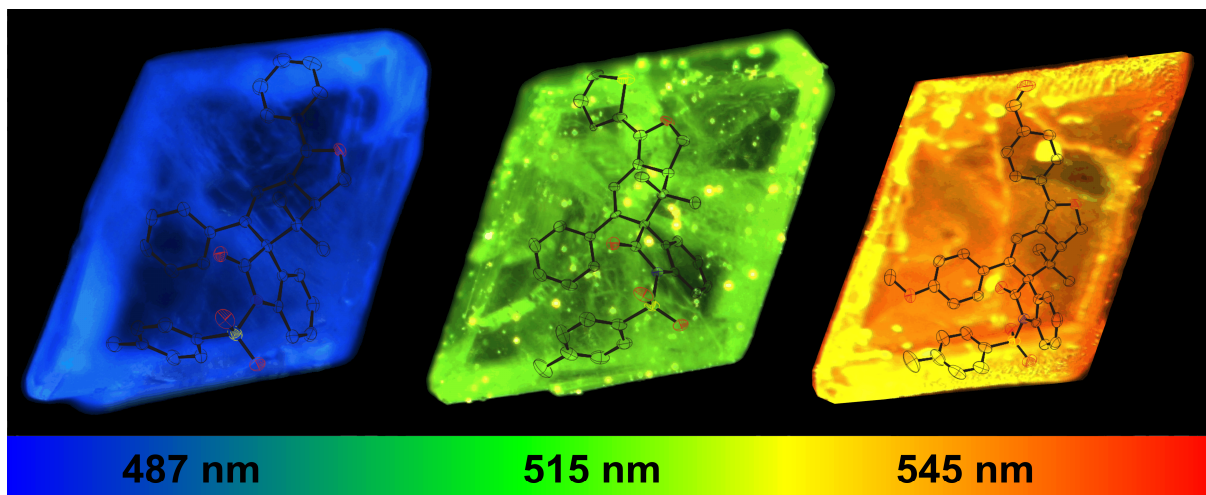
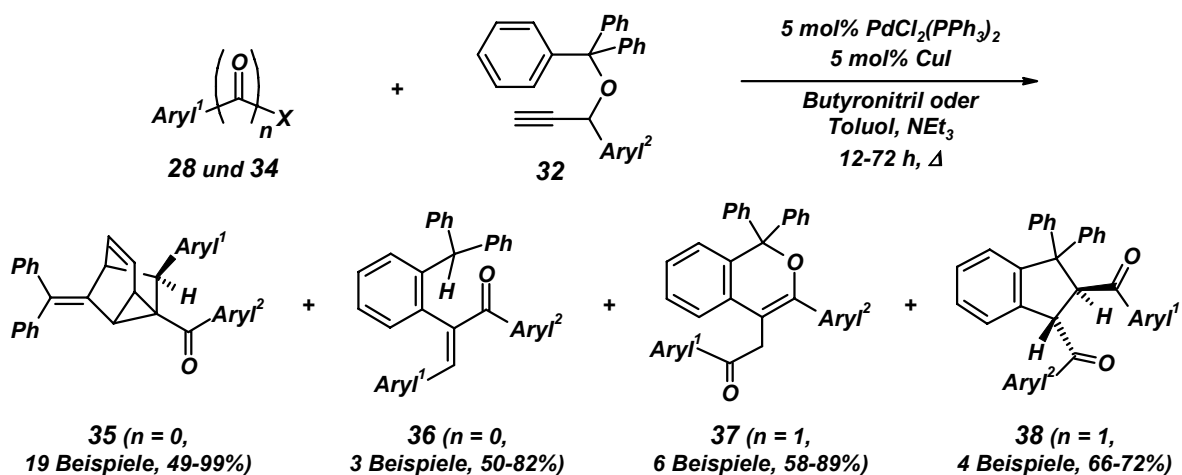


Abbildung 1.1 Festkörperfluoreszenz der Spiroindolone 10c (links) 10g (Mitte) und 10j (rechts) aufgenommen bei 365 nm

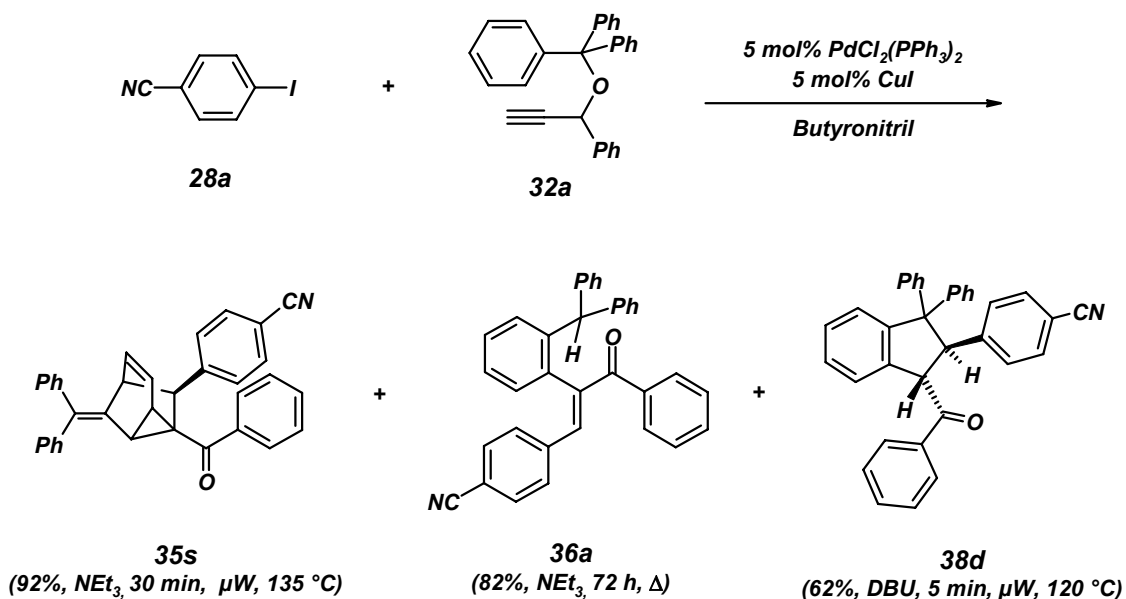
DFT- und MP2-Rechnungen der konkurrierenden produktbildenden Schritte – der intramolekularen *Diels-Alder*-Reaktion vs. der *Claisen*-Umlagerung des Vinylallenylallyletherintermediats **16** – zeigen sowohl eine kinetische als auch thermodynamische Präferenz der [4+2]-Cycloaddition.

Mit der Erkenntnis dieser Molecular-Modeling Studien konnten die elektronische Natur und die sterischen Eigenschaften der Akzeptor- und Alkinkomponente so modifiziert werden, dass nun eine *Claisen*-Umlagerung als Folgereaktion das Intermediat **16** adressiert. Die Kupplungs-Isomerisierungs-*Claisen*-Dominoreaktion von elektronenarmen Arylhalogeniden **28** bzw. aromatischen Säurechloriden **34** mit Propargyltritylethern **32** zeigt eine bemerkenswerte Dichotomie im finalen Schritt und resultiert, als Folge selbst kleinster elektronisch diverser Substituenteneffekte, in der Bildung von Tricyclooctenen **35**, Chalkone **36**, 1*H*-Isochromenen **37** und Indanen **38** (Schema 1.4).



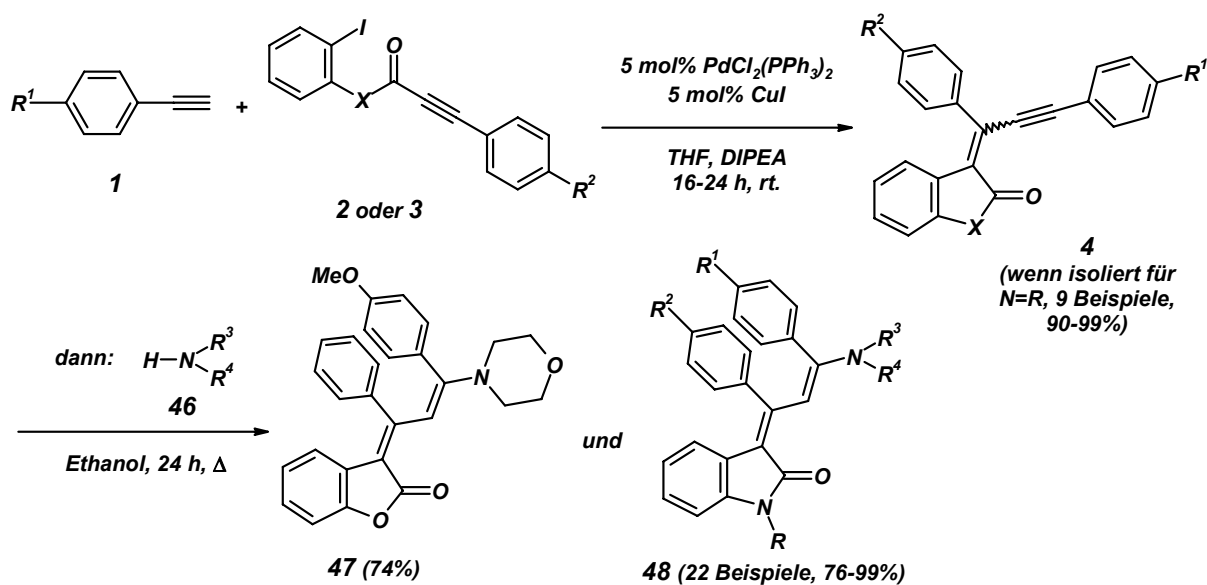
Schema 1.4 Tricyclooctene **35**, Chalkone **36**, 1*H*-Isochromene **37** und Indane **38** als Reaktionsprodukte einer KI-*Claisen*-Dominosequenz von Propargyltritylethern **32**

Neben einem elektronisch diversen Substitutionsmuster sowohl an der elektronen-defizienten Komponente **28** bzw. **34** als auch am Propargyltritylether **32** führt auch die Variation der verwendeten Aminbasen sowie der Reaktionsparameter zu einer Produktgabelung. Wird 4-Iodobenzonitril (**28a**) mit dem Phenylpropargyltritylether **32a** in Gegenwart von Triethylamin bzw. DBU unter thermischen bzw. dielektrischen Heizen zur Reaktion gebracht, so sind die konstitutionsisomeren Produkte Tricycloocten **35s**, Chalkon **36a** und Indan **38d** zugänglich (Schema 1.5).



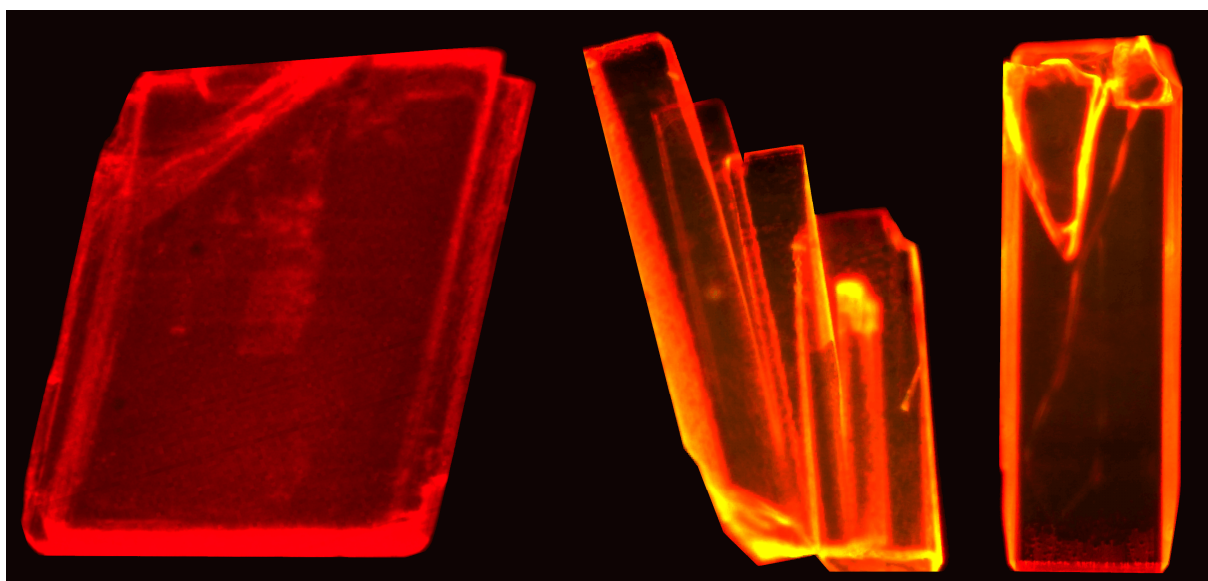
Schema 1.5 Tricycloocten **35s**, Chalkon **36a** und Indan **38d** als Produkte der Reaktion von **28a** mit **32a**

Die *Sonogashira*-Reaktion von terminalen Phenylacetylenen **1** mit *N*-Iodphenylalkinylamiden **2** bzw. Alkensäureiodphenylestern **3** liefert in einer Carbopalladierungs-Alkinylierungs-Reaktion die entsprechenden internen vinylogenen Alkinoylderivate **4**. Erfolgt die Umsetzung der *in situ* generierten Alkinoyl-ester bzw. -amide **4** mit primären oder sekundären Aminen **46** im Sinne einer *Aza-Michael*-Addition, ist ein eleganter Zugang zu vinylogenen Enaminocarbonsäureestern **47** und -amiden **48** geschaffen. Unter Verwendung der hier vorgestellten Insertions-*Sonogashira*-Aminovinylierungs-Dreikomponentenreaktion können im Ein-Topf-Verfahren maßgeschneiderte orangefarbene bis rot fluoreszierende Push-Pull-Chromophore **47** und **48** in guten bis exzellenten Ausbeuten erhalten werden (Schema 1.6).



**Schema 1.6** Insertions-Sonogashira-Aminovinylierungs-Dreikomponentenreaktion von Enaminocarbon-säurederivaten **47** und **48**

Kalkulationen auf dem Niveau von MP2-Rechnungen zeigen, dass die intensivste längswellig verschobene Absorptionsbande aus dem HOMO-LUMO-Übergang entstammt. Für die Chromophore **47** und **48** lässt dies auf einen Charge-Transfer aus dem HOMO-lokaliserten Aminovinylfragment in das LUMO mit einer starken Elektronendichteverteilung im Enolat- bzw. Enamidfragment schließen, woraus die beobachtete Festkörperfluoreszenz resultiert (Abbildung 1.2). Unter Photoanregung der Enaminoderivate **47** und **48** in Lösung wird interessanterweise eine Fluoreszenzlöschung beobachtet, die auf eine effiziente, interne strahlungsfreie Konversion aus dem angeregten Zustand in den Grundzustand zurückzuführen ist.



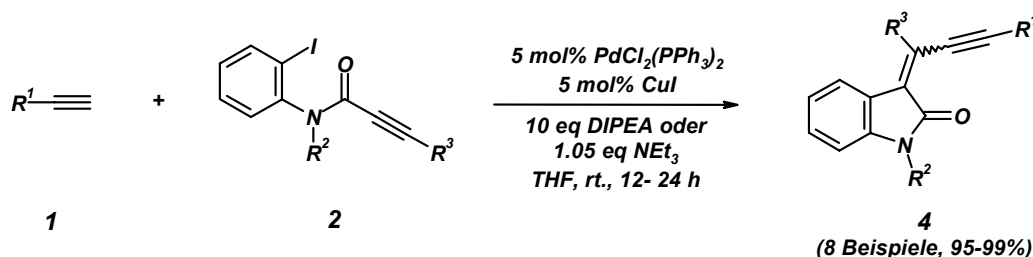
**Abbildung 1.2** Festkörperfluoreszenz der Einkristalle der 3-Aminopropenylidendiindolone **48f** (links), **48j** (Mitte) und **48o** (rechts) aufgenommen bei 460 nm



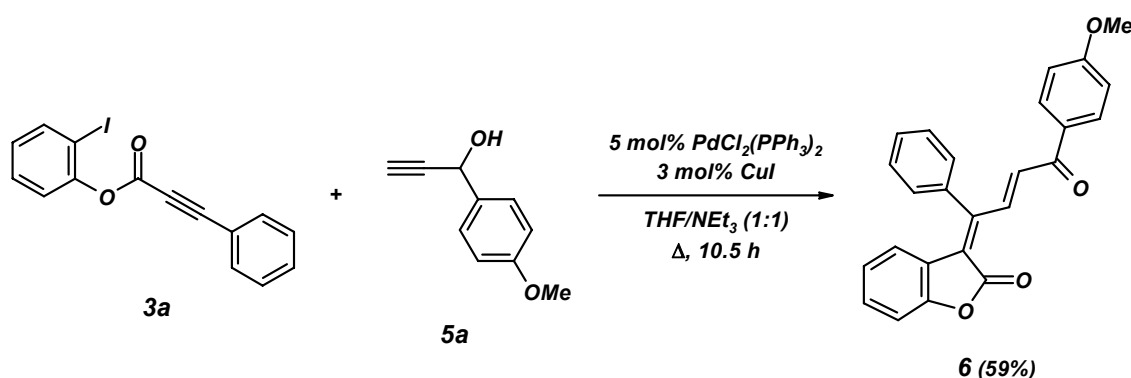


## 2 Summary

A mild and efficient access to enones is represented by the coupling–isomerisation reaction (CIR) of electron-deficient aryl halides and arylpropargyl alcohols, followed by a base-catalysed carbinol-allenol-enone isomerisation. Within this thesis novel domino reactions representing methodological extension of the CIR have been developed. The *in situ* installation of the electron-withdrawing functionality required for the isomerisation step by means of a carbopalladation reaction was realised. The reaction of terminal alkynes **1** with alkynoyl *ortho*-iodo amides **2** by means of a carbopalladation–*Sonogashira*–alkynylation domino sequence gives rise to inylidene dihydro indolones **4** (Scheme 2.1); the alkynoyl *ortho*-iodo ester **3a** reacts with the 4-anisyl propargyl alcohol **5a** to form the oxobutenylidene benzofuranone **6** (Scheme 2.2). In contrast to the postulate intramolecular insertion reactions proceed in a *syn*-stereospecific fashion, the inylidene dihydro indolones **4** were isolated as *E/Z*-double bond isomers, oxobutenylidene benzofuranone **6** *anti*-stereoselectively as the *Z*-isomere.



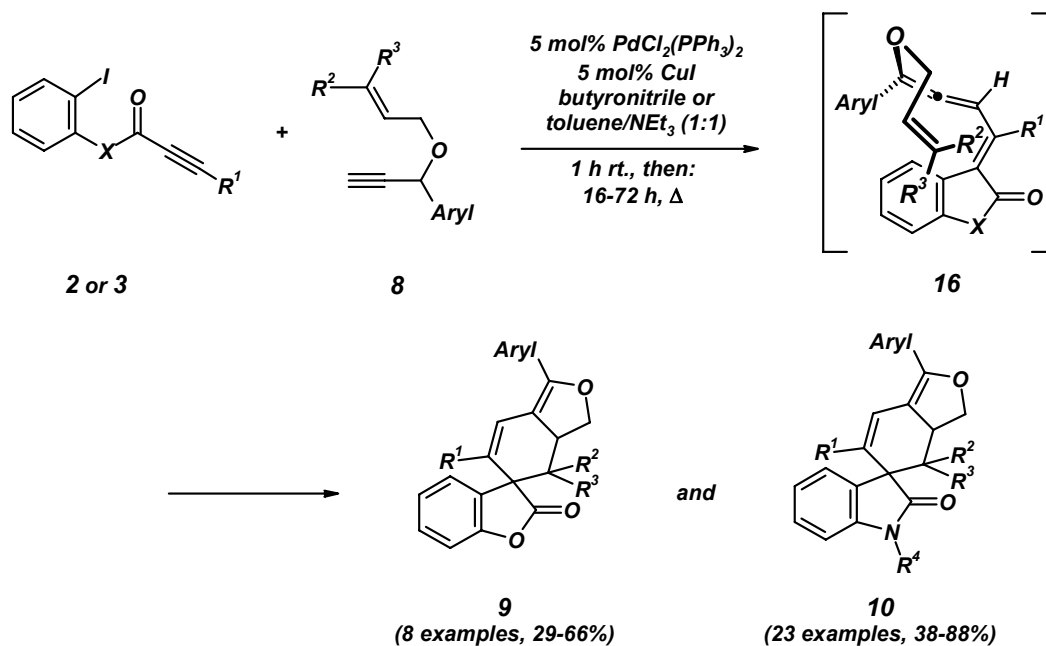
**Scheme 2.1** Carbopalladation–*Sonogashira*–alkynylation sequence of terminal acetylenes **1** with alkynoyl *ortho*-iodo amides **2** to form inylidene dihydro indolones **4**



**Scheme 2.2** Insertion–CIR of the alkynoyl *ortho*-iodo ester **3a** with the propargyl alcohol **5a** yielding **6**

In addition to the installation of an organometallic elementary step, by incorporation of propargyl allyl ethers **8** instead of the corresponding alcohols **5** the irreversible allenol–enone

tautomerism was successfully suppressed. Thus, the formally elusive and very reactive allene intermediate **16** now participates in subsequent intramolecular kinetically and thermodynamically favoured allene specific trapping reactions. The insertion-CI-*Diels-Alder*-domino reaction of alkynoyl *ortho*-iodo amides **2** or esters **3** and propargyl allyl ethers **8** gives rise to the hitherto unknown highly fluorescent class of spiro[benzofuranon-tetrahydroisobenzofurans] **9** and spiro[dihydroindolone-tetrahydroisobenzofurans] **10** in moderate to excellent yields (Scheme 2.3).



**Scheme 2.3** Benzofuranones **9** and indolones **10** by an insertion-CI-*Diels-Alder* domino sequence

Via the allenyl intermediate **16** this new insertion-CI domino reaction furnishes in a single operation the central 1,4-diaryl butadiene chromophore in the sense of a concluding intramolecular *Diels-Alder* reaction with inverse electron demand. A possible allenyl allyl-*Claisen* rearrangement of **16** can be fully excluded. Due to the tolerance for a high degree of functional groups, both in the electron-withdrawing substrates **2** and **3**, respectively, and the propargyl ether **8**, this domino sequence gives rise to tailor-made chromophores with distinctive blue over green to orange colours, large *Stokes* shifts as well as high fluorescence quantum yields in solution and in the solid state (Figure 2.1).

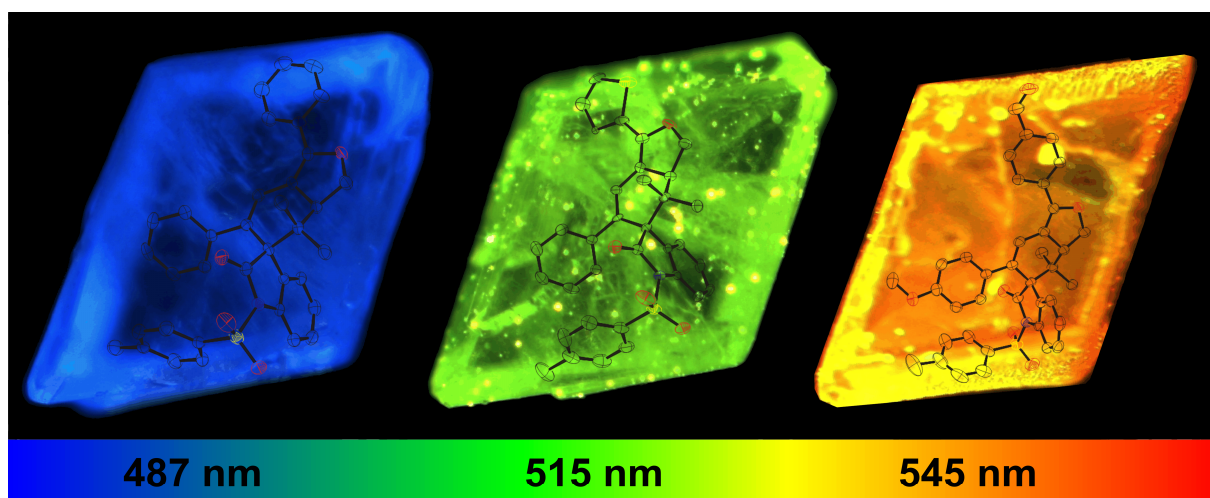
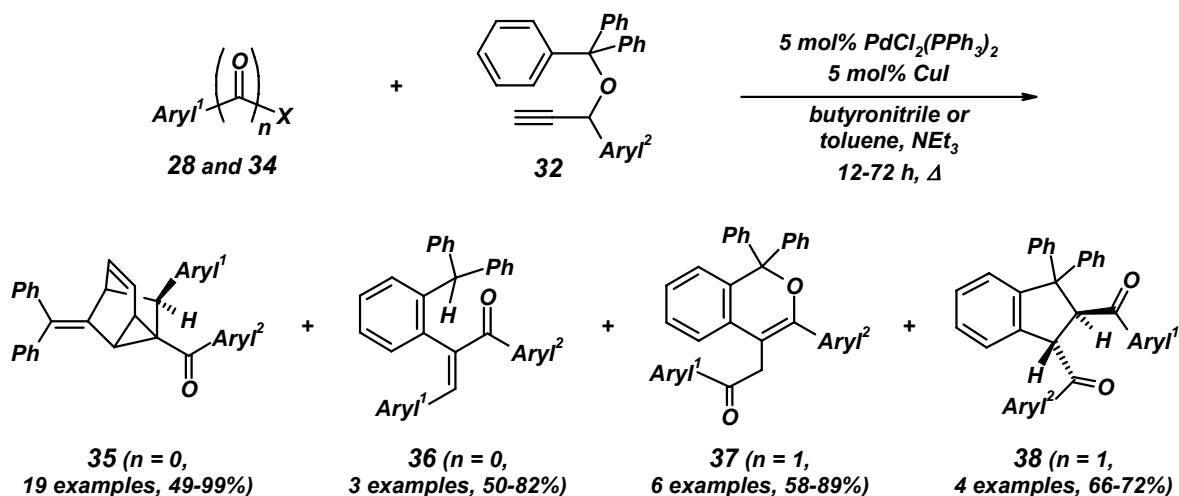


Figure 2.1 Solid state fluorescence of the spiro indolones 10c (left) and 10g (middle) and 10j (right) recorded at 365 nm

Quantum chemical calculations on the competitive product forming steps of the allenyl allyl ether intermediate **16**, intramolecular *Diels-Alder* reaction vs. *Claisen* rearrangement, on the DFT and MP2 level of theory reveal both a kinetic and a thermodynamic preference for the [4+2]-cycloaddition pathway.

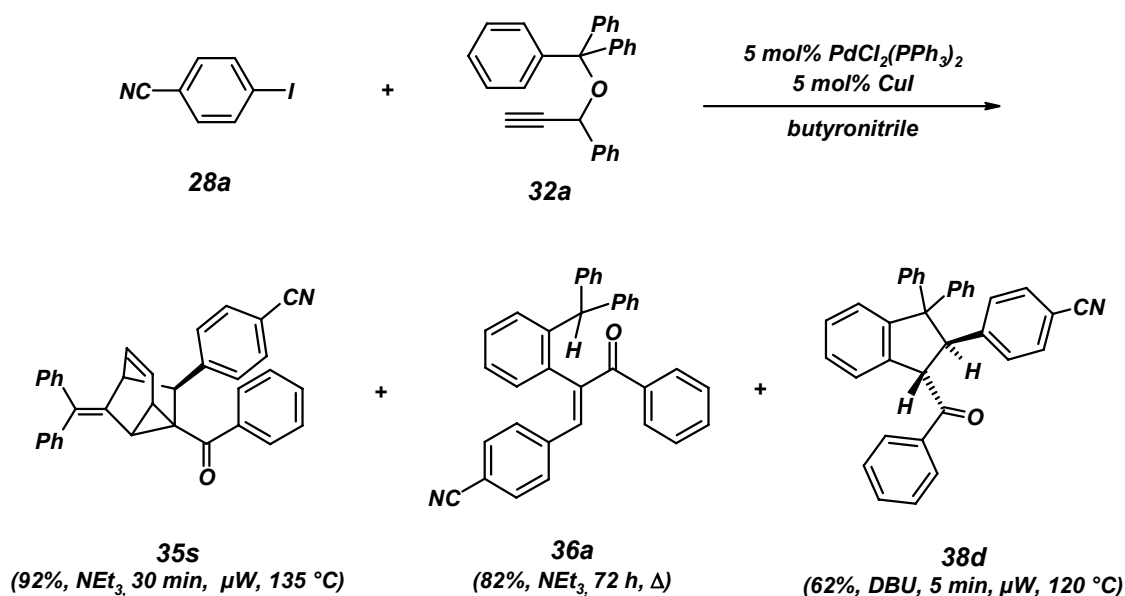
Based upon the realisations of performed molecular modelling studies, selective manipulations of the electronic nature of both acceptor and terminal alkyne facilitate an access to sigmatropic rearrangements pathways addressing the allenyl ether intermediate. The coupling-isomerisation-*Claisen* domino reaction of electron-deficient halides **28** and acid chlorides **34**, respectively, with propargyl trityl ethers **32** dichotomises in the concluding steps of the sequence and gives rise to tricyclooctenes **35**, enones **36**, 1*H*-isochromenes **37**, or indanes **38** as consequence of minute differences of substituent effects (Scheme 2.4).



Scheme 2.4 Tricyclooctenes **35**, enones **36**, 1*H*-isochromenes **37** and indanes **38** as products of a CI-Claisen domino sequence

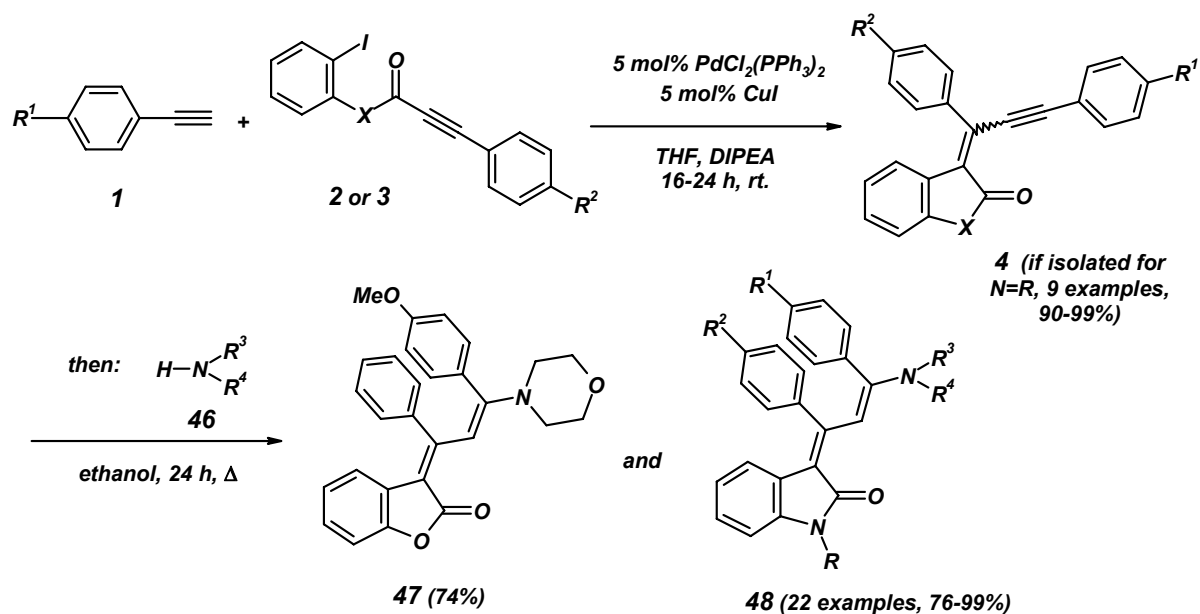
## 2 Summary

Besides an electronically diverse substitution pattern on both the electron deficient components **28** and **34**, respectively, and the trityl ether **32**, a variation of the required amine base as well as the reaction parameters lead to mechanistic dichotomies. Reacting 4-iodo benzonitrile (**28a**) together with phenyl trityl ether **32a** in the presence of triethylamine or DBU either under thermal or microwave accelerated conditions represents the isomers tricyclooctene **35s**, enone **36a**, or indane **38d** the reaction products (Scheme 2.5).



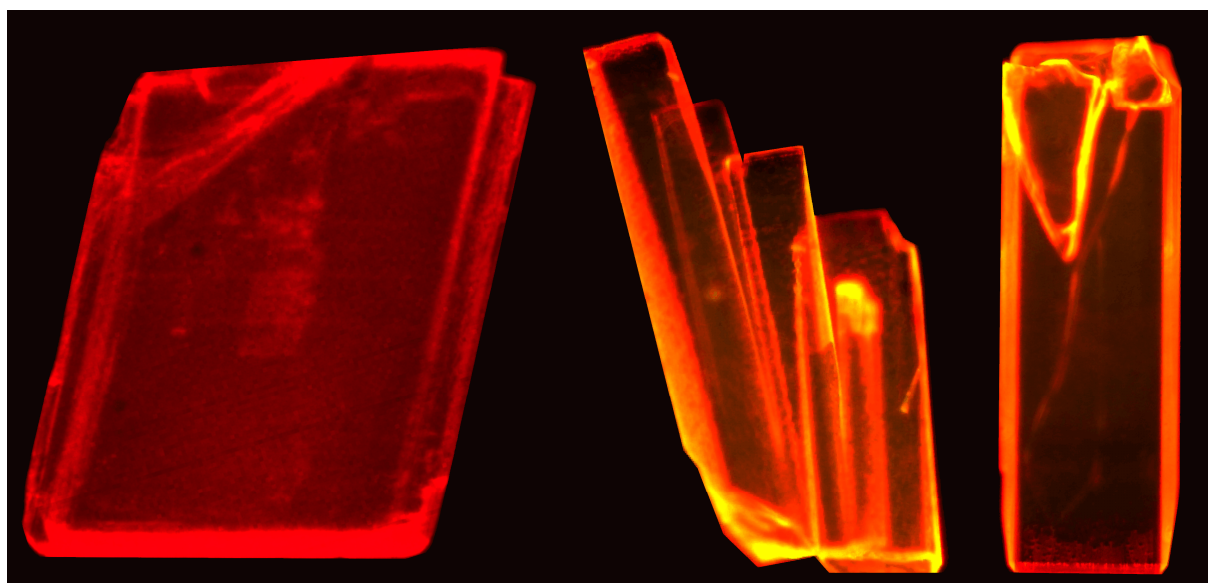
*Scheme 2.5* Tricyclooctene **35s**, enone **36a** and indane **38d** deriving from the reaction of **28a** with **32a**

Subjecting of terminal phenyl acetylenes **1** with alkynoyl *ortho*-iodo amides **2** or esters **3** to *Sonogashira* coupling furnishes internal vinylogous alkynones **4** than can now undergo *Michael* addition with suitable primary or secondary amines **46** yielding enamino lactones **47** and enamino lactames **48**. This insertion-*Sonogashira*-aminovinilation-three-component reaction can be performed in a one-pot fashion providing a straightforward access to tailor-made orange to red fluorescent push-pull chromophors **47** and **48** in good to excellent yields (Scheme 2.6).



**Scheme 2.6** Insertion-Sonogashira-aminovinyl-ation-three-component enamino acid derivative synthesis

According to calculations on the MP2 level of theory, the intense longest wavelength absorption band stems from the HOMO-LUMO transition. For the chromophors **47** and **48**, that means a charge transfer from the HOMO localized amino vinyl fragment to the LUMO with a strong density distribution in the enoate or enamide fragment. Most interestingly, the enaminones **47** and **48** do not fluoresce at all upon photo excitation in solution, but rather lead to conformational twisting and efficient internal conversions back to the ground state (Figure 2.2).



**Figure 2.2** Solid state fluorescence of the enamino lactames **48f** (left), **48j** (middle) and **48o** (right) recorded at 365 nm



### 3 Einleitung und Aufgabenstellung

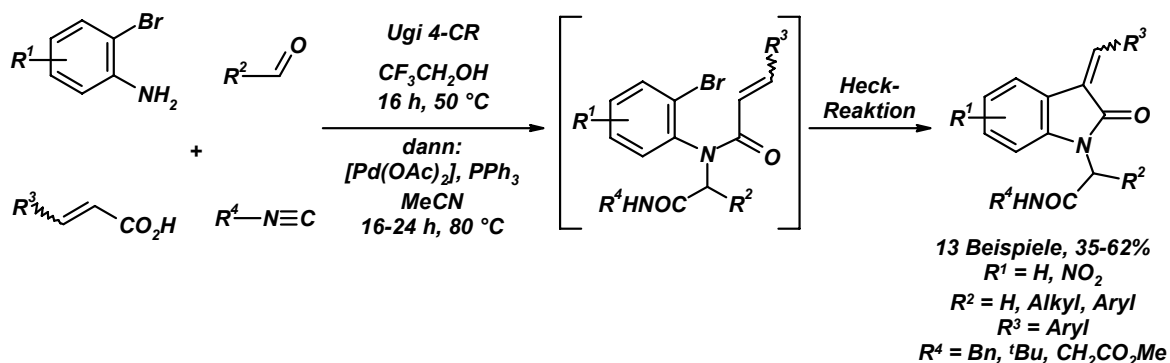
Die stetig voranschreitende Entwicklung neuer, vielseitiger und effizienter synthetischer Methoden hat schon immer eine Herausforderung in der präparativen, organischen Chemie dargestellt. In den letzten Jahren haben leistungsfähige Konzepte, wie Multikomponentenreaktionen,<sup>[1]</sup> Dominoreaktionen<sup>[2]</sup> und sequentielle Transformationen,<sup>[3]</sup> die komplexe und hoch diverse Strukturen im Ein-Topf-Verfahren zugänglich machen, sowohl die akademische als auch die industrielle Forschung nachhaltig stimuliert. Unter den diversitätsorientierten Strategien stellen insbesondere Domino- und Multikomponentenreaktionen (MCR) Meisterwerke bezüglich ihrer synthetischen Effizienz und ihres Reaktionsdesigns dar.<sup>[1, 4]</sup> Folglich ist in deren Entwicklung die größte konzeptionelle Herausforderung die Bewältigung verschiedenster Kombinationen und Sequenzen elementarer organischer und metallorganischer Reaktionen unter gleichen bzw. ähnlichen Bedingungen. Im Gegensatz zu Dominoreaktionen können MCR vorteilhafterweise oftmals zu kombinatorischen Synthesen<sup>[5]</sup> und Festphasenreaktionen erweitert werden, die viel versprechende und mannigfaltige Möglichkeiten für die Entwicklung neuer Leitstrukturen für Wirkstoffe, Katalysatoren und neue Materialien auf molekularer Basis eröffnen.

Die Einführung von modernen und effizienten Übergangsmetallkatalysatoren hat sowohl einen maßgeblichen Einfluss auf alt bewährte Heterocyclensynthesen<sup>[6]</sup> genommen als auch auf die Synthese komplexer Architekturen wie Naturstoffe da reaktive Funktionalitäten in elementaren metallorganischen Reaktionsschritten bereitgestellt werden können.<sup>[7]</sup>

Heutzutage finden Domino- und Multikomponentenreaktionen eine breit gefächerte Anwendung in der Direktsynthese von Wirkstoffbibliotheken. Die Vorteile von Reaktionssequenzen im Ein-Topf-Verfahren liegen auf der Hand da Arbeitsschritte, die der Isolierung von Zwischenstufen dienen, sich erübrigen. Zielmoleküle sind somit verglichen zur konventionellen Synthese nach einem einzigen Reinigungsschritt und oft in höheren Ausbeuten zugänglich.

Die heutzutage wohl am meisten verwendeten MCR, die nach ihren Erfindern benannten *Passerini*-<sup>[8]</sup> und *Ugi*-Reaktionen<sup>[9]</sup> zum Aufbau peptidähnlicher Substanzbibliotheken. Die einzigartige Kombination aus *Ugi*-Vierkomponentenreaktion (U-4CR) und intramolekularer *Heck*-Reaktion stellt ein exzellentes Beispiel einer diversitätsorientierten Synthese polysubstituierter Heterocyclen dar. Die Zusammenführung der U-4CR, deren Potential in der Erzeu-

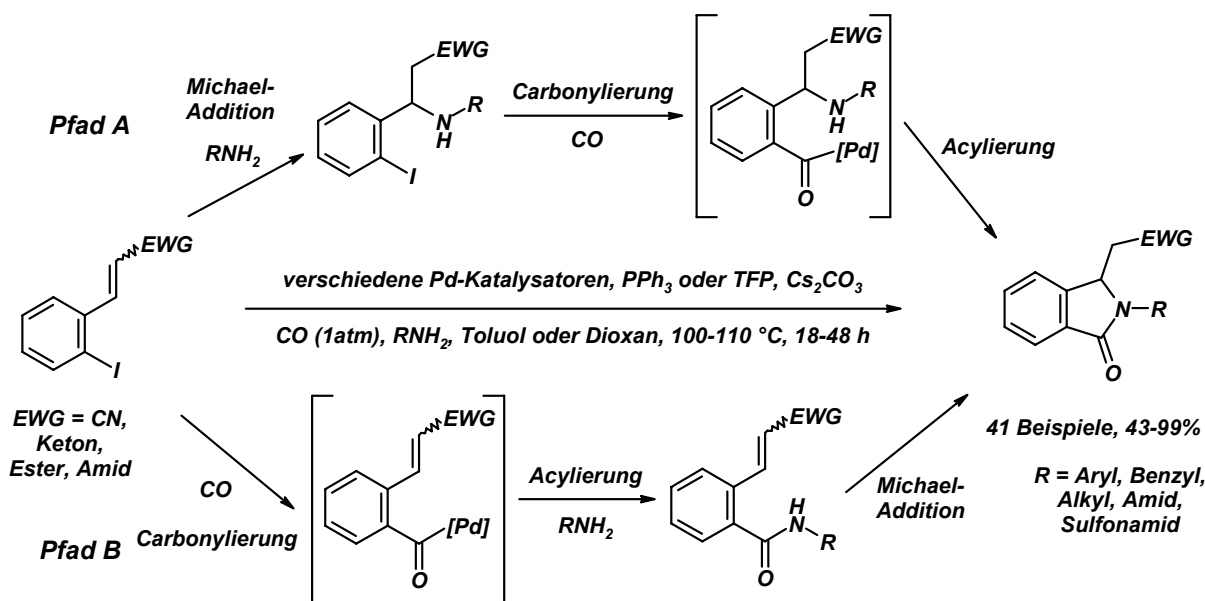
gung acyclischer Substanzbibliotheken liegt, mit einer nachfolgenden Carbopalladierungssequenz zu einer neuen Multikomponentenreaktion liefert einen neuen Zugang zur pharmakologisch bedeutenden Klasse der Indole. Im Ein-Topf-Verfahren unterliegen die *Ugi*-Produkte, *N*-Bromophenylacrylamide, einer cyclisierenden *Heck*-Reaktion unter Ausbildung von *N*-alkylierten Indolen, die als Diastereomeregemische mit einem weit gefächerten Substitutionsmuster in moderaten bis guten Ausbeuten erhalten werden (Schema 3.1).<sup>[10]</sup>



Schema 3.1 *Ugi-4-Komponentenreaktion von Indolen*

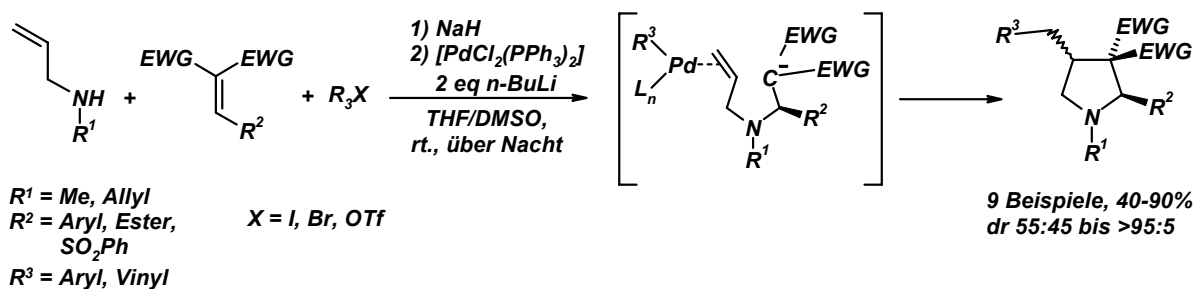
Insertionsreaktionen ungesättigter Funktionalitäten in Palladium-Kohlenstoff-Bindungen sind weit verbreitet unter den metallorganischen Elementarreaktionen in palladiumkatalysierten sequentiellen, konsekutiven und Dominoprozessen.<sup>[11]</sup> Insbesondere regioselektive Carbopalladierungen von Allenen am zentralen Kohlenstoffatom mit Aryl- und Vinylhalogeniden eröffnen einen generellen Zugang zu Allylpalladiumintermediaten, die wiederum mit einer Vielzahl von Nucleophilen abgefangen werden können. Da Kohlenmonoxid sehr schnell in Palladium-Kohlenstoff-Bindungen inseriert, durchlaufen Carbopalladierungsreaktionen in Gegenwart von CO und Allen Arylpalladium-Spezien als reaktive Intermediate. Dieses Konzept wurde erfolgreich in der Synthese von 3-substituierten Isoindolinonen angewendet, wobei die Reaktion von *ortho*-Iodzimtderivaten, primären Aminen und CO unter Palladiumkatalyse die entsprechenden Verbindungen in guten bis quantitativen Ausbeuten liefert. Zwei mechanistische Reaktionspfade sind der Produktanalyse zufolge möglich. In Pfad **A** folgt auf eine *Michael*-Addition eine oxidative Addition und CO-Insertionssequenz, die ein Acylpalladiumintermediat generiert. Der intramolekulare nucleophile Angriff des benachbarten Amins bringt das Isoindolinon nach reduktiver Eliminierung des Katalysators hervor. In Pfad **B** wird zuerst das Acylpalladiumintermediat gebildet, welches dann intermolekular von dem freien Amin angegriffen wird. Das so erhaltene Amid kann eine basenkatalysierten intramolekulare Addition an den angehenkelten *Michael*-Akzeptor eingehen (Schema 3.2).<sup>[12]</sup>





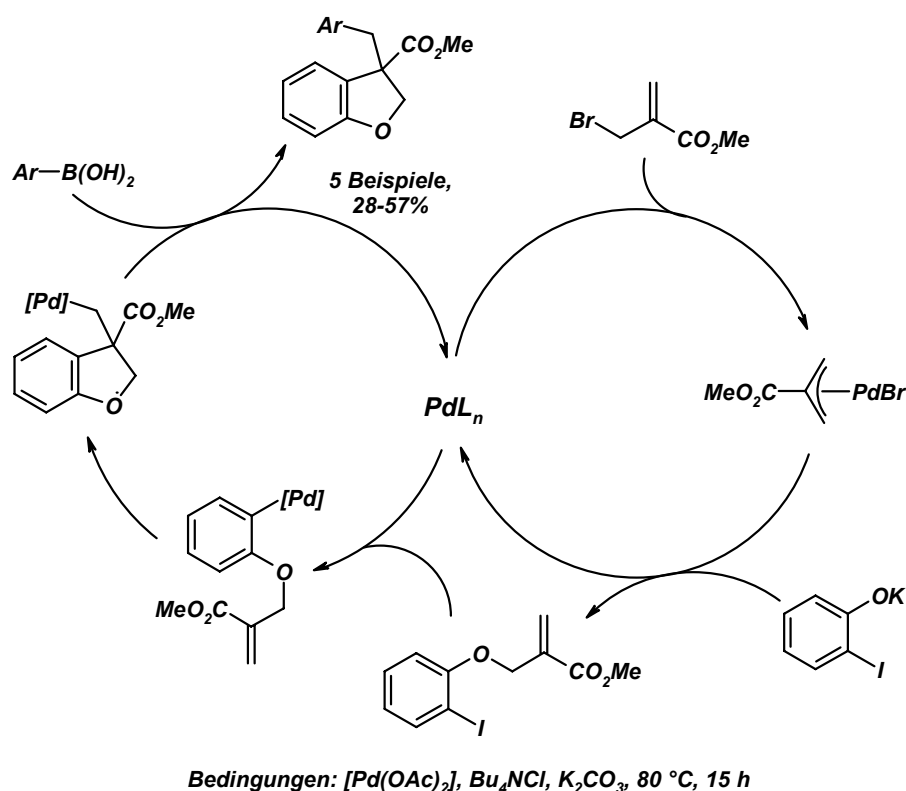
Schema 3.2 Dreikomponentenreaktion von ortho-Iodzimtsäurederivaten, CO und Aminen

Viele späte Übergangsmetallverbindungen, wie koordinativ ungesättigte Palladiumkatalysatoren, weisen eine ausgeprägte carbophile *Lewis*-Acidität auf. Die Applikation derartiger Katalysatorsysteme ermöglicht zum einen die Komplexierung ungesättigter Funktionalitäten unter Ausbildung von *Michael*-Akzeptoren, zum anderen übergangsmetallkatalysierte Folgereaktionen. Eine Dreikomponentenreaktion von Aryl- bzw. Vinylhalogeniden mit Allylaminen und Methylenmalondinitrilen liefert tetrasubstituierte Pyrrolidine als Diastereomerenmische (Schema 3.3). Im initiierenden Schritt geht das deprotonierte Amin eine *Michael*-Addition an das Methylenmalondinitril ein. Das resultierende stabilisierte Carbanion reagiert in einer zweiten intramolekularen *Michael*-Addition mit dem angeknüpften arylpalladiumkomplexierten Olefin in einer 5-*exo-trig* Cyclisierung mit nachfolgender reduktiver Eliminierung des Katalysators unter Freisetzung des Pyrrolidins.<sup>[13]</sup> Formal kann diese Multikomponentenreaktion als eine palladiumkatalysierte doppelte *Michael*-Addition gedeutet werden.



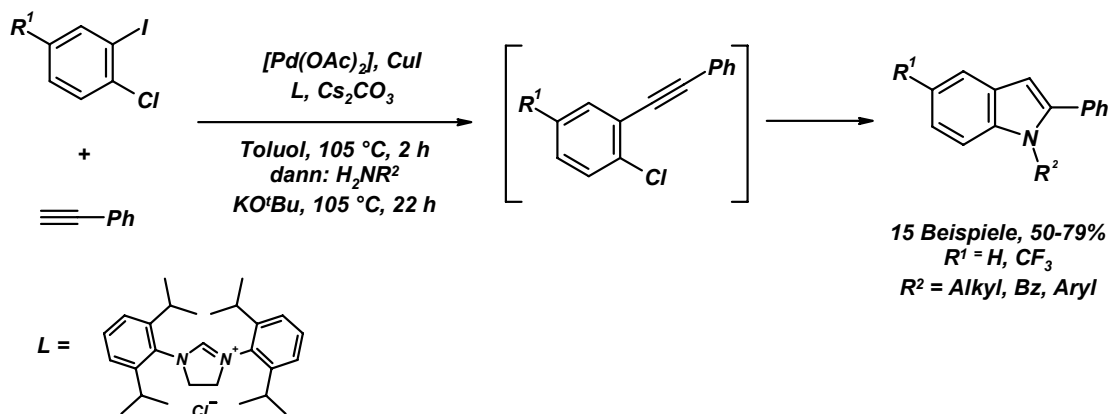
Schema 3.3 Dreikomponentenreaktion von Pyrrolidinen unter Anwendung der *Michael*-Addition

Allylische Carbonate, Ester oder Halogenide reagieren in der palladiumkatalysierten allylischen Substitution als Resultat sterischer und stereoelektronischer Einflüsse unter Ausbildung der linearen Substitutionsprodukte. Ein anschauliches Beispiel für eine sequentiell palladiumkatalysierte Dominoreaktion stellt eine Allylierungs-Carbopalladierungs-*Suzuki*-Kreuzkopplungssequenz von Allylcarbonaten mit *ortho*-Iodphenol und aromatischen Boronsäuren dar (Schema 3.4). Die Kombination aus palladiumkatalysierter Allylierung als initiiertes Ereignis mit einer nachfolgenden *Heck*-Reaktion und terminierender *Suzuki*-Kupplung im Ein-Topf-Prozess liefert 3,3-disubstituierte Dihydrobenzofurane in mäßigen bis moderaten Ausbeuten.<sup>[14]</sup>



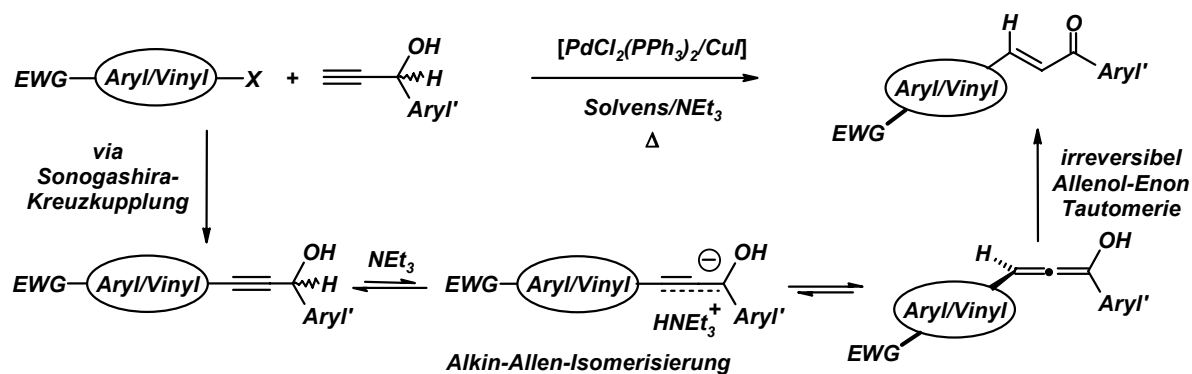
**Schema 3.4** Dreikomponentenreaktion von Dihydrobenzofuranen via allylischer Substitution

Die *Sonogashira*-Kreuzkopplung ist die leistungsfähigste Alkinylierungsmethodik unter den katalytischen  $C_{sp^2}$ - $C_{sp}$ -knüpfenden Reaktionen.<sup>[15]</sup> Heutzutage sind zwei bedeutende Acetylentransformationsreaktionen wesentlicher Bestandteil moderner Heterocyclensynthesen: Carbopalladierungssequenzen und *Michael*-Additionen. Carbopalladierungsreaktionen von Alkinen führen zur Bildung von „lebenden“ Vinylpalladiumintermediaten, die mit Nucleophilen abgefangen werden können. Die Dreikomponentenreaktion von *ortho*-Iodchloraromaten mit terminalen Acetylenen und primären Aminen unter Palladiumkatalyse bietet einen Ein-Topf-Zugang zu Indolen (Schema 3.5).<sup>[16]</sup>



Schema 3.5 Dreikomponentenreaktion von Indolen

Im Jahr 2000 haben Müller und Ansorge eine unerwartete Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion (KIR) von Propargylalkoholen entdeckt,<sup>[17]</sup> die aus mechanistischen Aspekten der Klasse der Hetero-Dominoreaktionen zuzuordnen ist. Diese Reaktionssequenz basiert auf der palladium- und kupferkatalysierten *Sonogashira*-Kreuzkupplung von akzeptorsubstituierten Aryl- bzw. Vinylhalogeniden und Propargylalkoholen. Wider Erwarten wurden keine internen Carbinole, sondern die dazu isomeren *trans*-konfigurierten  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketone erhalten. Neueste Untersuchungen<sup>[18]</sup> stützen eine basenkatalysierte Alkin-Allen-Isomerisierung im Kontaktionenpaar-Verbund<sup>[19]</sup> mit nachfolgender Allenol-Enon-Tautomerie (Schema 3.6).

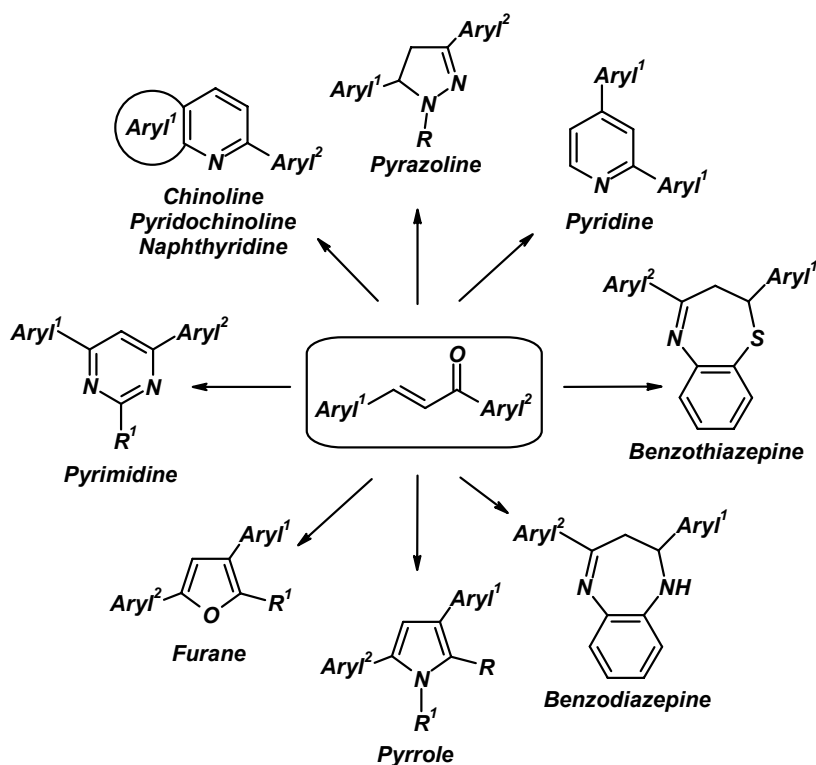


Schema 3.6 Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion nach Müller

Im ersten Schritt der KIR erfolgt unter Palladium- und Kupferkatalyse eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsknüpfung zwischen dem Aryl- oder Vinylhalogenid und dem Terminus des Carbinols, woraus eine Aktivierung des propargylischen Wasserstoffatoms resultiert. Unter Gleichgewichtsbedingungen deprotoniert die anwesende Aminbase am Propargylzentrum unter Ausbildung eines resonanzstabilisiertes Propargyl-Allenyl-Anions, das zusammen mit dem entstandenem Ammoniumion ein Kontaktionenpaar ausbildet. Unter Migration des Ammoniumions entlang des  $\pi$ -Systems erfolgt die Reptonierung zum thermodynamisch günstigeren Allenol, gefolgt von einer irreversiblen Allenol-Enon-Tautomerie unter Aus-

bildung des *E*-konfigurierten Chalkons. Kürzlich ist es gelungen die Alkin-Allen-Isomerisierung von nicht aktivierten Carbinolen unter Mikrowellenbedingungen zu ermöglichen.<sup>[20]</sup> Unter den modifizierten Reaktionsbedingungen der mikrowellenbeschleunigten Reaktion ist die Kupplungs-Isomerisierung-Reaktion nicht mehr der limitierenden Verwendung eines elektronendefizienten  $sp^2$ -hybridisierten Halogenids unterworfen.

Aufgrund der milden Reaktionsbedingungen, welche die KIR auszeichnen und dem großen Spektrum an einsetzbaren Halogenkomponenten und Propargylalkoholen hat sich diese Dominosequenz bestens in MCR-Heterocyclensynthesen bewährt, die von den neu formierten Enonfunktionalitäten Gebrauch machen (Schema 3.7).<sup>[17, 21]</sup>



Schema 3.7 MCR-Sequenzen auf Basis der KIR nach Müller

Vom methodischen Standpunkt gesehen ist die KIR ein geeignetes Werkzeug zum Design von Dominoreaktionen, da eine wichtige Voraussetzung bereits erfüllt ist: Die Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion ist der Klasse der Hetero-Dominoreaktionen unterzuordnen und generiert ein hoch reaktives, aber nicht fassbares Allenol als Intermediat.

Folglich stellt sich vor dem Hintergrund des allgemeinen Ablaufs der Kupplungs-Isomerisierungs-Sequenz die Frage, ob die Akzeptorfunktionalität auch durch weitere metallorganische Initialschritte, wie zum Beispiel einer Carbopalladierung, erzeugt und zur *exo*-Vinylidenpalladiumspezies umgesetzt werden kann. Mit der Insertion eines Alkins stünde ein katalyti-

sches 5-*exo-dig* (*Hetero*)-Cyclisierungsereignis am Beginn der KIR, gefolgt von einer sequenziell katalysierten Kreuzkupplung und Isomerisierung (Abbildung 3.1).

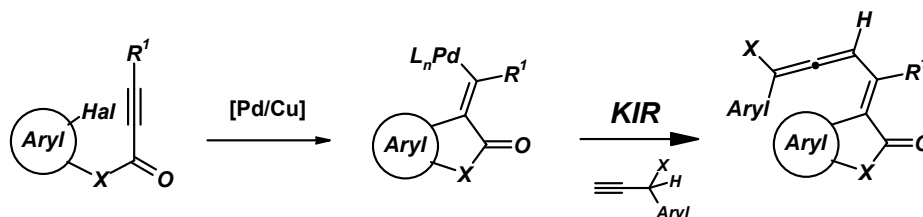


Abbildung 3.1 Vorgeschaltete Carbopalladierungssequenz zur Erzeugung eines Akzeptors für die KIR

Ferner stellt sich die Frage, ob es möglich ist, die KIR mit dem Einsatz von Propargylallylethern in Kombination mit einer vorgeschalteten Alkin-Insertionskaskade zu modifizieren, um so das intermediär gebildete Vinylallen gezielt für pericyclische Reaktionen wie etwa *Diels-Alder*-Reaktionen oder *Claisen*-Umlagerungen zugänglich zu machen (Abbildung 3.2).

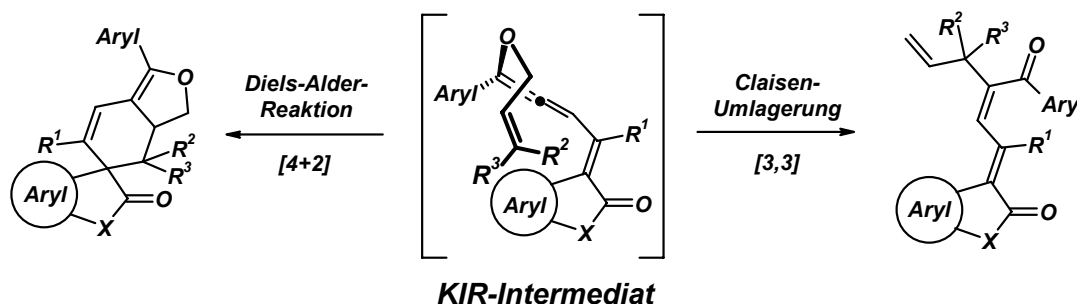


Abbildung 3.2 Pericyclische Reaktionssequenzen basierend auf Allyloxyvinylallen-Intermediaten

Die Kombination aus Carbopalladierungssequenz und nachgeschalteter *Sonogashira*-Alkinylierung würde einen Zugang zu vinylogenen Alkinoyllactonen und -lactamen bereiten, die in *Aza-Michael*-Additionen unter Erhalt von Enaminocarbonsäurederivaten adressierbar wären (Abbildung 3.3).

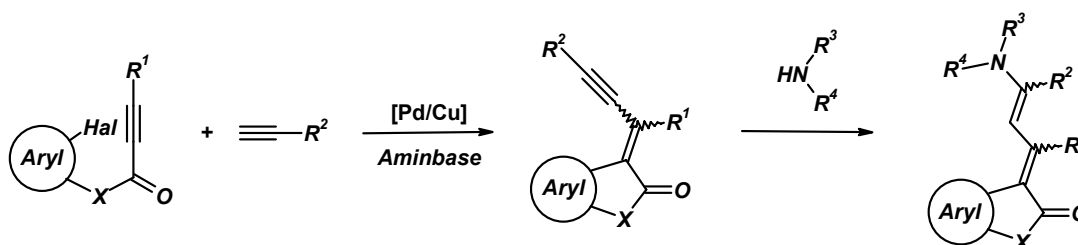


Abbildung 3.3 Adressierung vinylogener Alkinoylcarbonsäurederivate in *Aza-Michael*-Additionen



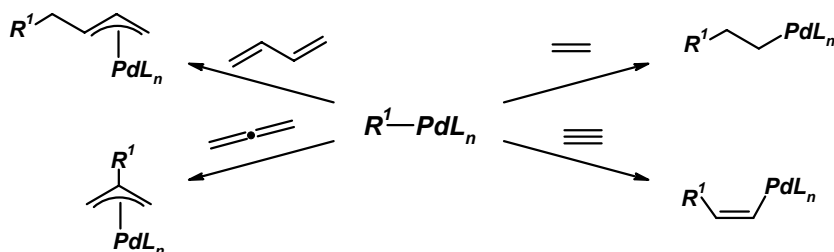
## 4 Allgemeiner Teil

### 4.1 Diels-Alder-Dominosequenzen auf Basis der Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion (KIR)

#### 4.1.1 Carbopalladierungsreaktionen und Insertionskaskaden – Literaturübersicht

In den verstrichenen Dekaden ist Palladium als das meistverwendete Übergangsmetall in der organischen Synthese, und ganz speziell in Kohlenstoff-Kohlenstoff-verknüpfenden Reaktionen, in Erscheinung getreten.<sup>[22]</sup> Das wohl größte Potential der palladiumkatalysierten Transformationen liegt in der vielseitigen Cyclisierungsmethodik, die eng mit dem Begriff der Carbopalladierungsreaktionen assoziiert ist.

Als Carbopalladierungsreaktionen bezeichnet *Negishi* Insertionsprozesse von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen in eine durch oxidative Addition präformierte Kohlenstoff-Palladium-Bindung.<sup>[23]</sup> Typischerweise sind die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen Bestandteil von Olefinen, Acetylenen, Allenen oder höheren Cumulenen oder konjugierten Dienen. Aber auch Systeme, die auf Aromaten oder gar Arinen basieren, sind geeignete Substrate in Carbopalladierungssequenzen (Schema 4.1).

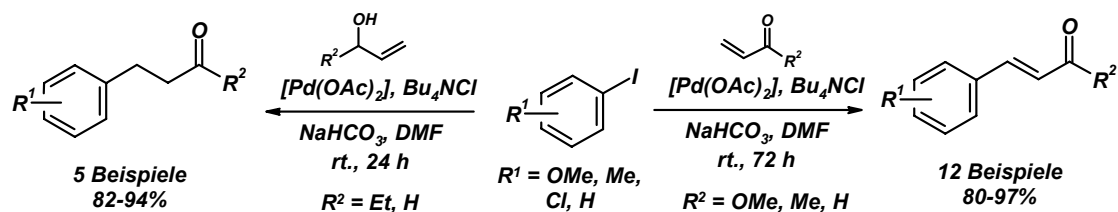


Schema 4.1 Insertionsprozesse ungesättigter Systeme in Palladium-Kohlenstoff-Bindungen

Bei dem primären Reaktionsprodukt einer Carbopalladierungssequenz handelt es sich um eine Kohlenstoff-Palladiumspezies, die auf unterschiedlichen Reaktionspfaden abreagieren kann. Liegt als primäres Reaktionsprodukt eine Alkylpalladiumzwischenstufe mit einem *syn-periplanar*-ständigen Wasserstoffatom vor, erfolgt unter  $\beta$ -Hydrideliminierung die Ausbildung eines Olefins. Carbopalladierungsreaktionen die einer terminierenden  $\beta$ -Hydrideliminierung unterliegen, werden als *Heck*-Reaktionen bezeichnet.<sup>[24]</sup>

Eine phasentransferkatalysierte Variante der *Heck*-Reaktion wurde von *Jeffery* beschrieben.<sup>[25]</sup> Ausgehend von Aryliodiden konnten Vinylierungsreaktionen mit Allylalkoholen sowie Acrylsäureestern, Ketonen oder Acrolein unter milden Bedingungen studiert

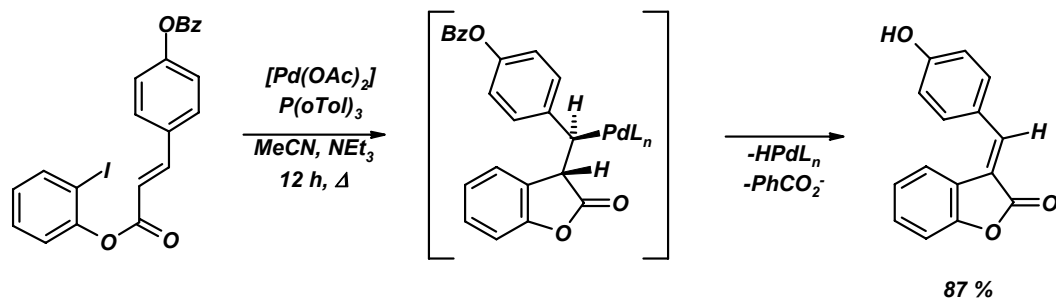
werden. Die Verwendung von  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  und überstöchiometrischen Mengen  $\text{Bu}_4\text{NCl}$  in Kombination mit der Base Natriumhydrogencarbonat ist für das Gelingen dieser intermolekularen Carbopalladierungsreaktion bei Raumtemperatur entscheidend.<sup>[26]</sup> Die Verwendung von Allylalkoholen in der *Heck*-Reaktion liefert die Substanzklasse der schwer zugänglichen aliphatischen Aldehyde, Acrolein hingegen erschließt die Substanzklasse der synthetisch wertvollen Zimtaldehyde (Schema 4.2).



Schema 4.2 Jefferys Bedingungen in der intermolekularen Heck-Reaktion

Neben dem Aufbau linearer Systeme, ist die *Heck*-Reaktion ein ebenfalls oft verwendetes Synthesewerkzeug bei der Erzeugung von carbo-<sup>[27]</sup> und heterocyclischen Systemen.<sup>[28]</sup> Intramolekulare Carbopalladierungsreaktionen, die unter der Insertion eines Olefins oder Alkins verlaufen, sind vielseitig eingesetzte metallorganische Elementarreaktionen in der Heterocyclensynthese.

In einer intramolekularen Carbopalladierungssequenz mit nachfolgender *Heck*-Reaktion gelingt die Cyclisierung eines Acrylsäure-*ortho*-iodphenylesters unter Erhalt eines (*E*)-3-Alkylidenbenzofuranons.<sup>[29]</sup> Nach oxidativer Addition einer Aryl-Iod-Bindung erfolgt die Insertion des angebundenen Olefins im Sinne einer 5-*exo*-trig-Cyclisierungsreaktion. Das Alkylpalladiumintermediat unterliegt einer raschen  $\beta$ -Hydrideliminierung und einer baseninduzierten Debenzylierung unter Ausbildung der *trans*-konfigurierten *exo*-cyclischen Doppelbindung (Schema 4.3).



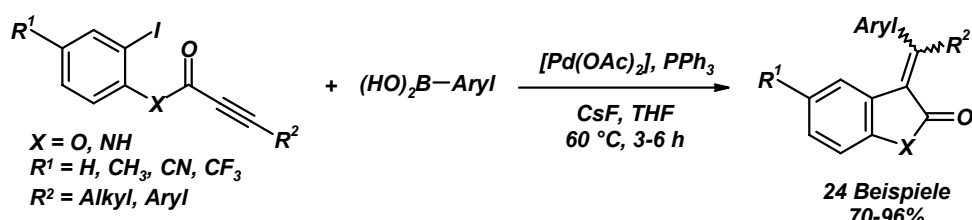
Schema 4.3 Heck-Carbopalladierungsreaktion

Die Verwendung von Alkinen in Carbopalladierungsreaktionen hat gegenüber der Insertion von Olefinen einen gravierenden synthetischen Vorteil, da Vinylpalladiumintermediate

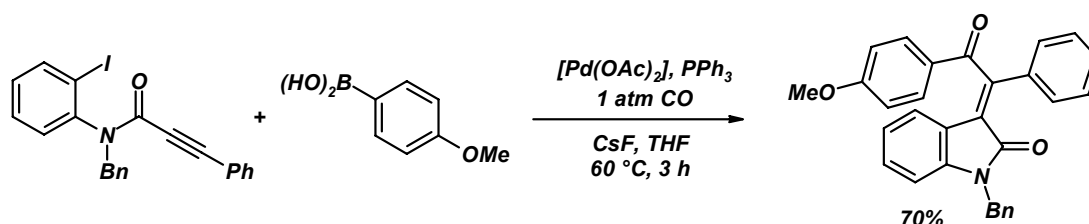


keiner  $\beta$ -Hydrideliminierung unterliegen, sondern können in metallorganische Folgereaktionen selektiv adressiert werden.

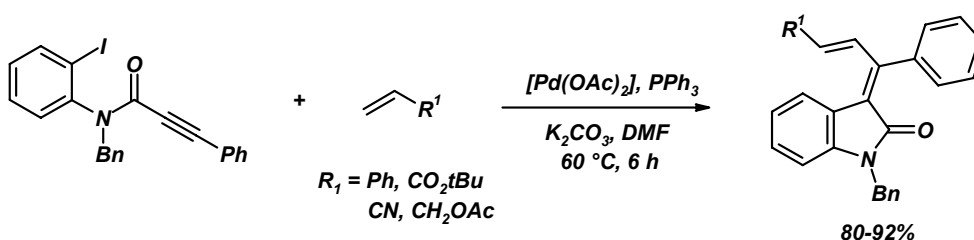
Mittels intramolekularen Carbopalladierungs-Dominoreaktionen konnten *Player*<sup>[30]</sup> und *Takemoto*<sup>[31]</sup> einen Zugang zu 3-Alkylidenbenzofuranonen und 3-Alkylidenoxindolen schaffen. Intramolekulare Insertionsreaktionen von Alkensäureiodphenylestern und *N*-Iodphenylalkinylamiden erzeugen Vinylpalladiumspezies, welche in *Suzuki*-Kreuzkupplungen (Schema 4.4), einer carbonylierenden *Suzuki-Miyaura*-Reaktion (Schema 4.5), einer zweiten *Heck*-Reaktion (Schema 4.6) oder mittels Hydrogenolysen (Schema 4.7) terminiert werden können.



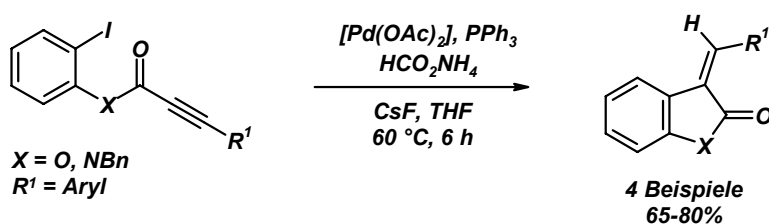
Schema 4.4 *Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion terminierende Carbopalladierung*



Schema 4.5 *Carbonylierende Carbopalladierungs-Suzuki-Dominosequenz*

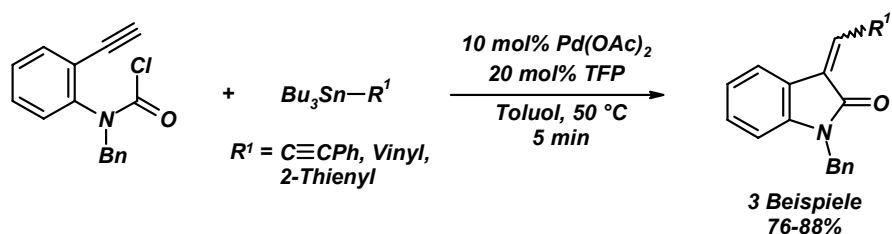


Schema 4.6 *Heck-Heck-Carbopalladierungsreaktion*



Schema 4.7 *Hydrogenolyse als terminierender Schritte einer Carbopalladierung*

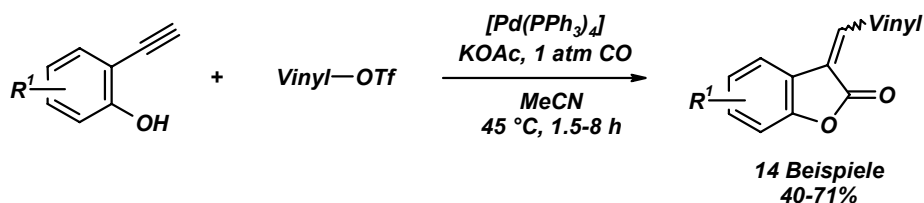
Ein ähnliches Konzept zur Erzeugung des Oxindolkerns wurde jüngst von *Grigg* vorgestellt. Die Verwendung von 2-Ethynylphenylcarbamoylchlorid in Kombination mit Alkynyl-, Aryl- und Vinylstannanen liefert in einer *Stille*-Reaktion die entsprechenden 3-Alkylidenoxindole. Alkynyl- und Arylstannane reagieren diastereoselektiv unter Ausbildung der *Z*-Isomere, die Verwendung von Vinylstannanen liefert *E/Z*-Isomerengemische bezüglich der neu formierten Doppelbindung (Schema 4.8).<sup>[32]</sup>



**Schema 4.8** *Stille-Reaktion zur Terminierung einer Carbopalladierungssequenz*

Neben der Kombination aus Carbopalladierungsreaktion und einer metallorganischen Kreuzkupplungssequenz ist es außerdem möglich, eine Vinylpalladiumspezies mit geeigneten Nucleophilen, wie etwa Phenolen, in einer *Wacker*-ähnlichen Reaktion zu terminieren.<sup>[33]</sup>

In einer carbonylierenden Carbopalladierungssequenz mit terminierender intramolekularer Koordination einer phenolischen Hydroxylgruppe und anschließender Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungsknüpfung gelang es *Moro* im Dominoprozess 3-Alkylidenbenzofuranone zu erschließen.<sup>[34]</sup> Ausgehend von Alkenyltriflaten, die in der oxidativen Addition besonders reaktiv sind,<sup>[35]</sup> erhält man nach erfolgter Alkin- und Kohlenmonoxidinsertion eine Acylpalladiumspezies, die intramolekular an das phenolische Sauerstoffatom koordiniert. Die abschließende reduktive Eliminierung bringt das Lacton als *E/Z*-Isomerenmischung in mäßigen bis guten Ausbeuten hervor (Schema 4.9).



**Schema 4.9** *Anionenterminierende carbonylierende Carbopalladierungssequenz*

### 4.1.2 Synthese und Reaktivität von Allenen und Vinylallenen – Literaturübersicht

#### Reaktivität von Allenen und Vinylallenen

Neben allenischen Naturstoffen<sup>[36]</sup> und der Verwendung als Pharmakophore<sup>[37]</sup> kommt Allenen und speziell Vinylallenen aufgrund ihrer hohen Reaktivität in der Synthesechemie eine große Bedeutung zu. Zum einen können diese Substrate gezielt synthetisiert und für folgende Umsetzungen isoliert werden, zum anderen ist es auch möglich, Allene intermediär zu generieren und in einer konsekutiven Folgereaktion gezielt zu adressieren. Die von Müller beschriebene Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion<sup>[17]</sup> stellt einen solchen Fall dar. Ein Propargylalkohol wird zu seinem strukturisomeren Allenol transformiert und einer Allenol-Enon-Tautomerie unterworfen. Eine ausgedehnte Folgechemie, basierend auf der intermediär gebildeten Allenspezies, ist beim Einsatz von Propargylalkoholen *a priori* ausgeschlossen. Abhilfe schafft hier die Verwendung von Propargylethern, da somit die Allenol-Enon-Tautomerie unterbunden ist. Der intermediär erzeugte Allenylether sollte folglich in gezielten sequentiellen Transformationen adressierbar sein. Neben der KIR, die Allene bis dato nur als kurzlebige Intermediate hervorbringt, ist in der einschlägigen Literatur eine Vielzahl von Isomerisierungsreaktionen verankert, die ausgehend von stabilen Molekülen, Allene als fassbare Reaktionsprodukte hervorbringen.

Isomerisierungsreaktionen sind entweder mit einer Veränderung der Konstitution oder der sterischen Anordnung von funktionellen Gruppen assoziiert. Im Folgenden sind die drei häufigsten Isomerisierungsreaktion, die eine 1,2-Dienstruktur ausbilden, aufgeführt.

**I)** Elektrocyclische, konrotatorische Ringöffnungsreaktion von *exo*-Methylen-cyclobutenen (Abbildung 4.1).

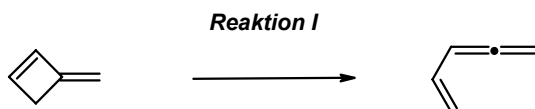
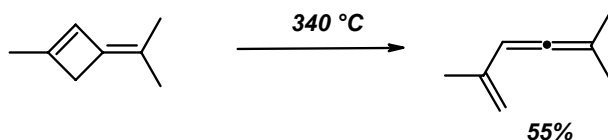


Abbildung 4.1 Elektrocyclische Ringöffnungsreaktion

Allenformende Reaktionen des Typs I sind selten in der Literatur vertreten, dass sie zu Vinylallenen führen, die oftmals nur kurzlebige Intermediate darstellen.<sup>[38]</sup> Ferner verschiebt die Rückreaktion, die konrotatorische Cyclisierung, die Gleichgewichtslage hin zum Cyclobuten.<sup>[39]</sup> Dass Vinylallene in präparativ brauchbaren Ausbeuten aus *exo*-Methylen-cyclobutenen zugänglich sind, konnte Bond zeigen (Schema 4.10).<sup>[40]</sup>



Schema 4.10 *Elektrocyclische Ringöffnung eines Cyclobutenderivats*

- II) Addition eines intramolekular gebundenen Nucleophils an ein konjugiertes Vinylacetylen (Abbildung 4.2).

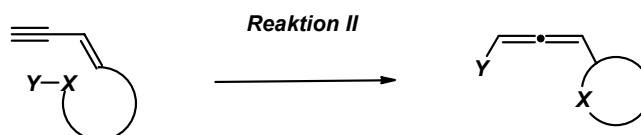
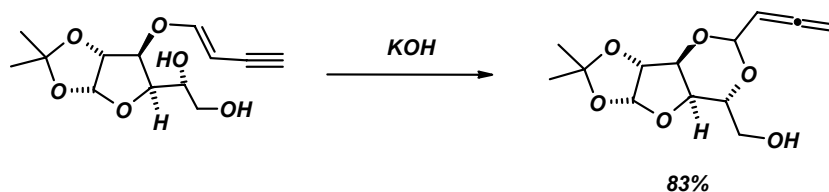
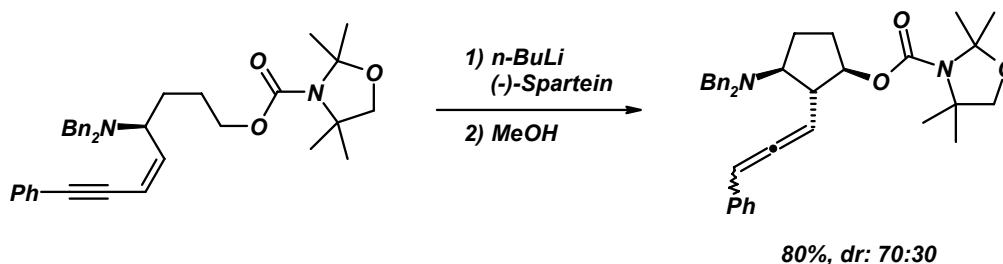


Abbildung 4.2 *Intramolekulare Addition von Nucleophilen unter Erhalt von 1,2-Dienen*

Auch Reaktionstyp II spielt bei der Erzeugung von Allenen eine untergeordnete Rolle. Mit Hilfe von KOH wird ein Alkoholat erzeugt, das als Nucleophil fungiert (Schema 4.11);<sup>[41]</sup> *n*-Butyllithium in Kombination mit (-)-Sparteïn führt zur diastereomerenangereicherten Allenbildung (Schema 4.12).<sup>[42]</sup>



Schema 4.11 *Kaliumhydroxid induzierte Allenbildung*



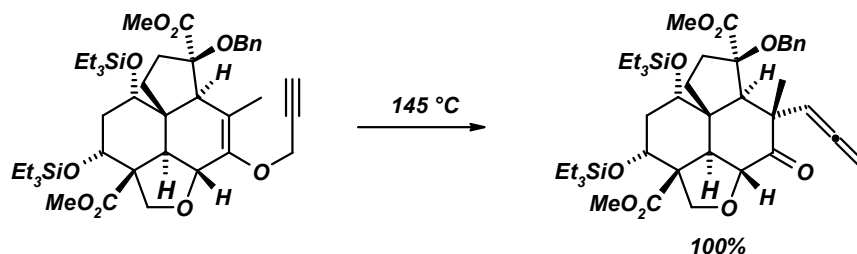
Schema 4.12 **n*-Butyllithium induzierte Allenbildung*

III) Migration einer nicht kumulierten  $\pi$ -Bindung in Kumulation mit einer zweiten  $\pi$ -Bindung. (Abbildung 4.3).



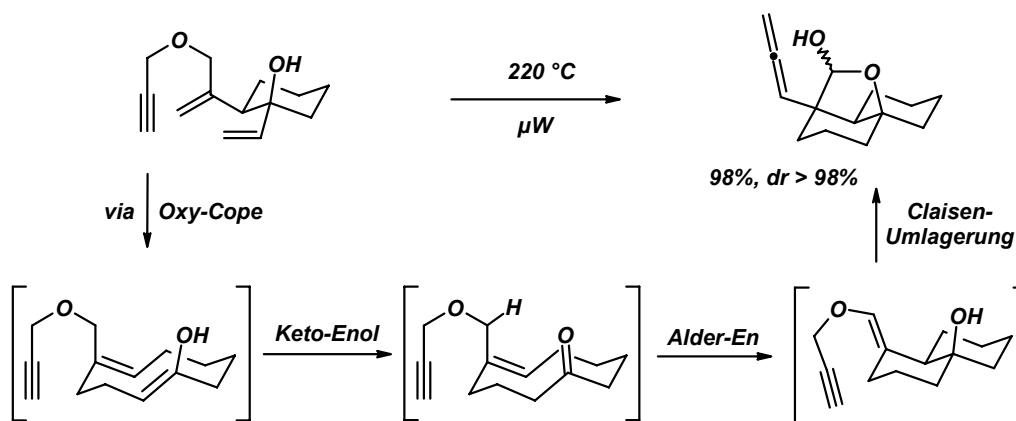
Abbildung 4.3 Migration nicht kumulierter  $\pi$ -Bindungen

Die [3,3]-sigmatrope *Claisen*-Umlagerung, eine weit verbreitete Transformation in der organischen Synthese, bietet einen bequemen Zugang zur Substanzklasse der Allene. Nach dem Reaktionstyp IIIa bringt die Reaktion von Propargylvinylether das gewünschte Allen in quantitativen Ausbeuten hervor. Eine Alkin-Allen-Gleichgewichtsbildung bei Verwendung des komplexen Substrats wurde nicht beobachtet (Schema 4.13).<sup>[43]</sup>



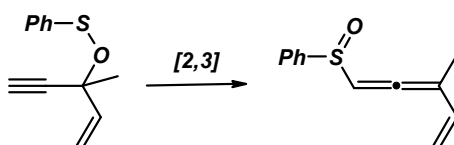
Schema 4.13 *Claisen*-Umlagerung komplexer Substrate

Ein bemerkenswertes Beispiel ist eine Dominosequenz, bestehend aus pericyclischen Transformationsreaktionen, die ein Allen in sehr guten Ausbeuten und exzellenter Diastereoselektivität hervorbringt (Schema 4.14).<sup>[44]</sup> Eingeleitet wird dieser Dominoprozess durch eine *Oxy-Cope*-Umlagerung, an die sich nach erfolgter Keto-Enol-Tautomerie eine *Alder-En*-Reaktion, unter Ausbildung eines Propargylvinylethers, anschließt. Mit einer terminierenden [3,3]-sigmatropen *Claisen*-Umlagerung wird das tricyclisch substituierte Allen formiert.

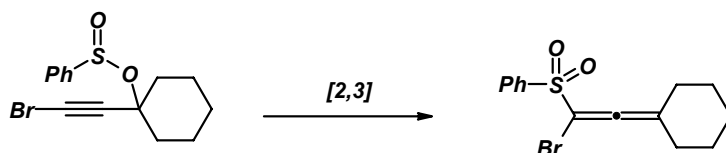


Schema 4.14 Dominosequenz mit terminierender [3,3]-*Claisen*-Umlagerung

Handelt es sich bei dem Substituenten  $X$  in Reaktion IIIb (Abbildung 4.3) um eine ungesättigte zwei- oder dreiatomige Funktionalität, kann in einer [2,3]-sigmatropen Umlagerung ein Allen gebildet werden. Propargylsulfenat<sup>[45]</sup> und Propargylsulfinat<sup>[46]</sup> sind häufig verwendete Substrate für derartige Umlagerungen. Oft werden die Sulfinat ohne Isolierung *in situ* in die entsprechenden Allene bei tiefen Temperaturen übergeführt.<sup>[47]</sup> Das Schema 4.15 zeigt beispielhaft die Umlagerung eines Propargylsulfenats unter Ausbildung eines Vinylallens.<sup>[48]</sup> Das Brompropargylsulfinat liefert nach sigmatroper Umlagerung ein synthetisch wertvolles Bromallen (Schema 4.16).<sup>[49]</sup>

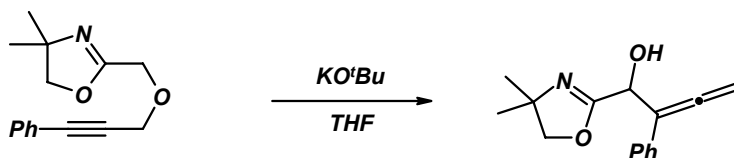


Schema 4.15 [2,3]-sigmatrope Umlagerungen eines Propargylsulfenats

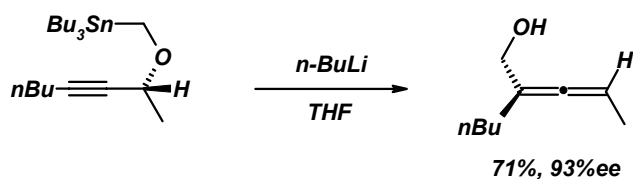


Schema 4.16 [2,3]-sigmatrope Umlagerung eines Propargylsulfinats

Einen weiteren Zugang auf Basis der [2,3]-sigmatropen Umlagerungen bietet die 2,3-Wittig-Umlagerung.<sup>[50]</sup> Für gewöhnlich werden elektronenziehende, anionenstabilisierende Gruppen benötigt (Schema 4.17),<sup>[51]</sup> es sind aber auch Fälle bekannt, die durch einen Zinn-Lithium Austausch induziert werden (Schema 4.18).<sup>[52]</sup> Ausgehend von einem enantiomerenreinen Propargylether konnte das entsprechende Cumulen unter hoher Stereoinduktion in guten Ausbeuten erhalten werden.

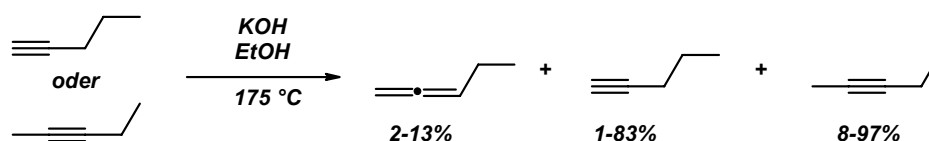


Schema 4.17 [2,3]-sigmatrope Wittig-Umlagerung



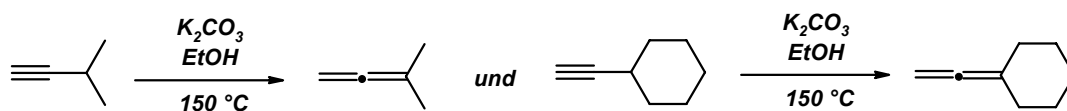
Schema 4.18 [2,3]-sigmatrope Wittig-Umlagerung induziert durch Zinn-Lithium Austausch

Die synthetisch bedeutendsten Isomerisierungsreaktion zur Erzeugung von Allenen stellen die prototropen Umlagerungen von Acetylenen dar. Dies ist der Fall, sobald es sich bei Substituenten  $X$  in der Reaktion IIIb (Abbildung 4.3) um ein Wasserstoffatom handelt. Formal gesehen stellt dieser Isomerisierungstyp eine 1,3- $H$ -Atomtransferreaktion dar, der auch die Kupplungs-Isomerisierungs-Sequenz zuzuordnen ist. Je nach Substitutionsmuster an der Propargylposition liefert die basenkatalysierte Isomerisierung Produktgemische, bestehend aus Alkinen und dem gewünschten Cumulen. Die Verwendung von Pentinen liefert 1,2-Pentadien in geringen Ausbeuten,<sup>[53]</sup> bei dem entstehenden Hauptprodukt 2-Pentin, handelt es sich um das thermodynamisch stabilste Isomer (Schema 4.19).<sup>[54]</sup>

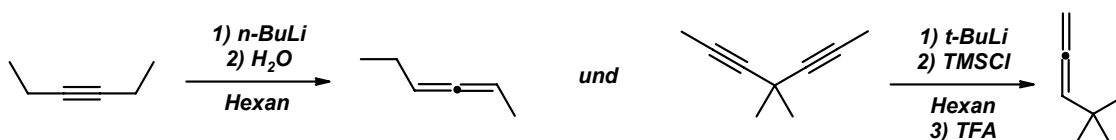


Schema 4.19 Basenkatalysierte unselektive Alkin-Allen-Isomerisierung

Zwei Faktoren können die Bildung von Allenen nachhaltig begünstigen, zum einen die Veränderung der relativen thermodynamischen Stabilität, zum anderen durch eine Reaktionsführung unter kinetischer Kontrolle. Die Erhöhung der relativen thermodynamischen Stabilität lässt sich durch ein geeignetes Substitutionsmuster in der Propargylstellung erreichen (Schema 4.20),<sup>[55]</sup> während für eine Reaktion unter kinetischer Kontrolle der Einsatz von stöchiometrischen Mengen an sehr starken Basen in aprotischen Lösungsmitteln bei tiefen Temperaturen unabdingbar ist (Schema 4.21).<sup>[56]</sup>



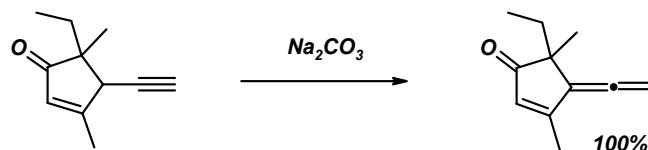
Schema 4.20 Substituenteneffekte der basenkatalysierten Isomerisierung



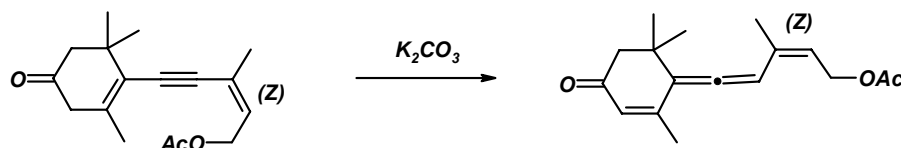
Schema 4.21 Kinetisch kontrollierte Alkin-Allen-Isomerisierung

Vinylallene, hoch reaktive Substrate in pericyclischen Reaktionssequenzen, lassen sich ebenfalls durch ein geeignetes Substitutionsmuster darstellen. Die prototrope [1,3]-Isomerisierung eines  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketons (Schema 4.22) liefert das entsprechende Vinylallen in quantitativer Ausbeute.<sup>[57]</sup> Unter Erhalt der Doppelbindungsconfiguration wird das Vinyla-

cetylen über eine prototrope [1,5]-Isomerisierung in sein isomeres Vinylallen überführt (Schema 4.23).<sup>[58]</sup>

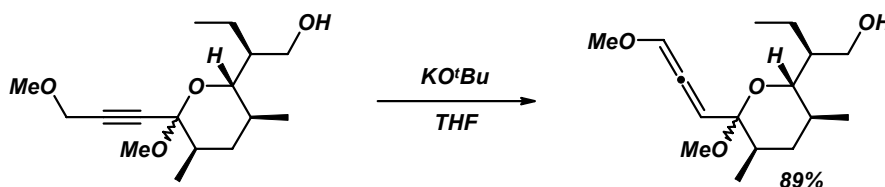


Schema 4.22 Erzeugung von Vinylallen



Schema 4.23 Prototrope [1,5] Isomerisierung

Eine synthetisch sehr wertvolle Klasse der Cumulene stellen Allenylether dar, die aus den entsprechenden Propargyletherderivaten zugänglich sind. Im Gegensatz zu den oben diskutierten alkylsubstituierten Allenen handelt es sich, verglichen mit ihren isomeren Carbinolethern, bei alkoxy-substituierten Cumulenen, um die thermodynamisch stabileren Produkte.<sup>[59]</sup> Für die Synthese von Allenylethern benötigt man starke Basen wie etwa Kalium*tert*butylat. Ein eindrucksvolles Beispiel stellt die Isomerisierung eines Propargylmethylethers dar. Neben einer ungeschützten Alkoholfunktionalität weist das Substrat eine Acetalsubstitution in der Propargylposition auf, die unangetastet bleibt (Schema 4.24).



Schema 4.24 Basenkatalysierte Isomerisierung eines Propargylmethylethers

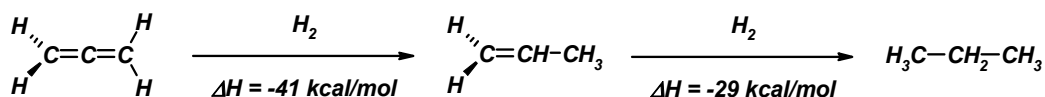
Eine Vielzahl prototroper Isomerisierungen von Propargylethern sind in der Literatur beschrieben. Arbeiten zu Alkylsubstituenten,<sup>[60]</sup> cyclischen Alkanen,<sup>[61]</sup> Arylethern,<sup>[62]</sup> Vinyl-ethern,<sup>[63]</sup> Estern,<sup>[64]</sup> *ortho*-Estern,<sup>[65]</sup> Acetalen<sup>[66]</sup> und verschiedenen Heterocyclen<sup>[67]</sup> wurden publiziert.

### Reaktivität von Allenen und Vinylallen in Cycloadditionsreaktionen

Verglichen mit nicht-kumulierten ungesättigten Kohlenwasserstoffen, besitzen Allene einen höheren Energiegehalt. Dies konnte unter anderem durch die Bestimmung der



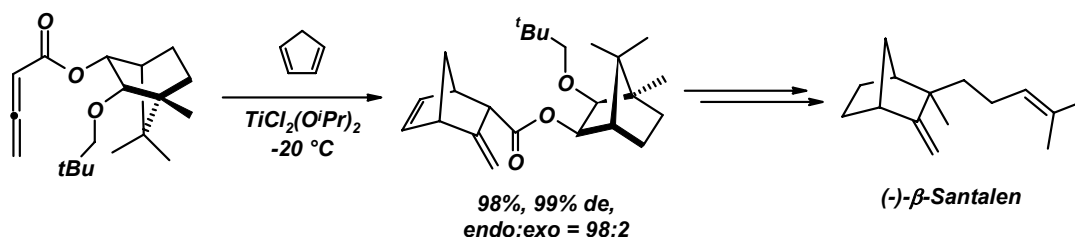
Hydrierwärme von Allen kalorimetrisch ermittelt werden. Der Energiegewinn der Hydrierung der ersten Doppelbindung beträgt 41 kcal/mol, wohingegen der zweite Hydrierungsschritt einen Energiegewinn von lediglich 29 kcal/mol liefert (Schema 4.25).<sup>[68]</sup> Der zusätzliche Energiebetrag, der bei der Transformation einer allenischen Doppelbindung in eine  $\sigma$ -Bindung gewonnen wird, beträgt folglich 12 kcal/mol und ist verantwortlich für die außergewöhnliche Reaktivität von 1,2-Dienen und höheren Cumulenen in pericyclischen Reaktionen wie etwa *Claisen*-Umlagerungen oder *Diels-Alder*-Reaktionen.



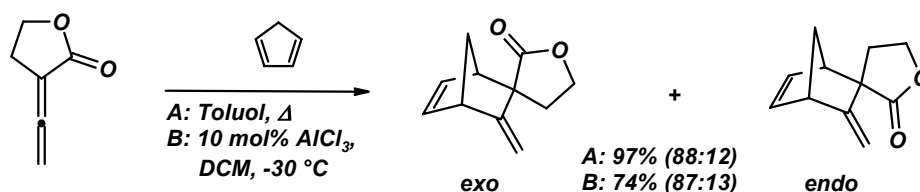
Schema 4.25 Hydrierungsenergie von Allen und Propen

In intermolekularen [4+2]-Cycloadditionen werden häufig akzeptorsubstituierte Allene verwendet. Hier partizipiert, aufgrund der niedrigeren LUMO-Energie, die zum Akzeptor konjugierte Doppelbindungen des Cumulens als elektronenarmes Dienophil.

In einer *Lewis*-säure katalysierter *Diels-Alder*-Reaktion eines allenischen Esters mit Cyclopentadien wird unter hoher Diastereoselektivität in sehr guten Ausbeuten das *endo*-Cycloadditionsprodukt erhalten, welches eine Vorstufe in der Totalsynthese des Naturstoffs (-)- $\beta$ -Santalens darstellt. Verantwortlich für die beobachtete Selektivität ist das chirale Campherauxiliar, das über Koordination an die Titan-*Lewis*-Säure eine  $\pi$ -faciale Anordnung von Dien und Dienophil im Übergangszustand begünstigt (Schema 4.26).<sup>[69]</sup> Sowohl unter *Lewis*-Säure-Katalyse, als auch unter thermischen Bedingungen verläuft die Reaktion eines allenischen Lactons mit Cyclopentadien. Mit guter *endo*-Selektivität wird das spirocyclisch-substituierte Norbornenderivat in sehr guten Ausbeuten erhalten (Schema 4.27).<sup>[70]</sup>

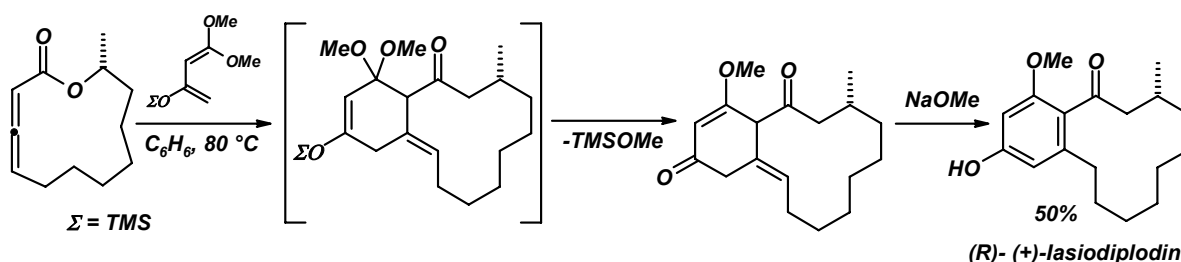


Schema 4.26 Lewis-säure katalysierte intermolekulare *Diels-Alder*-Reaktion



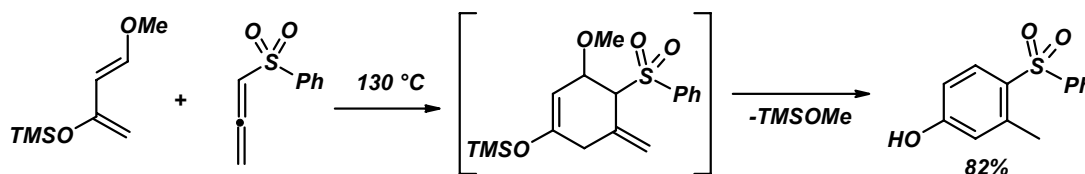
Schema 4.27 *Diels-Alder*-Reaktion eines allenischen Lactons

Akzeptorsubstituierte Allene finden immer häufiger Anwendung in der Totalsynthese von Naturstoffen. Mit einem elektronenreichen *Danishesky*-Dien-Analogen gelingt es, selektiv die allenische Doppelbindung eines Makrolactons in einer *Diels-Alder*-Reaktion zu adressieren. Nach Eliminierung von Trimethylsilylmethanol aus dem intermediär gebildeten Acetal und basenkatalysierter Doppelbindungsisomerisierung mit nachfolgender Keto-Enol-Tautomerie wird der Naturstoff (*R*)-(+)-Iasiodiplodin erhalten (Schema 4.28).<sup>[71]</sup>



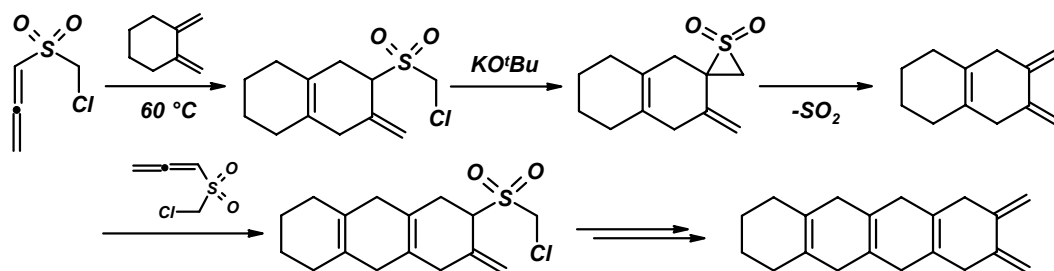
Schema 4.28 *Diels-Alder-Reaktion eines allenischen makrocyclischen Lactons*

Die Verwendung von Sulfonyllallen in intermolekularen *Diels-Alder*-Reaktionen bietet einen Zugang zur pharmakologisch wertvollen Substanzklasse der Aryl- und Alkylsulfonate.<sup>[72]</sup> Ausgehend von *Danishesky*-Dien und Phenylsulfonyllallen erhält man in einer intermolekularen *Diels-Alder*-Reaktion intermediär einen Trimethylsilylvinylether. Nach Eliminierung von Trimethylsilylmethanol und anschließender Keto-Enol-Tautomerie folgt eine Isomerisierung der *exo*-cyclischen Doppelbindung. Reaktionsprodukt dieser Cycloadditionssequenz ist ein *para*-sulfonylsubstituiertes Phenolderivat (Schema 4.29).<sup>[73]</sup>



Schema 4.29 *Diels-Alder-Reaktion mit Phenylsulfonyllallen*

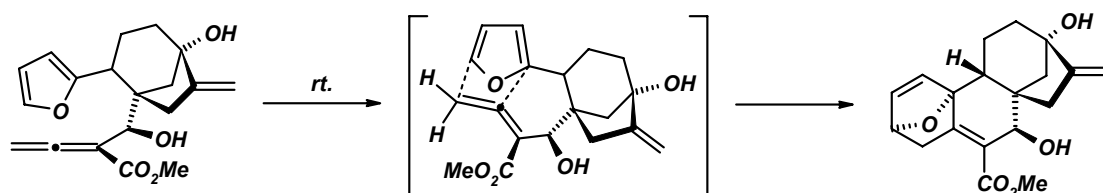
Neben dem Aufbau pharmakologisch wirksamer Substanzen hat sich Sulfonyllallen unter anderem in gezielten Anellierungssequenzen bewährt. Ausgehend von 1,2-Dimethylcyclohexan, einem konformativ fixierten Dien, und Chlormethylsulfonyllallen konnte *Putman* mit Hilfe von *Diels-Alder*-Sequenzen und nachfolgenden  $\text{SO}_2$ -Extrusionsschritten einen anellierten tetracyclischen Carbocyclus synthetisieren (Schema 4.30).<sup>[74]</sup>



Schema 4.30 *Diels-Alder-Reaktion eines Sulfonyllallens in einem iterativen Ringanellierungsprozess*

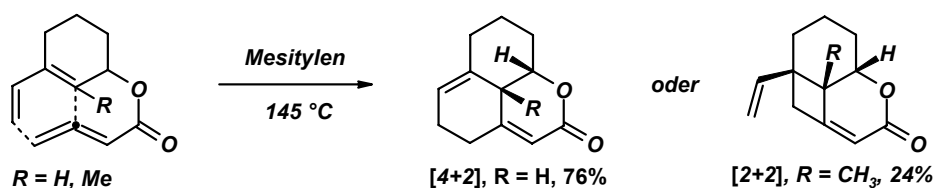
Werden in intermolekularen *Diels-Alder*-Reaktionen von elektronenarmen Allenen die akzeptorsubstituierte Doppelbindungen aufgrund der herabgesetzten LUMO-Energien adressiert, so kehrt sich die beobachtete Selektivität bei intramolekularen *Diels-Alder*-Reaktionen (IMDA) in vielen Fällen aufgrund von sterischen Wechselwirkungen in der Übergangszustandsgeometrie um.

Die spontane IMDA eines allenischen Esters mit einer angeknüpften Furaneinheit wurde beim Konzentrieren der Reaktionslösung bei Raumtemperatur beobachtet und liefert ein anelliertes pentacyclisches Reaktionsprodukt (Schema 4.31).<sup>[75]</sup>



Schema 4.31 *IMDA eines akzeptorsubstituierten Allens mit einer angeknüpften Furaneinheit*

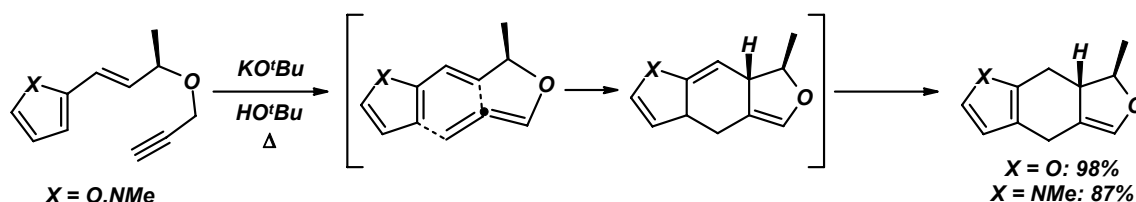
Neben den elektronischen Eigenschaften, welche die relativen LUMO-Energien von Allenen beeinflussen, spielt auch die sterische Umgebung des Diens eine entscheidende Rolle bezüglich der Produktformation. *Yoshida* hat dies anhand des Substitutionsmusters eines Diens in einer IMDA untersucht. Ist der sterische Anspruch gering, unterliegt das Substrat der [4+2]-Cycloaddition, erhöht man hingegen den sterischen Anspruch durch das Einführen einer Methylgruppe an der Dieneinheit, weicht das System über eine [2 $\pi$ +2 $\pi$ ]-Cycloaddition<sup>[76]</sup> unter der Bildung eines Cyclobutanrings aus (Schema 4.32).



Schema 4.32 *Intramolekulare [4+2]-Cycloaddition vs. [2+2]-Cycloaddition*

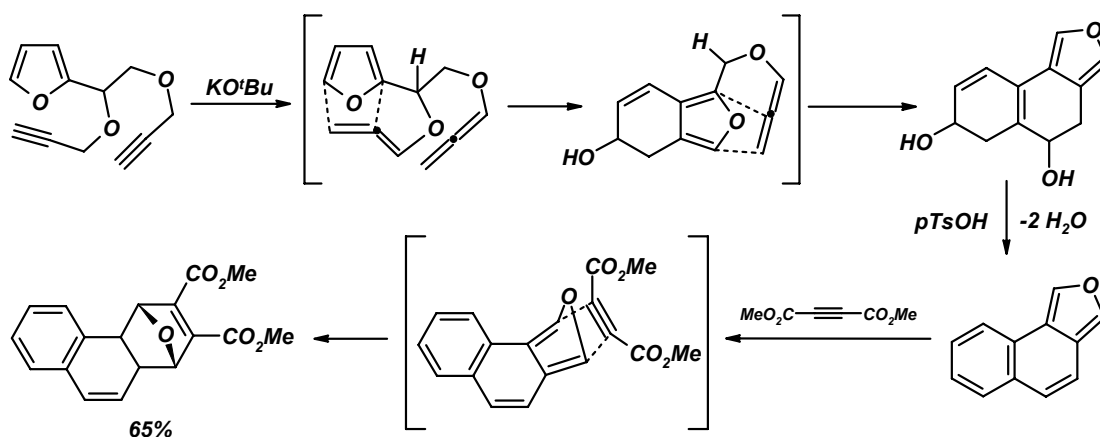
Intramolekulare *Diels-Alder*-Reaktionen unter Beteiligung von donorsubstituierten Allenen, die eine [2,3]-sigmatrope Umlagerung oder eine baseninduzierten prototrope Isomerisierungsreaktion als 1,2-Dien-formierenden Schlüsselschritt aufweisen, wurden in den letzten Jahren intensiv untersucht. Geradezu als prädestiniert haben sich hier Alkoxyallene erwiesen, die unter Basenkatalyse aus den entsprechenden Carbinolethern zugänglich sind. Sie stellen die thermodynamisch stabileren Pendanten der Propargylether dar.<sup>[59]</sup>

Einen Zugang zu bicyclisch anellierten Pyrrolen und Furanen bietet eine prototrope Isomerisierungsreaktion, die in einer intramolekularen *Diels-Alder*-Reaktion das intermediäre entstehende Allen adressiert (Schema 4.33).<sup>[77]</sup> In dieser Dominosequenz reagiert das Allenyletherfragment in der [4+2]-Cycloaddition als Dienophil. Nach erfolgter *Diels-Alder*-Reaktion findet eine Isomerisierung der neu formierten Doppelbindung unter Rearomatisierung des Furan- bzw. Pyrrolkerns statt.



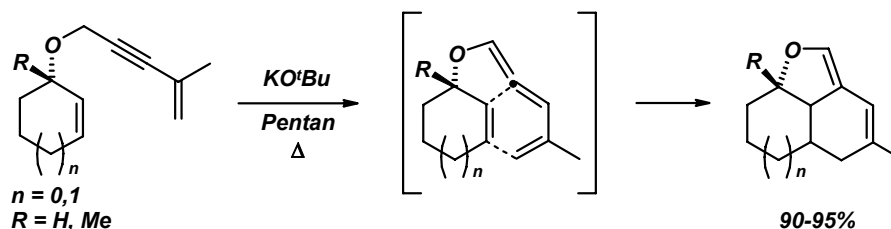
Schema 4.33 Prototrope Isomerisierung-IMDA-Dominosequenz

Eine Dominosequenz basierend auf intramolekularen und intermolekularen *Diels-Alder*-Reaktionen wurde von Yamaguchi entwickelt. Ausgehend von einem Propargylfurylether liefert eine basenkatalysierte prototrope Isomerisierung ein Allenylethersystem, welches in einer zweifachen Cycloadditions-Ringöffnungssequenz mit nachfolgender Wassereliminierung ein Naphthofuran hervorbringt. In einer nachgeschalteten intermolekularen *Diels-Alder*-Reaktion mit Dimethylacetylendicarboxylat wird das tetracyclische Produkt erhalten (Schema 4.34).<sup>[78]</sup>



Schema 4.34 *Diels-Alder*- Dominosequenz von Alkoxyallenen

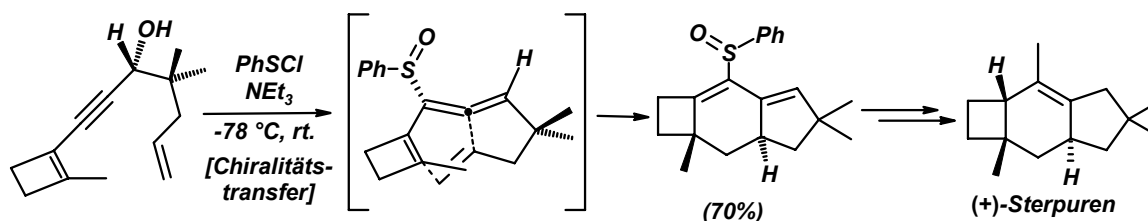
Ebenfalls durch eine basenkatalysierte prototrope Alkin-Allen-Isomerisierung mit nachfolgender IMDA erhält man einen Zugang zu tricyclischen Enolechtern (Schema 4.35).<sup>[79]</sup> Ausgehend von einem Propargylallylether wird ein Vinylallenylallylether intermediär erzeugt, in dem das Vinylallenfragment die Dienkomponente darstellt. In dieser [4+2]-Cycloaddition werden zwei neue Ringe erzeugt, die eine konjugierte *trans-cis*-Butadieneinheit aufweisen.



Schema 4.35 IMDA-Dominosequenz basierend auf der Reaktivität eines Vinylallens

Neben Propargylethern, die basenkatalysiert in die thermodynamisch günstigeren Alkoxyallene übergeführt werden können, sind auch carbocyclische Systeme mit angebundener Dienophilfunktionalität in intramolekularen *Diels-Alder*-Reaktionen untersucht worden.

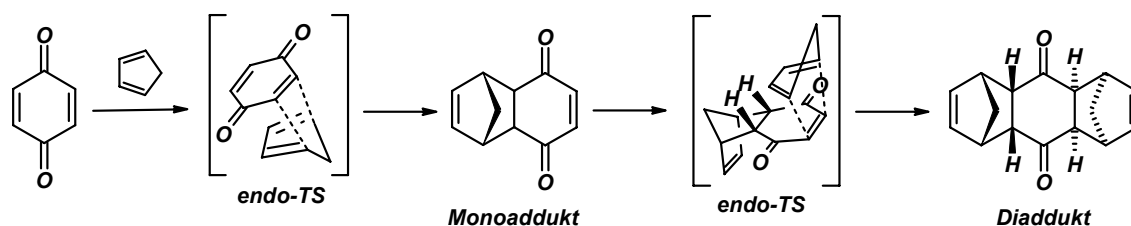
Nach [2,3]-sigmatroper Umlagerung eines *in situ* erzeugten Sulfenats wurde intermediär ein Vinylallen erhalten, welches mit dem angeknüpften Olefin eine intramolekulare [4+2]-Cycloaddition eingeht (Schema 4.36). In diesem Beispiel fungiert das Vinylallen als Dienkomponente, das angehenkelte Olefin als Dienophil. Bemerkenswerterweise verläuft diese Reaktionssequenz unter Chiralitätstransfer aus der Propargylposition des Vinylacetyls auf das intermediär formierte Vinylallen hin zum *Diels-Alder*-Produkt.<sup>[80]</sup>



Schema 4.36 Totalsynthese von (+)-Sterpuren basierend auf einer IMDA

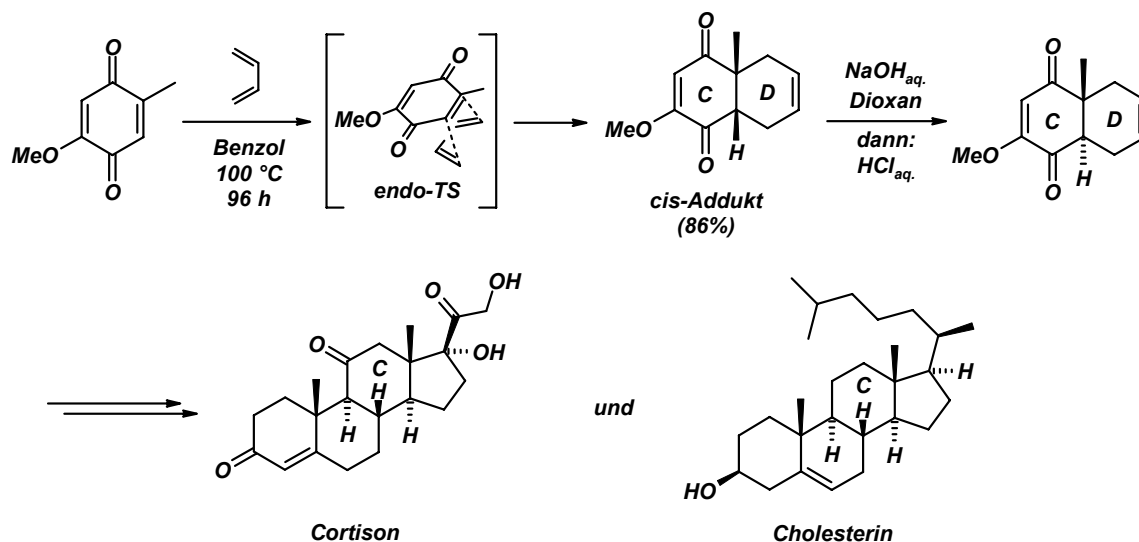
### 4.1.3 Die Diels-Alder-Cycloaddition – Literaturübersicht

Bereits zu Beginn des zwanzigsten Jahrhunderts wurde die [4+2]-Cycloaddition in der organischen Synthese erfolgreich angewendet,<sup>[81]</sup> jedoch erst 1928 von *Otto Diels* und *Kurt Alder* mit dem Namen „Diensynthese“ beschrieben.<sup>[82]</sup> Die entscheidenden Erkenntnisse lieferte die Produktanalyse des Mono- und Diaddukts der Reaktion von Cyclopentadien und Benzochinon (Schema 4.37).



Schema 4.37 Erstes Beispiel einer „Diensynthese“ von *Otto Diels* und *Kurt Alder* aus dem Jahre 1928

Die erste Anwendung der *Diels-Alder*-Reaktion in der Totalsynthese wurde 1952 von *Woodward* beschrieben. Die Reaktion eines Chinongrundkörpers mit Butadien liefert einen eleganten Zugang zu den Steroiden Cortison und Cholesterin (Schema 4.38).<sup>[83]</sup> Der Schlüsselschritt der Totalsynthese beruht auf einer intermolekularen [4+2]-Cycloaddition, die über einen *endo*-Übergangszustand verläuft. Die beobachtete Regioselektivität steht im Einklang mit der von *Fukui*<sup>[84]</sup> postulierten Grenzorbitaltheorie und späteren Arbeiten von *Woodward* und *Hoffmann*.<sup>[85, 86]</sup> Das elektronenreichere methoxysubstituierte Olefin weist einen geringeren dienophilen Charakter auf als das entsprechend methylsubstituierte Pendant. Die *Diels-Alder*-Reaktion verläuft somit regio- und stereospezifisch unter Ausbildung des *cis*-Addukts. Das stabilere *trans*-verknüpfte System, wie es in den Naturstoffen Cortison und Cholesterin vorliegt, ist leicht durch baseninduzierte Epimerisierung zugänglich.



Schema 4.38 Diels-Alder-Reaktion von Chinon als Schlüsselschritt zur Steroidsynthese

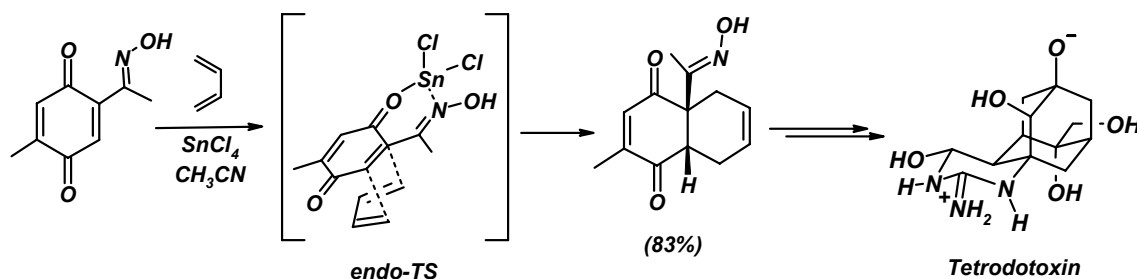
Durch die Bildung von zwei neuen  $\sigma$ -Bindungen wird nicht nur ein Cyclohexanring generiert, gleichzeitig können in *Diels-Alder*-Cycloadditionen bis zu vier neue Stereozentren selektiv aufgebaut werden. Aufgrund des stereospezifischen Verlaufs, der sich immer in einer *syn*-Addition äußert, und der beobachteten Diastereoselektivität der [4+2]-Cycloaddition basierend auf *Alders endo*-Regel,<sup>[87]</sup> welche die Bildung des sterisch stärker gehinderten Produkts besagt, falls das Dienophil geeignete konjugierte Substituenten aufweist, kann die Anordnung der chiralen Elemente im Produkt oftmals hervorgesagt werden.

Für die Kontrolle der Regiochemie und der relativen Konfiguration der Stereozentren in der intermolekularen *Diels-Alder*-Reaktion sind jedoch Synthesemethoden notwendig, die stereoelektronisch definiert verlaufen.<sup>[88]</sup>

Eine klassische und weit verbreitete Methode zur Kontrolle der Regioselektivität stellt die Verwendung von *Lewis*-Säuren als Katalysatoren dar.<sup>[89]</sup> Die Komplexierung des Dienophils durch den Katalysator hat eine Absenkung der LUMO-Energie des Olefins zu Folge. Somit reduziert sich der HOMO-LUMO-Abstand zwischen Dienophil und Dien, was die intermolekulare *Diels-Alder*-Reaktion mit normalem Elektronenbedarf drastisch begünstigt. Neben der Absenkung der Aktivierungsenergie der Cycloaddition, beobachtet man bei der Verwendung von *Lewis*-Säure-Katalysatoren zudem eine energetische Differenzierung der Übergangszustandsgeometrien. Der *endo*-Übergangszustand wird gegenüber der *exo*-Anordnung aufgrund von sekundären Orbitalwechselwirkungen begünstigt, wodurch das *endo*-Produkt bevorzugt gebildet wird.<sup>[90]</sup> Für die organische Synthese hat der Einsatz von *Lewis*-Säuren zudem noch den Vorteil, dass auf diesem Wege die Regioselektivitäten der *Diels-Alder*-

Reaktion oftmals umgekehrt werden können, so dass Produkte zugänglich sind, die ansonsten nur in einer thermisch induzierten Reaktion beobachtet werden.<sup>[91]</sup>

Ein frühes Beispiel für eine *Lewis-säure katalysierte intermolekulare Diels-Alder-Reaktion* lieferte *Kishis* Totalsynthese von Tetrodotoxin (Schema 4.39).<sup>[92]</sup> Als Ausgangspunkt für den Aufbau des Ringsystems und der Stereozentren dient eine *Diels-Alder-Reaktion* von Chinon mit Butadien. Die Besonderheit in dieser Reaktion liegt in der Komplexierung des Oxims und der benachbarten Carbonylgruppe mit  $\text{SnCl}_4$ , woraus eine chemoselektive Cycloaddition zwischen Butadien und dem an das Oxim gebundenen Dienophil resultiert. Oxime sind aufgrund des elektronenschiebenden Effekts ungeeignete Substituenten in der *Diels-Alder-Reaktion* mit normalem Elektronenbedarf, da sie die LUMO-Energie des Dienophils erhöhen und somit den HOMO-LUMO-Abstand beachtlich vergrößern. Die Komplexierung von  $\text{SnCl}_4$  kehrt diesen Verhalt um. Die Elektronendichte im Dienophil wird herabgesetzt, was mit einer Absenkung der LUMO-Energie gleichzusetzen ist.<sup>[93]</sup>

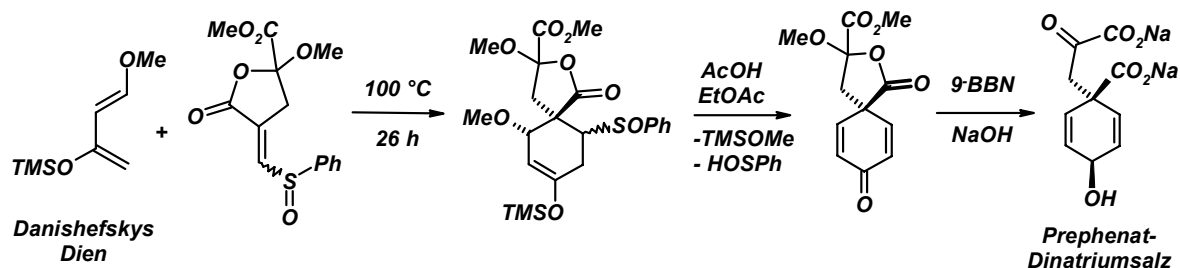


Schema 4.39 *Lewis-säure katalysierte Diels-Alder-Reaktion in der Totalsynthese von Terodotoxin*

Eine der wichtigsten Entwicklungen in den letzten 25 Jahren stellt *Danishefskys* Diensystem dar, das eine exzellente Kontrolle der Regioselektivität in der intermolekularen *Diels-Alder-Reaktion* sowie den Einbau modifizierbarer funktioneller Gruppen gewährleistet.<sup>[94]</sup> Ursprünglich wurde diese Synthesemethode für die Reaktion mit heterodienophilen Aldehyden zum selektiven Aufbau von Pyranen entwickelt,<sup>[95]</sup> die exzellenten erzielten Regioselektivitäten bei der Verwendung derartiger Diene sind auf die synergistischen Effekte der Methoxy- und TMS-Ethergruppen zurückzuführen. Die Elektronendichte im Dien wird durch die elektronenreichen Substituenten derart beeinflusst, dass bei der Reaktion mit Dienophilen fast ausschließlich das *endo*-Addukt entsteht. Unter milden sauren Bedingungen induziert die Abspaltung der Silylschutzgruppe nach erfolgter *Diels-Alder-Reaktion* eine Kaskadenreaktion, die aufgrund der strategisch günstig positionierten Methoxyabgangsgruppe ein  $\alpha,\beta$ -ungesättigtes Lacton liefert. Eine der ersten Anwendungen dieser Synthesestrategie in der Naturstoffsynthese findet sich in *Danishefskys* Zugang zum Prephenat-Dinatriumsalz wieder (Schema 4.40).<sup>[96]</sup> Nach regioselektiver Bildung des Cycloadditionsprodukts führt die saure

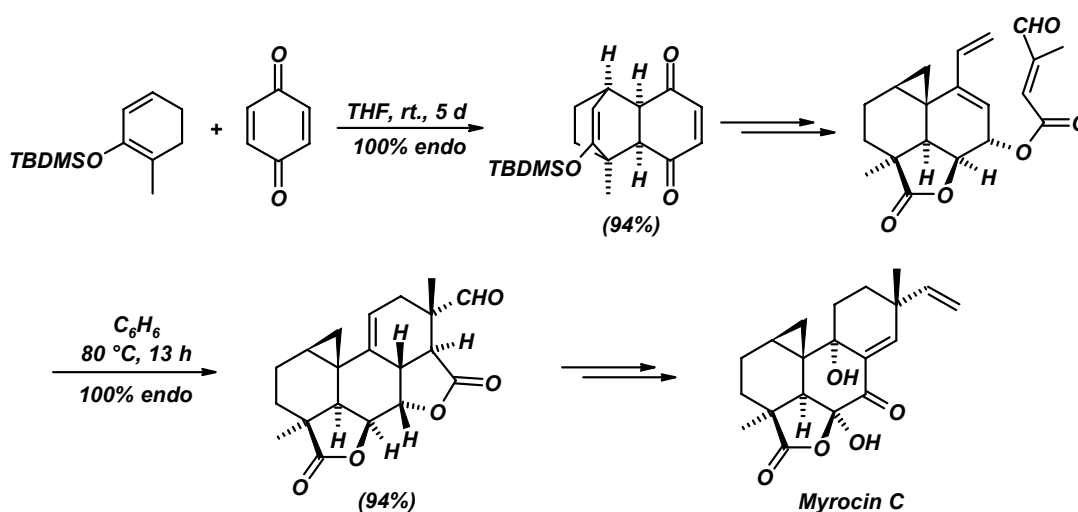


Behandlung unter der simultanen Eliminierung von Trimethylsilylmethanol und der Sulfoxid-einheit zu dem gewünschten  $\alpha,\beta$ -ungesättigten spirocyclischen Ringsystem, welches nach Manipulation mit 9-BBN in das Zielmolekül umgeformt werden kann.



Schema 4.40 Anwendung von Danishefskys Dien in der organischen Synthese

Die Vielseitigkeit dieser Methodik spiegelt sich zweifelsfrei in der Variabilität der einsetzbaren elektronenreichen Diensysteme wieder.<sup>[97]</sup> Die Verwendung eines *Danishefsky*-analogen Diens in der intermolekularen Cycloaddition mit Chinon liefert einen eleganten Einstieg in die Totalsynthese von Myrocin C. In exzellenter Ausbeute und Regioselektivität ist das Cycloadditionsprodukt zugänglich, welches in weiteren Synthesestufen für eine intramolekulare *Diels-Alder*-Reaktion vorbereitet werden kann. In der nachfolgenden substratkontrollierten Cycloaddition erfolgt die *endo*-selektive Ausbildung des Cyclohexenrings. Verantwortlich für die beobachtete relative Konfiguration ist das Stereozentrum, an dem das Dienophil an das Diensystem angebunden ist. Das extrem elektronenarme Dienophil wird ausschließlich in einen der beiden diastereotopen Halbräume gelenkt, somit wird in einer intramolekularen *Diels-Alder*-Reaktion mit normalem Elektronenbedarf die relative Konfiguration bezüglich des Stereozentrums erzwungen (Schema 4.41).<sup>[98]</sup>

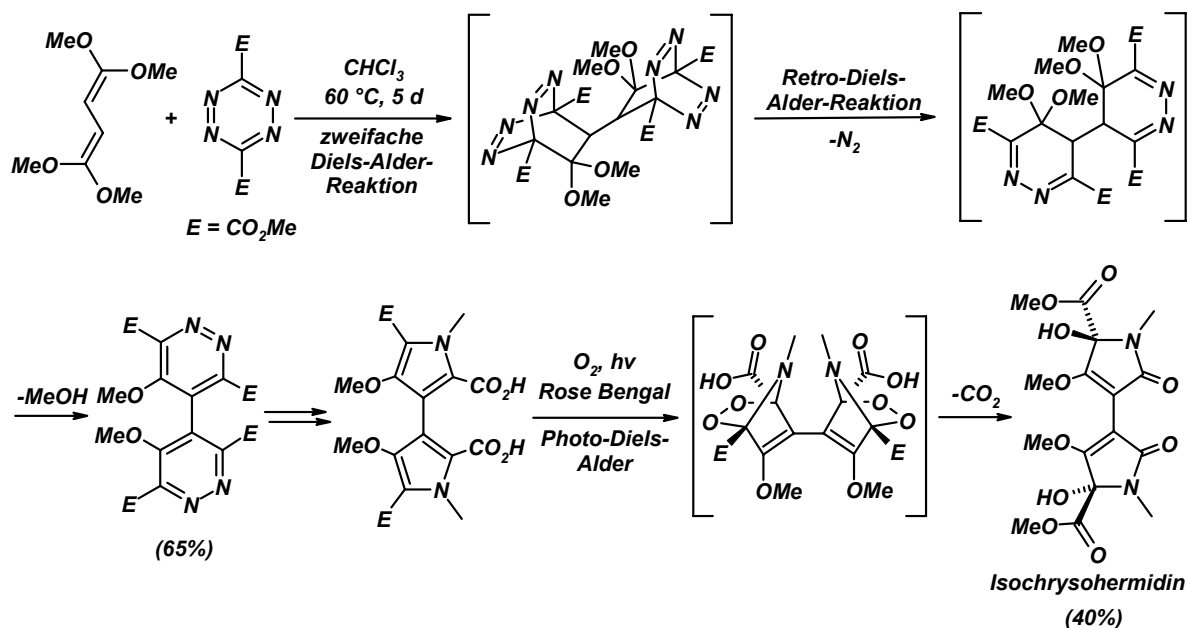


Schema 4.41 Anwendung eines *Danishefsky*-analogen Diens in der Totalsynthese von Myrocin C

Neben dem Aufbau von carbocyclischen Produkten sind unter der Anwendung der *Diels-Alder*-Reaktion auch Heterocyclen zugänglich. Die Positionierung von einem oder mehreren Heteroatomen an einer oder mehreren Stellen im Dienophil<sup>[99]</sup> oder Dien<sup>[100]</sup> stellt einen eleganten und atomökonomischen Zugang zu ungesättigten 6-gliedrigen Heterocyclen dar, derartige [4+2]-Cycloadditionen werden als Hetero-*Diels-Alder*-Reaktionen bezeichnet.<sup>[101]</sup>

Die Umkehr der elektronischen Eigenschaften der typischen *Diels-Alder*-Reaktion mit normalem Elektronenbedarf verläuft über einen LUMO<sub>Dien</sub>/HOMO<sub>Dienophil</sub>-kontrollierten Prozess. In diesem Fall spricht man von *Diels-Alder*-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf.<sup>[102, 103]</sup> Während solche Reaktionen mit substituierten Kohlenstoff-Dienen und Dienophilen nur schwer realisierbar sind, haben sich die entsprechenden Heteroanaloga als geradezu prädestiniert für die *Diels-Alder*-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf herausgestellt.<sup>[104]</sup>

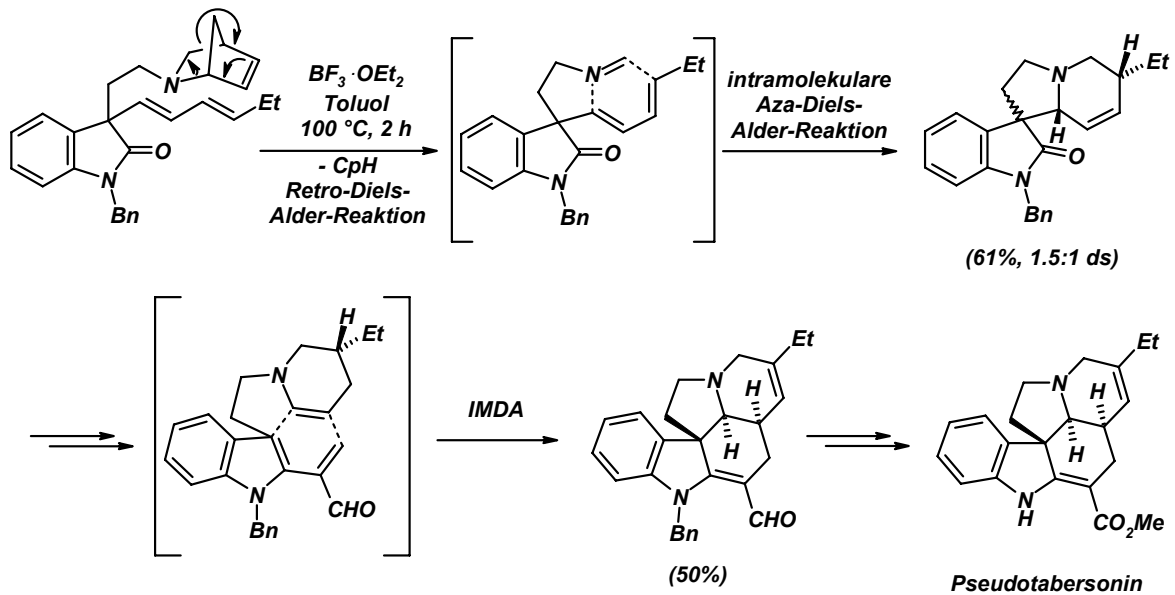
Die Verwendung von elektronenarmen Azadienen in der Hetero-*Diels-Alder*-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf ist ein weit verbreitetes Synthesewerkzeug zum Aufbau von Heterocyclen.<sup>[105]</sup> In der von *Boger* ausgearbeiteten Totalsynthese von Isochrysohermidin stellt die Hetero-*Diels-Alder*-Reaktion eines elektronenreichen Dienophils mit einem elektronenarmen Azadien als  $4\pi$ -Elektronenkomponente den Schlüsselschritt dar (Schema 4.42).<sup>[106]</sup> Das intermediär erhaltene zweifache Cycloadditionsprodukt liefert in einer doppelten Retro-*Diels-Alder*-Reaktion unter Stickstoffextrusion und nachfolgender Methanoleliminierung in Gegenwart von Molsieb zur Entfernung des Alkohols ein stabiles aromatisches 4,4'-Bipyridazinderivat. In drei folgenden Manipulationsschritten wird das Bipyridazinderivat einer reduktiven Ringkontraktion, einer *N*-Methylierung des erhaltenen 3,3'-Bipyrrols und einer selektiven einfachen Esterhydrolyse unterzogen. Diese Ausgangsverbindung reagiert in einer abschließenden Hetero-Photo-*Diels-Alder*-Reaktion mit Singulett-Sauerstoff als Dienophil, welcher durch die Bestrahlung von molekularem Sauerstoff in Gegenwart von *Rose Bengal* generiert wurde. Durch spontane Fragmentierung des Sauerstoffcycloadditionsprodukts unter Verlust von zwei Molekülen Kohlendioxid, wird das gewünschte Reaktionsprodukt freigesetzt.



Schema 4.42 Totalsynthese von Isochrysohermidin unter Anwendung von Diels-Alder-Sequenzen

Der Einbau von Stickstoffatomen in die  $2\pi$ -Komponente in Hetero-Diels-Alder-Reaktionen gestaltet sich in der Praxis als weitaus schwieriger, da elektronenarme Imine und Iminiumionen nur wenig stabil sind und oftmals einer Solvolyse unterliegen.<sup>[102]</sup> Während Imine eine Vielzahl von Nebenreaktionen mit Olefinen eingehen, vermögen Acylimine die Rolle des Diens in einer Hetero-Diels-Alder-Cycloaddition einzunehmen. Eine Strategie, Imine für die Diels-Alder-Reaktion zugänglich zu machen, ist die *in situ* Freisetzung des Imino-Dienophils in Gegenwart des Enophils, insbesondere wenn es sich um eine intramolekulare Reaktionsführung handelt.

Ein eindrucksvolles Beispiel für eine Hetero-Diels-Alder-Reaktion mit einem Imin als Dienophilkomponente stellt die von Grieco und Carroll entwickelte Totalsynthese von Pseudotabersonin dar (Schema 4.43).<sup>[107]</sup> Eingeleitet wird die Reaktionssequenz mittels einer  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  induzierten Retro-Diels-Alder-Reaktion, die unter Abspaltung von Cyclopentadien ein Iminodienophil freisetzt.<sup>[108]</sup> In einer folgenden intramolekularen Aza-Diels-Alder-Reaktion erfolgt die Ausbildung eines spirocyclisch substituierten Hexahydroindolizingerüsts, das in zwei folgenden Manipulationen die Konnektivität für eine weitere intramolekulare Diels-Alder-Reaktion mit normalem Elektronenbedarf aufweist. In Folge dieser Kaskadentransformation konnte das pentacyclische Cycloadditionsprodukt erhalten werden, das eine Zwischenstufe in der Synthese des Naturstoffs Pseudotabersonin darstellt.



Schema 4.43 Hetero-Diels-Alder-Reaktion als Schlüsselschritt in der Synthese von Pseudotabersonin

Bei den bisher vorgestellten intramolekularen *Diels-Alder*-Reaktionen (siehe hierzu auch (Kapitel 4.1.2, Reaktivität von Allenen und Vinylallenen in Cycloadditionsreaktionen), handelt es sich um Typ 1 [4+2]-Cycloadditionen bei denen Dien und Dienophil über die Position 1 des Diens verknüpft sind (Abbildung 4.4). Ausgehend von acyclischen Vorstufen zum Aufbau anellierter bicyclischer Reaktionsprodukte führen intramolekulare *Diels-Alder*-Reaktionen vom Typ 1 (IMDA-Typ-1), die in der präparativen organischen Chemie von erheblicher Bedeutung sind.<sup>[109]</sup>

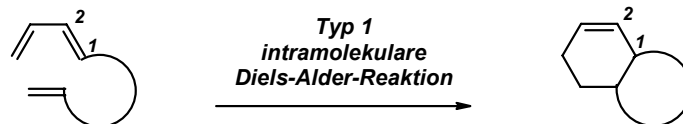


Abbildung 4.4 IMDA-Typ-1 zur Synthese anellierter Bicyclen

Bei intramolekularen *Diels-Alder*-Reaktionen vom Typ 2 (IMDA-Typ-2) ist das Dienophil über die Position 2 an das Dien gebunden.<sup>[110]</sup> In diesem Fall führt die [4+2]-Cycloaddition zu verbrückten Ringsystemen mit einer Doppelbindung am Brückenkopf, die nach *Bredts* Postulat für Ringe  $\leq 8$  verboten ist.<sup>[111]</sup> Bicyclische Systeme, die eine Brückenkopf-Doppelbindung aufweisen, werden als *anti-Bredt*-Alkene bezeichnet (Abbildung 4.5).<sup>[112]</sup>

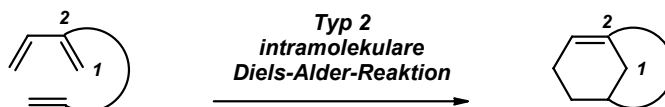
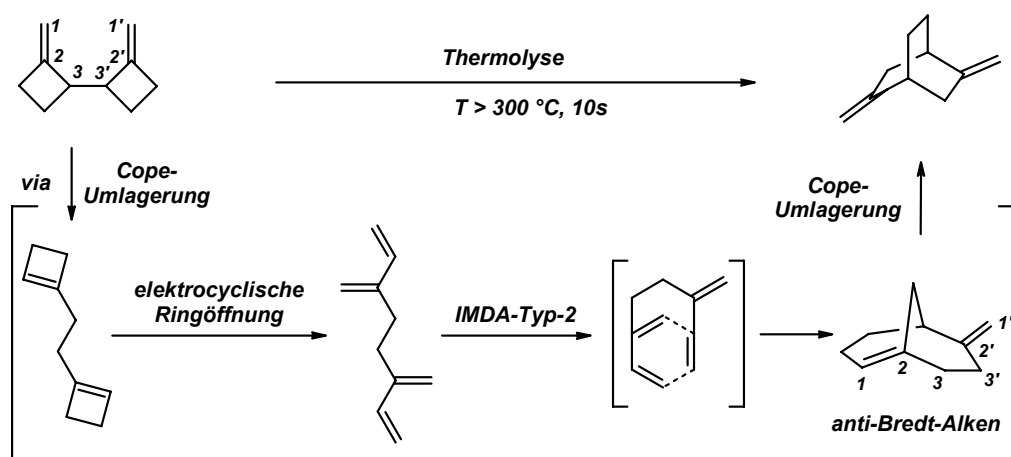


Abbildung 4.5 IMDA-Typ-2 zur Synthese von *anti-Bredt*-Alkenen

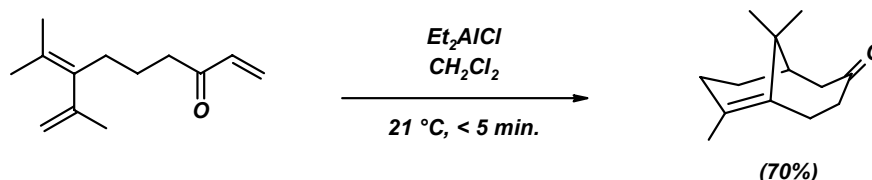
Die ersten Untersuchungen zu IMDA-Typ-2 Reaktionen erschienen im Jahre 1978.<sup>[113]</sup> Bei Studien zu Übergangszustandsgeometrien der *Cope*-Umlagerung von Bis(methylen-cyclobutan)<sup>[114, 115]</sup> wurde nicht das erwartete 1,2-Dicyclobutenylethan isoliert, sondern unter sieben isomeren Produkten unter anderem das 2,5-Dimethylenbicyclo[2.2.2]oktan (Schema 4.44). Mechanistisch gesehen handelt es sich um eine Kaskade pericyclischer Reaktionssequenzen aus *Cope*-Umlagerungen, elektrocyclischer Ringöffnungsreaktionen und einer intramolekularen *Diels-Alder*-Reaktion vom Typ 2 als Schlüsselschritt, die das stark gespannte aber isolierbare *anti-Bredt*-Olefin Bicyclo[3.3.1]nonen intermediär hervorbringt.



Schema 4.44 Pericyclische Reaktionskaskade mit IMDA-Typ-2 als Schlüsselschritt

Neben den Bicyclononen, die als einzige Brückenkopf-Alkene das *Bredtsche* Postulat<sup>[111]</sup> verletzen, werden auch die höheren Homologen als *anti-Bredt*-Alkene bezeichnet. Als Konsequenz der zunehmenden Ringgröße der höheren Homologen sind niedrigere Aktivierungsenergien für die IMDA-Typ-2-Reaktion sowie weitaus geringer ausgeprägte Reaktivitäten der gespannten trisubstituierten Brückenkopf-Doppelbindungsprodukte gegenüber Elektrophilen zu beobachten.<sup>[116]</sup> Neben der Erweiterung der Ringgröße ermöglichen aktivierende Substituenten im Dienophil, oftmals in Kombination mit *Lewis*-Säuren, moderatere Reaktionsbedingungen für die IMDA-Typ-2 und eröffnet, was entscheidend ist, somit einen eleganten Zugang zu verbrückten *trans*-Cyclononen und *trans*-Cyclodecenen.<sup>[114, 117]</sup>

Die Verwendung der *Lewis*-Säure Diethylaluminiumchlorid in einer IMDA-Typ-2-Reaktion eines elektronenarmen Olefins ermöglicht unter milden Reaktionsbedingungen in guten Ausbeuten einen effizienten Zugang zu Bicyclohexenen (Schema 4.45).<sup>[118]</sup> Von entscheidender Bedeutung ist die Absenkung der LUMO-Energie des Dienophils durch die Koordination der *Lewis*-Säure an die Carbonylfunktionalität, wodurch die Typ 2 Cycloaddition bereits bei Raumtemperatur zufrieden stellend verläuft.



Schema 4.45 Lewis-säure katalysierte IMDA-Typ-2-Reaktion

Die Verwendung von Alkinen und Allenen in der *Diels-Alder*-Reaktion ist mit einem Anstieg der thermodynamischen Triebkraft der Cycloaddition verbunden. In der intramolekularen *Diels-Alder*-Reaktion vom Typ 2 liefert der Einsatz von Acetylenen nichtkonjugierte Brückenkopf-Diene, die beide Doppelbindungen in einem Ring tragen (Abbildung 4.6). Je nach Brückenlänge zwischen Allen und Dien kann entweder die terminale Doppelbindung der Cumuleneinheit unter Erhalt eines nichtkonjugierten Brückenkopf-Diens, das die Doppelbindungen in unterschiedlichen Ringen trägt, in die Cycloaddition einbezogen werden, oder aber die interne Doppelbindung, was zur Ausbildung eines einfachen Brückenkopf-Alkens mit einer zusätzlichen *exo*-cyclischen Doppelbindung führt (Abbildung 4.7).<sup>[119]</sup>

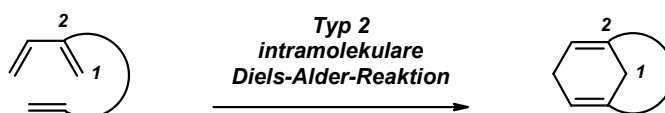


Abbildung 4.6 Alkine als Dienophilkomponente in der IMDA-Typ-2-Reaktion

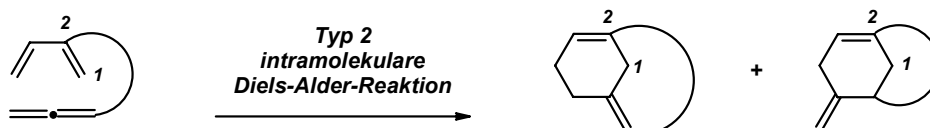
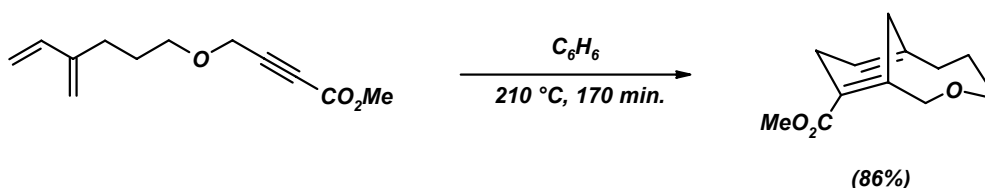


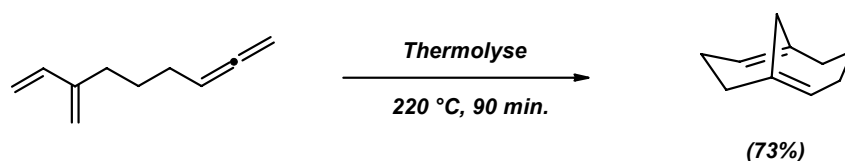
Abbildung 4.7 Allene als Dienophilkomponente in der IMDA-Typ-2-Reaktion

Die intramolekulare *Diels-Alder*-Reaktion vom Typ 2 eines elektronenarmen Propargylderivats verläuft unter Ausbildung eines zweifachen *anti*-Bredt-Olefins in sehr guten Ausbeuten. Entscheidend für den Verlauf der [4+2]-Cycloaddition ist die konjugierte Esterfunktionalität, die zu einer Herabsetzung der LUMO-Energie des Dienophils führt (Schema 4.46).<sup>[120]</sup>



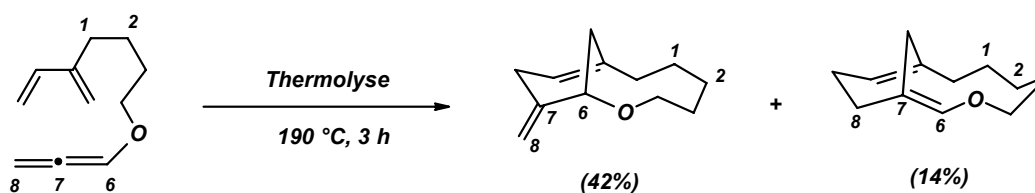
Schema 4.46 IMDA-Typ-2-Reaktion eines aktivierten Propargylderivats

Die Thermolyse eines reinen Kohlenwasserstoffsystems mit einer dreiatomigen Brücke zwischen Dien und Allen-Dienophil ermöglicht einen direkten Zugang zu Brückenkopf-Dienen in guten Ausbeuten (Schema 4.47).<sup>[119]</sup> In diesem Fall ist die Adressierung der terminalen Doppelbindung des Cumulens in der IMDA-Typ-2-Reaktion vorteilhaft. Bei dem erhaltenen zweifachen *anti-Bredt*-Alken Bicyclodecadien handelt es sich um das thermodynamisch stabilere Produkt. Eine intramolekulare *Diels-Alder*-Reaktion unter Adressierung der internen Doppelbindung würde zu einem sehr stark gespannten und deshalb thermodynamisch ungünstigen Brückenkopf-Olefin führen.



Schema 4.47 Selektive Adressierung der terminalen Doppelbindung eine Cumulens in der IMDA-Typ-2

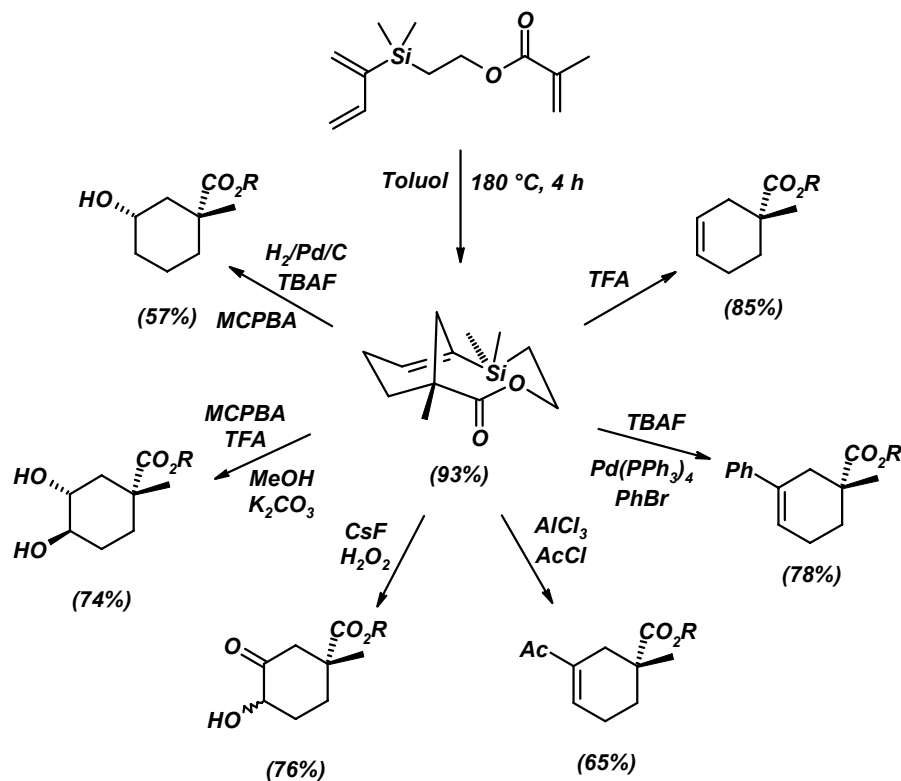
Vergrößert man den Abstand zwischen Dien und Dienophil, sind Produktgemische zu erwarten. Die Thermolyse eines Allenylethers, bei dem Dien und Allen-Dienophil über fünf Atome voneinander separiert sind, liefert ein Brückenkopf-Alken mit zusätzlicher *exo*-cyclischer Doppelbindung und ein doppeltes *anti-Bredt*-Alken im Verhältnis von 3:1 (Schema 4.48).<sup>[119]</sup> Im Falle des einfachen Brückenkopf-Alkens Oxabicyclo[6.3.1]dodec-8-en, welches das Hauptprodukt darstellt, wurde die interne Doppelbindung der Cumulenuntereinheit in der IMDA-Typ-2-Reaktion adressiert. Die Adressierung der terminalen ungesättigten Funktionalität des angebundenen Allens führt zur Ausbildung des makrocyclischen Brückenkopf-Diens Oxabicyclo[7.3.1]trideca-1,9-dien.



Schema 4.48 IMDA-Typ-2 unter Adressierung der terminalen oder internen Cumulen-Doppelbindung

In der organischen Chemie findet die intramolekulare *Diels-Alder*-Reaktion vom Typ 2 Verwendung in der Synthese von substituierten chiralen Cyclohexan- und Cyclohexenbausteinen. Abspaltbare Ketten zwischen der Dien- und Dienophileinheit stellen eine Methode dar, um in einer sonst bimolekular verlaufenden Reaktion, die Regio- und Stereoselektivität zu steuern.<sup>[121, 122]</sup> Nach Abspaltung der verbindenden Kette erhält man die entsprechenden Cyclohexenprodukte, die oft nur als Nebenprodukte in der intermolekularen Reaktionsführung entstehen würden.

Der Einsatz eines Vinylsilanlinkers<sup>[123]</sup> liefert in einer IMDA-Typ-2-Reaktion ein Brückenkopf-Vinylsilan in exzellenter Ausbeute, das sich auf verschiedene Weise unter Bildung substituiertes Cyclohexan- und Cyclohexenderivate spalten lässt (Schema 4.49).<sup>[122, 124]</sup>



Schema 4.49 Anwendung der IMDA-Typ-2-Reaktion

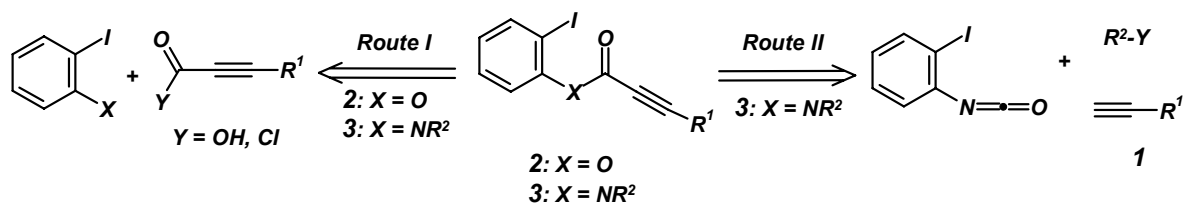


#### 4.1.4 Insertions-Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion – eine mechanistische Erweiterung

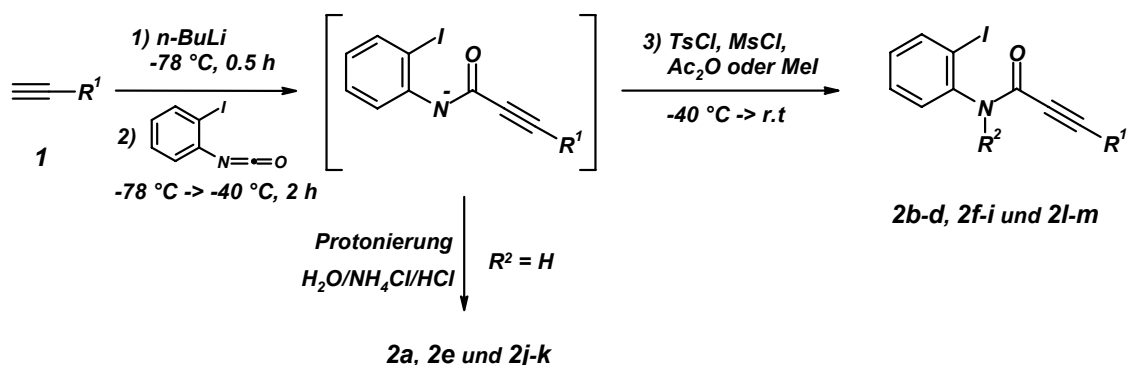
Wie in Kapitel 4.1.2 und 4.1.3 ausführlich erläutert, eignen sich Allene und speziell Vinylallene bestens als hoch reaktive Dien- oder Dienophilkomponenten in inter- und intramolekularen [4+2]-Cycloadditionen. Mit der Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion steht ein Synthesewerkzeug zur Verfügung, das unter Gleichgewichtsbedingungen Allenole als kurzlebige Intermediate generiert.

Dem enormen Potential der KIR Rechnung tragend, galt es zunächst die für den Isomerisierungsschritt nötige elektronenziehende Gruppe durch einen metallorganischen Elementarschritt, wie zum Beispiel die Insertion eines Alkins in eine Palladium-Kohlenstoffbindung,<sup>[23]</sup> *in situ* bereitzustellen. Das Voranstellen einer intramolekularen *Heck*-Reaktion<sup>[125]</sup> wäre nicht nur eine methodische Erweiterung der Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion, sondern auch ein Zugang zu neuen Hetero-Dominoreaktionen.

Bis heute ist die Terminierung einer Insertionskaskade mit einer *Sonogashira*-Alkinylierung nahezu unerforscht geblieben.<sup>[126]</sup> Aus früheren Arbeiten zur Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion ist bekannt, dass Halogenacrylsäureester bzw. Halogenacrylsäureamide in einer *Sonogashira*-Reaktion gekuppelt werden können und die notwendigen elektronenziehenden Eigenschaften aufweisen um die Alkin-Allen-Isomerisierung zu ermöglichen.<sup>[17]</sup> Als geeignete Substrate zur Inkorporation von terminalen Alkinen **1** in eine Insertionskaskade kommen somit *N*-Iodphenylalkinylamide **2** und Alkinsäureiodphenylester **3** in Betracht. Eine retrosynthetische Analyse der *N*-Iodphenylalkinylamide **2** und Alkinsäureiodphenylester **3** liefert zum einen die Route I (Abbildung 4.8), die eine Kondensation der entsprechenden Alkinsäuren oder Alkinsäurechloriden mit 2-Iodanilin bzw. 2-Iodphenol darstellt. Zum anderen gewährt die Route II (Abbildung 4.8) nur einen Zugang zur Substanzklasse der *N*-Iodphenylalkinylamide **2**. Route I weist jedoch einen entscheidenden Nachteil auf. Nur wenige Alkinsäuren bzw. Alkinsäurechloride sind kommerziell verfügbar und oftmals erweisen sich entsprechende Synthesen als zu aufwendig. Jedoch bietet einzig Route I einen Zugang zur Klasse der Alkinsäureiodphenylester **3**. Route II, welche nur die Substanzklasse der *N*-Iodphenylalkinylamide **2** erschließt, erlaubt hingegen eine facettenreiche Auswahl an mannigfaltig substituierten terminalen Acetylenen, die oftmals kommerziell verfügbar oder leicht zugänglich sind.

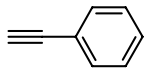
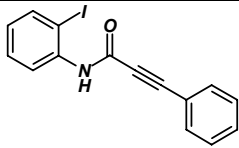
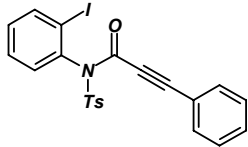
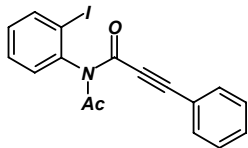
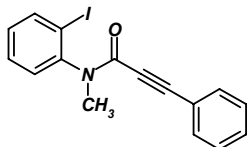
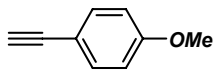
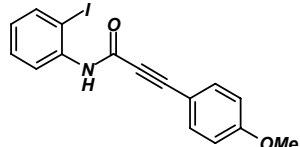
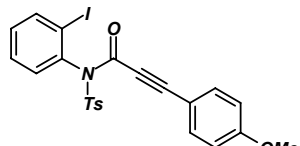
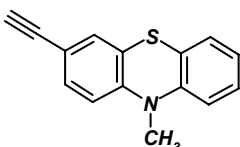
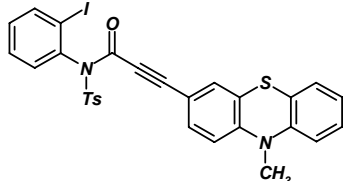
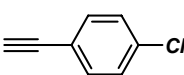
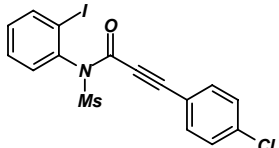
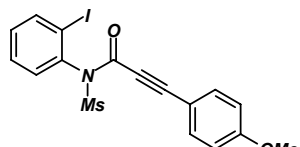
Abbildung 4.8 Retrosynthetische Analyse der *N*-Iodphenylalkinylamide **2** und Alkensäureiodphenylester **3**

Aufgrund des hohen Grades an Diversität, der unter Verwendung der Synthesestrategie II erreicht werden kann, wurden die *N*-Iodphenylalkinylamide **2a-m**, aus den entsprechenden terminalen Acetylenen dargestellt. Mit *n*-BuLi wurden die Alkine in THF bei -78 °C deprotoniert und mit 2-Iodphenylisocyanat versetzt. Um ein ausgedehntes Substitutionsmuster am Stickstoffatom einzuführen, wurden die intermediär erhaltenen Amidanionen zu einem wässrig aufgearbeitet, was zu den *N*-Iodphenylalkinylamiden **2a**, **2e**, **2j**, und **2k** führt, zum anderen wahlweise mit Toluolsulfonylchlorid **2b**, **2f**, **2g**, **2l**, **2m** (R<sup>2</sup> = Ts), Methylsulfonylchlorid **2h**, **2i** (R<sup>2</sup> = Ms), Essigsäureanhydrid **2c** (R<sup>2</sup> = Ac) oder Methyljodid **2d** (R<sup>2</sup> = Me) abgefangen (Schema 4.50).

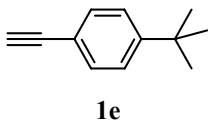
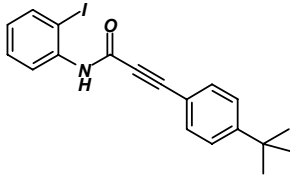
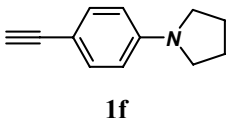
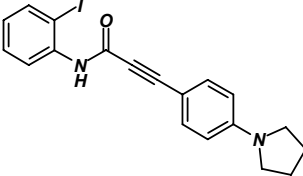
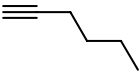
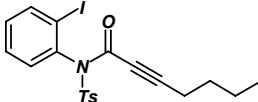
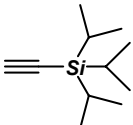
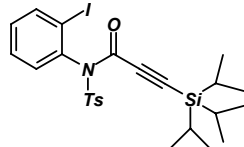
Schema 4.50 Synthese der *N*-Iodphenylalkinylamide **2a-m**

## 4 Allgemeiner Teil

Tabelle 4.1 Substituenten und Produkte 2a-m der *N*-Iodphenylalkinylamidsynthese<sup>[a]</sup>

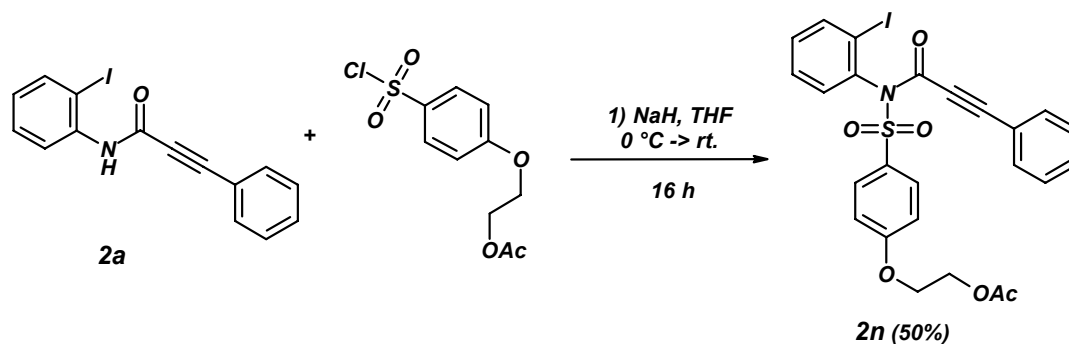
Nummer	Alkin	Elektrophil	<i>N</i> -Iodphenylalkinylamid	Ausbeute
1 <sup>[b]</sup>	 <b>1a</b>	H <sub>2</sub> O		<b>2a</b> 75 %
2	<b>1a</b>	TsCl		<b>2b</b> 57 %
3	<b>1a</b>	(Ac) <sub>2</sub> O		<b>2c</b> 94 %
4	<b>1a</b>	CH <sub>3</sub> I		<b>2d</b> 95 %
5 <sup>[b]</sup>	 <b>1b</b>	H <sub>2</sub> O		<b>2e</b> 90 %
6	<b>1b</b>	TsCl		<b>2f</b> 88 %
7	 <b>1c</b>	TsCl		<b>2g</b> 30 %
8	 <b>1d</b>	MsCl		<b>2h</b> 36 %
9	<b>1b</b>	MsCl		<b>2i</b> 48 %

## 4 Allgemeiner Teil

Nummer	Alkin	Elektrophil	<i>N</i> -Iodphenylalkinylamid	Ausbeute
10 <sup>[b]</sup>	 <b>1e</b>	H <sub>2</sub> O	 <b>2j</b>	44 %
11 <sup>[b]</sup>	 <b>1f</b>	H <sub>2</sub> O	 <b>2k</b>	72 %
12	 <b>1g</b>	TsCl	 <b>2l</b>	79 %
13	 <b>1h</b>	TsCl	 <b>2m</b>	59 %

<sup>[a]</sup> allg. Reaktionsbedingungen: 1.1 eq Acetylen **1** und 1.0 eq *n*-BuLi bei -78 °C, 30 min in THF; dann 1.0 eq 2-Iodphenylisocyanat -78 °C bis -40 °C, 2h; dann 1.1 eq Elektrophil. <sup>[b]</sup> Nach Zugabe des Isocyanats wurde die Reaktionslösung wässrig mit NH<sub>4</sub>Cl/HCl aufgearbeitet.

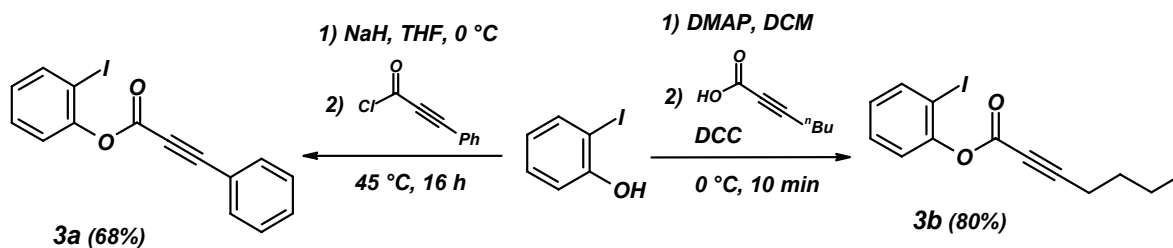
Das *N*-Iodphenylalkinylamid **2n** wurde schließlich durch Deprotonieren von **2a** mit Natriumhydrid in THF und Abfangen des Amidanions mit Essigsäure-2-(4-chlorsulfonylphenoxy)-ethylester erhalten (Schema 4.51).



**Schema 4.51**    *Synthese des N-Iodphenylalkinylamids 2n ausgehend von 2a*

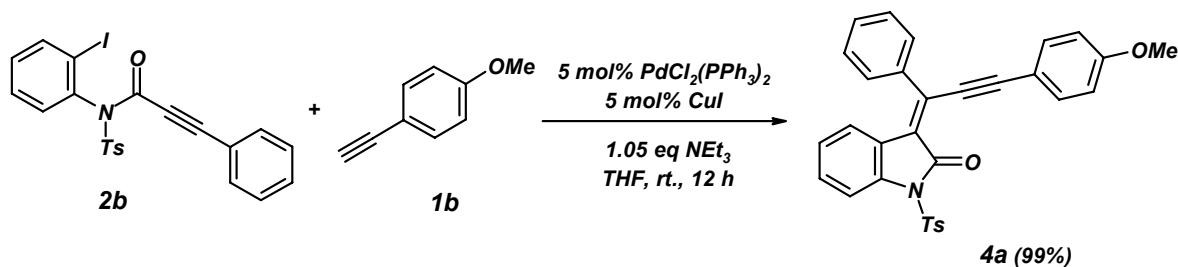
Ausgehend von 2-Iodphenol und Alkensäuren, bzw. deren Derivaten, hat man einen Zugang zu Alkensäureiodphenylestern. Zur Synthese von Phenylpropionsäure-2-iodphenylester (**3a**) wurde 2-Iodphenol mittels Natriumhydrid in THF deprotoniert und anschließend mit Phenylpropionylchlorid umgesetzt. Die Umsetzung von 2-Iodphenol mit Heptinsäure in

Dichlormethan als Lösungsmittel liefert nach *Steglichs* Protokoll Hept-2-insäure-2-iodphenylester (**3b**) als Reaktionsprodukt (Schema 4.52).



Schema 4.52 Synthese der Alkensäureiodphenylesters **3a** und **3b**

Um zu testen, ob eine Insertionskaskade mit nachfolgender *Sonogashira*-Reaktion im Sinne einer sequentiellen Katalyse mit  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  und  $\text{CuI}$  möglich ist, wurde zunächst eine Kreuzkupplungssequenz mit einem terminalen Alkin ausgehend von einem *N*-Iodphenylalkinylamid untersucht. Bei der Reaktion des *N*-Iodphenylalkinylamids **2b** mit *para*-Methoxyphenylacetylen (**1b**) in THF bei Raumtemperatur und in Gegenwart katalytischer Mengen an  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  und  $\text{CuI}$  sowie 1.05 Äquivalenten Triethylamin wurde das leuchtend gelbe Inylidendihydroindolon **4a** in quantitativer Ausbeute erhalten. (Schema 4.53).



Schema 4.53 Insertions-*Sonogashira*-Alkinylierungsreaktion von **2b** mit **1b** unter Ausbildung von **4a**

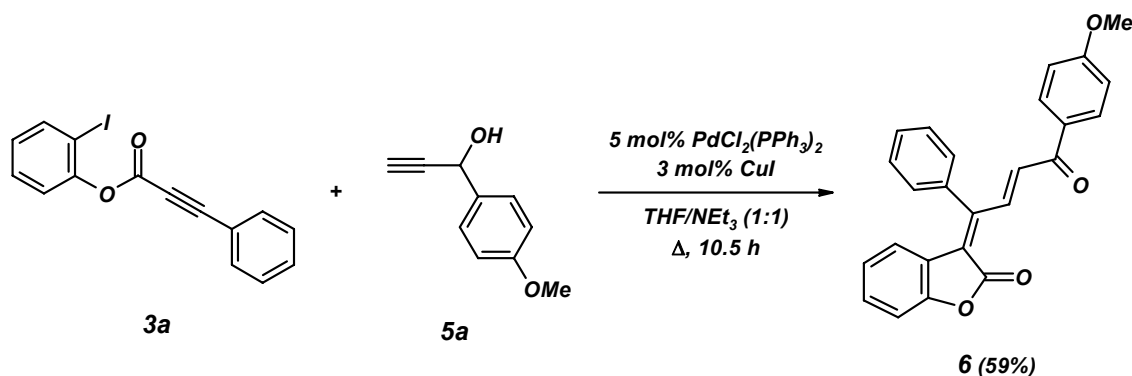
Die hier beobachtete Inylidenbildung ist das Ergebnis einer Sequenz aus oxidativer Addition der Kohlenstoff-Iod-Bindung von **2b** an die Palladium(0)-Spezies, gefolgt von einer Koordination und intramolekularen Insertion der Arylpalladiumspezies unter Bildung eines Vinylpalladiumkomplexes. Schließlich führt die intermolekulare *Sonogashira*-Kreuzkupplung über einen Transmetallierungsschritt des *in situ* gebildeten Kupferacetylids von **1b** mit nachfolgender reduktiver Eliminierung zum Inylidenprodukt **4a**.

Die *Z*-Konfiguration der Doppelbindung der neu formierten Inylidenfunktionalität in **4a** wird durch das Auftreten von Kreuzsignalen zwischen den Phenylringprotonen und dem Benzoproton in der 5-Position des Indolonkerns im NOESY-Spektrum<sup>[127]</sup> eindeutig belegt. Im Protonenspektrum treten die Wasserstoffkerne der Methylgruppen des Anisyl- und Tosylrings bei  $\delta$ 2.42 und  $\delta$ 3.84 in Resonanz, die Signale der aromatischen Protonen des Anisyl- und des Tosylrings sind zwischen  $\delta$ 7.33 und  $\delta$ 8.07 als vier Dubletts angesiedelt.

Ferner sind anhand des  $^{13}\text{C}$ -DEPT-Spektrums von **4a** die quartären Kohlenstoffkerne der internen Alkineinheit sowie die Carbonylfunktionalität des Dihydroindolonfragments eindeutig zuzuordnen.

Nachdem es unter Verwendung des *N*-Iodphenylalkinylamids **2b** und des terminalen Acetylens **1a** gelungen war eine Insertionskaskade mit einer *Sonogashira*-Alkinylierung zu terminieren, galt es zu testen, ob sich Alkensäureiodphenylester **3** als geeignete Substrate in der Kupplungs-Isomerisierung-Reaktion erwiesen.

Analog erhält man bei der KIR des Alkensäureiodphenylesters **3a** und des *para*-Anisylpropargylalkohl **5a** in einer siedenden 1:1-Mischung aus THF und Triethylamin sowie in Gegenwart katalytischer Mengen an  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  und  $\text{CuI}$  das Oxobutenylenbenzofuranon **6** als zitronengelben Feststoff (Schema 4.54).



Schema 4.54 Insertions-KIR des Akzeptors **3a** mit dem Propargylalkohl **5a** unter Ausbildung von **6**

### Charakterisierung von 6

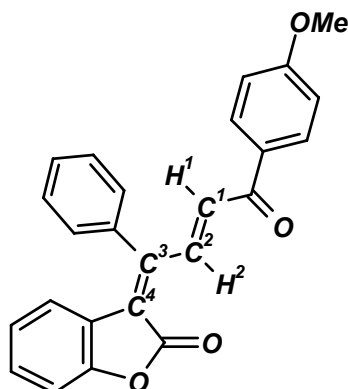


Abbildung 4.9 Lokantensatz des Oxobutenylenbenzofuranons **6**

Die Korrelation der Ergebnisse von  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen sowie  $^{135}\text{C}$ -DEPT-,<sup>[128]</sup> COSY-,<sup>[129]</sup> NOESY-,<sup>[127]</sup> HETCOR-<sup>[130]</sup> und HMBC<sup>[131]</sup>-NMR-Experimenten mit der

DFT<sup>[132]</sup>-optimierten Struktur [RBP86/6-31+G(d,p)]<sup>[133]</sup> von **6** belegen eindeutig die *E,E*-Konfiguration der Hexa-2,4-dien-1,6-dioneinheit (Abbildung 4.9). Die zur Carbonylgruppe  $\alpha$ - und  $\beta$ -ständigen Protonen **H**<sup>2</sup> und **H**<sup>3</sup> treten als Dubletts mit typischen Kopplungskonstanten von  $J = 15.5$  Hz für eine *trans*-Doppelbindung<sup>[134]</sup> bei  $\delta 6.76$  (**H**<sup>2</sup>) und  $\delta 9.20$  (**H**<sup>3</sup>) in Resonanz. Die starke Tieffeldverschiebung des  $\beta$ -ständigen olefinischen Protons **H**<sup>3</sup> resultiert aus den elektronenziehenden Charakteren, der benachbarten Aroylgruppe und der Lactoneinheit, die den Kern **H**<sup>3</sup> magnetisch entschirmen. Das NOESY-Spektrum untermauert den Strukturvorschlag von **6** aufgrund von Kontakten zwischen **H**<sup>2</sup> und den Protonen des  $\beta$ -ständigen Phenylrings und Kreuzsignalen zwischen **H**<sup>2</sup> und den Anisylprotonen. Mittels HMBC-NMR Studien ist die Existenz der neu formierten tetrasubstituierten *exo*-cyclischen Doppelbindung zweifelsfrei verifiziert. Kontakte zwischen den quartären olefinischen Kohlenstoffkerne **C**<sup>4</sup> und **C**<sup>5</sup> und **H**<sup>3</sup> identifizieren diese bei  $\delta 123.3$  (**C**<sup>4</sup>) und  $\delta 150.5$  (**C**<sup>5</sup>). Die Konfigurationszuordnung der Doppelbindung ist mittel 2D-Spektroskopie möglich. Das Fehlen von Kreuzsignalen im NOE-Spektrum zwischen **H**<sup>3</sup> und den Benzo-, den  $\beta$ -ständigen Phenyl- sowie den Anisylprotonen stützen die Zuordnung der *E*-Konfiguration der *exo*-cyclischen Doppelbindung. Die Signale der Carbonylkohlenstoffkerne des Benzofuranons **C**<sup>5</sup> und des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketons **C**<sup>1</sup> treten im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bei  $\delta 166.1$  (**C**<sup>5</sup>) bzw.  $189.2$  (**C**<sup>1</sup>) und sind somit eindeutige Indizien für eine erfolgreiche Carbopalladierungs-Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion mit nachfolgender Allenol-Enon-Tautomerie, die das Oxobutenylidenbenzofuranon **6** bildet.

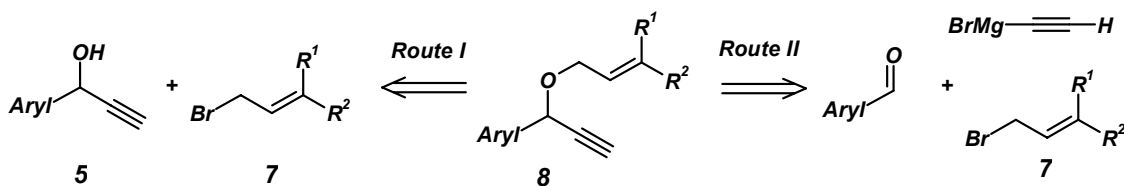
Spannungsfreie  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Lactone wie die Benzofuranonuntereinheit in **6** weisen für die Carbonylabsorptionen eine Bande starker Intensität bei Wellenzahlen um  $1770$ - $1740$   $\text{cm}^{-1}$  auf. Im IR-Absorptionsspektrum von **6** wird diese Bande mit starker Intensität bei  $1771$   $\text{cm}^{-1}$  wieder gefunden. Durch die Konjugation zu dem Anisylring erscheint die Absorptionsbande des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketons zu niedrigeren Frequenzen bei einer Wellenzahl  $1650$   $\text{cm}^{-1}$  als Bande mittlerer Intensität verschoben. Weiter sind aus dem IR-Spektrum die (C-O)-Valenzschwingung des 5-Ringlactons und die Carboxylschwingung bei Wellenzahlen  $1224$  und  $1173$   $\text{cm}^{-1}$  zu entnehmen.

### 4.1.5 Insertions-Kupplungs-Isomerisierungs-Diels-Alder-Dominosequenzen

Wie die Experimente zur methodischen Erweiterung der Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion zeigen (Kapitel 4.1.4), konnte eine intramolekulare Insertionskaskade zur Erzeugung der zwingend benötigten Akzeptorfunktionalität in die Reaktionssequenz einbezogen werden (Schema 4.53). Das *N*-Iodphenylalkinylamid **2b** wurde unter Verwendung von  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  und  $\text{CuI}$  erfolgreich in einer Carbopalladierungssequenz cyclisiert und mit dem anwesenden terminalen Acetylen **1b** alkinyliert. Ferner ist es gelungen, mit den zu **2** strukturverwandten Alkensäureiodphenylester **3a** und *para*-Anisylpropargylalkohl **5a** in einer Insertions-Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion das elektronenarme Dien **6** aufzubauen (Schema 4.54). *N*-Iodphenylalkinylamide **2** und Alkensäureiodphenylester **3** erwiesen sich somit als geeignete elektronenziehende Substrate für den Isomerisierungsschritt.

Nimmt man ein hoch reaktives Allenolintermediat der KIR an (Schema 3.6), so liegen bei der Verwendung der Substrate **2** und **3** in Kombination mit Propargylalkoholen Vinylallene als nicht fassbare und adressierbare Intermediate vor. Sie gehören zu einer Klasse besonders reaktiver Diene in inter- und intramolekularen *Diels-Alder*-Reaktionen. Um die ausgesprochen hohe Reaktivität des Vinylallenintermediats in Cycloadditionsreaktionssequenzen nutzen zu können, ist es von Nöten die Insertions-Kupplungs-Isomerisierungs-Sequenz um die Verwendung eines Propargylallylethers zu erweitern. Somit ist nicht nur die irreversible Allenol-Enon-Tautomerie unterbunden, sondern gleichermaßen eine angeknüpfte Dienophilfunktion als geeigneter Abfangpartner für eine intramolekulare *Diels-Alder*-Reaktion gegenwärtig.

Ein etablierter Zugang zu unsymmetrischen Ethern ist mit Hilfe des *Williamsonschen* Protokolls möglich.<sup>[135]</sup> Basierend auf dieser Synthesestrategie sind diese aus den entsprechenden Carbinolen durch Deprotonierung der Alkoholfunktionalität in der Kälte und nachfolgende Allylierung mit entsprechenden Bromiden zugänglich. Ein anderer retrosynthetischer Ansatz beruht auf einer sequentiellen Ein-Topf-Synthese aus der Reaktion von Aldehyden mit metalliertem Acetylen und nachfolgender Allylierung der Alkoholate (Schema 4.55).

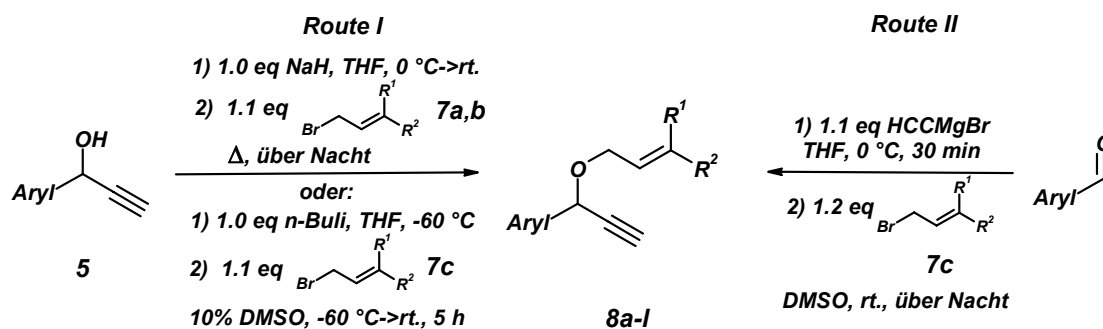


Schema 4.55 Retrosynthetische Analyse der Propargylallylether **8**



In der Praxis haben sich sowohl Route I als auch Route II zur Synthese von Propargylallylethern **8** bewährt. Ausgehend von den Carbinolen **5** sind die gewünschten Ether **8a-c**, **8e-h** und **8k** durch Deprotonierung mit Natriumhydrid bei 0 °C bzw. *n*-Butyllithium bei -60 °C und nachfolgender Zugabe der entsprechenden Allylbromidderivate **7a-c** in guten bis sehr guten Ausbeuten möglich. Um vollständige Umsätze der Propargylalkohole **5** zu gewährleisten, wurden die Reaktionslösungen bei Verwendung von NaH als Base nach Zugabe der Allylbromidderivate **7a-c** über Nacht unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Reaktionsansätze, bei denen die Alkohole mittels *n*-BuLi deprotoniert wurden, wurden zur Aktivierung der Magnesiumalkoholate zusätzlich mit 10 % DMSO versetzt.

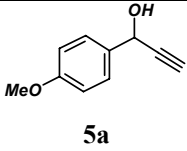
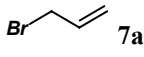
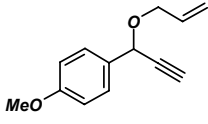
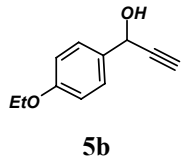
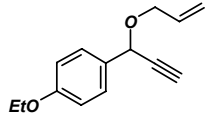
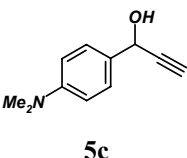
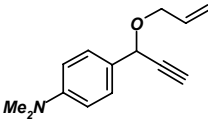
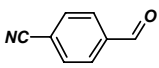
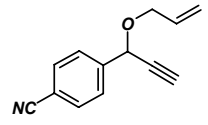
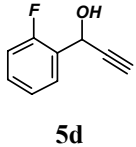
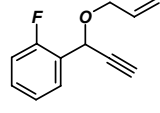
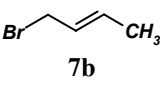
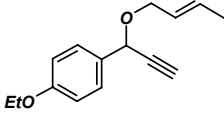
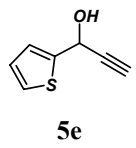
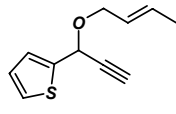
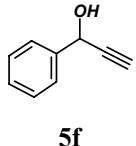
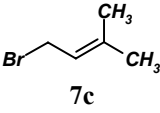
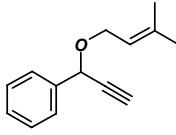
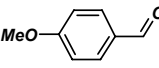
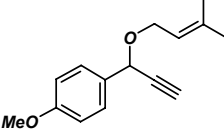
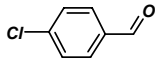
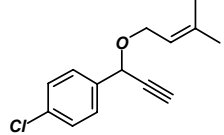
Route II bietet einen flexibleren Zugang zur Klasse der Propargylallylether **8**. In *Favorski*-Additionen von kommerziell erhältlichem Ethynylmagnesiumbromid an aromatische Aldehyde **9** erhielt man intermediär Magnesiumalkoholate, die mit DMSO aktiviert und durch die Zugabe von Prenylbromid **7c** zu den Propargylprenylethern **8d**, **8i-j** und **8l** alkyliert wurden (Schema 4.56, Tabelle 4.2). Um den Propargylallylether **8d** zugänglich zu machen, musste das Standardprotokoll verändert werden. Nach erfolgter *Favorski*-Addition des Magnesiats wurde das Lösungsmittel THF zum größten Teil im Vakuum entfernt und der verbliebene Rückstand in DMF aufgenommen. Unter *Finkelstein*-Bedingungen wurde das erhaltene Magnesiumalkoholat sukzessiv mit 10 eq Allylbromid **7a** und 3 eq Natriumiodid versetzt und bei einer Temperatur von 40 °C sechs Tage lang gerührt. Die Propargylallylether **8a-l** wurden in Form farbloser bis bräunlicher, viskoser Öle erhalten.



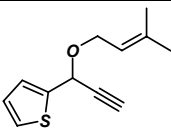
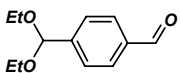
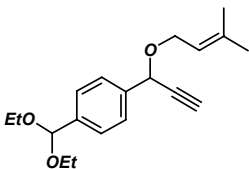
Schema 4.56 *Williamsonsche Ethersynthese zur Erzeugung der Propargylallylether 8a-l.*

## 4 Allgemeiner Teil

Tabelle 4.2 Propargylallylether 8a-m der Williamsonischen Ethersynthese

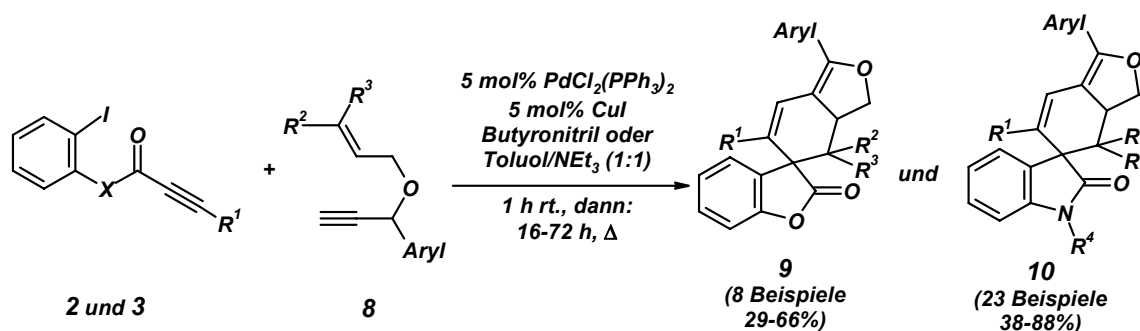
Nummer	Aldehyd	Propargylalkohol 5	Allylbromid 7	Propargylallylether 8	Ausbeute
1 <sup>[a]</sup>	–				77 %
2 <sup>[a]</sup>	–		7a		71 %
3 <sup>[a]</sup>	–		7a		80 %
4 <sup>[b]</sup>		–	7a		26 %
5 <sup>[a]</sup>	–		7a		79 %
6 <sup>[a]</sup>	–	5b			57 %
7 <sup>[a]</sup>	–		7b		23 %
8 <sup>[c]</sup>	–				77 %
9 <sup>[d]</sup>		–	7c		70 %
10 <sup>[d]</sup>		–	7c		50 %

## 4 Allgemeiner Teil

Nummer	Aldehyd	Propargylalkohol <b>5</b>	Allylbromid <b>7</b>	Propargylallylether <b>8</b>	Ausbeute
11 <sup>[c]</sup>	–	<b>5e</b>	<b>7c</b>		<b>8k</b> 87 %
12 <sup>[d]</sup>		–	<b>7c</b>		<b>8l</b> 71 %

<sup>[a]</sup> 1.0 eq Propargylalkohol **5** und 1.0 eq NaH in THF, 0 °C bis rt., dann 1.1 eq Allylbromidderivat **7a,b**. <sup>[b]</sup> 1.1 eq Ethynylmagnesiumbromid und 1.0 eq Aldehyd in THF bei 0 °C, dann Zugabe von 11 eq Allylbromid **7a** und 3.3 eq NaI in DMF bei 40 °C 120 h lang. <sup>[c]</sup> 1.0 eq Propargylalkohol **5** und 1.0 eq *n*-BuLi in THF, -60 °C, dann 1.1 eq Prenylbromid **7c** und 10 % DMSO. <sup>[d]</sup> 1.1 eq Ethynylmagnesiumbromid und 1.0 eq Aldehyd in THF, 0 °C, dann 1.2 eq Prenylbromid **7c** und 10 % DMSO.

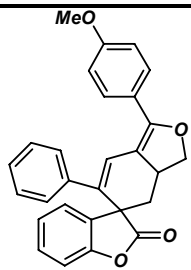
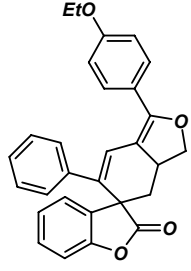
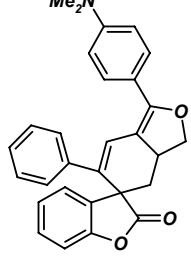
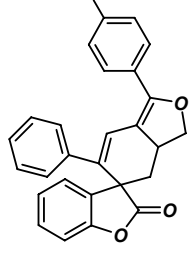
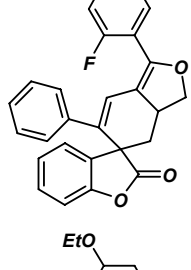
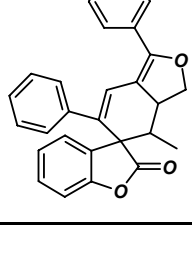
Die Reaktion von *N*-Iodphenylalkinylamiden **2** oder Alkensäure-*ortho*-iodphenylestern **3** mit Propargylallylethern **8** in Gegenwart katalytischer Mengen an PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und CuI in einer siedenden Mischung aus Toluol oder Butyronitril und Triethylamin ergibt die bislang unbekannte bei UV-Bestrahlung leuchtend fluoreszierende Substanzklasse der Spiro[benzofuranon-tetrahydroisobenzofurane] **9** (Schema 4.57, Tabelle 4.3) und Spiro[dihydroindolon-tetrahydroisobenzofurane] **10** (Schema 4.57, Tabelle 4.4) in mittleren bis ausgezeichneten Ausbeuten. In dieser Hetero-Dominoreaktion erfolgt eine hoch effiziente Bildung eines komplizierten tetracyclischen Gerüsts und eines quartären *sp*<sup>3</sup>-hybridisierten Kohlenstoffzentrums unter Knüpfung von vier neuen C-C-Bindungen.



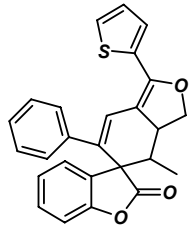
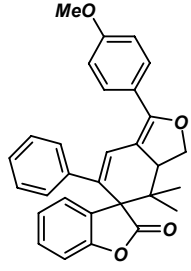
**Schema 4.57** Benzofuranone **9** und Indolone **10** aus Insertions-KI-Diels-Alder-Dominosequenz

## 4 Allgemeiner Teil

Tabelle 4.3 Dominosynthese der Benzofuranone 9a-h<sup>[a]</sup>

Nummer	Alkensäure- iodphenylester	Propargyl- allylether	Benzofuranon	Ausbeute
1	3a	8a		9a 66 %
2	3a	8b		9b 46 %
3	3a	8c		9c 32 %
4	3a	8d		9d 51 %
5	3a	8e		9e 50 %
6	3a	8f		9f 29 %

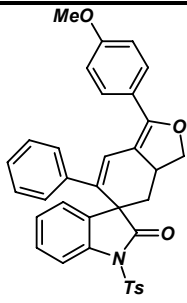
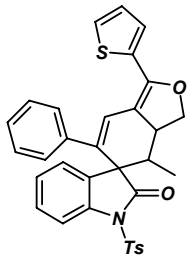
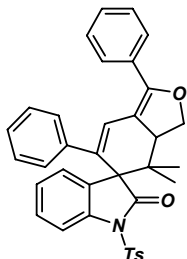
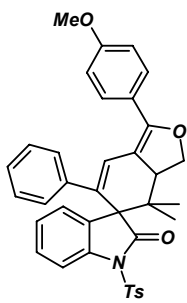
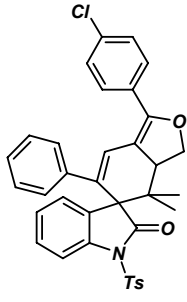
## 4 Allgemeiner Teil

Nummer	Alkinsäure- iodphenylester	Propargyl- allylether	Benzofuranon	Ausbeute
7	<b>3a</b>	<b>8g</b>		<b>9g</b> 49 %
8	<b>3a</b>	<b>8i</b>		<b>9h</b> 33 %

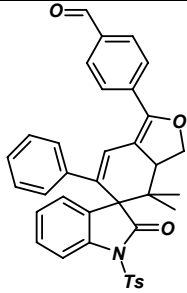
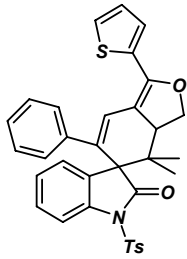
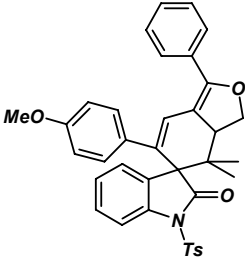
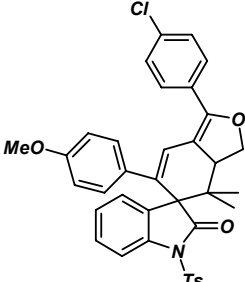
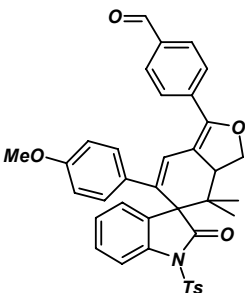
<sup>[a]</sup> allg. Reaktionsbedingungen der Benzofuranonsynthese: 1.0 mmol Alkinsäureiodphenylester **3a**, 1.1 mmol Propargylether **8**, 35 mg PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und 10 mg CuI in 6 ml Toluol/Triethylamin (1:1) erst 1 h bei r.t., dann 72 h lang bei Siedetemperatur unter Rückfluss im geschlossenen Gefäß.

## 4 Allgemeiner Teil

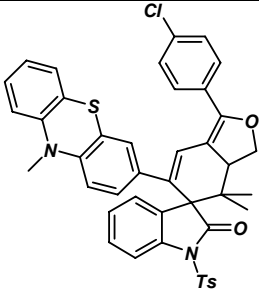
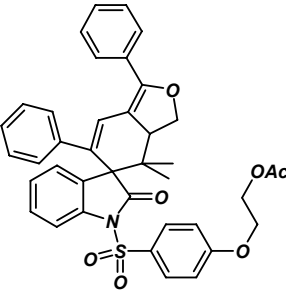
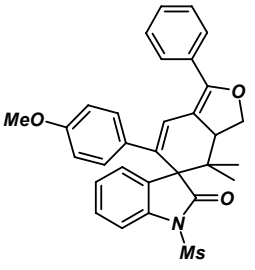
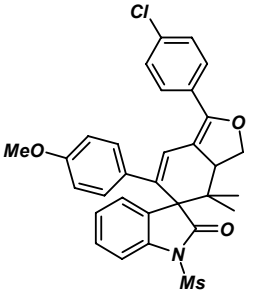
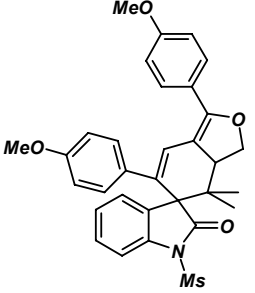
Tabelle 4.4 *Dominosynthese der Indolone 10a-w<sup>[a]</sup>*

Nummer	N-Iodphenyl- alkinylamid	Propargyl- allylether	Indolon	Reaktions- zeit	Ausbeute	
1	2b	8a		10a	72 h	81 %
2	2b	8g		10b	72 h	72 %
3	2b	8h		10c	16 h	86 %
4	2b	8i		10d	72 h	79 %
5	2b	8j		10e	72 h	86 %

## 4 Allgemeiner Teil

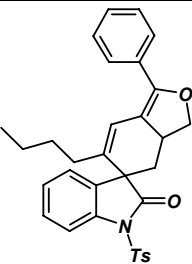
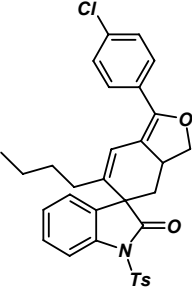
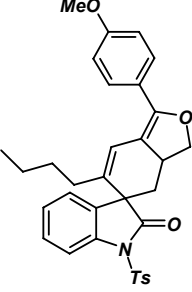
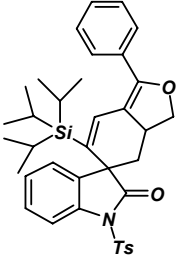
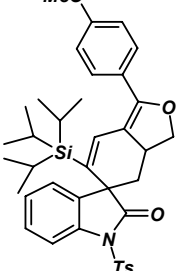
Nummer	N-Iodphenyl-alkinylamid	Propargyl-allylether	Indolon	Reaktionszeit	Ausbeute	
6 <sup>[b]</sup>	2b	8l		10f	16 h	71 %
7	2b	8k		10g	72 h	72 %
8	2f	8h		10h	16 h	88 %
9	2f	8j		10i	16 h	87 %
10 <sup>[b]</sup>	2f	8l		10j	16 h	66 %

## 4 Allgemeiner Teil

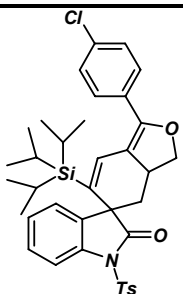
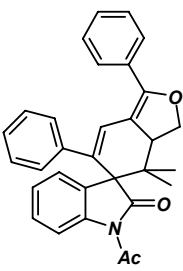
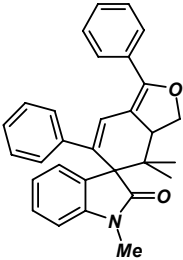
Nummer	<i>N</i> -Iodphenyl- alkinylamid	Propargyl- allylether	Indolon	Reaktions- zeit	Ausbeute
11	<b>2g</b>	<b>8j</b>		<b>10k</b>	16 h 58 %
12	<b>2n</b>	<b>8h</b>		<b>10l</b>	16 h 73 %
13	<b>2i</b>	<b>8h</b>		<b>10m</b>	16 h 63 %
14	<b>2i</b>	<b>8j</b>		<b>10n</b>	16 h 53 %
15	<b>2i</b>	<b>8i</b>		<b>10o</b>	16 h 63 %



## 4 Allgemeiner Teil

Nummer	N-Iodphenyl- alkinylamid	Propargyl- allylether	Indolon	Reaktions- zeit	Ausbeute	
16	2l	8h		10p	72 h	79 %
17	2l	8j		10q	72 h	81 %
18	2l	8i		10r	72 h	77 %
19	2m	8h		10s	72 h	85 %
20	2m	8i		10t	72 h	77 %

## 4 Allgemeiner Teil

Nummer	<i>N</i> -Iodphenyl- alkinylamid	Propargyl- allylether	Indolon	Reaktions- zeit	Ausbeute	
21	2m	8j		10u	72 h	79 %
22	2c	8h		10v	72 h	46 %
23	2d	8h		10w	72 h	38 %

<sup>[a]</sup> allg. Reaktionsbedingungen der Indolonsynthese: 1.50 mmol *N*-Iodphenylalkinylamid **2**, 1.65 mmol Propargylether **8**, 53 mg PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und 8 mg CuI in 6 ml Butyronitril/Triethylamin (1:1) zuerst 1 h bei r.t., dann bei Siedetemperatur unter Rückfluss im geschlossenen Gefäß. <sup>[b]</sup> Rohprodukt wurde in THF aufgenommen und mit 2 N wässriger HCl zur Freisetzung der Aldehydfunktionalität behandelt.

### Charakterisierung von 9 und 10

Bei den anellierten spirocyclischen Verbindungen **9** und **10** handelt es sich um fixierte Ringsysteme, die sehr wenig Rotationsfreiheitsgrade bezüglich des Kohlenstoffskeletts aufweisen. In den Benzofuranonen **9a-e** und dem Indolon **10a**, die aus der Reaktion mit allylveretherten Propargylalkoholen hervorgehen, sind die Methylenheiten der Cyclohexenringe C<sup>2</sup> und der Dihydrofuranringe C<sup>4</sup> aufgrund der benachbarten tertiären Kohlenstoffatome, die in die Butadieneinheiten eingebunden sind, konformativ fixiert (Abbildung 4.10).

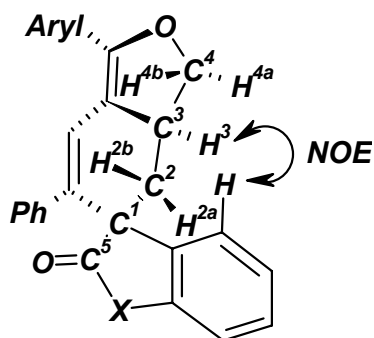


Abbildung 4.10 Lokantensatz der Benzofuranone **9a-e** und des Indolons **10a**

Auffälligstes Strukturmerkmal in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **9a-e** und **10a** sind die Methinprotonen  $\text{H}^3$ , die in Nachbarschaft von vier Methylenprotonen positioniert sind (Tabelle 4.5). Die Identifizierung von  $\text{H}^3$  als Multipletts ist aufgrund der gefundenen Kreuzsignale zu den Benzoprotonen in den NOE-Spektren zwischen  $\delta 3.68$  (**9c**) und  $\delta 3.93$  (**9d**) eindeutig. Die zugehörigen Methinresonanzen  $\text{C}^3$  sind in den C-H-COSY-Spektren zwischen  $\delta 37.9$  (**9e**, **10a**) und  $\delta 40.2$  (**9c**) zuzuordnen. Eine Unterscheidung der Methylenprotonen  $\text{H}^{2a}$ ,  $\text{H}^{2b}$  und  $\text{H}^{4a}$ ,  $\text{H}^{4b}$  ist eindeutig anhand der vorliegenden Tieffeldverschiebungen in den Protonenspektren. Aufgrund der Nachbarschaft zu den Sauerstoffatomen treten die Wasserstoffatome  $\text{H}^{4a}$  und  $\text{H}^{4b}$  bei Verschiebungen zwischen  $\delta 3.89$  ( $\text{H}^{4a}$ , **10a**) und  $\delta 4.04$  ( $\text{H}^{4a}$ , **9e**) bzw.  $\delta 4.67$  ( $\text{H}^{4b}$ , **10a**) und  $\delta 4.78$  ( $\text{H}^{4b}$ , **9c**) in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in Resonanz. Eine genaue Zuordnung der diastereotopen Wasserstoffkerne  $\text{H}^{4a}$  und  $\text{H}^{4b}$  erfolgte unter Zuhilfenahme der Karplus-Kurve<sup>[136]</sup> anhand eines Abgleichs der experimentell bestimmten Diederwinkel ( $\text{H}^{4a}/\text{H}^{4b}-\text{C}^4-\text{C}^3-\text{H}^3$ ) aus den Röntgenstrukturanalysen mit den ermittelten Kopplungskonstanten zu  $\text{H}^3$  aus den Protonenspektren. Die zugehörigen Kohlenstoffresonanzen  $\text{C}^4$  sind zwischen  $\delta 74.3$  (**9c**) und  $74.9$  (**9e**) in den  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren angesiedelt und eindeutig unter Zuhilfenahme von 135-DEPT- und C-H-COSY-Spektren zuzuordnen.

Die Resonanzen der Methylenkohlenstoffkerne  $\text{C}^2$  erscheinen in den 135-DEPT-Spektren der Benzofuranone und Indolone bei chemischen Verschiebungen zwischen  $\delta 38.6$  (**9d**) und  $39.1$  (**9e**) als negative Signale. Aus den C-H-COSY-Spektren sind die zugehörigen diastereotopen Wasserstoffatome  $\text{H}^{2a}$  und  $\text{H}^{2b}$  zwischen  $\delta 2.00$  ( $\text{H}^{2a}$ , **10a**) und  $2.19$  ( $\text{H}^{2a}$ , **9d**) bzw.  $\delta 2.17$  ( $\text{H}^{2b}$ , **10a**) und  $2.38$  ( $\text{H}^{2b}$ , **9e**) zuzuordnen. Auch hier konnte eine Differenzierung der Protonen  $\text{H}^{2a}$  und  $\text{H}^{2b}$  anhand eines Abgleichs von experimentell bestimmten Diederwinkel ( $\text{H}^{2a}/\text{H}^{2b}-\text{C}^2-\text{C}^3-\text{H}^3$ ) und ausgewerteten Kopplungskonstanten zu dem Wasserstoffkern  $\text{H}^3$  anhand der Karplus-Beziehung erreicht werden.

Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen der diskutierten Wasserstoffatome  $\mathbf{H}^{2a}$ ,  $\mathbf{H}^{2b}$ ,  $\mathbf{H}^3$ ,  $\mathbf{H}^{4a}$  und  $\mathbf{H}^{4b}$  der Benzofuranone **9a-e** und des Indolons **10a** zeigt, dass alle aufgeführten Protonen von **9d** und **9e** zu tieferem Feld verschoben sind. Grund hierfür sind die elektronenziehenden Eigenschaften des *para*-Cyano- **9d** bzw. des *ortho*-Fluor-Substituenten **9e**, die die Wasserstoffkerne magnetisch entschirmen. Entsprechend findet man bei einer *para*-Dimethylaminosubstitution **9c** genau den gegenteiligen Effekt. Die elektronenreiche konjugierte Dimethylaminogruppe bewirkt eine Verschiebung der beobachteten Resonanzen zu höherem Feld.

Charakteristische Kohlenstoffresonanzen, die auf die Substanzklasse der anellierten Spirocyclen weisen, sind den Kohlenstoffatome  $\mathbf{C}^1$  bis  $\mathbf{C}^4$  zuzuweisen. Mit Hilfe der 135-DEPT-Technik sowie C-H- und C-C-korrelierender zweidimensionaler NMR-Spektroskopie sind die entsprechenden Resonanzen zweifelsfrei zuzuordnen.

Die Signale der Kerne  $\mathbf{C}^1$  erscheinen in den  $^{13}\text{C}$ -MR-Spektren zwischen  $\delta 53.1$  (**9c**) und  $54.6$  (**10a**) und sind als einzige quartäre Kohlenstoffatome der Benzofuranone und Indolone vor dem Chloroformsignal ( $\delta 77.0$ ) angesiedelt. Die Resonanzen der sekundären C-Atome  $\mathbf{C}^2$  erscheinen in den 135-DEPT-Spektren als Signale mit negativen Werten zwischen  $\delta 38.6$  (**9d**) und  $39.1$  (**9e**). Die Methylenkohlenstoffkerne  $\mathbf{C}^4$ , die sich in Nachbarschaft zu den Sauerstoffatomen befinden, treten in den 135-DEPT-Spektren zwischen  $\delta 74.3$  (**9c**) und  $74.9$  (**9e**) ebenfalls als negative Signale in Resonanz. Die Resonanzen der tertiären Kohlenstoffatome  $\mathbf{C}^3$  weisen positive Signale auf, die in den 135-DEPT-Spektren zwischen  $\delta 37.9$  (**9e**, **10a**) und  $40.2$  (**9c**) zuzuordnen sind. Die quartären Kohlenstoffatome  $\mathbf{C}^5$  der Carbonylgruppen der benzoanellierten Lactone **9a-e** bzw. des benzoanellierten Lactams **10a** besitzen charakteristische Tieffeldverschiebungen von  $\delta 177.8$  (**9d**) bis  $178.5$  (**9c**) bzw.  $177.1$  (**10a**) und weisen auf das Vorhandensein von 5-Ring-Lactonen bzw. des entsprechenden Lactams hin.

## 4 Allgemeiner Teil

**Tabelle 4.5** Ausgewählte  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Daten von **9a-e** und **10a** aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$  bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  und  $500\text{ MHz}$ , bzw.  $125\text{ MHz}$

Verbindung	$\text{H}^{2a}$	$\text{H}^{2b}$	$\text{H}^3$	$\text{H}^{4a}$	$\text{H}^{4b}$
	$\text{C}^1$	$\text{C}^2$	$\text{C}^3$	$\text{C}^4$	$\text{C}^5$
<b>9a</b>	$\delta 2.16$ (dd, $J = 12.0,$ $4.4\text{ Hz}$ )	$\delta 2.32$ (t, $J = 12.2\text{ Hz}$ )	$\delta 3.89$ (m, $J \approx 4.4\text{ Hz}$ )	$\delta 3.97$ (dd, $J = 12.8,$ $8.1\text{ Hz}$ )	$\delta 4.73$ (t, $J = 8.3\text{ Hz}$ )
	$\delta 53.2$	$\delta 38.8$	$\delta 38.0$	$\delta 74.5$	$\delta 178.3$
<b>9b</b>	$\delta 2.16$ (dd, $J = 12.0,$ $4.3\text{ Hz}$ )	$\delta 2.32$ (t, $J = 12.1\text{ Hz}$ )	$\delta 3.87$ (m, $J \approx 4.4\text{ Hz}$ )	$\delta 3.97$ (dd, $J = 12.8,$ $8.2\text{ Hz}$ )	$\delta 4.72$ (t, $J = 8.2\text{ Hz}$ )
	$\delta 53.2$	$\delta 38.8$	$\delta 38.0$	$\delta 74.4$	$\delta 178.3$
<b>9c</b>	$\delta 2.15$ (dd, $J = 12.0,$ $4.4\text{ Hz}$ )	$\delta 2.32$ (t, $J = 12.1\text{ Hz}$ )	$\delta 3.68$ (m, $J \approx 4.4\text{ Hz}$ )	$\delta 3.94$ (dd, $J = 12.7,$ $8.0\text{ Hz}$ )	$\delta 4.70$ (t, $J = 8.1\text{ Hz}$ )
	$\delta 53.1$	$\delta 38.9$	$\delta 40.2$	$\delta 74.3$	$\delta 178.5$
<b>9d</b>	$\delta 2.19$ (dd, $J = 12.2,$ $4.3\text{ Hz}$ )	$\delta 2.30$ (t, $J = 12.1\text{ Hz}$ )	$\delta 3.93$ (m, $J \approx 4.4\text{ Hz}$ )	$\delta 4.01$ (dd, $J = 13.0,$ $8.1\text{ Hz}$ )	$\delta 4.78$ (t, $J = 8.3\text{ Hz}$ )
	$\delta 53.3$	$\delta 38.6$	$\delta 38.3$	$\delta 74.6$	$\delta 177.8$
<b>9e</b>	$\delta 2.18$ (dd, $J = 12.0,$ $4.4\text{ Hz}$ )	$\delta 2.37$ (t, $J = 12.3\text{ Hz}$ )	$\delta 3.92$ (m, $J \approx 4.4\text{ Hz}$ )	$\delta 4.04$ (dd, $J = 12.8,$ $8.4\text{ Hz}$ )	$\delta 4.77$ (t, $J = 8.5\text{ Hz}$ )
	$\delta 53.3$	$\delta 39.1$	$\delta 37.9$	$\delta 74.9$	$\delta 178.2$
<b>10a</b>	$\delta 2.00$ (dd, $J = 11.8,$ $4.4\text{ Hz}$ )	$\delta 2.17$ (t, $J = 12.1\text{ Hz}$ )	$\delta 3.79$ (m, $J \approx 4.4\text{ Hz}$ )	$\delta 3.89$ (m)	$\delta 4.67$ (t, $J = 8.1\text{ Hz}$ )
	$\delta 53.3$	$\delta 38.8$	$\delta 37.9$	$\delta 74.5$	$\delta 177.1$

Die Substitution der Wasserstoffatome  $\text{H}^{2a}$  an  $\text{C}^2$  gegen jeweils eine Methylgruppe führt zu den Spirobenzofuranonen **9f** und **9g** sowie dem Spiroindolon **10b** (Abbildung 4.11). Die relative Stereochemie an den Kohlenstoffzentren  $\text{C}^2$  bezüglich  $\text{C}^1$  und  $\text{C}^4$  ist durch die *E*-Konfiguration der Doppelbindungen in den Propargylcrotylethern vorgegeben.

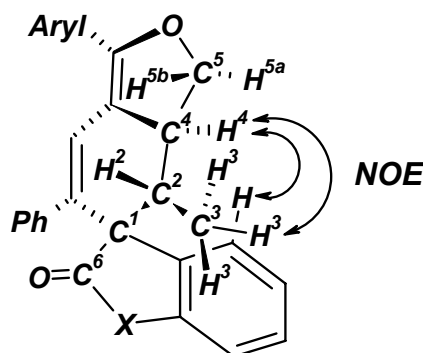


Abbildung 4.11 Lokantensatz der Benzofuranone **9f** und **9g** und des Indolons **10b**

Die Zuordnung der Protonen  $\mathbf{H}^3$  der Methylgruppen, die aus den Crotylresten hervorgegangen sind, ist eindeutig. Die Protonenresonanzen erscheinen als Dubletts zwischen  $\delta$ 0.53 (**10b**) und 0.68 (**9f** und **9g**) aufgrund von  $^3J$ -Kopplungen zu den Kernen  $\mathbf{H}^2$ . Mit Hilfe der C-H-COSY-Spektren sind die Verschiebungen der zugehörigen Kohlenstoffatome  $\mathbf{C}^3$  zwischen  $\delta$ 13.3 (**10b**) und  $\delta$ 14.0 (**9f** und **9g**) bestimmt. Mit den Zuordnungen von  $\mathbf{H}^3$  ist es nun möglich die Wasserstoffatome  $\mathbf{H}^2$  anhand von Kontakten in den H-H-COSY-Spektren als Dubletts aus Quartetts zwischen  $\delta$ 2.43 (**10b**) und  $\delta$ 2.52 (**9g**) zu identifizieren. Die zugehörigen Kohlenstoffresonanzen  $\mathbf{C}^2$  sind in den C-H-korrelierten Spektren zwischen  $\delta$ 42.5 (**9f**) und 43.0 (**10b**) angesiedelt. Aus den H-H- und C-H-korrelierten NMR-Spektren der Benzofuranone (**9f** und **9g**) und des Indolons (**10b**) sind, ausgehend von den Kernen  $\mathbf{H}^2$  und  $\mathbf{C}^2$ , die Protonen  $\mathbf{H}^4$  zwischen  $\delta$ 3.52 (**10b**) und 3.57 (**9g**) aufgespalten in Dubletts aus Triplets, bzw. die Methinkohlenstoffkerne  $\mathbf{C}^4$  zwischen  $\delta$ 43.9 (**10b**) und 44.1 (**9f**) aufgrund von Kreuzsignalen zuzuordnen. Die Methylenkohlenstoffkerne  $\mathbf{C}^5$ , die den Sauerstoffatomen benachbart sind, können leicht anhand der Tieffeldverschiebungen in den 135-DEPT-Spektren zwischen  $\delta$ 74.0 (**9f**) und 74.5 (**10b**) als negative Signale identifiziert werden. Eine Zuordnung der diastereotopen Methylenprotonen  $\mathbf{H}^{5a}$  und  $\mathbf{H}^{5b}$  ist mit C-H-korrelierender Spektroskopie möglich. Eine Differenzierung der an  $\mathbf{C}^5$ -gebundenen diastereotopen Kerne kann jedoch nicht unter Zuhilfenahme 1-D- und 2-D-spektroskopischer Methoden erfolgen. Eine Zuordnung von  $\mathbf{H}^{5a}$  und  $\mathbf{H}^{5b}$  ist nur über einen Abgleich der gemessenen Kopplungskonstanten mit den Diederwinkeln nach der *Karplus*-Beziehung möglich. Für die Wasserstoffatome  $\mathbf{H}^{5a}$  betragen die Diederwinkel ( $\mathbf{H}^{5a}$ - $\mathbf{C}^5$ - $\mathbf{C}^4$ - $\mathbf{H}^4$ )  $\phi(\mathbf{H}^{5a}) \approx 10^\circ$ , die vicinalen Kopplungskonstanten von  $J = 13.5$  Hz bis  $J = 8.5$  Hz entsprechen. Die Protonen  $\mathbf{H}^{5b}$  schließen mit den Kernen  $\mathbf{H}^4$  Diederwinkel ( $\mathbf{H}^{5b}$ - $\mathbf{C}^5$ - $\mathbf{C}^4$ - $\mathbf{H}^4$ )  $\phi(\mathbf{H}^{5b}) \approx 135^\circ$  ein, die vicinalen Kopplungskonstanten zwischen  $J = 8.8$  Hz und  $J = 5.2$  Hz zuzuordnen sind. Folglich sind die Signale von  $\mathbf{H}^{5a}$  in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren bei Verschiebungen zwischen  $\delta$ 3.94 (**10b**) und 3.97 (**9f** und **9g**) zuzu-

ordnen. Die H-Atome  $\mathbf{H}^{5b}$  treten bei Verschiebungen zwischen  $\delta 4.65$  (**10b**) und  $4.71$  (**9g**) als Triplets aufgespalten in Resonanz.

Weitere charakteristische Resonanzen, die die postulierten Strukturen der Spirobenzofuranone **9f** und **9g** und des Spiroindolons **10b** untermauern, sind den Kohlenstoffspektren zu entnehmen. Die quartären Spirokohlenstoffatome treten zwischen  $\delta 58.6$  (**9g**) und  $59.3$  (**10b**) in Resonanz. Signale zwischen  $\delta 176.7$  (**10b**) und  $178.1$  (**9g**) sind den quartären C-Atomen des 5-Ring-Lactams (**10b**) bzw. der 5-Ring-Lactone (**9f** und **9g**) zuzuordnen.

*Abbildung 4.12 Ausgewählte  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Daten von 9f, 9g und 10a aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$  bei  $25^\circ\text{C}$  und  $500\text{ MHz}$ , bzw.  $125\text{ MHz}$*

Verbindung	$\mathbf{H}^2$	$\mathbf{H}^3$	$\mathbf{H}^4$	$\mathbf{H}^{5a}$	$\mathbf{H}^{5b}$
	$\text{C}^1$	$\text{C}^2$	$\text{C}^3$	$\text{C}^4$	$\text{C}^5$
<b>9f</b>	$\delta 2.49$ (dq, $J = 12.5,$ $6.9\text{ Hz}$ )	$\delta 0.68$ (d $J = 6.6\text{ Hz}$ )	$\delta 3.57$ (dt, $J = 12.4,$ $8.9\text{ Hz}$ )	$\delta 3.97$ (dd, $J = 12.5,$ $8.4\text{ Hz}$ )	$\delta 4.70$ (t, $J = 8.5\text{ Hz}$ )
	$\delta 58.6$	$\delta 42.5$	$\delta 14.0$	$\delta 44.1$	$\delta 74.0$
<b>9g</b>	$\delta 2.52$ (dq, $J = 12.3,$ $6.9\text{ Hz}$ )	$\delta 0.68$ (d $J = 6.7\text{ Hz}$ )	$\delta 3.56$ (dt, $J = 12.4,$ $8.7\text{ Hz}$ )	$\delta 3.97$ (dd, $J = 12.8,$ $8.2\text{ Hz}$ )	$\delta 4.71$ (t, $J = 8.5\text{ Hz}$ )
	$\delta 58.7$	$\delta 42.6$	$\delta 14.0$	$\delta 44.0$	$\delta 74.4$
<b>10b</b>	$\delta 2.43$ (dq, $J = 12.4,$ $6.7\text{ Hz}$ )	$\delta 0.53$ (d $J = 6.7\text{ Hz}$ )	$\delta 3.52$ (dt, $J = 12.4,$ $8.7\text{ Hz}$ )	$\delta 3.94$ (dd, $J = 12.7,$ $8.0\text{ Hz}$ )	$\delta 4.65$ (t, $J = 8.5\text{ Hz}$ )
	$\delta 59.3$	$\delta 43.0$	$\delta 13.3$	$\delta 43.9$	$\delta 74.5$

Die Substitution der Wasserstoffatome an  $\text{C}^2$  gegen zwei Methylgruppen  $\text{C}^3$  bzw.  $\text{C}^4$  mit den zugehörigen Wasserstoffatomen  $\mathbf{H}^3$  bzw.  $\mathbf{H}^4$  liefert das Spirobenzofuranon **9h** sowie die Spiroindolone **10c-w** (Abbildung 4.13).

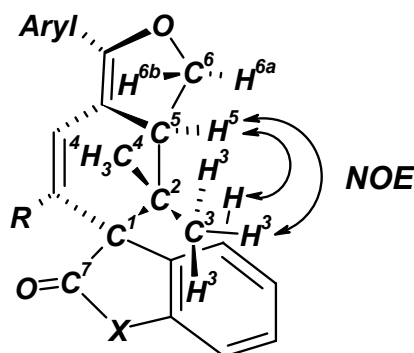


Abbildung 4.13 Lokantensatz des Benzofuranons **9h** und der Indolone **10c-w**

Der Einstieg in die Signalzuordnung von **9h** und **10c-w** erfolgt über die Identifizierung des Wasserstoffatoms  $\text{H}^5$ . In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind die Wasserstoffkern  $\text{H}^5$  bei einer Verschiebung zwischen  $\delta 3.74$  (**10r**) und  $4.02$  (**10w**), aufgespalten in Dubletts aus Dubletts bzw. Triplets (**10o** und **10q,r**), angesiedelt. Aus den C-H-COSY-Spektren geht hervor, dass  $\text{H}^5$  an die Methinkohlenstoffatome  $\text{C}^5$  zwischen  $\delta 45.2$  (**10t**) und  $\delta 48.6$  (**10w**) gebunden sind. Ein weiteres charakteristisches Merkmal von  $\text{H}^5$  ist das Vorhandensein von Kreuzsignalen im NOE-Spektrum in den aromatischen Bereich. Bei diesen Kontakten handelt es sich um Kopplungen von  $\text{H}^5$  durch den Raum mit den Benzoprotonen. Die Protonen  $\text{H}^3$  und  $\text{H}^4$  der Methylgruppen sind mit Hilfe von 2-D-Spektroskopie unterscheidbar. Die räumliche Nähe von  $\text{H}^3$  zu  $\text{H}^5$  zeigt im NOE-Spektrum ein charakteristisches Kreuzsignal, wohingegen für die Kopplung von  $\text{H}^4$  zu  $\text{H}^5$  entweder keine Kontakte oder nur solche mit schwachen Intensitäten gefunden werden. In den NOE-Spektren sind intensive Kontakte den Wasserstoffatomen  $\text{H}^3$  zwischen  $\delta 0.54$  (**10t**) und  $0.73$  (**10c**, **10f** und **10m-o**) zuzuordnen, die Kerne  $\text{H}^4$  treten zwischen  $\delta 1.17$  (**10k**) und  $1.28$  (**9h**) als Singulets in Resonanz. Die zugehörigen Kohlenstoffkerne  $\text{C}^3$  und  $\text{C}^4$  sind mit Hilfe des C-H-COSY-Spektrums bestimmbar. Sie Verschiebungen von  $\text{C}^3$  sind zwischen  $\delta 21.9$  (**10c-g**, **10k**, **10l** und **10s-u**) und  $22.5$  (**9h**) angesiedelt. Die Signale von  $\text{C}^4$  erscheinen in den  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren zwischen  $\delta 16.6$  (**9h**) und  $18.7$  (**10s-u**). Die diastereotopen Wasserstoffatome  $\text{H}^{6a}$  und  $\text{H}^{6b}$  spalten jeweils in Dubletts aus Dubletts auf. Anhand der entnommenen Kopplungskonstanten und der bestimmten Diederwinkel kann eine Bestimmung von  $\text{H}^{6a}$  und  $\text{H}^{6b}$  unter Zuhilfenahme der *Karplus*-Beziehung erfolgen. Die Resonanzen von  $\text{H}^{6a}$  sind in den Spektren zwischen  $\delta 4.11$  (**10r**) und  $4.26$  (**10w**) angesiedelt. Für die Kerne  $\text{H}^{6b}$  findet man entsprechende Protonensignale zwischen  $\delta 4.40$  (**10r**) und  $4.55$  (**10f** und **10m**). Die Konnektivität der Protonen  $\text{H}^{6a}$  und  $\text{H}^{6b}$  erfolgt unter Zuhilfenahme der C-H-COSY-Spektren, aus denen die zugehörigen Methylenkohlenstoffkerne  $\text{C}^6$  bei Verschiebung zwischen  $\delta 69.4$  (**10r**) und  $70.6$  (**10g**) zu entnehmen sind. Die quartären Kohlenstoffatome  $\text{C}^2$



zeigen in den C-H-Long-Range-Spektren Kontakte zu den Wasserstoffkernen  $\mathbf{H}^3$  und  $\mathbf{H}^4$ . Die Signale von  $\mathbf{C}^2$  treten in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren bei Verschiebung zwischen  $\delta 39.0$  (**10w**) und  $40.2$  (**10f** und **10g**) in Resonanz, die quartären Spirokohlenstoffatome  $\mathbf{C}^1$  zwischen  $\delta 61.8$  (**9h** und **10t**) und  $63.1$  (**10p**). Die Resonanzen der quartären Kohlenstoffatome  $\mathbf{C}^7$  der Lacton- (**9h**) bzw. Lactam-Einheiten (**10c-w**) besitzen charakteristische Tieffeldverschiebungen zwischen  $\delta 174.6$  (**10f**) und  $176.9$  (**10w**) und weisen damit auf das Vorhandensein eines 5-Ring-Lactons (**9h**) bzw. der entsprechenden Lactame (**10c-w**) hin.

**Tabelle 4.6** Ausgewählte  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Daten von **9h** und **10c-w** aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$  bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  und  $500\text{ MHz}$ , bzw.  $125\text{ MHz}$

Verbin- dung	$\mathbf{H}^3$		$\mathbf{H}^4$		$\mathbf{H}^5$	$\mathbf{H}^{6a}$	$\mathbf{H}^{6b}$	$\mathbf{C}^7$
	$\mathbf{C}^1$	$\mathbf{C}^2$	$\mathbf{C}^3$	$\mathbf{C}^4$	$\mathbf{C}^5$	$\mathbf{C}^6$		
<b>9h</b>			$\delta 0.72$ (s)	$\delta 1.28$ (s)	$\delta 3.94$ (dd, $J = 12.4,$ $8.7\text{ Hz}$ )	$\delta 4.23$ (dd, $J = 12.4,$ $8.7\text{ Hz}$ )	$\delta 4.51$ (dd, $J = 9.6,$ $8.9\text{ Hz}$ )	
	$\delta 61.8$	$\delta 39.4$	$\delta 22.5$	$\delta 16.6$	$\delta 47.7$		$\delta 70.1$	$\delta 175.6$
<b>10c</b>			$\delta 0.73$ (s)	$\delta 1.21$ (s)	$\delta 3.91$ (dd, $J = 12.4,$ $10.0\text{ Hz}$ )	$\delta 4.23$ (dd, $J = 12.4\text{ Hz},$ $8.7\text{ Hz}$ )	$\delta 4.53$ (dd, $J = 9.7,$ $8.7\text{ Hz}$ )	
	$\delta 62.3$	$\delta 39.9$	$\delta 21.9$	$\delta 16.8$	$\delta 47.7$		$\delta 70.2$	$\delta 174.9$
<b>10d</b>			$\delta 0.72$ (s)	$\delta 1.20$ (s)	$\delta 3.88$ (dd, $J = 11.9\text{ Hz},$ $9.9\text{ Hz}$ )	$\delta 4.20$ (dd, $J = 12.3,$ $8.7\text{ Hz}$ )	$\delta 4.50$ (t, $J = 9.1\text{ Hz}$ )	
	$\delta 62.2$	$\delta 39.8$	$\delta 21.9$	$\delta 16.8$	$\delta 47.7$		$\delta 70.1$	$\delta 175.0$
<b>10e</b>			$\delta 0.72$ (s)	$\delta 1.20$ (s)	$\delta 3.90$ (dd, $J = 12.4,$ $9.0\text{ Hz}$ )	$\delta 4.21$ (dd, $J = 12.4,$ $9.0\text{ Hz}$ )	$\delta 4.52$ (m)	
	$\delta 62.3$	$\delta 40.0$	$\delta 21.9$	$\delta 16.8$	$\delta 47.8$		$\delta 70.2$	$\delta 174.8$
<b>10f</b>			$\delta 0.73$ (s)	$\delta 1.22$ (s)	$\delta 3.94$ (dd, $J = 12.1,$ $9.9\text{ Hz}$ )	$\delta 4.25$ (dd, $J = 12.6,$ $8.9\text{ Hz}$ )	$\delta 4.55$ (dd, $J = 9.5,$ $9.2\text{ Hz}$ )	
	$\delta 62.4$	$\delta 40.2$	$\delta 21.9$	$\delta 16.9$	$\delta 48.0$		$\delta 70.2$	$\delta 174.6$
<b>10g</b>			$\delta 0.71$ (s)	$\delta 1.20$ (s)	$\delta 3.87$ (dd, $J = 12.0,$ $10.0\text{ Hz}$ )	$\delta 4.22$ (dd, $J = 12.3,$ $8.7\text{ Hz}$ )	$\delta 4.51$ (m)	
	$\delta 62.3$	$\delta 40.2$	$\delta 21.9$	$\delta 16.8$	$\delta 47.7$		$\delta 70.6$	$\delta 174.8$

## 4 Allgemeiner Teil

Verbin- dung	<b>H<sup>3</sup></b>		<b>H<sup>4</sup></b>	<b>H<sup>5</sup></b>	<b>H<sup>6a</sup></b>	<b>H<sup>6b</sup></b>	<b>C<sup>7</sup></b>	
	<b>C<sup>1</sup></b>	<b>C<sup>2</sup></b>	<b>C<sup>3</sup></b>	<b>C<sup>4</sup></b>	<b>C<sup>5</sup></b>	<b>C<sup>6</sup></b>		
<b>10h</b>			$\delta 0.71$ (s)	$\delta 1.21$ (s)	$\delta 3.90$ (dd, $J = 12.2,$ 9.9 Hz)	$\delta 4.22$ (dd, $J = 12.2,$ 8.7 Hz)	$\delta 4.52$ (dd, $J = 9.9,$ 8.7 Hz)	
	$\delta 62.4$	$\delta 39.9$	$\delta 22.0$	$\delta 16.8$	$\delta 47.8$	$\delta 70.1$		$\delta 174.9$
<b>10i</b>			$\delta 0.71$ (s)	$\delta 1.20$ (s)	$\delta 3.89$ (dd, $J = 12.2,$ 10.4 Hz)	$\delta 4.20$ (dd, $J = 12.2,$ 8.6 Hz)	$\delta 4.50$ (dd, $J = 9.3,$ 9.1 Hz)	
	$\delta 62.4$	$\delta 39.9$	$\delta 22.0$	$\delta 16.8$	$\delta 47.8$	$\delta 70.1$		$\delta 174.8$
<b>10j</b>			$\delta 0.71$ (s)	$\delta 1.21$ (s)	$\delta 3.92$ (dd, $J = 12.1,$ 9.9 Hz)	$\delta 4.23$ (dd, $J = 12.1,$ 8.9 Hz)	$\delta 4.54$ (t, $J = 9.0$ Hz)	
	$\delta 62.5$	$\delta 40.1$	$\delta 21.9$	$\delta 16.8$	$\delta 48.0$	$\delta 70.1$		$\delta 174.6$
<b>10k</b>			$\delta 0.67$ (s)	$\delta 1.17$ (s)	$\delta 3.87$ (dd, $J = 12.0,$ 10.5 Hz)	$\delta 4.20$ (dd, $J = 12.2,$ 8.7 Hz)	$\delta 4.50$ (dd, $J = 9.5,$ 9.4 Hz)	
	$\delta 62.3$	$\delta 40.0$	$\delta 21.9$	$\delta 16.9$	$\delta 47.8$	$\delta 70.1$		$\delta 174.6$
<b>10l</b>			$\delta 0.72$ (s)	$\delta 1.21$ (s)	$\delta 3.91$ (dd, $J = 12.2,$ 10.0 Hz)	n.b. <sup>[a]</sup>	$\delta 4.53$ (t, $J = 9.2$ Hz)	
	$\delta 62.3$	$\delta 39.9$	$\delta 21.9$	$\delta 16.8$	$\delta 47.7$	$\delta 70.2$		$\delta 175.0$
<b>10m</b>			$\delta 0.73$ (s)	$\delta 1.26$ (s)	$\delta 3.97$ (dd, $J = 11.8,$ 9.9 Hz)	$\delta 4.25$ (dd, $J = 12.2,$ 8.8 Hz)	$\delta 4.55$ (dd, $J = 9.9,$ 8.8 Hz)	
	$\delta 62.8$	$\delta 40.0$	$\delta 22.1$	$\delta 16.9$	$\delta 47.8$	$\delta 70.0$		$\delta 176.3$
<b>10n</b>			$\delta 0.73$ (s)	$\delta 1.25$ (s)	$\delta 3.95$ (dd, $J = 11.8,$ 10.1 Hz)	$\delta 4.24$ (dd, $J = 12.2,$ 8.7 Hz)	$\delta 4.54$ (dd, $J = 9.7,$ 8.7 Hz)	
	$\delta 62.8$	$\delta 40.0$	$\delta 22.1$	$\delta 16.9$	$\delta 47.8$	$\delta 70.1$		$\delta 176.2$
<b>10o</b>			$\delta 0.73$ (s)	$\delta 1.24$ (s)	$\delta 3.93$ (t, $J = 11.1$ Hz)	$\delta 4.22$ (dd, $J = 12.1,$ 8.7 Hz)	$\delta 4.52$ (t, $J = 8.7$ Hz)	
	$\delta 62.7$	$\delta 39.8$	$\delta 22.1$	$\delta 16.9$	$\delta 47.7$	$\delta 70.0$		$\delta 176.4$
<b>10p</b>			$\delta 0.56$ (s)	$\delta 1.11$ (s)	$\delta 3.76$ (m)	$\delta 4.13$ (dd, $J = 11.8,$ 9.0 Hz)	$\delta 4.43$ (dd, $J = 10.0,$ 9.0 Hz)	
	$\delta 63.1$	$\delta 39.5$	$\delta 22.1$	$\delta 17.0$	$\delta 48.1$	$\delta 69.5$		$\delta 175.8$

## 4 Allgemeiner Teil

Verbin- dung	<b>H<sup>3</sup></b>		<b>H<sup>4</sup></b>	<b>H<sup>5</sup></b>	<b>H<sup>6a</sup></b>	<b>H<sup>6b</sup></b>		
	<b>C<sup>1</sup></b>	<b>C<sup>2</sup></b>	<b>C<sup>3</sup></b>	<b>C<sup>4</sup></b>	<b>C<sup>5</sup></b>	<b>C<sup>6</sup></b>	<b>C<sup>7</sup></b>	
<b>10q</b>			$\delta 0.56$ (s)	$\delta 1.10$ (s)	$\delta 3.75$ (t, $J = 10.7$ Hz)	$\delta 4.12$ (dd, $J = 11.9,$ $8.8$ Hz)	$\delta 4.41$ (m)	
	$\delta 63.0$	$\delta 39.4$	$\delta 22.0$	$\delta 17.0$	$\delta 48.1$	$\delta 69.5$		$\delta 175.6$
<b>10r</b>			$\delta 0.55$ (s)	$\delta 1.10$ (s)	$\delta 3.74$ (t, $J = 11.0$ Hz)	$\delta 4.11$ (dd, $J = 11.7,$ $8.7$ Hz)	$\delta 4.40$ (t, $J = 9.7$ Hz)	
	$\delta 62.9$	n.b.	$\delta 22.0$	$\delta 16.9$	$\delta 48.0$	$\delta 69.4$		$\delta 175.8$
<b>10s</b>			$\delta 0.56$ (s)	$\delta 0.97$ (s)	n.b. <sup>[a]</sup>	n.b. <sup>[a]</sup>	$\delta 4.53$ (dd, $J = 9.5,$ $8.1$ Hz)	
	$\delta 61.9$	$\delta 40.1$	$\delta 21.9$	$\delta 18.7$	$\delta 45.3$	$\delta 70.3$		$\delta 175.8$
<b>10t</b>			$\delta 0.54$ (s)	$\delta 0.96$ (s)	n.b. <sup>[a]</sup>	n.b. <sup>[a]</sup>	$\delta 4.50$ (dd, $J = 8.7,$ $7.4$ Hz)	
	$\delta 61.8$	$\delta 39.9$	$\delta 21.9$	$\delta 18.7$	$\delta 45.2$	$\delta 70.2$		$\delta 175.9$
<b>10u</b>			$\delta 0.56$ (s)	$\delta 0.96$ (s)	n.b. <sup>[a]</sup>	n.b. <sup>[a]</sup>	$\delta 4.51$ (dd, $J = 9.5,$ $7.7$ Hz)	
	$\delta 61.9$	$\delta 40.1$	$\delta 21.9$	$\delta 18.7$	$\delta 45.3$	$\delta 70.3$		$\delta 175.7$
<b>10v</b>			$\delta 0.63$ (s)	$\delta 1.25$ (s)	$\delta 3.99$ (dd, $J = 12.2,$ $10.3$ Hz)	$\delta 4.25$ (dd, $J = 12.3,$ $8.7$ Hz)	$\delta 4.54$ (t, $J = 9.3$ Hz)	
	$\delta 62.7$	$\delta 40.0$	$\delta 22.3$	$\delta 17.1$	$\delta 47.7$	$\delta 70.2$		$\delta 176.6$
<b>10w</b>			$\delta 0.60$ (s)	$\delta 1.32$ (s)	$\delta 4.02$ (dd, $J = 12.4,$ $9.7$ Hz)	$\delta 4.26$ (dd, $J = 12.4,$ $8.7$ Hz)	$\delta 4.54$ (dd, $J = 9.7,$ $8.7$ Hz)	
	$\delta 62.2$	$\delta 39.0$	$\delta 22.0$	$\delta 16.7$	$\delta 48.6$	$\delta 70.1$		$\delta 176.9$

<sup>[a]</sup> Die Protonenresonanzen von **H<sup>6a</sup>** sind überlagert und somit nicht identifizierbar.

Neben einer Strukturaufklärung mittels NMR-spektroskopischer Methoden konnten die vorgeschlagenen molekularen Strukturen von **9** und **10** durch Röntgenstrukturanalysen der Benzofuranone **9a**, **9c-e**, **9g** und **9h** und der Indolone **10c**, **10e**, **10g**, **10j**, **10o-q**, **10s** und **10t** zweifelsfrei gestützt werden. Außer dem eindeutigen Strukturbeleg des spirocyclischen Gerüsts, enthüllen die Daten der Kristallstrukturanalysen einen detaillierten Einblick in konformationelle Verzerrungen der Butadieneinheit, verursacht durch das 3,5-Substitutions-

muster. Da der zentrale Butadienchromophor, eingebettet in ein bicyclisches System, nahezu planarisiert ist, können die aromatischen Substituenten bevorzugte Anordnungen bezüglich der Butadieneinheiten einnehmen (Abbildung 4.14). Die wechselseitige Orientierung der planaren Arylsubstituenten an den 3- und 5-Positionen des Tetrahydrobenzofurans wird am besten anhand der Interplanarwinkel zwischen dem Arylsubstituenten an C<sup>3</sup> (Ebene 1) und der Butadieneinheit (Ebene 2), sowie zwischen Ebene 1 und dem Arylsubstituenten an C<sup>5</sup> (Ebene 3) beschrieben (Tabelle 4.7).

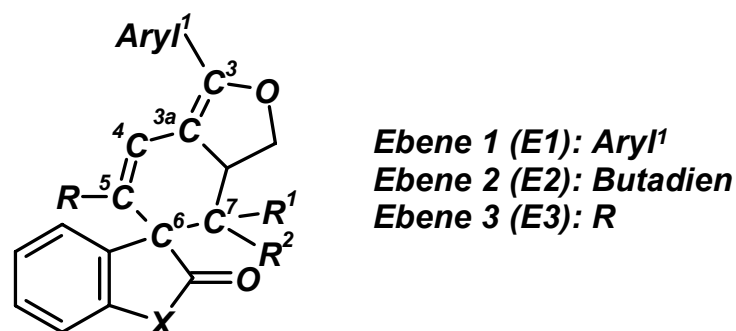


Abbildung 4.14 Lokantensatz der Tetrahydrobenzofurane und Zuweisung der Ebenen von **9** und **10**

Tabelle 4.7 Ausgewählte Interplanarwinkel [°] der Spirobenzofuranone **9** und Indolone **10**

Verbindung	Interplanarwinkel E1 vs. E2 [°]	Interplanarwinkel E2 vs. E3 [°]
<b>9a</b>	40.5	42.7
<b>9c</b>	39.3	50.7
<b>9d</b>	35.1	49.8
<b>9e</b>	31.0	52.3
<b>9g</b>	14.3	48.2
<b>9h</b>	35.3	44.9
<b>10c</b>	8.4	46.9
<b>10e</b>	7.5	43.7
<b>10g</b>	15.8	48.5
<b>10j</b>	8.2	30.2
<b>10o</b>	32.9	56.0
<b>10p</b>	17.1	–
<b>10q</b>	25.8	–
<b>10s</b>	–43.1	–
<b>10t</b>	–37.3	–

Die Kristallstrukturanalysen der Benzofuranone **9a**, **9c**, **9d**, **9e** und **9h** weisen Interplanarwinkel zwischen den Ebenen 1 und 2 von 31.0° (**9e**) und 40.5° (**9a**) auf, die sowohl unab-

hängig von der elektronischen Natur der Arylsubstituenten an  $C^3$  als auch von den Methylsubstitutionsmustern an  $C^7$  sind. Eine Ausnahme stellt **9g** dar. Der geringe sterische Anspruch des 3-Thienylsubstituenten führt zu einer Verdrillung bezüglich der Butadieneinheit von lediglich  $14.28^\circ$ . Gleichmaßen liegen die Interplanarwinkel zwischen den Ebenen 2 und 3 in einem kleinen Bereich, zwischen  $42.7^\circ$  (**9a**) und  $52.3^\circ$  (**9e**). Auch hier ist kein Einfluss der Substituenten an  $C^3$  und  $C^7$  abzulesen.

Verglichen mit den Benzofuranonen **9**, weisen die Dihydroindolone **10** ein weit gefächertes, elektronisch diverses Substitutionsmuster sowohl an  $C^3$  und  $C^5$  als auch am Indolonstickstoffatom auf. Die Interplanarwinkel zwischen den Ebenen 1 und 2 variieren von  $7.5^\circ$  (**10e**) bis  $-43.1^\circ$  (**10s**), ein Bereich, der die sterischen und elektronischen Einflüsse des Arylsubstituenten an  $C^3$  widerspiegelt. Wie erwartet, liegt der Interplanarwinkel E1 zu E2 des 2-Thienyl-substituierten Indolons **10g** mit  $15.8^\circ$  im gleichen Bereich wie beim strukturverwandten Benzofuranon **9g** ( $14.3^\circ$ ). Die stärkste Planarisierung bezüglich des Substituenten an  $C^3$  und der Butadienebene wird für das 4-Chlorphenyl-substituierte Derivat **10e** ( $7.5^\circ$ ) und den 4-formylphenyl-substituierten Vertreter **10j** ( $8.2^\circ$ ) gefunden. Letzterer weist einen ausgeprägten *push-pull*-Charakter auf, der offensichtlich auch für den eher kleinen Interplanarwinkel zwischen den Ebenen 2 und 3 ( $30.2^\circ$ ) verantwortlich ist. Bezeichnenderweise verursachen zwei Anisylgruppen an  $C^3$  und  $C^5$  einen inversen Effekt, und führen somit zu Torsionen von  $32.9^\circ$  (E1 vs. E2) und  $56.0^\circ$  (E2 vs. E3) in Verbindung **10o**.

Entgegen den Kristallstrukturanalysen der  $C^5$  aryl- und alkylsubstituierten Benzofuranone und Indolone führen die sterisch anspruchsvollen Silylsubstituenten zu einer entgegengesetzten Orientierung der Arylsubstituenten an  $C^3$  bezüglich der Butadienebene. Die Interplanarwinkel zwischen den Ebenen 1 und 2 betragen  $-43.07^\circ$  (**10s**) bzw.  $-37.29^\circ$  (**10t**).

### **UV/Vis-Absorptions- und Emissionseigenschaften der Spirocyclen 9 und 10**

Interessanterweise zeigen die blassgelb bis orange absorbierenden Spirobenzofuranone **9** und Spiroindolone **10** bei Bestrahlung mit UV-Licht eine ausgeprägte und intensive blaue über grüne hin zu gelb-orangefarbene Fluoreszenz mit großen *Stokes*-Verschiebungen sowohl in Lösung ( $4300$  bis  $9600\text{ cm}^{-1}$ ) als auch im Festkörper. Die großen *Stokes* Verschiebungen können nicht alleine durch polare Lösungsmittelrelaxationen erklärt werden. Dem Anschein nach führen photochemische Mechanismen zu einer starken Verzerrung der Geometrie des angeregten Zustands. Die Arylsubstituenten an  $C^3$  können durch Rotation für einen Twisted Intramolecular Charge Transfer (TICT) verantwortlich sein, welcher von einer Distorsion des

1,3-Butadienfragments begleitet wird.<sup>[137]</sup> Alle spirocyclischen Benzofuranone **9** und Indolone **10** wurden UV/Vis- und fluoreszenzspektroskopisch charakterisiert und neben den Absorptions- und Emissionseigenschaften wurden Fluoreszenzquantenausbeuten und die Lebensdauer der angeregten Zustände bestimmt (Tabelle 4.8, Abbildung 4.15). Die strukturellen Gemeinsamkeiten zwischen den Spirobenzofuranonen **9** und Spiroindolonen **10** liegen in einem identischen Grundgerüst, woraus sehr ähnlichen Geometrien resultieren. Unterschiede zwischen **9** und **10** sind lediglich in einem Heteroatom im Benzofuranon- bzw. Indolonteil auszumachen und haben keinen signifikanten Einfluss auf die Struktur des zentralen Chromophors. Trotzdem sind die Absorptions- und Emissionseigenschaften stark abhängig von geringsten Variationen im Substitutionsmuster und konformationellen Änderungen.

**Tabelle 4.8** *Ausgewählte Absorptions- und Emissionsdaten, Quantenausbeuten, Stokes Shifts und Fluoreszenz Lebensdauern der Spirocyclen 9 und 10 (aufgenommen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T = 298 K)*

Verbindung	Absorption <sup>[a]</sup> $\lambda_{max,abs}$ [nm] ( $\epsilon$ )	Emission <sup>[b]</sup> $\lambda_{max,em}$ [nm] ( $\Phi_f$ ) <sup>[c]</sup>	Stokes Shift $\Delta \tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] <sup>[e]</sup>	Fluoreszenz- lebensdauer $\tau_{1/2}$ [ns] <sup>[f]</sup>
<b>9a</b>	350 (26700) 255 (17500)	515 (0.06, <sup>[c]</sup> 0.06 <sup>[d]</sup> )	9200	0.81
<b>9b</b>	347 (23400) 254 (15600)	517 (0.07, <sup>[c]</sup> 0.07 <sup>[d]</sup> )	9500	2.00, 2.70)
<b>9c</b>	372 (21200) 284 (11400)	522 (0.12, <sup>[c]</sup> 0.11 <sup>[d]</sup> )	7700	2.78, 1.00
<b>9d</b>	368 (12700) 282 (500) 242 (11000)	500 (0.58, <sup>[c]</sup> 0.57 <sup>[d]</sup> )	7200	1.50, 4.30
<b>9e</b>	335 (23200) 282 (7900)	487 (0.29, <sup>[c]</sup> 0.28 <sup>[d]</sup> )	9300	1.20, 2.70
<b>9f</b>	345 (23000) 255 (15100)	512 (0.07, <sup>[c]</sup> 0.07 <sup>[d]</sup> )	9500	2.00, 0.82
<b>9g</b>	359 (21100) 257 (13900)	525 (0.08, <sup>[c]</sup> 0.08 <sup>[d]</sup> )	8800	0.90, 1.80
<b>9h</b>	350 (3500) 254 (1700)	502 (0.25, <sup>[c]</sup> 0.24 <sup>[d]</sup> )	8700	2.3, 0.98
<b>10a</b>	345 (24900) 242 (20000)	502 (0.18, <sup>[c]</sup> 0.17 <sup>[d]</sup> )	9100	1.77
<b>10b</b>	360 (20500) 254sh (20000)	528 (0.09, <sup>[c]</sup> 0.09 <sup>[d]</sup> )	8800	1.90, 0.95
<b>10c</b>	348 (24900) 244sh (27600)	487 (0.44, <sup>[c]</sup> 0.43 <sup>[d]</sup> )	8200	3.40
<b>10d</b>	353 (20900) 250 (25500)	503 (0.25, <sup>[c]</sup> 0.24 <sup>[d]</sup> )	8400	2.20
<b>10e</b>	353 (22900) 243sh (27000)	485 (0.50, <sup>[c]</sup> 0.49 <sup>[d]</sup> )	7700	3.62, 1.44
<b>10f</b>	391 (15900) 250 (23800)	532 (0.39, <sup>[c]</sup> 0.38 <sup>[d]</sup> )	6800	4.97, 1.55
<b>10g</b>	367 (18600) 253 (19600)	515 (0.22, <sup>[c]</sup> 0.21 <sup>[d]</sup> )	7800	1.77, 2.90

## 4 Allgemeiner Teil

Verbindung	Absorption <sup>[a]</sup>	Emission <sup>[b]</sup>	Stokes Shift	Fluoreszenz-
	$\lambda_{max,abs}$ [nm] ( $\epsilon$ )	$\lambda_{max,em}$ [nm] ( $\Phi_f$ ) <sup>[c]</sup>	$\Delta \tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] <sup>[e]</sup>	lebensdauer $\tau_{1/2}$ [ns] <sup>[f]</sup>
<b>10h</b>	349 (26600) 246 (26600)	475 (0.43, <sup>[c]</sup> 0.41 <sup>[d]</sup> )	7600	2.60, 1.04
<b>10i</b>	356 (28500) 242sh (30100)	477 (0.54, <sup>[c]</sup> 0.52 <sup>[d]</sup> )	7100	1.00, 3.50
<b>10j</b>	398 (20100) 288sh (12800) 249 (24200)	545 (0.36, <sup>[c]</sup> 0.35 <sup>[d]</sup> )	6800	1.78, 4.50
<b>10k</b>	377 (20300) 338 (35500)	545 (0.20, <sup>[c]</sup> 0.20 <sup>[d]</sup> )	8200	4.07, 1.67
<b>10l</b>	347 (29300) 245 (40200)	488 (0.44, <sup>[c]</sup> 0.42 <sup>[d]</sup> )	8300	3.37
<b>10m</b>	347 (21800) 270 (10300) 242sh	520 (0.59, <sup>[c]</sup> 0.57 <sup>[d]</sup> )	9600	3.64, 1.49
<b>10n</b>	353 (24200) 338 (21200) 247sh (19200)	480 (0.62, <sup>[c]</sup> 0.61 <sup>[d]</sup> )	7500	3.66
<b>10o</b>	351 (27400) 256 (21200)	488 (0.37, <sup>[c]</sup> 0.36 <sup>[d]</sup> )	8000	2.74
<b>10p</b>	362 (18900) 328 246 (16900)	433 (0.05, <sup>[c]</sup> 0.05 <sup>[d]</sup> )	4500	0.30, 1.85
<b>10q</b>	327 (22000) 242sh (20300)	436 (0.04, <sup>[c]</sup> 0.04 <sup>[d]</sup> )	7600	0.09, 2.22
<b>10r</b>	333 (20600) 246 (19600)	440 (0.21, <sup>[c]</sup> 0.21 <sup>[d]</sup> )	7300	1.05, 1.65
<b>10s</b>	388 (14900) 340 254 (14000)	466 (0.15, <sup>[c]</sup> 0.15 <sup>[d]</sup> )	4300	1.36, 0.88
<b>10t</b>	343 (11800) 242sh (16500)	475 (0.04, <sup>[c]</sup> 0.03 <sup>[d]</sup> )	8100	0.26, 0.80
<b>10u</b>	346 (17700)	466 (0.45, <sup>[c]</sup> 0.44 <sup>[d]</sup> )	7400	1.20, 3.00
<b>10v</b>	348 (21300) 235sh (24800)	485 (0.46, <sup>[c]</sup> 0.45 <sup>[d]</sup> )	8100	0.70, 3.54
<b>10w</b>	350 (22800) 248sh (18800)	485 (0.48, <sup>[c]</sup> 0.47 <sup>[d]</sup> )	8000	1.32, 3.70

<sup>[a]</sup> aufgenommen bei  $c = 10^{-4}$  M. <sup>[b]</sup> aufgenommen bei  $c = 10^{-7}$  M. <sup>[c]</sup> bestimmt mit DPA als Standard. <sup>[d]</sup> bestimmt mit Quinin in 0.1 M Schwefelsäure als Standard. <sup>[e]</sup>  $\Delta \tilde{\nu} = \lambda_{max,abs} - \lambda_{max,em}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]. <sup>[f]</sup> bestimmt mit zeitkorrelierter Einzelphotonenzählung (TCSPC) bei einer Anregungswellenlänge von 370 nm.<sup>[138]</sup>

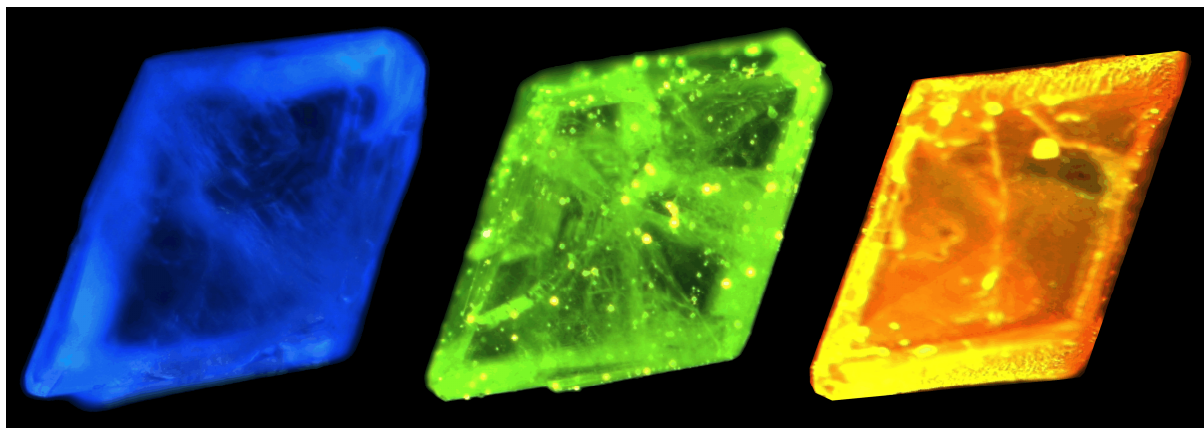


Abbildung 4.15 Festkörperfluoreszenz der Spiroindolone **10c** (links), **10g** (Mitte) und **10j**(rechts)

Alle Chromophore absorbieren im nahen UV an der Grenze zum sichtbaren Bereich. Die längstwelligsten intensivsten Absorptionsbanden der Spirobenzofuranone **9** und Indolone **10** reichen von 327 (**10q**) bis 398 nm (**10j**) mit molaren Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$ , die sich zwischen 12700 und 35000  $L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  erstrecken. Aufgrund der Lage und Intensität sind die längstwelligsten intensivsten Absorptionsbanden  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergängen zuzuordnen, die  $S_0$ - $S_1$  Anregungen widerspiegeln. Erwartungsgemäß führt das Formylsubstitutionsmuster von **10f** und **10j** zu den ausgeprägtesten bathochromen Verschiebungen der Absorptions- und Emissionsmaxima. In den Fluoreszenzspektren von **9** und **10** reichen die kürzestwelligsten intensivsten Emissionsmaxima von 433 (**10p**) bis 545 nm (**10j**) und sind stets entweder von einer hypsochromen oder bathochromen Schulter begleitet.

Das Modellsystem *E,Z*-1,4-Diphenylbuta-1,3-dien hingegen fluoresziert unter Photoanregung interessanterweise nicht, sondern erfährt unter einer konformationellen Verdrillung eine effiziente interne strahlungsfreie Konversion in den Grundzustand.<sup>[139]</sup> Das eigentümlich abweichende Fluoreszenzphänomen der spirocyclisch substituierten *E,Z*-1,4-Diarylbuta-1,3-diensysteme **9** und **10** kann eindeutig der strukturellen Fixierung des Chromophors beigemessen werden.

Sterische und elektronische Substitutionseffekte beeinflussen die angeregten Zustände der Benzofuranone **9** und Indolone **10** in vielen Fällen. Sterisch anspruchsvolle Dimethylsubstitution an  $C^7$  führt bei den Spirobenzofuranonen **9** generell zu höheren Fluoreszenzquantenausbeuten, ohne jedoch die Lage der Absorptionsbanden für die Paare **9a**, **9h**, respektive **9b**, **9f**, zu beeinflussen. Die zugehörigen Emissionsbanden allerdings sind zwischen 500 und 200  $\text{cm}^{-1}$  hypsochrom verschoben, wohingegen eine einzige Methylgruppe in **9f** und **9g** die Lage der Emissionswellenlänge nicht verändert.



Eine Akzeptorsubstitution an  $C^3$  führt mit Ausnahme der an  $C^7$ -butylsubstituierten Serie **10p-r** zu einem Anstieg in der Fluoreszenzquantenausbeute. Andererseits beeinflusst die strukturelle Natur des spirocyclischen Grundgerüsts ausgehend von den Benzofuranonen **9a** und **9h** zu den *N*-tosylierten Indolonen **10a** und **10d** die Absorptionsmaxima nur in geringem Maße.

Die arylsubstituierten 4-Chlorphenylbutadiene (Verbindungen **10d**, **10i** und **10n**) zeigen sehr ähnliche Lagen der Absorptions- und Emissionsmaxima, Extinktionskoeffizienten und Fluoreszenzquantenausbeuten. *N*-Methylphenothiazin als Substituent (Verbindung **10k**) verursacht eine bathochrome Verschiebung des Absorptions- und Emissionsmaximums bei einer Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeute. Alkyl- und Silylsubstitution (Verbindungen **10q** und **10u**) der Butadieneinheit bewirkt eine hypsochrome Verschiebung, sowohl der Absorptions- als auch Emissionsmaxima. Bemerkenswerterweise zeigt der Triisopropylsubstituent eine gleichermaßen hohe Fluoreszenzquantenausbeute auf, wohingegen die Butylkette eine dramatische Abnahme verursacht.

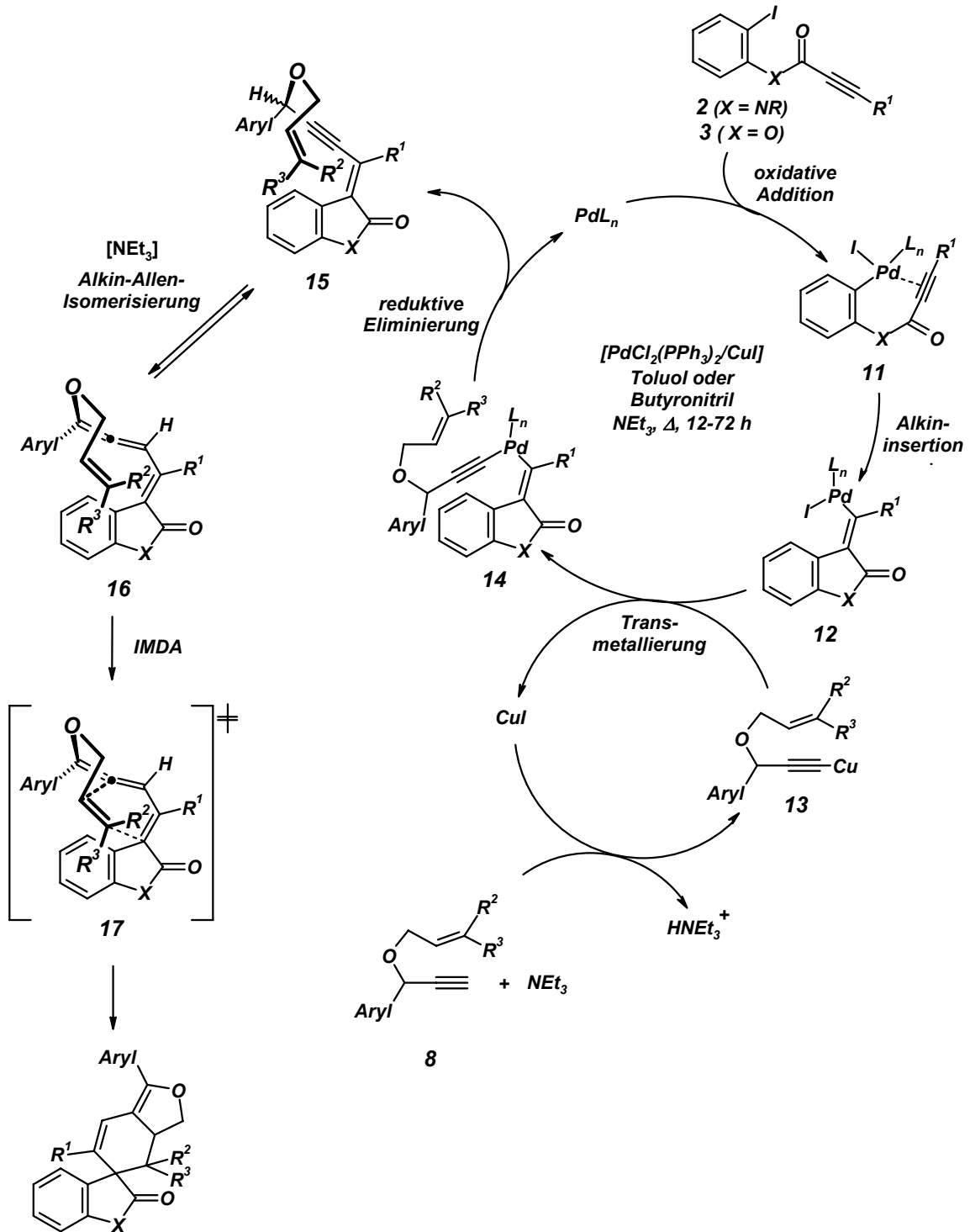
Interessanterweise hat die Variation der Stickstoffsubstituenten in der strukturverwandten Serie der Spiroindolone **10c**, **10l**, **10v** und **10w** mit einem 1,4-Diphenylbutadienchromophor weder einen Einfluss auf die Lage der Absorptions- und Emissionsmaxima noch auf die Fluoreszenzquantenausbeuten.

Photophysikalische Messungen offenbaren Fluoreszenzlebensdauern der angeregten Zustände der Spirocyclen **9** und **10**, die zwischen 0.26 und 4.97 ns liegen, folglich kann die Emission einer Fluoreszenz aus einem angeregten Singulettzustand zugeordnet werden.

Für die angeregten Zustände der Benzofuranone **9** und Indolone **10** können oftmals zwei Lebensdauern durch Dekonvolution einer biexponentiell abklingenden Kurve identifiziert werden. Da viele Emissionsspektren deutliche Schultern bei längeren oder kürzeren Wellenlängen aufweisen, ist es sehr wahrscheinlich, dass geringste konformationelle Änderungen, verursacht durch die Arylsubstituenten an den Termini  $C^3$  und  $C^5$ , die Interplanarwinkel der zentralen rigiden Butadieneinheiten nachhaltig verändern. In den meisten Fällen sind diese Auswirkungen sehr klein, im Falle der 2-Thienyl-substituierten Derivate **10b** und **10g** können diese Effekt ein Drittel überschreiten.

Mechanistisch betrachtet handelt es sich bei dieser neuartigen Spirocyclensynthese um eine palladiumkatalysierte Hetero-Dominoreaktion (Schema 4.58). Eingeleitet wird die Sequenz durch die oxidative Addition des *N*-Iodphenylalkinylamids **2** bzw. Alkensäure-*ortho*-iodphenylesters **3** an die *in situ* generierten Pd(0)-Komplex unter Ausbildung einer Arylpalla-

diumspezies **11**. In einer nachfolgenden intramolekularen cyclisierenden 5-*exo-dig* Carbopalladierungsreaktion, inseriert **11** in die koordinierte C-C-Dreifachbindung. Als reaktives Intermediat erhält man einen Vinylpalladiumkomplex **12**, der einen  $\beta$ -Akzeptorsubstituenten trägt.



**9** (X = O, 9 Beispiele, 29-66%) und **10** (X = NR, 23 Beispiele, 38-88%)

Schema 4.58 Mechanistische Deutung der Kupplungs-Isomerisierungs-Diels-Alder-Dominosequenz

Die intermolekulare *Sonogashira*-Alkinylierung des *in situ* formierten Kupferacetylids **13** führt zur Bildung eines Diorganypalladiumkomplexes **14**, der unter reduktiver Eliminierung die Eninallyletherzwischenstufe **15** freisetzt. Die triethylamin-katalysierte prototrope Alkin-Allen-Isomerisierung liefert ein elektronenarmes Vinylallen mit einem angeknüpften Allyloxysubstituenten **16**, das in einer intramolekularen *Diels-Alder*-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf über einen *anti-exo*-Übergangszustand **17** (wie aus der Kristallstruktur von **9f** abgeleitet werden kann, Abbildung 4.16) unter Ausbildung der Spiro[benzofuranon-tetrahydroisobenzofurane] **9** und Spiro[dihydroindolon-tetrahydroisobenzofurane] **10** die Hetero-Dominosequenz terminiert.

Bei der hier entwickelten Hetero-Dominosequenz auf Basis der Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion handelt es sich um ein breit anwendbares Synthesewerkzeug, das einen Zugang zu komplex substituierten spirocyclischen Benzofuranonen **9** und Indolonen **10** bietet. Neben der Verwendung von Alkyl- und Silylsubstituenten am *N*-Iodphenylalkinylamid **2**, können sowohl elektronisch divers substituierte Propargylallylether (**8c** und **8d**) als auch heterocyclische Substrate (**8g** und **8k**) inkorporiert werden.

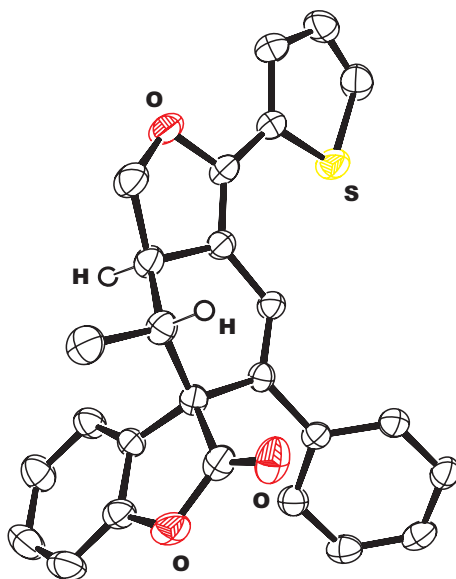


Abbildung 4.16 ORTEP-Darstellung des Spiro[benzofuranon-tetrahydroisobenzofuran] **9f**

In Abhängigkeit von den  $\sigma_p$ -Konstanten aus der *Hammett*-Gleichung<sup>[140]</sup> haben sich *N*-tosylierte *N*-Iodphenylalkinylamide **2b**, **2f**, **2g**, **2l** und **2m** in dieser KI-*Diels-Alder*-Dominosequenz als besonders effektive konjugierte Akzeptoren erwiesen. Zum einen wirkt der elektronenziehende Effekt der neu formierten *N*-tosylierten Lactamfunktionalität in **15** beschleunigend auf die prototrope Alkin-Allen-Isomerisierung, zum anderen wird der HOMO<sub>Dienophil</sub>-LUMO<sub>Dien</sub>-Abstand in der IMDA mit inversem Elektronenbedarf **16**

abgesenkt. Folgerichtig konnten die gewünschten *N*-tosylierten Spirocyclen in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten werden, das elektronenreiche *N*-methylierte Indolon **10w** hingegen nur in schlechten Ausbeuten.

Eine Limitierung der KI-*Diels-Alder*-Dominosequenz liegt in der Verwendung von CH-aciden Alkensäureiodphenylestern. Bei der Reaktion von **3b** mit **8** konnten die erwarteten Spiro[benzofuranon-tetrahydroisobenzofurane] nicht erhalten werden. Als Konkurrenzreaktion zur Insertions-*Sonogashira*-Reaktionskaskade ist die Deprotonierung der aciden  $\gamma$ -ständigen Methylenprotonen von **3b** zu diskutieren.

Neben der Steuerung der elektronischen Eigenschaften konnte auch das *N*-funktionalisierte Spiro[dihydroindolon-tetrahydroisobenzofurane] **10l** zugänglich gemacht werden. Mit der *O*-Acetylgruppe ist eine Funktionalität gegeben, die weitere Manipulationen zur Anknüpfung einer Aktivesterfunktionalität erlaubt, um den fluoreszenten Spirocyclen an Biomoleküle wie Nucleotide oder Proteine zu koppeln.<sup>[141]</sup>

#### 4.1.6 Intramolekulare Diels-Alder-Reaktion vs. Claisen-Umlagerung – eine theoretische Betrachtung auf Basis von DFT- und MP2-Rechnungen

Im Vergleich zur Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion von freien Propargylalkoholen, kann die Allenol-Enon-Tautomerie des elusiven Allenolintermediats durch eine gezielte Veretherung des Propargylalkohols erfolgreich unterbunden werden. Demzufolge reagiert das Vinylallenylallylether-Intermediat **16** unter den vorherrschenden Reaktionsbedingungen auf einem allenspezifischen Reaktionspfad. Die Carbopalladierungsreaktion von *N*-Iodphenylalkinylamiden **2** bzw. Alkensäureiodphenylestern **3** mit nachfolgender *Sonogashira*-Alkinylierung über das Propargylcuprat **13** erzeugt eine konjugierte elektronenziehende Vinylcarbonylfunktionalität **15**, die bereitwillig die Propargylisomerisierung einleitet. An dieser Stelle eröffnet die Alkin-Allen-Isomerisierung des gekuppelten Vinylpropargylallylethers **15** zum isomeren Vinylallenylallylether **16** prinzipiell zwei Reaktionspfade. Entweder eine intramolekulare *Diels-Alder*-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf oder eine pericyclisch verlaufende [3,3]-sigmatrope Umlagerung im Sinne einer Benzylvinyl-*Claisen*-Umlagerung.<sup>[142]</sup> Experimentell konnte lediglich die intramolekulare *Diels-Alder*-Cycloaddition nachgewiesen werden, eine Beobachtung, die sich mit IMDA-Reaktionen von Vinylallenen in der einschlägigen Literatur deckt. An diesem Punkt stellt sich die Frage, ob es sich bei der beobachteten Cycloaddition um einen thermodynamisch oder kinetisch kontrollierten Prozess handelt. Da es sich um zwei intramolekular verlaufende Reaktionspfade handelt, liegt es auf der Hand, einen direkten Vergleich der Energien der Übergangszustandsgeometrien als auch der *Diels-Alder*- und *Claisen*-Produkte mittels DFT- und *Møller-Plesset*-Störungstheorie zweiter Ordnung<sup>[143]</sup> (MP2) Rechnungen heranzuziehen.<sup>[133]</sup>

Folglich ist es notwendig, um den Rechenaufwand in Grenzen zu halten, ein Modellsystem für quantenchemische Kalkulationen zu entwerfen, das auf die zwingend notwendigen funktionellen Charakteristika reduziert ist (Abbildung 4.17). Als Startgeometrien für den [4+2]-Cycloadditions- oder den [3,3]-sigmatropen Reaktionspfad dient das Alkoxyvinylallen **18**, das entweder zu den Tetrahydrobenzofuranen **20** oder den allylsubstituierten Oxodienen **22** reagieren kann. Die Strukturen der Start-, End- und Übergangszustandsgeometrien wurden mit DFT-Rechnungen unter Anwendung des [RB3LYP/6-31+G(d,p)]<sup>[144]</sup> Funktionals optimiert. Anschließend wurden die DFT-optimierten Strukturen als Grundlage für Energieberechnung mit *post-Hartree-Fock* Single Point Rechnungen auf dem Niveau von MP2-Kalkulationen [RMP2/6-311++G(2d,2p)//RB3LYP/6-31+G(d,p)]<sup>[145]</sup> herangezogen, da

DFT-basierte Methoden bekanntlich zu einer erheblichen Verzerrung der kalkulierten Energiebarrieren in pericyclischen Modellreaktionen führen (Tabelle 4.9).<sup>[146]</sup>

Die erhaltenen Ergebnisse spiegeln die experimentellen Befunde zweifelsfrei wider. Die intramolekulare [4+2]-Cycloaddition verläuft, verglichen mit der Übergangszustandsenergie, die für die Benzylvinyl-Claisen-Umlagerung **21** vorausgesagt wird, über eine signifikant niedrigere Energiebarriere **19**. Neben der kinetischen Favorisierung dominiert die [4+2]-Cycloaddition auch über die [3,3]-sigmatrope Umlagerung bezüglich der thermodynamischen Kontrolle. Die Tetrahydrobenzofuranen **20** sind verglichen mit den Oxodienen **22** die energetisch stabileren Produkte.

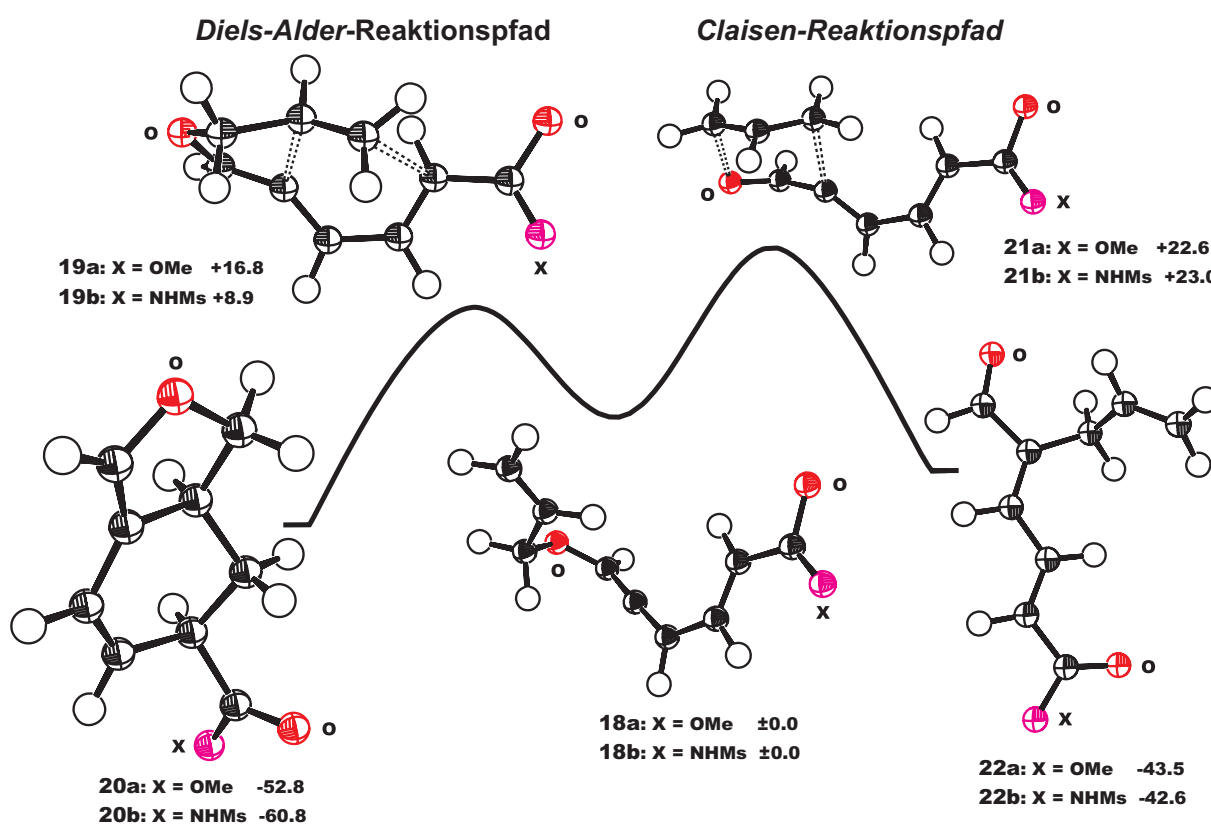


Abbildung 4.17 Kalkulierte Reaktionspfade für IMDA und Claisen-Umlagerung (Energien in kcal/mol)

Tabelle 4.9 Single Point Energien der Start-, Übergangszustands- und Endprodukte<sup>[a]</sup>

Allyloxyvinyl- allen <b>18</b>	Diels-Alder- Produkt <b>20</b>	Diels-Alder- TS <sub>[4+2]</sub> <b>19</b>	Claisen- Produkt <b>22</b>	Claisen-TS <sub>[3,3]</sub> <b>21</b>	$\Delta$ [(TS <sub>[4+2]</sub> <b>19</b> )- (TS <sub>[3,3]</sub> <b>21</b> )]
0 <sup>[b]</sup> ( <b>18a</b> )	-52.1 ( <b>20a</b> )	+16.8 ( <b>19a</b> ) <sup>[c]</sup>	-43.5 ( <b>22a</b> )	+22.6 ( <b>21a</b> ) <sup>[d]</sup>	-5.8
0 <sup>[b]</sup> ( <b>18b</b> )	-60.0 ( <b>20b</b> )	+8.9 ( <b>19b</b> ) <sup>[c]</sup>	-42.6 ( <b>22b</b> )	+23.0 ( <b>21b</b> ) <sup>[f]</sup>	-14.1

<sup>[a]</sup> Single Point Energieberechnung: [RMP2/6-311++G(2d,2p)//RB3LYP/6-31+G(d,p)], Energien in kcal/mol.

<sup>[b]</sup> Energien auf 0 kcal/mol normiert. Imaginäre Frequenzen, die Übergangszustände verifizieren [RB3LYP/6-31+G(d,p)]: <sup>[c]</sup>  $i463.57\text{ cm}^{-1}$ , <sup>[d]</sup>  $i508.05\text{ cm}^{-1}$ , <sup>[e]</sup>  $i456.06\text{ cm}^{-1}$ , <sup>[f]</sup>  $i507.78\text{ cm}^{-1}$ .

Um dem sterischen Anspruch der Dienkomponente in der intramolekularen *Diels-Alder*-Reaktion gerecht zu werden, wurde das verwendete Modellsystem um ein *exo*-cyclisches Ringsystem am Vinylallen erweitert. Ausgehend von 3-Allyloxyvinylallenylbenzofuranonen **23a** bzw. 3-Allyloxyvinylallenylindolonen **23b**, die als Startgeometrien für den [4+2]-Cycloadditions- oder den [3,3]-sigmatropen Reaktionspfad dienen, können entweder die spirocyclisch substituierten Tetrahydrobenzofurane **25** oder die allylsubstituierten 3-Oxodiene **27** erhalten werden. Erneut wurden die Strukturen der Start-, End- und Übergangszustandsgeometrien mit DFT-Rechnungen, unter Anwendung des [RB3LYP/6-31+G(d,p)] Funktionals, optimiert. Auch hier wurden die DFT-optimierten Strukturen als Grundlage für Energieberechnung mit *post-Hartree-Fock* Single Point Rechnungen auf dem Niveau von *Møller-Plesset-2*-Kalkulationen [RMP2/6-311++G(2d,2p)//RB3LYP/6-31+G(d,p)] herangezogen (Abbildung 4.18).

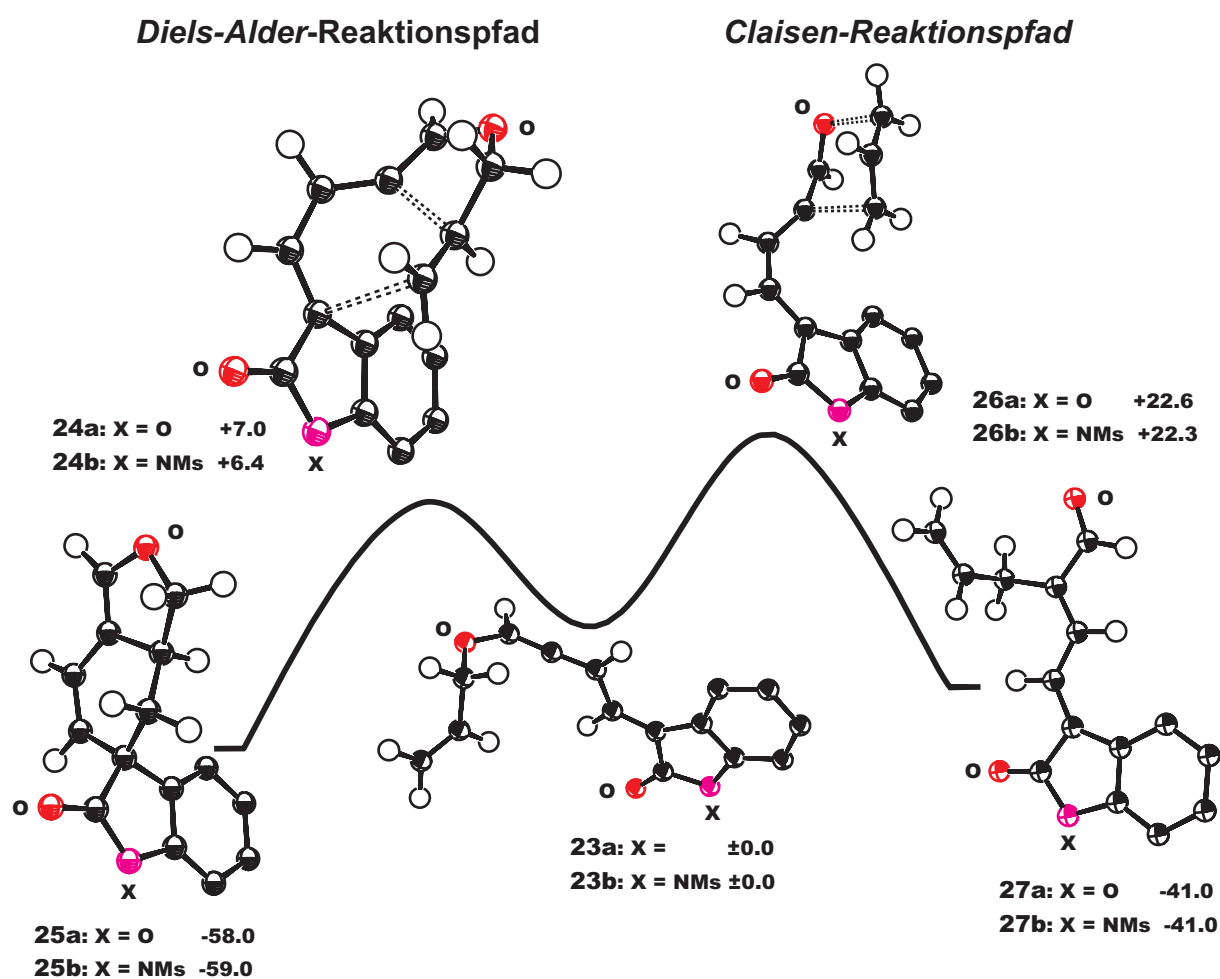


Abbildung 4.18 Reaktionspfade für IMDA und Claisen-Umlagerung am erweiterten Modellsystem (Energien in kcal/mol)

Auch die berechneten Energiebarrieren für den *Diels-Alder*- **24** und *Claisen*-Übergangszustand **26** spiegeln die experimentellen Befunde zweifelsfrei wider. Verglichen mit der Energiebarriere **26** der [3,3]-sigmatropen Umlagerung weist das um ein *exo*-cyclisches Ringsystem erweiterte Modellsystem sogar eine deutlichere Differenzierung der Energien der Übergangszustandsgeometrien **24** der [4+2]-Cycloaddition auf. Auch die Differenzierung der Energien der *Diels-Alder*-Produkte **25** mit den *Claisen*-Produkten **27** fällt zugunsten des [4+2]-Cycloadditionspfads aus. Die spirocyclisch substituierten Tetrahydrobenzofurane **25** sind energetisch niedriger angesiedelt als die entsprechenden 3-Oxodiene **27** (Tabelle 4.10).

**Tabelle 4.10** Single Point Energien der Start-, Übergangszustands- und Endprodukte<sup>[a]</sup>

Allyloxyvinyl- allen <b>23</b>	<i>Diels-Alder</i> - Produkt <b>25</b>	<i>Diels-Alder</i> - TS <sub>[4+2]</sub> <b>24</b>	<i>Claisen</i> - Produkt <b>27</b>	<i>Claisen</i> -TS <sub>[3,3]</sub> <b>26</b>	$\Delta$ [(TS <sub>[4+2]</sub> <b>24</b> )- (TS <sub>[3,3]</sub> <b>26</b> )]
0 <sup>[b]</sup> ( <b>23a</b> )	-58.0 ( <b>25a</b> )	+7.0 ( <b>24a</b> ) <sup>[c]</sup>	-41.0 ( <b>27a</b> )	+22.6 ( <b>26a</b> ) <sup>[d]</sup>	-15.6
0 <sup>[b]</sup> ( <b>23a</b> )	-59.0 ( <b>25b</b> )	+6.4 ( <b>24b</b> ) <sup>[e]</sup>	-41.1 ( <b>27b</b> )	+22.3 ( <b>26b</b> ) <sup>[f]</sup>	-15,9

<sup>[a]</sup> Single Point Energieberechnung: [RMP2/6-311++G(2d,2p)//RB3LYP/6-31+G(d,p)], Energien in kcal/mol.

<sup>[b]</sup> Energien auf 0 kcal/mol normiert. Imaginäre Frequenzen, die Übergangszustände verifizieren [RB3LYP/6-31+G(d,p)]: <sup>[c]</sup> *i*456.88 cm<sup>-1</sup>, <sup>[d]</sup> *i*505.64 cm<sup>-1</sup>, <sup>[e]</sup> *i*455.57 cm<sup>-1</sup>, <sup>[f]</sup> *i*503.87 cm<sup>-1</sup>.

Die Ergebnisse der DFT- und MP2-Rechnungen zeigen zweifelsfrei, dass die Spiro[benzofuranon-tetrahydroisobenzofurane] **25a** bzw. Spiro[dihydroindolon-tetrahydroisobenzofurane] **25b** sowohl unter kinetischer als auch unter thermodynamischer Kontrolle gebildet werden. Die anfänglich gestellte Frage, ob es sich bei der beobachteten Cycloaddition um einen thermodynamisch oder kinetisch kontrollierten Prozess handelt, ist somit eindeutig beantwortet. Die Reaktion von Allyloxyvinylallen verläuft selektiv auf einem *Diels-Alder*-Reaktionspfad unter Ausbildung anellierter Tetrahydrobenzofurane. Elektronische wie sterische Manipulationen des Allyloxyvinylallengrundgerüsts sollten laut DFT- und MP2-Rechnungen keine Auswirkung auf die Produktbildung haben. Auch der Einsatz von Katalysatoren, wie etwa *Lewis*-Säuren, kann die Produktbildung nicht beeinflussen, da sowohl die intramolekulare [4+2]-Cycloaddition als auch die [3,3]-sigmatrope Umlagerung eine Absenkung der Energien HOMO-LUMO-Differenzen erfahren würde.

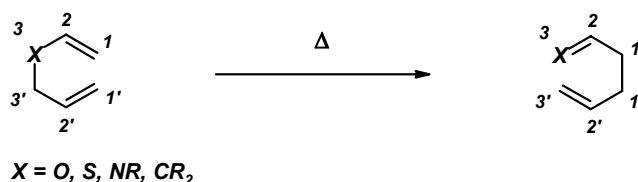
Um *Claisen*-Umlagerungen auf Basis der Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion studieren zu können, ist es notwendig auf Allyloxyallene zurückzugreifen, die keine konjugierten ungesättigten Funktionalitäten tragen. Der Einsatz der in der KIR etablierten *N*-Iodphenylalkinylamide **2** und Alkensäureiodphenylester **3** ist somit kategorisch ausgeschlossen.



## 4.2 Claisen-Dominosequenzen auf Basis der Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion

### 4.2.1 Claisen-Umlagerungen und verwandte [3,3]-sigmatrope Reaktionen – Literaturübersicht

Die Claisen-Umlagerung von Allylvinylethern ist die erste aus der Reihe der [3,3]-sigmatropen Reaktionen bekannte Transformation.<sup>[147]</sup> Die einfachste Variante der Claisen-Reaktion, die Thermolyse von Allylvinylether zu 4-Pentalen bei hohen Reaktionstemperaturen und vergleichsweise langen Reaktionszeiten (Schema 4.59, für X = O), wurde 1912 beschrieben.<sup>[148]</sup> Die Thermolyse der entsprechenden Schwefelderivate wird als Thio-Claisen-Reaktion bezeichnet (Schema 4.59, für X = S).<sup>[149]</sup> Die sigmatrope Umlagerung verläuft unter relativ milden Reaktionsbedingungen. Die Limitierung der Thio-Claisen-Reaktion liegt jedoch in einer raschen Hydrolyse der neu formierten Thioaldehydfunktionalität in Gegenwart geringster Spuren an Wasser.<sup>[150]</sup> Analog bezeichnet man die Thermolyse von Allylvinylaminen als Aza-Claisen-Umlagerung (Schema 4.59, für X = NR).<sup>[151]</sup> Die Aza-Claisen-Umlagerung benötigt höhere Temperaturen und längere Reaktionszeiten verglichen mit der sauerstoffanalogen Thermolyse. In einigen Fällen gelingt die sigmatrope Umlagerung erst unter Zusatz von Lewis-Säure-Katalysatoren.<sup>[152]</sup>



Schema 4.59 [3,3]-sigmatrope Umlagerungen

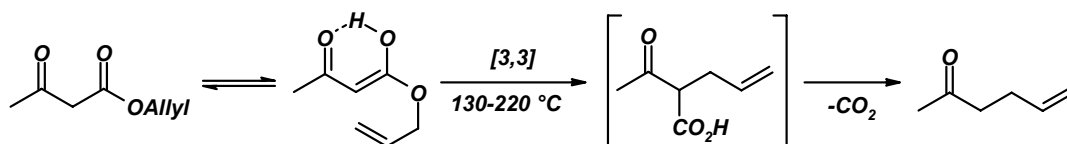
Wie bei den 1,5-Dienen verlaufende Cope-Umlagerung (Schema 4.59, für X = CR<sub>2</sub>)<sup>[153]</sup> handelt es sich bei der Claisen-Reaktion um einen pericyclischen Prozess, bei dem definitionsgemäß Bindungsbruch und Bindungsbildung in einer cyclischen Anordnung von wechselwirkenden Orbitalen erfolgen. Als klassische [3,3]-sigmatrope Umlagerungsreaktion ist die Claisen-Umlagerung den pericyclischen Prozessen nach Woodward und Hoffmann zuzuordnen.<sup>[83, 85, 154]</sup> Allgemein wird die Claisen-Umlagerung von Allylvinylethern als konzentrierter, aber asynchron verlaufender, pericyclischer Prozess angesehen.<sup>[155]</sup> Experimentell bestimmte negative Aktivierungsentropien<sup>[156]</sup> und negative Aktivierungsvolumina<sup>[157]</sup> der [3,3]-sigmatropen Umlagerung weisen auf eine hoch geordnete Übergangszustandsgeometrie hin.

Allgemein gilt für pericyclische Reaktionen, dass sie gegenüber Lösungsmiteleinflüssen relativ unempfindlich sind.<sup>[158]</sup> Die *Cope*-Umlagerung von 1,5-Dienen zum Beispiel weist keine Abhängigkeit bezüglich der Polarität des verwendeten Lösungsmittels auf.<sup>[159]</sup> Weiterhin werden pericyclische Reaktionen wegen des konzertierten Verlaufs normalerweise nicht durch Säuren, Basen oder andere Agentien katalysiert. Eine Ausnahme stellen Übergangsmetallkatalysierte *Cope*-Umlagerungen spezieller 1,5-Diene dar.<sup>[160]</sup> Es sei jedoch angemerkt, dass es sich bei Übergangsmetallkatalysierten Umlagerungen<sup>[161]</sup> dem Anschein nach um einen nicht-konzertierten Prozess handelt.<sup>[162]</sup>

Die *Claisen*-Umlagerung unterscheidet sich in ihrer Beeinflussbarkeit durch Lösungsmittelpolaritäten und Katalysatoren von grundlegend konventionellen pericyclischen Reaktionssequenzen. Lösungsmittel-<sup>[163]</sup> als auch *Lewis*-Säure-<sup>[162, 164]</sup> sowie Übergangsmetall-Katalyseeffekte<sup>[165]</sup> sind in *Claisen*-Systemen stark ausgeprägt.

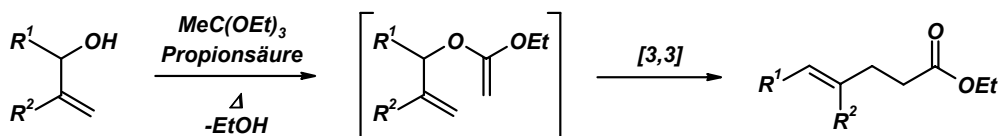
Die am häufigsten berichtete *Claisen*-Umlagerung, die thermische Isomerisierung von Allylvinylethern, benötigt hohe Reaktionstemperaturen. Eine Abhilfe kann durch ausgewählte Substitutionen am Allylvinylethergerüst erreicht werden. Induktive und mesomere Effekte von elektronenschiebenden (EDG) und elektronenziehenden Substituenten (EWG) weisen signifikante Einflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit der sigmatropen Umlagerung auf. Eine Rationalisierung der Substituenteneffekte kann auch anhand der *Hückel* Molekülorbital Theorie (HMO) erfolgen. Der Vergleich der Differenzen der  $\pi$ -Energien aus der HMO der Grundzustands- und Übergangszustandsgeometrien  $\Delta E_\pi$  für substituierte und unsubstituierte Systeme erlaubt eine Aussage über die Größenordnung der Substitutionseffekte auf die Aktivierungsenthalpie zu treffen.<sup>[166]</sup> Der Einfluss von  $-I$ - und  $-M$ -Substituenten wurde von *Carpenter*<sup>[166, 167]</sup> und *Gajewski*<sup>[168]</sup> untersucht und von *Houk*<sup>[169]</sup> berechnet. *Curran*<sup>[170]</sup> hingegen untersuchte die  $+I$ - und  $+M$ -Effekte anhand von Alkyl- und Alkyloxysubstituenten.

Die Thermolyse von  $\beta$ -Ketoallylestern wurde erstmals 1940 von *Carroll* beschrieben (Schema 4.60).<sup>[171]</sup> Bei Reaktionstemperaturen um 130-220 °C erfolgt die sigmatrope Umlagerung der im Gleichgewicht vorliegenden Enolform des  $\beta$ -Ketoesters, formal gesehen eine Transformation eines Ketenhalbacetals. In einer anschließenden Decarboxylierung wird das Reaktionsprodukt, eine  $\gamma,\delta$ -ungesättigte Carbonylverbindung, freigesetzt.<sup>[172]</sup>



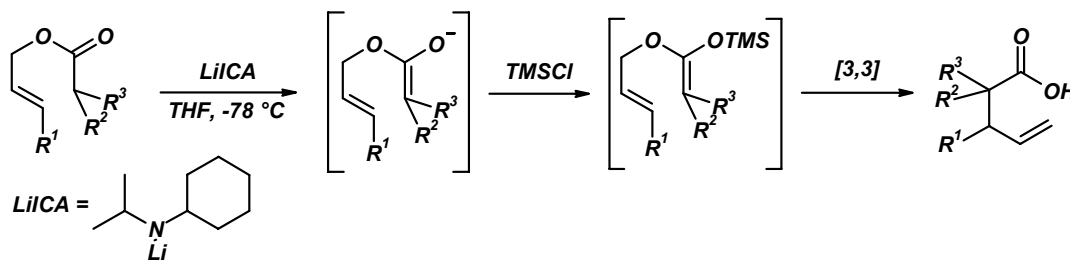
Schema 4.60 Carroll-Umlagerung von  $\beta$ -Ketoallylestern

Die Reaktion von Ketenacetalen in der [3,3]-sigmatropen Umlagerung wurde 1970 von *Johnson* beschrieben. Die Reaktion von Allylkohlen mit *ortho*-Ethern in Gegenwart schwacher organischer Säuren liefert nach Alkoholeliminierung *in situ* Ketenacetale, die in einer raschen Umlagerung zu den entsprechenden  $\gamma,\delta$ -ungesättigten Estern reagieren (Schema 4.61).<sup>[173]</sup>



Schema 4.61 Johnson-Umlagerung von Allylketenacetalen zu  $\gamma,\delta$ -ungesättigten Estern

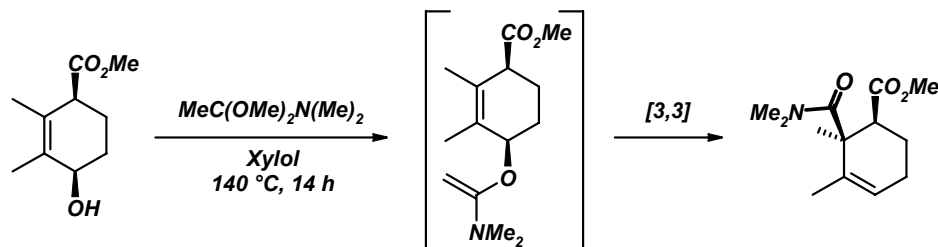
Eine Variante der *Claisen*-Umlagerung, die ebenfalls von der Reaktivität von Ketenacetalen Gebrauch macht, ist die 1972 beschriebene *Ireland-Claisen*-Umlagerung. Ausgehend von enolisierbaren Allylestern erhält man nach Deprotonieren der C-H-aciden Verbindung mit Amidbasen und Abfangen des generierten Enolats mit Trimethylsilylchlorid die entsprechenden TMS-Allylketenacetale. Unter milden Reaktionsbedingungen erfolgt eine spontane sigmatrope Umlagerung und liefert eine hoch substituierte  $\gamma,\delta$ -ungesättigte Carbonsäure als Reaktionsprodukt (Schema 4.62).<sup>[174]</sup>



Schema 4.62 Ireland-Claisen-Umlagerung von TMS-Allylketenacetalen

Die *Claisen*-Umlagerung von *N,O*-Acetalen, basierend auf *Meerweins*<sup>[175]</sup> Arbeiten zum Austausch von Amidacetalen mit Allylkohlen, wurde erstmals 1964 von *Eschenmoser*<sup>[176]</sup> beschrieben. Die klassische *Eschenmoser*-Umlagerung bedarf hoher Temperaturen und langer Reaktionszeiten um den Alkoholaustausch am Amidacetal zu gewährleisten. Nach erfolgter Umacetalisierung verläuft die sigmatrope Umlagerung spontan unter Erhalt eines  $\gamma,\delta$ -ungesät-

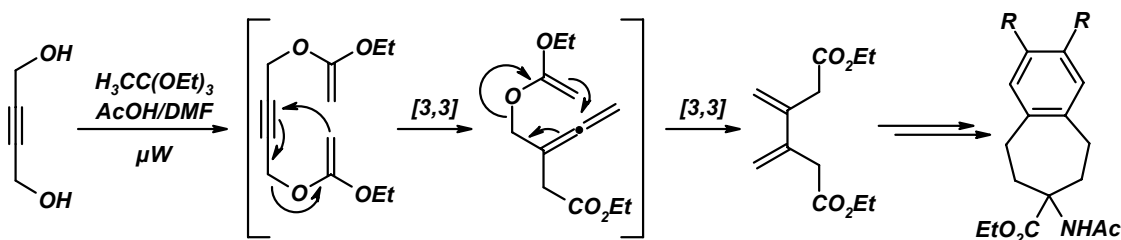
tigten Amids (Schema 4.63). In der Alkaloidsynthese wird häufig eine Variante der *Eschenmoser-Umlagerung* verwendet, die das erforderliche *N,O*-Allylketenacetal aus cyclischen<sup>[177]</sup> oder acyclischen<sup>[178]</sup> *N,N*-Dialkylalkoxymethyleniminiumsalzen und Lithiumallylalkoxiden generiert.



Schema 4.63 *Eschenmoser-Umlagerung von N,O-Allylketenacetalen*

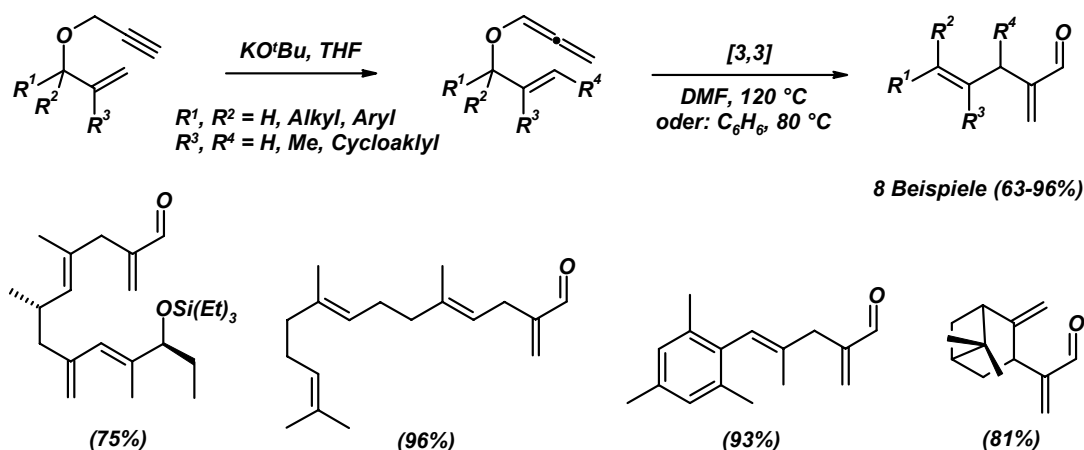
Eine alternative Synthese von *N,O*-Allylketenacetal kann ausgehend von 1-Dialkylaminoalkinen und Allylalkoholen bei hohen Reaktionstemperaturen nach *Ficinis* Protokoll erfolgen.<sup>[179]</sup>

Von großem Nachteil, der den universellen Einsatz der *Claisen-Umlagerung* in der organischen Synthese zu Nichte macht, sind die oftmals drastischen Reaktionsbedingungen. Abgesehen von polaren Lösungsmitteln und Katalysatoren, die nicht immer mit anwesenden funktionellen Gruppen kompatibel sind, hat sich der Einsatz von Mikrowellenbestrahlung als stark reaktionsbeschleunigend erwiesen.<sup>[180]</sup> Basierend auf dieser Technologie, konnte eine mikrowellenbeschleunigende *Johnson-Umlagerung* eines symmetrischen Propargylethylketenacetals als Schlüsselschritt in der Synthese einer cyclischen  $\alpha,\alpha$ -Dialkylaminosäuren erfolgreich angewendet werden (Schema 4.64).<sup>[181]</sup> Eingeleitet wird diese Dominosequenz durch die Reaktion von Butindiol mit Triethylorthoacetat. Nach erfolgter sigmatroper Umlagerung des *in situ* generierten symmetrischen Propargylethylketenacetals wird Allenylketenacetal als reaktives Intermediat erhalten. In einer zweiten mikrowellenbeschleunigten *Johnson-Umlagerung* erfolgt die Ausbildung des symmetrisch substituierten 1,3-Butadiens, das einen Vorläufer in der Synthese von  $\alpha,\alpha$ -Dialkylaminosäuren darstellt.



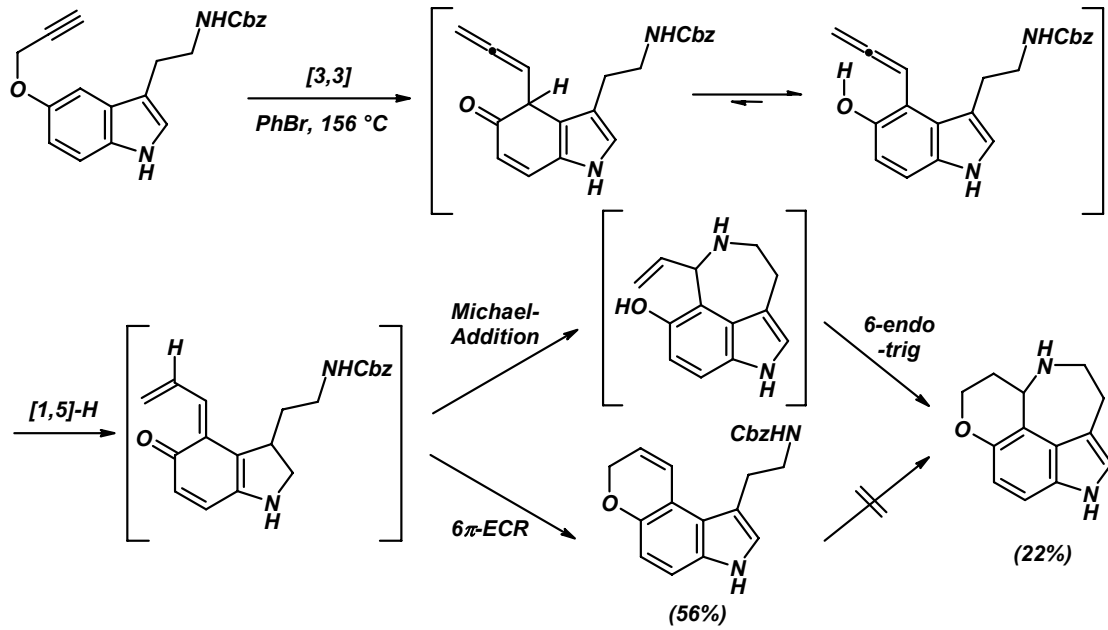
Schema 4.64 *Mikrowellenbeschleunigte zweifache Johnson-Umlagerung*

Die Verwendung von Allenylallylthern anstelle der klassischen Vinylallylsubstrate in der *Claisen*-Umlagerung stellt eine signifikante methodische Erweiterung dar. Synthetisch wertvolle  $\alpha$ -allylierte  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen sind ausgehend von Propargylallylthern in einer einzigen Operation zugänglich. Die kalium*tert*butylat-induzierte prototrope [1,3]-Isomerisierung von Propargylallylthern liefert unter milden Reaktionsbedingungen Allenylallylther, die unter Ausbildung  $\alpha$ -allylierter Acroleinderivate einer spontanen Allenyl-*Claisen*-Umlagerung unterliegen (Schema 4.65).<sup>[182]</sup>



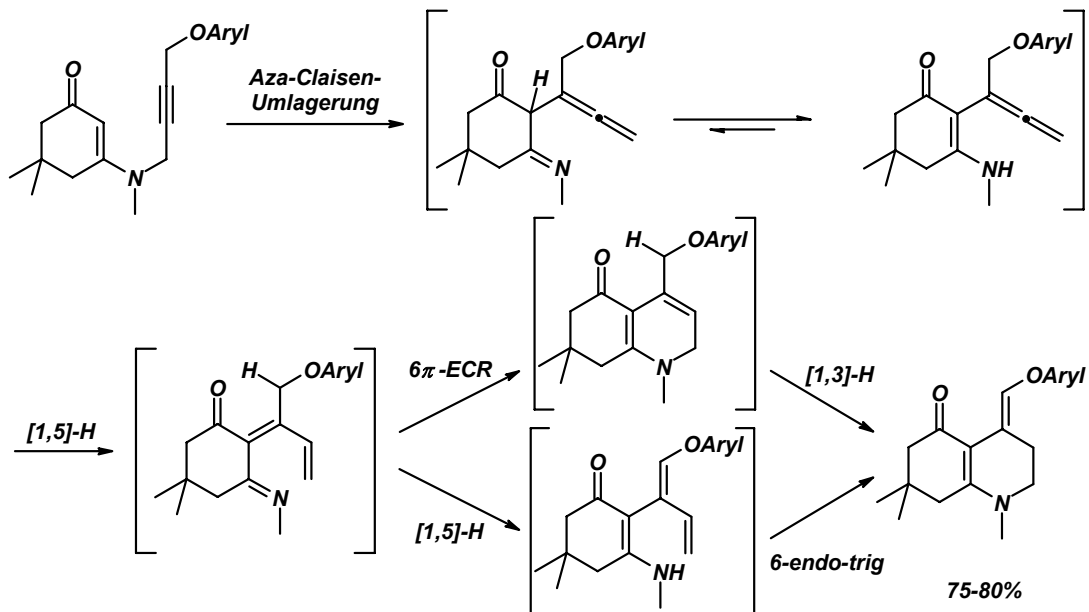
Schema 4.65 Allenyl-*Claisen*-Umlagerung unter Ausbildung  $\alpha$ -allylierter Acroleinderivate

*Claisen*-Umlagerungen von Propargylphenylethern sind etablierte Synthesestrategien zur Erzeugung von Allenen (Schema 4.13). Basierend auf dieser Synthesestrategie entwickelte *Macor* eine Dominosequenz, die eine komplexe mechanistische Dichotomie aufweist (Schema 4.66).<sup>[183]</sup> Eingeleitet wird die Dominosequenz durch eine sigmatropen Umlagerung des Propargylphenylethers unter Ausbildung eines allenylierten Cyclohexadienons, das eine rasche Keto-Enol-Tautomerie unter Rearomatisierung eingeht. In einer formalen [1,5]-Hydridverschiebung erfolgt die Ausbildung eines  $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigten Ketons, das einerseits ein *Michael*-System darstellt. Zum anderen wird die elektronische Situation für eine  $6\pi$ -Elektrocyclisierung ( $6\pi$ -ECR) bereit gestellt. Die intramolekulare *Michael*-Addition des angebondenen Cbz-geschützten Amins wird von einer Keto-Enol-Tautomerie begleitet. Terminiert wird dieser Reaktionspfad durch eine *6-endo-trig* Cyclisierung,<sup>[184]</sup> die in mäßigen Ausbeuten ein zweifach anelliertes Indol liefert. Die  $6\pi$ -Elektrocyclisierung, eine Konkurrenzreaktion zur *Michael*-Addition, liefert ein Pyranoindol in guten Ausbeuten.



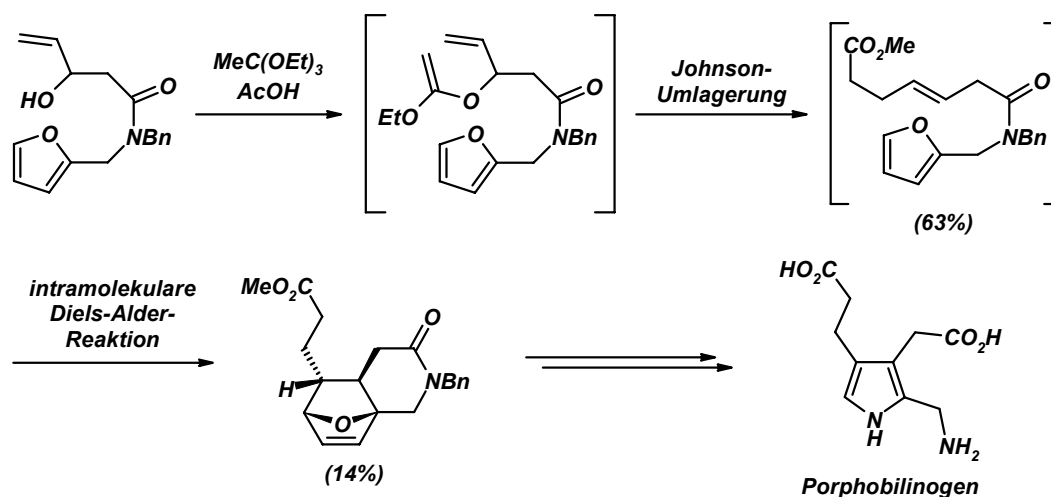
Schema 4.66 Claisen-Umlagerung eines Propargylphenylethers als Schlüsselschritt einer Dominosequenz

Wie die sauerstoffanalogen Systeme bringen Aza-Claisen-Umlagerungen von Propargylvinylaminen Allene als reaktive Intermediate hervor (Schema 4.67).<sup>[185]</sup> Nach erfolgter Imin-Enamin-Tautomerie liegt ein Vinylallen vor, welches in einer nachfolgenden [1,5]-Hydridverschiebung zu einem Aza-1,3,5-hexatrien isomerisiert. An den Isomerisierungsschritt kann sich zum einen eine Sequenz aus 6 $\pi$ -Elektrocyclisierung und [1,3]-Hydridverschiebung anschließen, die zur Produktbildung führt. Alternativ kann ein erneuter [1,5]-Hydridshift formuliert werden, der von einer nachfolgenden 6-endo-trig Cyclisierung<sup>[184]</sup> begleitet wird.



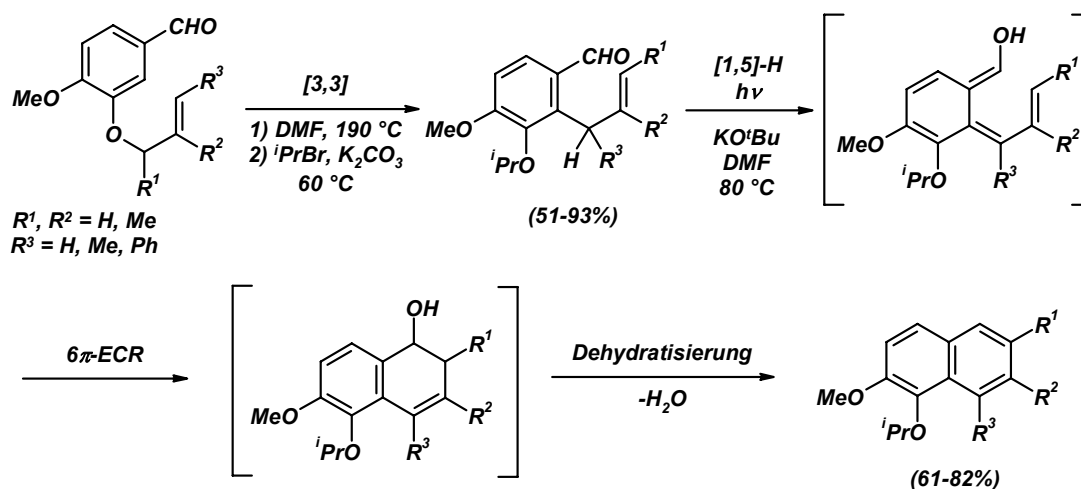
Schema 4.67 Aza-Claisen-Dominosequenz

In Kombination mit einer intramolekularen *Diels-Alder*-Reaktion wurde die *Johnson*-Umlagerung in der Totalsynthese von *Porphobilinogen*, einem Baustein in der Porphyrin-Biosynthese, als Schlüsselschritt herangezogen (Schema 4.68).<sup>[186]</sup> Nach der *in situ*-Erzeugung des Ketenacetals liefert die *Johnson*-Umlagerung einen  $\gamma,\delta$ -ungesättigten Ester, der ein nicht aktiviertes Dienophil darstellt. In einer *IMDA* mit Furan als Dien erfolgt die Ausbildung des Cyclohexenderivats, das in das Zielmolekül *Porphobilinogen* übergeführt werden kann.



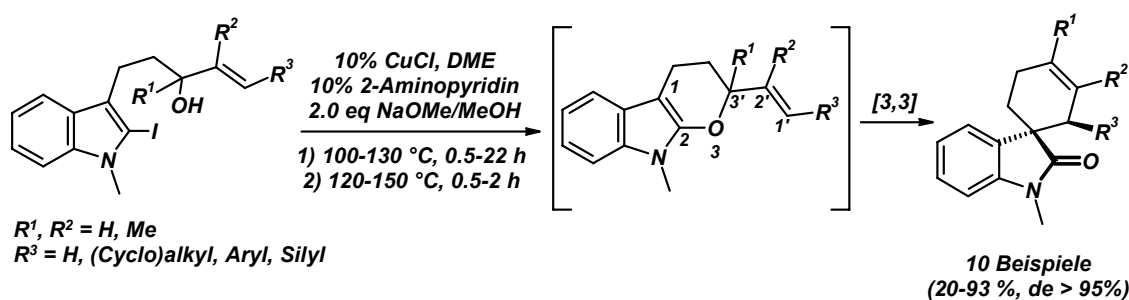
Schema 4.68 *Johnson*-Umlagerung und *IMDA* als Schlüsselschritte in der Synthese von *Porphobilinogen*

Mit Hilfe einer klassischen *Claisen*-Umlagerung, die drastische Reaktionsbedingungen erfordert, erhält man einen Zugang zu pentasubstituierten Naphthalinen (Schema 4.69).<sup>[187]</sup> Nach erfolgter sigmatroper Umlagerung und Alkylierung des Phenolderivats folgt eine Photoenolisierung, die ein 1,3,5-Hexatrienol als reaktives Intermediat generiert. In einer  $6\pi$ -Elektrocyclisierung erfolgt die Ausbildung eines Dihydronaphthalins, das einer spontanen Dehydratisierung unter Ausbildung des aromatischen Produkts unterliegt.



Schema 4.69 *Claisen*-Umlagerung, Photoenolisierung und  $6\pi$ -ECR zum Aufbau von Naphthalinderivaten

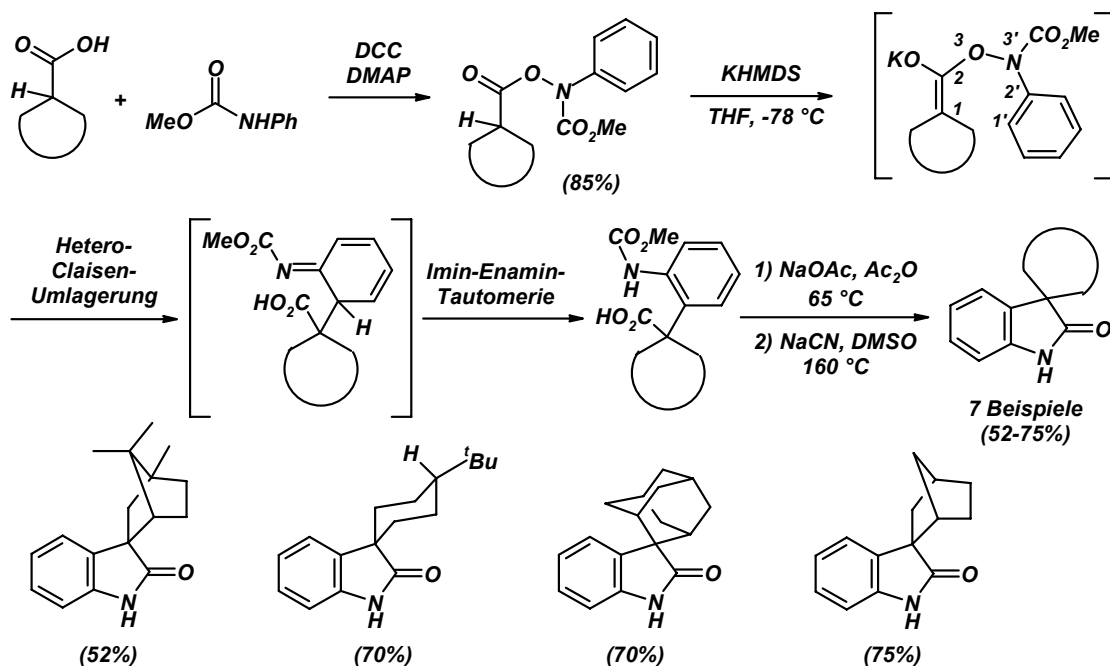
Erst kürzlich wurde eine heteroaromatische *Claisen*-Umlagerung an gespannten Allylvinylothern beschrieben, die spirocyclisch substituierte Oxindole als Reaktionsprodukte hervorbringt (Schema 4.70).<sup>[188]</sup> Ausgehend von Iodindolen erhält man in einer intramolekularen *Ullmann*-Kupplung ein anelliertes Indolderivat, das als funktionelle Untereinheit ein allyloxsubstituiertes Indol darstellt und somit die elektronische Situation für eine heteroaromatische *Claisen*-Umlagerung bereithält. In moderaten bis sehr guten Ausbeuten und exzellenten Diastereoselektivitäten bezüglich der Spirokohlenstoffatome zu den Substituenten  $R^3$  sind mannigfaltig substituierte Oxindole zugänglich.



**Schema 4.70** *Claisen*-Umlagerung unter Ausbildung spirocyclisch substituierter Oxindole

Eine elegante Hetero-*Claisen*-Umlagerung von formalen Benzylketenhalbacetalen wurde unlängst von *Steven Baldwin* vorgestellt (Schema 4.71).<sup>[189]</sup> Als Vorläuferverbindungen dienen  $\alpha$ -cycloalkylsubstituierte Carbonsäuren, die in einer *Steglich*-Kupplung mit *N*-Phenylcarbamaten in die entsprechenden *O*-Carboxylhydroxylamine übergeführt werden. Deprotonieren mit KHMDS bei tiefen Temperaturen liefert intermediär Kettenhalbacetale, die in einer Hetero-*Johnson-Claisen*-Umlagerung reagieren. Nach erfolgter *Imin-Enamin*-Tautomerie liegt ein Acetanilidderivat vor, das in zwei Schritten durch eine baseninduzierte Lactambildung und Deacylierung in das entsprechende, spirocyclisch substituierte Oxindol übergeführt werden kann.





Schema 4.71 Hetero-Johnson-Claisen-Umlagerung als Schlüsselschritt in der Oxindolsynthese

Die Besonderheit der oben aufgeführten Hetero-Johnson-Claisen-Umlagerung liegt in der Verwendung des ungesättigten Systems. Aromatische Claisen-Umlagerungen sind für Phenylallylether in der einschlägigen Literatur beschrieben. In diesem Fall handelt es sich bezüglich der zu brechenden Bindung um ein Benzylvinyl-System. Im allgemeinen verlaufen 3-aza-4-oxa-[3,3] sigmatrope Umlagerungen unter milden Reaktionsbedingungen, oftmals sogar bei tiefen Temperaturen, spontan ab.<sup>[190]</sup> Grund hierfür sind elektronenreiche Substituenten oder Carbanionen in der 2-Position des Claisen-Systems<sup>[170]</sup> bzw. eine schwache Bindungsenergie der N-O-Bindung von 43 kcal/mol.<sup>[191]</sup> Neben der hier aufgeführten sigmatropen Reaktion wurden anionische Hetero-Claisen-Umlagerungen von Blechert,<sup>[192]</sup> Hetero-Johnson-Umlagerungen von Endo,<sup>[193]</sup> Hetero-Carroll-Umlagerungen von Coates<sup>[194]</sup> und Hetero-Ireland-Claisen-Umlagerungen von Prabhakar<sup>[195]</sup> beschrieben (Abbildung 4.19).

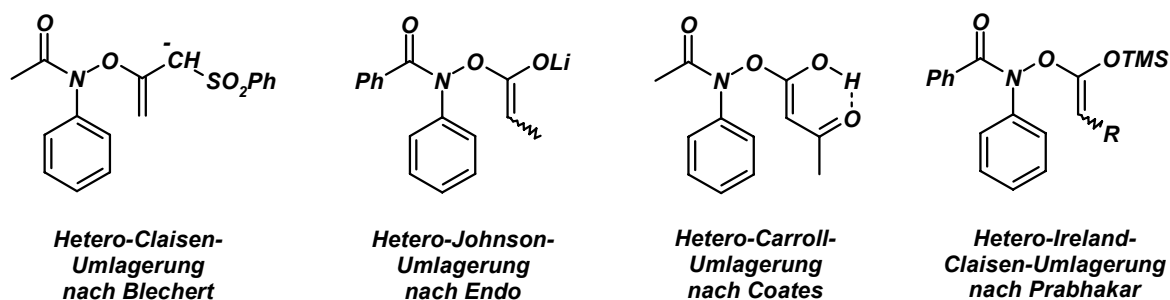
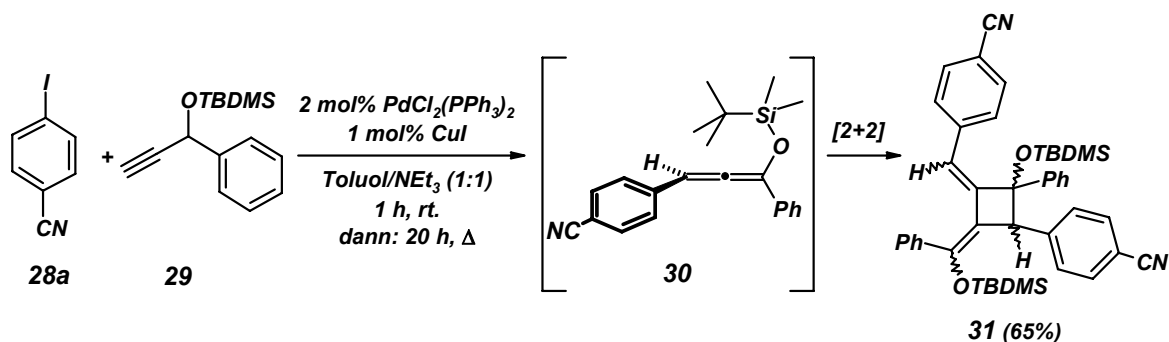


Abbildung 4.19 Hetero-Claisen-Umlagerungen von Benzylvinylether-Systemen

### 4.2.2 Insertions-Kupplungs-Isomerisierungs-Claisen-Umlagerungen

Die Kupplungs-Isomerisierungs-*Diels-Alder*-Dominosequenz von *N*-Iodphenylalkinylamiden **2** oder Alkensäure-*ortho*-iodphenylestern **3** mit Propargylallylethern **8** in Gegenwart katalytischer Mengen an PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und CuI in einer siedenden Mischung aus Toluol oder Butyronitril und Triethylamin ergibt die bislang unbekannte Substanzklasse der leuchtend fluoreszierenden Spiro[benzofuranon-tetrahydroisobenzofurane] **9** (Schema 4.57) und Spiro[dihydroindolon-tetrahydroisobenzofurane] **10** (Schema 4.57). Theoretische Untersuchungen der Reaktionsverläufe, ausgehend von den Allyloxyvinylallen **18** bzw. **23**, mit Hilfe von DFT<sup>[132]</sup>- und Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung,<sup>[143]</sup> zeigen eindeutig, dass die intramolekulare [4+2]-Cycloaddition sowohl unter kinetischer als auch thermodynamischer Kontrolle über die *Claisen*-Umlagerung dominiert (Abbildung 4.17 und Abbildung 4.18). Die berechneten Energiebarrieren für die *Diels-Alder*-Reaktionspfade **19** bzw. **24** liegen signifikant niedriger als jene der *Claisen*-Übergangszustandsgeometrien **21** bzw. **26**. Die *Diels-Alder*-Reaktionsprodukte **20** bzw. **25** befinden sich energetisch unterhalb der *Claisen*-Umlagerungsprodukte **22** bzw. **27**. Folglich ist es zum einen unerlässlich die Vinylallenylintermediate **18** bzw. **23** um die konjugierte Doppelbindung zu trunkieren, zum anderen ist eine kinetische Stabilisierung des resultierenden Allenylintermediats durch sterisch anspruchsvolle Substituenten notwendig. Dies würde ein neues Reaktionsprofil für Kupplungs-Isomerisierungs-*Claisen*-Dominosequenzen öffnen.

Anfängliche Versuche das angenommene Allenylintermediat in einer Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion aus dem akzeptorsubstituierten Arylhalogenid 4-Iodbenzonitril **28a** und dem TBDMS-Propargylether **29** als den TBDMS-Ether **30** zu isolieren, führten zur Bildung komplexer Stereoisomerenmischungen des 1,2-Dimethylencyclobutans **31**, das einer antarafacial verlaufenden [2+2]-Cycloaddition<sup>[76]</sup> von **30** entstammt (Schema 4.72).



Schema 4.72 KIR von **28a** und **29** unter Ausbildung des 1,2-Dimethylencyclobutans **31**

Bei dem Allenylintermediat **30** handelt es sich somit um ein hoch reaktives Intermediat, das bereitwillig in pericyclischen Reaktionssequenzen adressierbar ist. Um Dimerisierungsreaktionen unterdrücken zu können, muss zum einen die kumulierte Doppelbindung stärker abgeschirmt werden, zum anderen muss eine weitere intramolekular verfügbare ungesättigte Funktionalität zugegen sein, die einen alternativen pericyclischen Reaktionspfad eröffnet. Unterstützt von MM2-kraftfeldbasierten<sup>[196]</sup> Molecular-Modeling Studien unterschiedlicher sterisch anspruchsvoller Carbinolether konnten Propargyltritylether **32**, die in der KIR zu den entsprechenden Allenyltritylethern **33** reagieren sollten, als geeignete Kandidaten identifiziert werden (Abbildung 4.21 und Abbildung 4.20).



Abbildung 4.20 Tritylallenylether **33** als Intermediate der KIR von Arylhalogeniden **28** und Tritylethern **32**

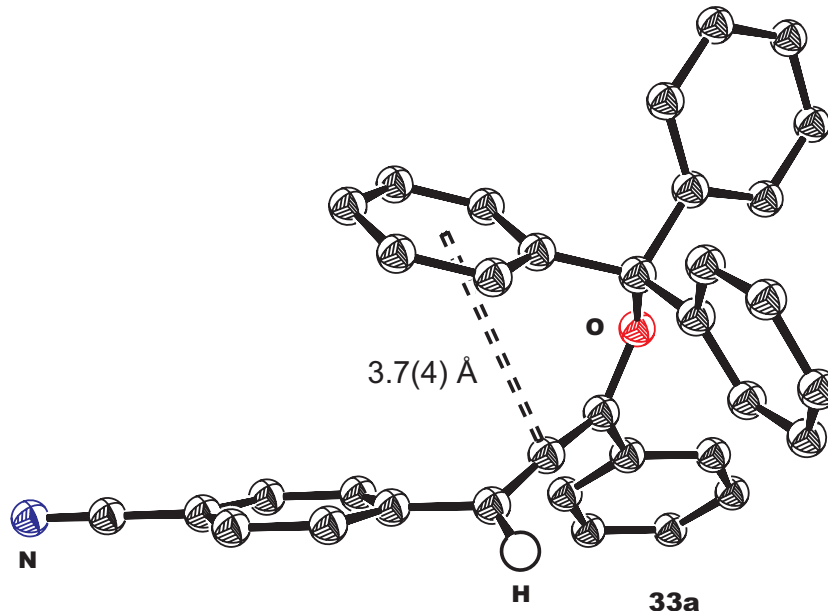
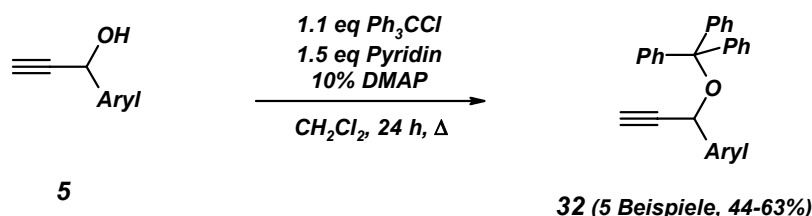


Abbildung 4.21 Kraftfeld-optimierte Struktur von **33a** auf dem Niveau einer MM2-Rechnung

Wie aus der MM2-Rechnung von **33a** hervorgeht, erfährt das Cumulen eine optimale Abschirmung durch zwei Phenylgruppen des Trityloxysubstituenten. Ohne eine Berücksichtigung von elektronischen Effekten sagt das Ergebnis der MM2-Optimierung für **33a** eine räumliche Nähe von 3.7(4) Å zwischen dem zentralen Kohlenstoffatom der Cumuleneinheit und dem Zentroiden eines Phenylrings der Trityloxygruppe voraus. Unterstützende Rechnungen auf dem Niveau von DFT-Kalkulationen [RBP86<sup>[197]</sup>/6-31+G(d,p)] bekräftigen die postulierte Struktur des Intermediats **33a**. Neben der sterischen Abschirmung der 1,2-Dieneinheit kommt bei der Verwendung von Tritylethern **32** als Alkinkomponenten somit ein zweiter elementarer Aspekt zum Tragen. Formal gesehen handelt es sich bei dem Trityloxyallen **33a** um ein *Oxa-Cope*-System, welches im Sinne einer Benzylvinyl-*Claisen*-Umlagerungen adressierbar sein sollte. Bekanntlich verlaufen thermische Benzylvinyl-*Claisen*-Reaktionen unter drastischen Bedingungen bei sehr hohen Reaktionstemperaturen,<sup>[142]</sup> oftmals unter Bildung radikalischer Zwischenstufen im Sinne eines Spaltungs-Rekombinations-Mechanismus.<sup>[198]</sup>

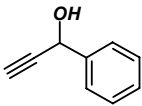
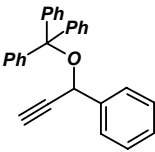
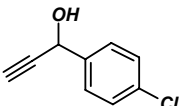
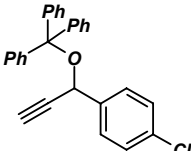
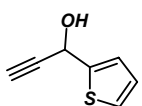
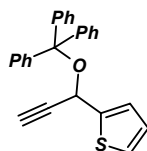
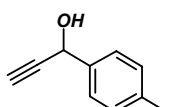
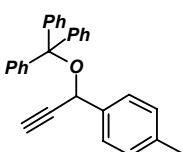
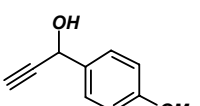
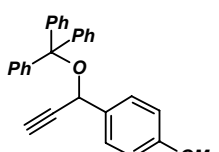
Die Verwendung von Propargyltritylethern **32** und elektronendefizienten Arylhalogeniden **28** bzw. aromatischen Säurechloriden **34** in einer Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion wirft somit die Frage auf, ob die intermediär postulierten Allenyltritylether **33** aufgrund der besonders hohen Reaktivität des Cumulens in pericyclischen Transformationen<sup>[68]</sup> auf einem *Claisen*-Reaktionspfad unter den milden Reaktionsbedingungen der KIR adressierbar sein sollten.

Um Propargyltritylether **32** in der KIR bezüglich ihrer Reaktivität in Benzylallenyl-*Claisen*-Umlagerungen zu testen, wurden die entsprechenden Propargylalkohole **5** in einer klassischen S<sub>N</sub>1-Alkylierung mit Triphenylmethylchlorid in Gegenwart von Pyridin und katalytischen Mengen DMAP in siedendem Dichlormethan verethert. Die gewünschten Tritylether **32a-e** wurden in mäßigen bis guten Ausbeuten erhalten (Schema 4.73, Tabelle 4.11).<sup>[199]</sup>



**Schema 4.73** *Synthese der Propargyltritylether 32a-e*

Tabelle 4.11 *Synthese der Propargyltritylether 32a-e<sup>[a]</sup>*

Nummer	Propargylalkohol		Propargyltritylether	Ausbeute
1		5f		32a 53 %
2		5g		32b 63 %
3		5e		32c 57 %
4		5h		32d 44 %
5		5a		32e 59 %

<sup>[a]</sup> allg. Reaktionsbedingungen: 1.0 eq Propargylalkohol **5**, 1.1 eq Tritylchlorid, 1.5 eq Pyridin und 10 mol% DMAP in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei r.t. vorlegen, dann 24 h lang bei Siedetemperatur unter Rückfluss.

### Charakterisierung von 32

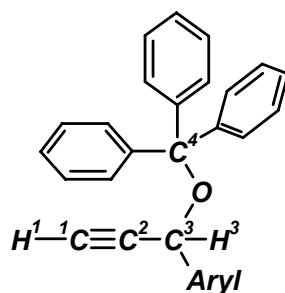


Abbildung 4.22 Lokantensatz der Propargyltritylether 32a-e

Als charakteristisches Strukturmerkmal der Propargyltritylether **32a-e** sind die Protonen- und Kohlenstoffresonanzen **H<sup>1</sup>** und **C<sup>1</sup>** der terminalen Acetylenuntereinheit zu nennen (Abbildung 4.22, Tabelle 4.12). Die terminalen Alkinmethinprotonenresonanzen **H<sup>1</sup>** sind in

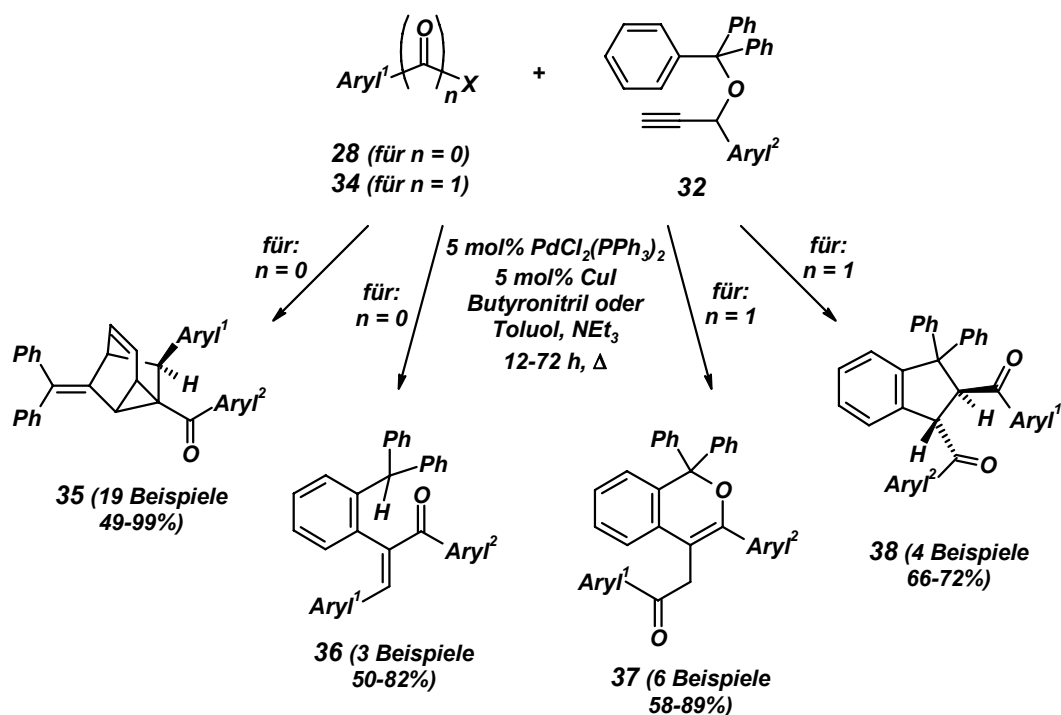
den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zwischen  $\delta 2.11$  (**32d**) und  $2.33$  (**32b**) als Dubletts mit Kopplungskonstanten  $^4J = 2.2$  Hz angesiedelt. Kreuzsignale in den C-H-COSY-Spektren identifizieren die zugehörigen terminalen Alkinresonanzen  $\text{C}^1$  zwischen  $\delta 73.9$  (**32e**) und  $74.6$  (**32b**). Die propargylischen Wasserstoffresonanzen der Kerne  $\text{H}^3$  sind aufgrund übereinstimmender Kopplungskonstanten mit den Kernen  $\text{H}^1$  zwischen  $\delta 5.06$  (**32e**) und  $5.37$  (**32c**) als Dubletts auszumachen. Auch hier erfolgt die Zuordnung der Propargylkohlenstoffresonanzen  $\text{C}^3$  mit Hilfe korrelierender 2D-NMR-Spektroskopie. Aufgrund entsprechender Kreuzsignale sind die Kerne  $\text{C}^3$  bei Verschiebungen zwischen  $\delta 62.3$  (**32c**) und  $66.5$  (**32a**) zuzuordnen. Die Signale der quartären Kohlenstoffkerne  $\text{C}^2$  der Alkineinheit sind unter Zuhilfenahme von HMBC-Spektren zwischen  $\delta 88.6$  (**32e**) und  $88.9$  (**32a-c**) aufgrund von Kreuzsignale mit den Protonen  $\text{H}^1$  und  $\text{H}^3$  zuzuordnen. Die quartären Kohlenstoffresonanzen der Tritylgruppen  $\text{C}^4$  sind ebenfalls mit der HMBC-Technik zu bestimmen. Kreuzsignale in den aromatischen Bereichen der Protonenspektren identifizieren die Kohlenstoffresonanzen  $\text{C}^4$  zwischen  $\delta 82.5$  (**32c**) und  $83.7$  (**32d**).

**Tabelle 4.12** Ausgewählte  $^1\text{H-NMR}$  Daten von **32a-e** aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$  bei  $25^\circ\text{C}$  und  $300\text{ MHz}$ , bzw.  $75\text{ MHz}$

Verbindung	$\text{H}^1$	$\text{C}^2$	$\text{H}^3$	$\text{C}^4$
	$\text{C}^1$		$\text{C}^3$	
<b>32a</b>	$\delta 2.28$ (d, $^4J = 2.2$ Hz)		$\delta 5.13$ (d, $^4J = 2.2$ Hz)	
	$\delta 74.4$	$\delta 88.9$	$\delta 66.5$	$\delta 83.6$
<b>32b</b>	$\delta 2.33$ (d, $^4J = 2.2$ Hz)		$\delta 5.08$ (d, $^4J = 2.2$ Hz)	
	$\delta 74.6$	$\delta 88.9$	$\delta 65.7$	$\delta 83.0$
<b>32c</b>	$\delta 2.28$ (d, $^4J = 2.2$ Hz)		$\delta 5.37$ (d, $^4J = 2.2$ Hz)	
	$\delta 74.4$	$\delta 88.9$	$\delta 62.3$	$\delta 82.5$
<b>32d</b>	$\delta 2.21$ (d, $^4J = 2.2$ Hz)		$\delta 5.08$ (d, $^4J = 2.2$ Hz)	
	$\delta 74.1$	$\delta 88.8$	$\delta 66.3$	$\delta 83.7$
<b>32e</b>	$\delta 2.25$ (d, $^4J = 2.2$ Hz)		$\delta 5.06$ (d, $^4J = 2.2$ Hz)	
	$\delta 73.9$	$\delta 88.6$	$\delta 65.9$	$\delta 83.6$

Aus den Massenspektren von **32** lässt sich entnehmen, dass es sich um eine thermisch labile Substanzklasse handelt, da die Molekülionensignale in den EI-Massenspektren mit geringen Intensitäten (**32a**, **32c-d**) erscheinen bzw. gänzlich fehlen (**32b**, **32e**). Die Basis-signale in den EI-Massenspektren der Propargyltritylether **32a-e** stellen abgespaltene Tri-phenylmethylkationen ( $m/z = 243$ ) dar.


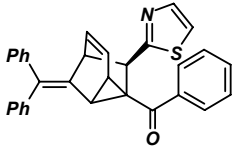
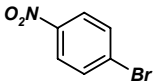
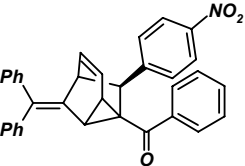
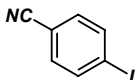
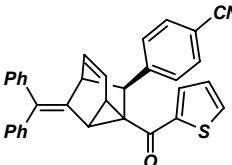
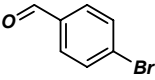
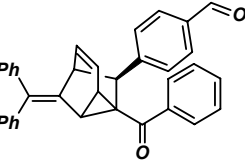
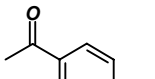
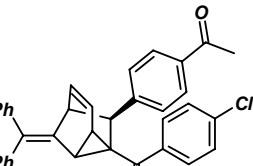
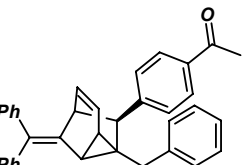
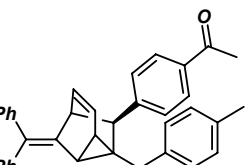
Die Dominoreaktion von akzeptorsubstituierten Arylhalogeniden **28** oder aromatischen Säurechloriden **34** mit Propargyltritylethern **32** in Gegenwart katalytischer Mengen  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  und  $\text{CuI}$  in einer siedenden Mischung aus Butyronitril oder Toluol und Triethylamin unter den Reaktionsbedingungen der KIR bringt Tricyclooctene **35**, Chalkone **36**, *1H*-Isochromene **37** oder Indane **38** in mittleren bis ausgezeichneten Ausbeuten hervor (Schema 4.74). Die Produktanalyse der erhaltenen Tricyclooctene **35** (Tabelle 4.13), Arylketone **36** (Tabelle 4.14), *1H*-Isochromene **37** (Tabelle 4.15) und Indane **38** (Tabelle 4.16) zeigt offenkundig, dass die resultierende Dichotomie das Ergebnis geringfügiger elektronischer Variationen ist. Sowohl das Substitutionsmuster der Arylhalogenide **28** bzw. der aromatischen Säurechloride **34** als auch die elektronischen Eigenschaften der Kupplungspartner **32** sind für die Differenzierung im produktbildenden Schritt verantwortlich.



**Schema 4.74** Tricyclooctene **35**, Chalkone **36**, *1H*-Isochromene **37** und Indane **38** als Reaktionsprodukte einer KI-Claisen-Dominosequenz von Propargyltritylethern **32** und Arylhalogeniden **28** bzw. Säurechloriden **34**

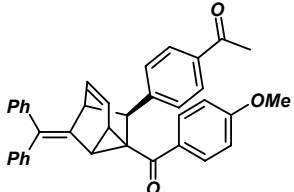
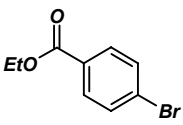
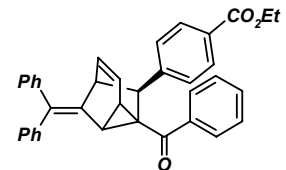
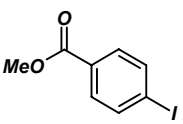
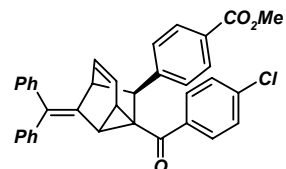
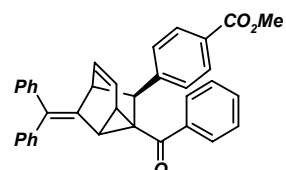
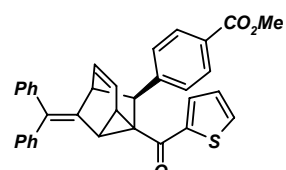
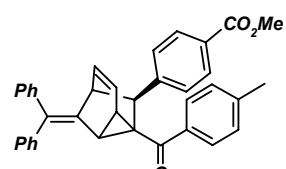
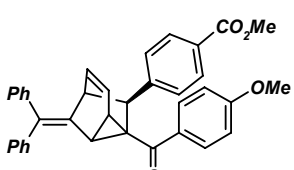
## 4 Allgemeiner Teil

Tabelle 4.13 Substituenten und Produkte 35a-r der Tricyclooctensynthese<sup>[a]</sup>

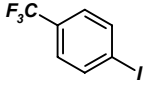
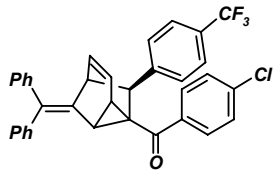
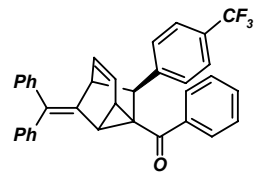
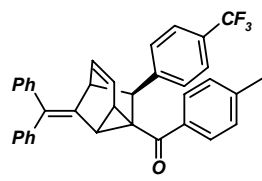
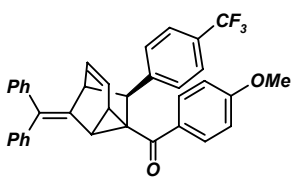
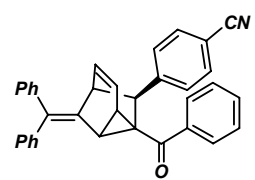
Nummer	Arylhalogenid 28	Propargyl- tritylether 32	Tricycloocten 35	Reaktionszeit	Ausbeute
1	 28b	32a	 35a	16 h	87 %
2	 28c	32a	 35b	12 h	91 %
3	 28a	32a	 35c	24 h	82 %
4 <sup>[b]</sup>	 28b	32a	 35d	12 h	75 %
5	 28e	32b	 35e	12 h	55 %
6	28e	32a	 35f	12 h	58 %
7	28e	32d	 35g	12 h	49 %



## 4 Allgemeiner Teil

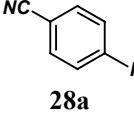
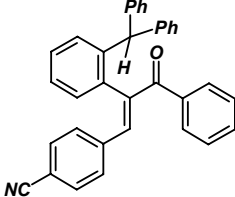
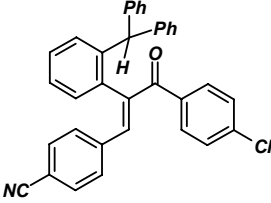
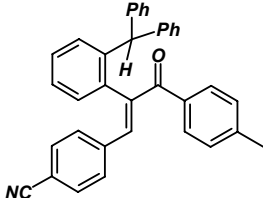
Nummer	Arylhalogenid 28	Propargyl- tritylether 32	Tricycloocten 35	Reaktionszeit	Ausbeute
8	28e	32e		12 h	52 %
9 <sup>[c]</sup>	 28f	32a		72 h	93 %
10	 28g	32b		16 h	99 %
11	28g	32a		16 h	85 %
12	28g	32c		16 h	92 %
13	28g	32d		16 h	93 %
14	28g	32e		16 h	93 %

## 4 Allgemeiner Teil

Nummer	Arylhalogenid <b>28</b>	Propargyl- tritylether <b>32</b>	Tricycloocten <b>35</b>	Reaktionszeit	Ausbeute
15	 <b>28h</b>	<b>32b</b>		72 h	99 %
16	<b>28h</b>	<b>32a</b>		72 h	97 %
17	<b>28h</b>	<b>32d</b>		72 h	99 %
18	<b>28h</b>	<b>32e</b>		72 h	98 %
19 <sup>[d]</sup>	<b>28a</b>	<b>32a</b>		30 min 135 °C, $\mu$ W	92 %

<sup>[a]</sup> allg. Reaktionsbedingungen der Tricyclooctensynthese: 1.50 mmol Arylhalogenid **28**, 1.65 mmol Propargyltritylether **32**, 53 mg PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und 14 mg CuI in 12 ml Butyronitril/Triethylamin (1:1) zuerst 1 h lang bei r.t., dann bei Siedetemperatur unter Rückfluss im geschlossenen Gefäß. <sup>[b]</sup> Reaktion in siedender THF/Triethylamin (1:1) Mischung. <sup>[c]</sup> Reaktion in siedender Toluol/Triethylamin (1:1) Mischung. <sup>[d]</sup> **28a** und **32a** wurden bei rt. in THF mit 1.0 eq NEt<sub>3</sub> gekuppelt, an Kieselgel filtriert und anschließend in Butyronitril/NEt<sub>3</sub> (1:1) 30 min lang bei 135 °C dielektrisch geheizt.

Tabelle 4.14 Substituenten und Produkte 36a-c der Chalkonsynthese<sup>[a]</sup>

Nummer	4-Iodbenzo- nitril <b>28a</b>	Propargyl- tritylether <b>32</b>	Chalkon <b>36</b>	Reaktions- zeit	Ausbeute	
1		<b>32a</b>		<b>36a</b>	72 h	82 %
2 <sup>[b]</sup>	<b>28a</b>	<b>32b</b>		<b>36b</b>	72 h	76 %
3	<b>28a</b>	<b>32d</b>		<b>36c</b>	12 h	82 %

<sup>[a]</sup> allg. Reaktionsbedingungen der Chalkonsynthese: 1.50 mmol 4-Iodbenzonitril **28a**, 1.65 mmol Propargyltritylether **32**, 53 mg PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und 14 mg CuI in 12 ml Toluol/Triethylamin (1:1) zuerst 1 h lang bei r.t., dann bei Siedetemperatur unter Rückfluss im geschlossenen Gefäß. <sup>[b]</sup> Reaktion in siedender Butyronitril/Triethylamin (1:1) Mischung.

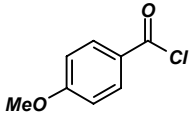
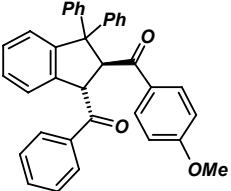
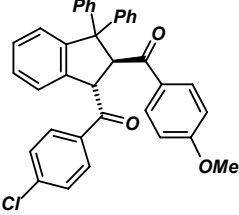
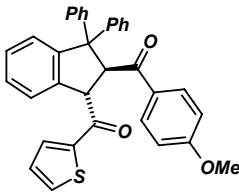
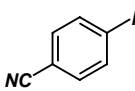
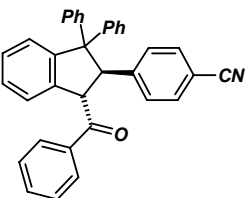
## 4 Allgemeiner Teil

Tabelle 4.15 Substituenten und Produkte 37a-e der 1H-Isochromensynthese<sup>[a]</sup>

Nummer	Säurechlorid <b>34</b>	Propargyl-tritylether <b>32</b>	1H-Isochromene <b>37</b>	Reaktionszeit	Ausbeute
1		<b>32a</b>		<b>37a</b> 12 h	61 %
2		<b>32a</b>		<b>37b</b> 12 h	89 %
3		<b>32e</b>		<b>37c</b> 12 h	58 %
4 <sup>[b]</sup>	<b>34a</b>	<b>32e</b>		<b>37d</b> 12 h	63 %
5	<b>34a</b>	<b>32c</b>		<b>37e</b> 12 h	88 %
6 <sup>[c]</sup>	<b>34c</b>	<b>32b</b>		<b>37f</b> 12 h	n.b.

<sup>[a]</sup> allg. Reaktionsbedingungen der 1H-Isochromensynthese: 1.50 mmol Säurechlorid **34**, 1.65 mmol Propargyl-tritylether **32**, 53 mg PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und 14 mg CuI in 12 ml Butyronitril/Triethylamin (1:1) zuerst 1 h lang bei r.t., dann bei Siedetemperatur unter Rückfluss im geschlossenen Gefäß. <sup>[b]</sup> **37d** wurde als 2.5:1 Mischung mit dem isomeren Indan **38c** erhalten. <sup>[c]</sup> **37f** konnte als Nebenprodukt bei der Synthese von **38b** isoliert und kristallisiert werden.

Tabelle 4.16 Substituenten und Produkte 38a und 38b der Indansynthese<sup>[a]</sup>

Nummer	4-Methoxybenzoylchlorid <b>34c</b>	Propargyltritylether <b>32</b>	1 <i>H</i> -Isochromene <b>38</b>	Reaktionszeit	Ausbeute	
1		<b>32a</b>		<b>38a</b>	12 h	72 %
2	<b>34c</b>	<b>32b</b>		<b>38b</b>	12 h	66 %
3 <sup>[b]</sup>	<b>34c</b>	<b>32e</b>		<b>38c</b>	12 h	63 %
4 <sup>[c]</sup>		<b>32a</b>		<b>38d</b>	DBU 5 min 120 °C, μW	62 %

<sup>[a]</sup> allg. Reaktionsbedingungen der Indansynthese: 1.50 mmol 4-Methoxybenzoylchlorid **34c**, 1.65 mmol Propargyltritylether **32**, 53 mg PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und 14 mg CuI in 12 ml Butyronitril/Triethylamin (1:1) zuerst 1 h lang bei r.t., dann bei Siedetemperatur unter Rückfluss im geschlossenen Gefäß. <sup>[b]</sup> **38c** wurde als 1:2.5 Mischung mit dem isomeren 1*H*-Isochromen **37d** erhalten. <sup>[c]</sup> **28a** und **32a** wurden bei rt. in THF mit 1.0 eq NEt<sub>3</sub> gekuppelt, an Kieselgel filtriert und anschließend in Butyronitril mit 1.15 eq DBU 5 min lang bei 120 °C dielektrisch geheizt.

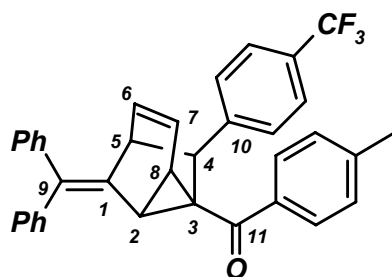
**Charakterisierung von 35**

Abbildung 4.23 Exemplarischer Lokantensatz für das Tricycloocten **35q**

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Tricyclooctene **35** treten als auffälligste Merkmale die Signale der vier aliphatischen Wasserstoffkerne **H**<sup>2</sup>, **H**<sup>4</sup>, **H**<sup>5</sup> und **H**<sup>8</sup> und der olefinischen Protonen **H**<sup>6</sup> und **H**<sup>7</sup> hervor. Ringströme innerhalb der Carbocyclen sind für komplizierte Aufspaltungen der einzelnen Signale verantwortlich. Im Folgenden wird die Verbindungs-kategorie der Tricyclooctene **35** exemplarisch anhand von Verbindung **35q** unter Verwendung von zweidimensionalen spektroskopischen Methoden diskutiert, da hier aufgrund von C-F-Kopplungen der quartäre Kohlenstoffkern **C**<sup>10</sup> eindeutig zu identifizieren ist. Ausgehend von **C**<sup>10</sup> erhält man ein Zugang zu den aliphatischen Kernen **H**<sup>3</sup>, **C**<sup>3</sup>, **H**<sup>4</sup>, **C**<sup>4</sup>, **H**<sup>5</sup> und **C**<sup>5</sup>. Mit Hilfe der gewonnenen Informationen aus **35q** ist somit eine Zuordnung der Wasserstoffkerne und Kohlenstoffatome der restlichen Vertreter **35** möglich (Tabelle 4.17).

Ausgangspunkt zur Bestimmung der Protonen- und Kohlenstoffkernresonanzen ist der quartäre Kern **C**<sup>10</sup>, der aufgrund einer <sup>5</sup>J<sub>C-F</sub>-Kopplung zu den Fluoratomen der CF<sub>3</sub>-Gruppe bei einer Verschiebung  $\delta$  142.5 auszumachen ist. Als weiterer Ausgangspunkt dient der quartäre Carbonylkohlenstoffkern **C**<sup>11</sup>, der aufgrund der typischen Tieffeldverschiebung bei  $\delta$  199.4 zuzuordnen ist. Im HMBC-Spektrum von **35q** zeigen beide Kerne **C**<sup>10</sup> und **C**<sup>11</sup> jeweils ein Kreuzsignal zu dem Wasserstoffatom **H**<sup>4</sup> bei  $\delta$  4.17. Aus dem C-H-COSY-Spektrum ist die zugehörige Kohlenstoffresonanz **C**<sup>4</sup> bei  $\delta$  47.1 zu entnehmen. Ausgehend von **H**<sup>4</sup> ist es nun möglich, die weiteren aliphatischen und olefinischen Protonen mittels entsprechender Kreuzsignale im H-H-COSY-Spektrum von **35q** zu identifizieren. Der zu **H**<sup>4</sup> benachbarte Wasserstoffkern **H**<sup>5</sup> tritt bei  $\delta$  3.66 in Resonanz, die zugehörige Methinkohlenstoffresonanz von **C**<sup>5</sup> ist im Kohlenstoff-NMR-Spektrum bei  $\delta$  45.8 angesiedelt. Anhand eines Kontakts bei  $\delta$  5.61 im H-H-COSY-Spektrum ist der benachbarte Kern **H**<sup>6</sup> zuzuordnen. Aus dem C-H-COSY-Spektrum ist das Signal des zugehörigen Kohlenstoffkerns **C**<sup>6</sup> bei  $\delta$  126.1 zu erkennen. Das Proton **H**<sup>7</sup> tritt im H-H-COSY-Spektrum bei  $\delta$  6.26 in Resonanz und weist im

C-H-COSY-Spektrum ein Kreuzsignal zu  $C^7$  bei  $\delta 125.1$  auf. Der aliphatische Wasserstoffkern  $H^8$  ist aufgrund eines Kontakts mit dem benachbarten Kern  $H^7$  bei  $\delta 3.21$  auszumachen, der zugehörige Kohlenstoffkern  $C^8$  bei  $\delta 27.0$ . Das Signal des aliphatischen Wasserstoffatoms  $H^2$  ist letztendlich, aufgrund des entsprechenden Kreuzsignals mit  $H^8$ , bei einer Verschiebung  $\delta 2.89$  angesiedelt. Der zugehörige Kohlenstoffkern  $C^2$  tritt bei  $\delta 32.7$  in Resonanz und kann mittels korrelationspektroskopischer Methoden zugeordnet werden. Die Identifizierung von  $C^3$  mittels 135-DEPT-Spektroskopie, bei einer chemischen Verschiebung  $\delta 42.9$  ist eindeutig, da kein weiterer aliphatischer Kohlenstoffkern in Verbindung **35q** existiert. Die Zuordnung der Kohlenstoffkerne  $C^1$  und  $C^9$  erfolgte ebenfalls mittels HMBC-Spektroskopie. Zwischen den Protonen  $H^2$  und  $H^8$  und dem Kohlenstoffkern  $C^1$  sind Kreuzsignale angesiedelt. Ein Abgleich mit dem 135-DEPT-Spektrum von **35q** belegt eindeutig, dass der quartäre Kohlenstoffkern  $C^1$  bei einer Verschiebung von  $\delta 137.7$  in Resonanz tritt. Das C-Atom  $C^9$  ist aufgrund eines Kontakts mit  $H^5$  bei einer Verschiebung von  $\delta 135.8$  eindeutig zuzuordnen.

Im Massenspektrum von **35q** sticht das Signal des Moleküliions  $M^+$  hervor, das gleichzeitig auch das Basissignal in dem EI-Massenspektrum darstellt. Weiter sind Molekülfragmente identifizierbar, die auf  $\alpha$ -Spaltungen zu den Carbonylgruppen mit den Verlusten von Aryl- bzw. Benzoylfragmenten hinweisen.

Mit Hilfe des Infrarotspektrums von **35q** lässt sich eindeutig die Carbonylfunktionalität des arylsubstituierten Ketons als Banden starker Intensität bei Wellenzahlen um  $1660\text{ cm}^{-1}$  identifizieren.

## 4 Allgemeiner Teil

Tabelle 4.17 Ausgewählte  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Daten von 35 aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$  bei 25 °C und 300 MHz, bzw. 75 MHz

Verbin- dung	C <sup>1</sup>	H <sup>2</sup> C <sup>2</sup>	C <sup>3</sup>	H <sup>4</sup> C <sup>4</sup>	H <sup>5</sup> C <sup>5</sup>	H <sup>6</sup> C <sup>6</sup>	H <sup>7</sup> C <sup>7</sup>	H <sup>8</sup> C <sup>8</sup>	C <sup>9</sup>	C <sup>10</sup>	C <sup>11</sup>
35a	$\delta$ 138.5	$\delta$ 2.93 $\delta$ 34.0	$\delta$ 44.7	$\delta$ 4.43 $\delta$ 45.7	$\delta$ 3.87 $\delta$ 45.7	$\delta$ 5.79 $\delta$ 126.8	$\delta$ 6.25 $\delta$ 125.1	$\delta$ 3.24 $\delta$ 27.6	$\delta$ 136.4	$\delta$ 141.6	$\delta$ 199.6
35b	$\delta$ 138.2	$\delta$ 2.94 $\delta$ 33.2	$\delta$ 43.3	$\delta$ 4.15 $\delta$ 46.8	$\delta$ 3.64 $\delta$ 45.9	$\delta$ 5.59 $\delta$ 126.1	$\delta$ 6.25 $\delta$ 125.2	$\delta$ 3.24 $\delta$ 27.5	$\delta$ 136.3	$\delta$ 141.6	$\delta$ 199.9
35c	$\delta$ 136.7	$\delta$ 2.98 $\delta$ 34.2	$\delta$ 43.3	$\delta$ 4.25 $\delta$ 46.5	$\delta$ 3.60 $\delta$ 46.1	$\delta$ 5.58 $\delta$ 126.4	$\delta$ 6.22 $\delta$ 124.8	$\delta$ 3.33 $\delta$ 30.0	$\delta$ 136.1	$\delta$ 144.1	$\delta$ 190.2
35d	$\delta$ 137.4	$\delta$ 2.93 $\delta$ 33.3	$\delta$ 43.2	$\delta$ 4.16 $\delta$ 47.1	$\delta$ 3.67 $\delta$ 45.9	$\delta$ 5.60 $\delta$ 126.2	$\delta$ 6.25 $\delta$ 125.1	$\delta$ 3.26 $\delta$ 27.4	$\delta$ 136.0	$\delta$ 145.6	$\delta$ 200.2
35e	$\delta$ 137.3	$\delta$ 2.89 $\delta$ 33.4	$\delta$ 43.1	$\delta$ 4.08 $\delta$ 47.0	$\delta$ 3.66 $\delta$ 45.8	$\delta$ 5.60 $\delta$ 126.2	$\delta$ 6.24 $\delta$ 125.0	$\delta$ 3.24 $\delta$ 27.3	$\delta$ 136.2	$\delta$ 143.7	$\delta$ 199.0
35f	$\delta$ 137.6	$\delta$ 2.91 $\delta$ 33.4	$\delta$ 43.2	$\delta$ 4.14 $\delta$ 47.0	$\delta$ 3.65 $\delta$ 45.8	$\delta$ 5.60 $\delta$ 126.3	$\delta$ 6.24 $\delta$ 125.0	$\delta$ 3.25 $\delta$ 27.4	$\delta$ 135.9	$\delta$ 141.7	$\delta$ 200.3
35g	$\delta$ 137.7	$\delta$ 2.88 $\delta$ 32.9	$\delta$ 43.0	$\delta$ 4.16 $\delta$ 47.2	$\delta$ 3.66 $\delta$ 45.8	$\delta$ 5.60 $\delta$ 126.1	$\delta$ 6.24 $\delta$ 125.1	$\delta$ 3.21 $\delta$ 27.0	$\delta$ 135.8	$\delta$ 143.1	$\delta$ 199.5
35h	$\delta$ 137.8	$\delta$ 2.84 $\delta$ 32.3	$\delta$ 42.7	$\delta$ 4.16 $\delta$ 47.6	$\delta$ 3.66 $\delta$ 45.9	$\delta$ 5.59 $\delta$ 126.0	$\delta$ 6.24 $\delta$ 125.2	$\delta$ 3.17 $\delta$ 26.9	$\delta$ 135.7	$\delta$ 144.1	$\delta$ 197.9
35i	$\delta$ 137.7	$\delta$ 2.87 $\delta$ 33.6	$\delta$ 43.4	$\delta$ 4.10 $\delta$ 47.0	$\delta$ 3.61 $\delta$ 45.9	$\delta$ 5.56 $\delta$ 126.3	$\delta$ 6.20 $\delta$ 125.0	$\delta$ 3.22 $\delta$ 27.5	$\delta$ 135.9	$\delta$ 141.8	$\delta$ 200.4
35j	$\delta$ 137.4	$\delta$ 2.89 $\delta$ 33.5	$\delta$ 43.1	$\delta$ 4.08 $\delta$ 47.0	$\delta$ 3.65 $\delta$ 45.8	$\delta$ 5.59 $\delta$ 126.3	$\delta$ 6.23 $\delta$ 125.0	$\delta$ 3.24 $\delta$ 27.4	$\delta$ 136.1	$\delta$ 143.4	$\delta$ 199.1
35k	$\delta$ 137.7	$\delta$ 2.91 $\delta$ 33.5	$\delta$ 43.3	$\delta$ 4.14 $\delta$ 46.9	$\delta$ 3.65 $\delta$ 45.9	$\delta$ 5.59 $\delta$ 126.3	$\delta$ 6.24 $\delta$ 125.0	$\delta$ 3.26 $\delta$ 27.4	$\delta$ 138.5	$\delta$ 143.7	$\delta$ 200.4
35l	$\delta$ 137.2	$\delta$ 2.95 $\delta$ 34.9	$\delta$ 43.3	$\delta$ 4.30 $\delta$ 46.3	$\delta$ 3.65 $\delta$ 46.3	$\delta$ 5.59 $\delta$ 126.5	$\delta$ 6.23 $\delta$ 124.7	$\delta$ 3.37 $\delta$ 30.2	$\delta$ 135.7	$\delta$ 143.5	$\delta$ 190.5
35m	$\delta$ 137.8	$\delta$ 2.88 $\delta$ 33.0	$\delta$ 43.0	$\delta$ 4.16 $\delta$ 47.2	$\delta$ 3.65 $\delta$ 45.8	$\delta$ 5.59 $\delta$ 126.1	$\delta$ 6.23 $\delta$ 125.1	$\delta$ 3.22 $\delta$ 27.1	$\delta$ 135.7	$\delta$ 143.0	$\delta$ 199.6
35n	$\delta$ 137.9	$\delta$ 2.85 $\delta$ 32.4	$\delta$ 42.7	$\delta$ 4.16 $\delta$ 47.6	$\delta$ 3.66 $\delta$ 45.9	$\delta$ 5.59 $\delta$ 126.0	$\delta$ 6.24 $\delta$ 125.2	$\delta$ 3.17 $\delta$ 26.9	$\delta$ 135.6	$\delta$ 143.8	$\delta$ 198.0
35o	$\delta$ 137.3	$\delta$ 2.88 $\delta$ 33.2	$\delta$ 43.2	$\delta$ 4.07 $\delta$ 46.9	$\delta$ 3.64 $\delta$ 45.8	$\delta$ 5.60 $\delta$ 126.3	$\delta$ 6.24 $\delta$ 125.0	$\delta$ 3.22 $\delta$ 27.3	$\delta$ 136.2	$\delta$ 142.1	$\delta$ 198.9
35p	$\delta$ 137.6	$\delta$ 2.92 $\delta$ 33.2	$\delta$ 43.2	$\delta$ 4.15 $\delta$ 46.8	$\delta$ 3.64 $\delta$ 45.8	$\delta$ 5.61 $\delta$ 16.3	$\delta$ 6.25 $\delta$ 125.1	$\delta$ 3.24 $\delta$ 27.3	$\delta$ 136.0	$\delta$ 142.4	$\delta$ 200.2
35q	$\delta$ 137.7	$\delta$ 2.89 $\delta$ 32.7	$\delta$ 42.9	$\delta$ 4.17 $\delta$ 47.1	$\delta$ 3.66 $\delta$ 45.8	$\delta$ 5.61 $\delta$ 126.1	$\delta$ 6.26 $\delta$ 125.1	$\delta$ 3.21 $\delta$ 27.0	$\delta$ 135.8	$\delta$ 142.5	$\delta$ 199.4
35r	$\delta$ 137.9	$\delta$ 2.84 $\delta$ 32.0	$\delta$ 42.6	$\delta$ 4.15 $\delta$ 47.3	$\delta$ 3.64 $\delta$ 45.7	$\delta$ 5.59 $\delta$ 126.0	$\delta$ 6.25 $\delta$ 125.3	$\delta$ 3.14 $\delta$ 26.7	$\delta$ 135.8	$\delta$ 142.5	$\delta$ 197.8
35s	$\delta$ 138.2	$\delta$ 2.90 $\delta$ 33.1	$\delta$ 43.1	$\delta$ 4.10 $\delta$ 46.9	$\delta$ 3.60 $\delta$ 45.7	$\delta$ 5.57 $\delta$ 126.1	$\delta$ 6.22 $\delta$ 125.1	$\delta$ 3.20 $\delta$ 27.4	$\delta$ 136.2	$\delta$ 143.9	$\delta$ 199.9



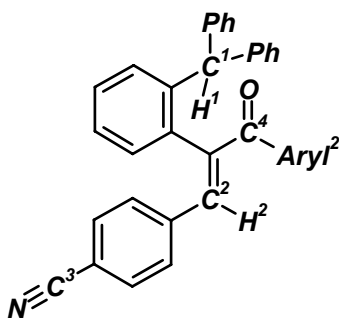
**Charakterisierung von 36**

Abbildung 4.24 Lokantensatz der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Arylketone 36

Auffälligstes Merkmal der Chalkone **36a-c** sind die Signale der Methinprotonen  $\mathbf{H}^1$ , die als Singulets zwischen  $\delta$  5.43 (**36a**) und 5.53 (**36c**) in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in Resonanz treten (Tabelle 4.18). Aufgrund der Einflüsse der Anisotropiekegel der benachbarten Aromaten erfahren  $\mathbf{H}^1$  eine magnetische Entschirmung. Folglich sind die Resonanzen zu tiefem Feld verschoben. Mittels C-H-COSY-Spektroskopie sind die zugehörigen Methinkohlenstoffresonanzen von  $\mathbf{C}^4$  bei Verschiebungen zwischen  $\delta$  53.8 (**36c**) und 54.9 (**36a**) auszumachen. Die  $\beta$ -ständigen Wasserstoffkerne  $\mathbf{H}^2$  der Chalkoneinheiten sind, aufgrund massiver Überlagerungen mit den Phenylprotonen in den Protonenspektren weder mittels eindimensionaler Methoden noch mittels korrelierender Spektroskopie zuzuordnen. Gleiches gilt für die  $\beta$ -ständigen Methinkohlenstoffresonanzen  $\mathbf{C}^2$ . Charakteristisch für Benzonitriluntereinheiten sind die Resonanzen der quartären Kohlenstoffkerne  $\mathbf{C}^3$ , die in den  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren in einem engen Bereich zwischen  $\delta$  118.3 (**36b**) und 118.4 (**36a** und **36c**) angesiedelt sind. Die Resonanzen der Carbonylgruppen der Chalkone **36** sind in den Kohlenstoffspektren eindeutig bei Tieffeldverschiebungen zwischen  $\delta$  195.0 (**36b**) und 196.4 (**36a**) identifiziert.

**Tabelle 4.18** Ausgewählte  $^1\text{H-NMR}$  und  $^{13}\text{C-NMR}$  Daten von **36** aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$  bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  und  $300\text{ MHz}$ , bzw.  $75\text{ MHz}$

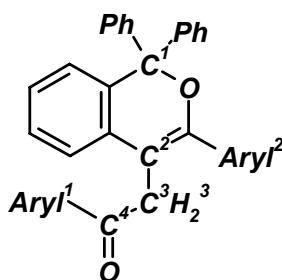
Verbindung	$\text{H}^1$ $\text{C}^1$	$\text{H}^2$ $\text{C}^2$	$\text{C}^3$	$\text{C}^4$
<b>36a</b>	$\delta 5.43$ (s)	n.b. <sup>[a]</sup>		
	$\delta 54.9$	n.b. <sup>[b]</sup>	$\delta 118.4$	$\delta 196.4$
<b>36b</b>	$\delta 5.46$ (s)	n.b. <sup>[a]</sup>		
	$\delta 53.9$	n.b. <sup>[b]</sup>	$\delta 118.3$	$\delta 195.0$
<b>36c</b>	$\delta 5.53$ (s)	n.b. <sup>[a]</sup>		
	$\delta 53.8$	n.b. <sup>[b]</sup>	$\delta 118.4$	$\delta 196.0$

<sup>[a]</sup> Die Protonenresonanzen  $\text{H}^2$  sind mit den Signalen der Phenylgruppen überlagert. <sup>[b]</sup> Die Signale der Methinkohlenstoffkerne  $\text{C}^2$  überlagern mit Kohlenstoffresonanzen aus dem aromatischen Bereich.

Aus den EI-Massenspektren von **36** geht hervor, dass es sich um eine thermisch stabile Verbindungsklasse handelt, da die Signale der Molekülonen von **36a** und **36b** gleichzeitig die Basissignale darstellen. Allen EI-Massenspektren von **36** sind Fragmentationensignale  $m/z = 370$  mit relativen Intensitäten zwischen 29 (**36b**) und 11 (**36c**) gemeinsam. Diese resultieren aus  $\alpha$ -Spaltungen unter Verlust der Aroyleinheiten.

In den IR-Spektren von **36** sind Absorptionsbanden starker Intensitäten bei Wellenzahlen zwischen  $2227\text{ cm}^{-1}$  (**36a** und **36b**) und  $2211\text{ cm}^{-1}$  (**36c**) angeordnet, die den (C-N)-Valenzschwingungen der Benzonitrilgruppen zuzuordnen sind. Charakteristisch für die Verbindungsklasse der Chalkone sind starke Absorptionsbanden in den IR-Spektren zwischen  $1652\text{ cm}^{-1}$  (**36b** und **36c**) und  $1652\text{ cm}^{-1}$  (**36a**) die eindeutig auf das Vorhandensein  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Ketone schließen lassen.

### Charakterisierung von 37



**Abbildung 4.25** Lokantensatz der  $1\text{H}$ -Isochromene **37**

Auffälligste Merkmale in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **37** sind die Protonenresonanzen  $\text{H}^3$  der Methyleinheiten, die von den Carbonylgruppen  $\text{C}^4$  und den  $1H$ -Isochromengerüsten flankiert sind (Tabelle 4.19). Bei chemischen Verschiebungen zwischen  $\delta$  4.02 (**37a** und **37d**) und 4.23 (**37e**) sind die Signale der diastereotopen Protonen  $\text{H}^3$  als Singulets in den Protonenspektren zuzuordnen. Die zugehörigen Methylenkohlenstoffkerne  $\text{C}^3$  sind mittels 135-DEPT- und C-H-COSY-Spektren zwischen  $\delta$  39.3 (**37b**) und 40.3 (**37d**) zu identifizieren. Mit Hilfe von HMBC-Spektren von **37** ist es möglich, die olefinischen Kohlenstoffatome  $\text{C}^2$  des  $1H$ -Isochromengerüsts anhand entsprechender Kreuzsignale zu  $\text{H}^3$ , zwischen  $\delta$  106.8 (**37d**) und 107.7 (**37e**) auszumachen. Weitere charakteristische Signale in den Kohlenstoffresonanzspektren sind zum einen die Resonanzen der Carbonylkohlenstoffkerne  $\text{C}^4$ , die bei Tieffeldverschiebungen zwischen  $\delta$  190.5 (**37e**) und 198.2 (**37b**) angesiedelt sind und zum anderen die Signale der quartären Kohlenstoffkerne  $\text{C}^1$  des  $1H$ -Isochromengerüsts zwischen  $\delta$  86.6 (**37c**) und 87.0 (**37e**).

**Tabelle 4.19** Ausgewählte  $^1\text{H}$ -NMR und  $^{13}\text{C}$ -NMR Daten von **37** aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$  bei 25 °C und 300 MHz, bzw. 75 MHz

Verbindung	$\text{H}^3$			
	$\text{C}^1$	$\text{C}^2$	$\text{C}^3$	$\text{C}^4$
<b>37a</b>	$\delta$ 86.8	$\delta$ 107.5	$\delta$ 4.02 (s) $\delta$ 40.2	$\delta$ 191.1
<b>37b</b>	$\delta$ 86.8	$\delta$ 107.5	$\delta$ 4.09 (s) $\delta$ 39.3	$\delta$ 198.2
<b>37c</b>	$\delta$ 86.6	$\delta$ 107.2	$\delta$ 4.03 (s) $\delta$ 39.4	$\delta$ 197.1
<b>37d</b>	$\delta$ 86.7	$\delta$ 106.8	$\delta$ 4.02 (s) $\delta$ 40.3	n.b. <sup>[a]</sup>
<b>37e</b>	$\delta$ 87.0	$\delta$ 107.7	$\delta$ 4.23 (s) $\delta$ 40.2	$\delta$ 190.5

<sup>[a]</sup> Das  $1H$ -Isochromen **37d** fällt im 2.5:1-Gemisch mit dem Indan **38c** an, eine Zuordnung des Carbonylkohlenstoffatoms  $\text{C}^4$  ist somit unmöglich.

Dominierende Fragmentierungsmuster in den EI-Massenspektren von **37** sind  $\alpha$ -Spaltungen zu den Carbonylgruppen. Fragmentationen, die den Abspaltungen der Aroylgruppen ( $\text{M}^+ - \text{C}(\text{O})\text{Aryl}^1$ ) mit relativen Intensitäten zwischen 41 (**37c**) und 25 (**37e**) entsprechen, sind in den Massenspektren identifizierbar. Die Basissignale in den EI-Massenspektren von **37**

weisen auf komplizierte Fragmentierungsvorgänge hin. In allen Fällen stellen die Fragmentionen ( $\text{Aryl}^2\text{C}(\text{O})^+$ ) die Signale größter Intensitäten dar.

Das Vorhandensein von Aroylfunktionalitäten belegen die Infrarotspektren von **37**, Banden starker Intensitäten zwischen Wellenzahlen  $1661$  (**37a**) und  $1687\text{ cm}^{-1}$  (**37b**) sind auf C-O-Valenzschwingungen zurückzuführen.

### Charakterisierung von 38

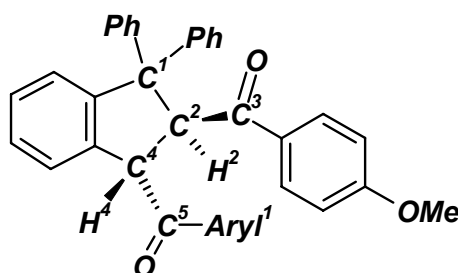


Abbildung 4.26 Lokantensatz der Indane **38**

Den Einstieg in die NMR-spektroskopische Charakterisierung der Indane **38** liefern die quartären Kohlenstoffkerne  $\text{C}^1$ , die bei Verschiebungen zwischen  $\delta 65.3$  (**38a**) und  $65.5$  (**38c**) in den Kohlenstoffspektren angesiedelt sind (Tabelle 4.20). Kontakte in den HMBC-Spektren identifizieren die benachbarten Methinprotonen  $\text{H}^2$  zwischen  $\delta 5.87$  (**38c**) und  $5.96$  (**38a**), die als Dubletts mit Kopplungskonstanten  $^3J = 9.7\text{ Hz}$  (**38b**) bzw.  $^3J = 9.4\text{ Hz}$  (**38a** und **38c**) in den Protonenspektren aufspalten. Mit Hilfe von C-H-korrelierender Spektroskopie sind die zugehörigen Kohlenstoffresonanzen der Kerne  $\text{C}^2$  zwischen  $\delta 63.2$  (**38a**) und  $64.9$  (**38c**) zuzuordnen. Die Carbonylkohlenstoffatome  $\text{C}^3$  sind ebenfalls mittels HMBC-Spektren zuzuordnen, die entsprechenden Resonanzen von  $\text{C}^3$  sind in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zwischen  $\delta 198.7$  (**38b**) und  $199.7$  (**38a**) zu erkennen. Ausgehend von  $\text{H}^2$  können mittels H-H-COSY Spektren die Kerne  $\text{H}^4$  zwischen  $\delta 5.79$  (**38c**) und  $5.90$  (**38a**) identifiziert werden. Auch für die Wasserstoffresonanzen von  $\text{H}^4$  werden Kopplungskonstanten von  $^3J = 9.7\text{ Hz}$  (**38b**) bzw.  $^3J = 9.4\text{ Hz}$  (**38a** und **38c**) gefunden. In Übereinstimmung mit den Beträgen der Kopplungskonstanten der Protonensignale von  $\text{H}^2$  und  $\text{H}^4$  liegen die Aroylsubstituenten in **38** in (*s*)-*trans*-Anordnungen vor. Die Kohlenstoffkerne  $\text{C}^4$ , an die die Protonen  $\text{H}^4$  gebunden sind, können ebenfalls mit Hilfe von C-H-COSY Spektren zwischen  $\delta 52.0$  (**38c**) und  $52.8$  (**38a**) identifiziert werden. Die Resonanzen der benachbarten Carbonylkohlenstoffkerne  $\text{C}^5$  sind zwischen  $\delta 197.9$  (**38b**) und  $198.0$  (**38a**) in den Kohlenstoffspektren angeordnet. Die Zuordnung erfolgt mittels Kontakten zwischen  $\text{C}^5$  und  $\text{H}^4$  in den HMBC-Spektren.

**Tabelle 4.20** Ausgewählte  $^1\text{H-NMR}$  und  $^{13}\text{C-NMR}$  Daten von **38** aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$  bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  und  $300\text{ MHz}$ , bzw.  $75\text{ MHz}$

Verbindung	$\text{H}^2$		$\text{H}^4$		
	$\text{C}^1$	$\text{C}^2$	$\text{C}^3$	$\text{C}^4$	$\text{C}^5$
<b>38a</b>		$\delta 5.96$ (d, $J=9.4\text{ Hz}$ )		$\delta 5.90$ (d, $J=9.4\text{ Hz}$ )	
	$\delta 65.3$	$\delta 63.2$	$\delta 199.7$	$\delta 52.8$	$\delta 198.0$
<b>38b</b>		$\delta 5.90$ (d, $J=9.7\text{ Hz}$ )		$\delta 5.82$ (d, $J=9.7\text{ Hz}$ )	
	$\delta 65.4$	$\delta 63.6$	$\delta 198.7$	$\delta 52.7$	$\delta 197.9$
<b>38c</b>		$\delta 5.87$ (d, $J=9.4\text{ Hz}$ )		$\delta 5.79$ (d, $J=9.4\text{ Hz}$ )	
	$\delta 65.5$	$\delta 64.9$	n.b. <sup>[a]</sup>	$\delta 52.0$	n.b. <sup>[a]</sup>
<b>38d</b>		$\delta 5.64$ (d, $J=10.8\text{ Hz}$ )		$\delta 5.32$ (d, $J=10.8\text{ Hz}$ )	
	$\delta 65.7$	$\delta 57.8$	n.v. <sup>[b]</sup>	$\delta 53.4$	$\delta 198.1$

<sup>[a]</sup> Das Indan **38c** fällt im 1:2.5-Gemisch mit dem 1H-Isochromen **37d** an, eine Zuordnung des Carbonylkohlenstoffresonanzen von  $\text{C}^3$  und  $\text{C}^5$  ist somit unmöglich. <sup>[b]</sup> Die Aroylgruppe an  $\text{C}^2$  ist gegen 4-NCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> substituiert.

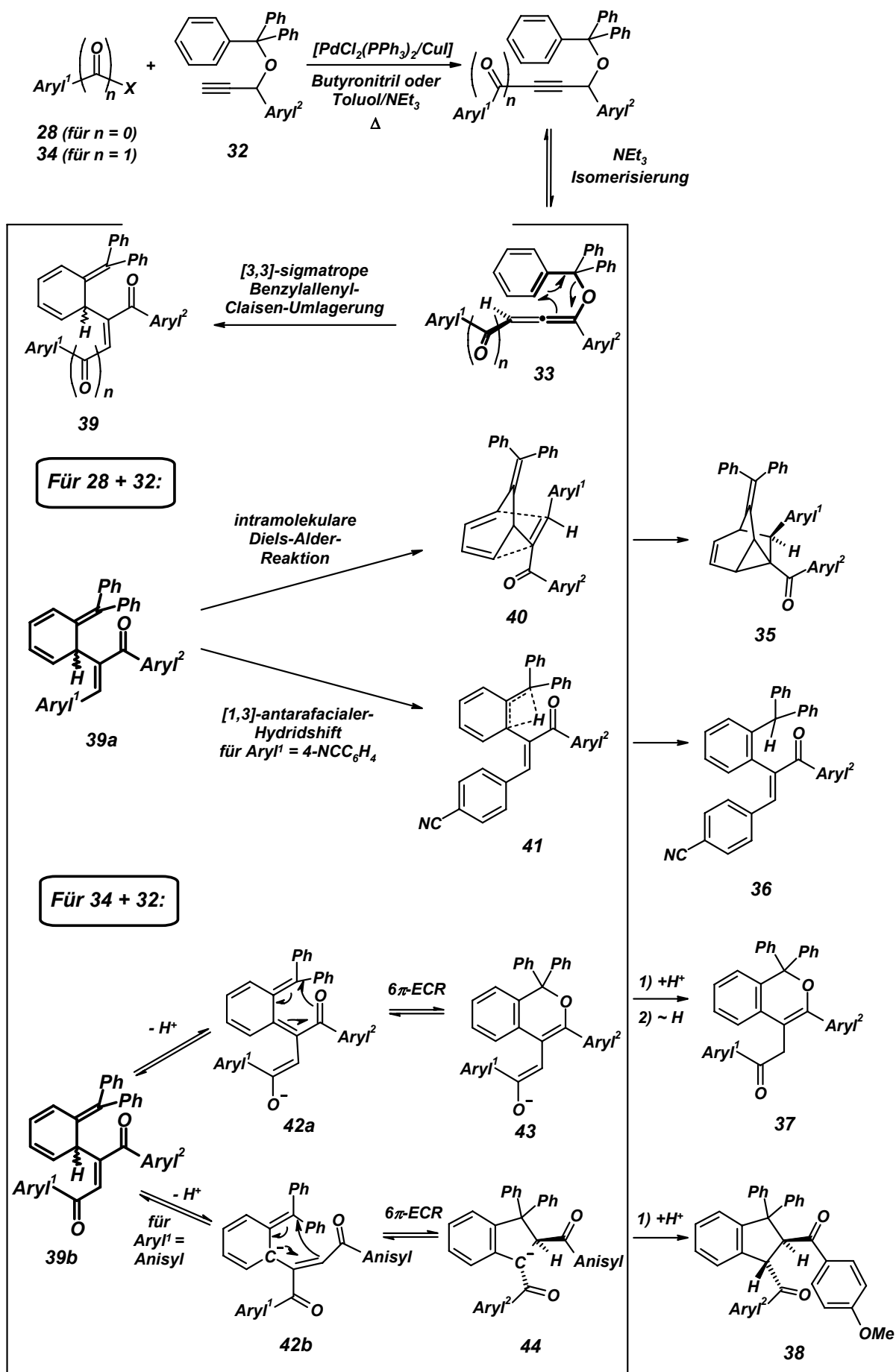
In den EI-Massenspektren von **38** werden die Molekülionensignale mit großen Intensitäten detektiert (76 für **38a**) und (78 für **38b**). Die Basissignale in den Massenspektren entstammen  $\alpha$ -Spaltungen, unter Verlust der Fragmente  $\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ .

Aus Infrarotspektren von **38** sind zwei Banden starker Intensitäten bei Wellenzahlen zwischen  $1669$  (**38a**) und  $1667\text{ cm}^{-1}$  (**38b**) bzw.  $1600$  (**38b**) und  $1599\text{ cm}^{-1}$  (**38a**) zu entnehmen. Diese sind den C-O-Valenzschwingungen der Carbonylgruppen zuzuordnen.

Für die vier beobachteten Produkte – Tricyclooctene **35**, Chalkone **36**, 1*H*-Isochromene **37** und Indane **38** – weist die Ergebnisanalyse auf kongruente und strukturähnliche Intermediate **39** hin, die in einer nachfolgenden mechanistischen Dichotomie die Grundlage für die produktformierenden Schritte darstellen. Mechanistisch gesehen kann diese neue Hetero-Dominosequenz in folgender Weise gedeutet werden (Schema 4.75). Die Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion von akzeptorsubstituierten Arylhalogeniden **28** oder aromatischen Säurechloriden **34** und 1-Arylpropargyltritylethern **32** bringt Trityloxyallene **33** hervor, die in einer [3,3]-sigmatropen Benzylallenyl-*Claisen*-Umlagerung zu den gemeinsamen Diphenylmethylencyclohexadienintermediaten **39** reagieren. In dieser neuen Kupplungs-Isomerisierungs-*Claisen*-Dominoreaktion stellen die Intermediate **39** hochgradig ungesättigte und damit reaktive Spezies dar. Die nachfolgenden intramolekularen Transformationsschritte sind hochsensibel für geringste elektronische Nuancen und führen zu einer Gabelung der Reaktionspfade.

Für die Reaktion von elektronenziehenden Arylhalogeniden **28** und Propargyltritylethern **32** wird als anfängliches Intermediat **39a** erhalten, das eine 5-Vinyl-1,3-cyclohexadien-Untereinheit aufweist. Auf die funktionellen Struktureinheiten reduziert, handelt es sich um ein cyclisches Kohlenstoffdien mit angeknüpfter elektronenarmer Dienophileinheit, die in einer intramolekularen *Diels-Alder*-Reaktion **40** mit normalem Elektronenbedarf Tricyclooctene **35** als Reaktionsprodukte hervorbringt.<sup>[200]</sup> Dieser Reaktionspfad, der die hoch effiziente Bildung von vier neuen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen und eines komplexen tricyclischen Kohlenstoffgerüsts zur Folge hat, kann als eine KI-*Claisen-Diels-Alder*-Dominosequenz aufgefasst werden.

Eine Ausnahme unter den elektronendefizienten Arylhalogeniden **28** stellt 4-Iodobenzonitril **28a** dar. Die Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion von **28a** und den Tritylethern **32a**, **32b** und **32d** liefert  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Arylketone **36**. Ausgehend von **39a** ist ein radikalischer 1,3-Hydridshift, unterstützt von der radikalstabilisierenden Wirkung der Cyanogruppe,<sup>[166, 167, 201]</sup> wahrscheinlich, der unter Rearomatisierung die Chalkone **36** hervorbringt. Eine stufenweise [1,3]-*H*-Verschiebung *via* Deprotonierung-Reprotonierung ist auszuschließen, da die  $\sigma_p$ -Konstante aus der *Hammett*-Gleichung für eine Cyanogruppe (**28a**) zwischen Nitro- (**28c**) und Methylketon- (**28e**) bzw. Methylestersubstituenten (**28g**) angesiedelt ist,<sup>[140]</sup> aber die Reaktion von **28c,e** und **28g** mit Tritylethern **32** Tricyclooctene **35** als einzige Reaktionsprodukte hervorbringt.



Schema 4.75 Mechanistische Deutung der Kupplungs-Isomerisierungs-Claisen-Dominosequenz

Dass es sich um geringfügige elektronische Variationen handelt, zeigt die Bildung des Tricyclooctens **35c**. Hier überkompensieren die elektronischen Eigenschaften des 2-Thienylsubstituenten in **32c** die radikalstabilisierenden Eigenschaften von **28a**. Folglich dominiert die IMDA (Intermediat **40**) die radikalische [1,3]-*H*-Verschiebung (Intermediat **41**).

Die Reaktion von aromatischen Säurechloriden **34** mit Propargyltritylethern **32** unter den Reaktionsbedingungen der KIR durchläuft ebenfalls das Intermediat **39**. Bei der Verwendung von Säurechloriden **34** handelt es sich bei den reaktiven Intermediaten um 5-Aroylvinyl-1,3-cyclohexadiene **39b**. Da Aroylsubstituenten signifikant stärker elektronenziehend als akzeptorsubstituierte Arylgruppen sind, unterliegt **39b** folgerichtig einer Deprotonierung durch Triethylamin unter Ausbildung zweier möglicher resonanzstabilisierter anionischer Grenzstrukturen. Entweder bildet sich ein vinyloges Enolat **42a** oder, falls das elektronenreichere 4-Methoxybenzoylchlorid **34c** als Akzeptorkomponente verwendet wurde, ein Carbanion **42b**. Auch hier wird die elektronenziehende Funktion der konjugierten Carbonylgruppen nachhaltig durch die Arylsubstituenten beeinflusst, was eine Gleichgewichtseinstellung von *E/Z*-Doppelbindungsisomeren von **42a** und **42b** zur Folge hat. Elektronendefiziente Arylsubstituenten an den Carbonylgruppen stabilisieren das vinyloge *Z*-Enolat **42a**, das in einer nachfolgenden  $6\pi$ -Elektrocyclisierung des Heterohexatriens unter Rearomatisierung das Enolat **43** bildet. Reprotonierung von **43** und Keto-Enol-Tautomerie führen schließlich zu den *1H*-Isochromenen **37**.

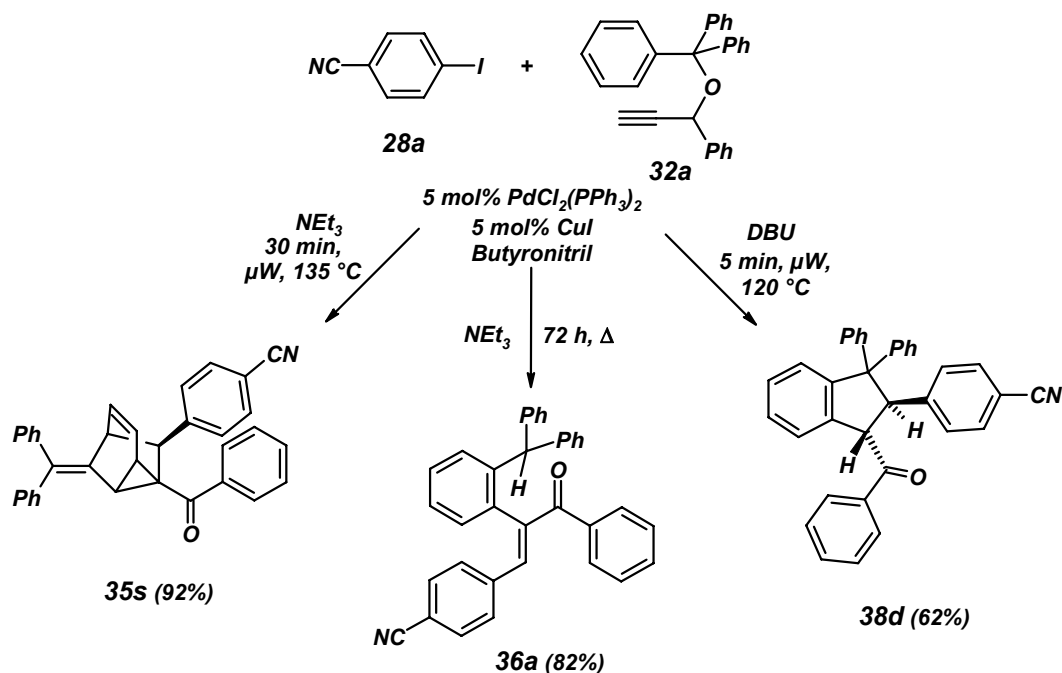
Elektronenreiche Arylsubstituenten an der Enonfunktionalität, wie etwa Anisylgruppen, begünstigen die carbanionische *E*-Doppelbindungsresonanzstruktur **42b**, die formal gesehen ein 1,4-Pentadienid darstellt. In einer nachfolgenden  $6\pi$ -Elektrocyclisierung unter Ausbildung des Anions **44** erfolgt der Ringschluss bei gleichzeitiger Rearomatisierung. Eine thermodynamisch kontrollierte Reprotonierung von **44** liefert die Indane **38**, welche ein *trans*-konfiguriertes 1,2-Diaroylsubstitutionsmuster am Grundgerüst aufweisen. Dass es sich bei der Verwendung von aromatischen Säurechloriden **34** ebenfalls um minimale Variationen des Akzeptorcharakters handelt, zeigen die isomeren Produkte **37d** und **38c**. Erneut kompensieren die elektronischen Eigenschaften des 2-Thienylsubstituenten aus **32c** die Fähigkeiten der Anisylgruppe von **34c** *E*-Doppelbindungen zu stabilisieren. Folglich verliert das Enolat **42b** zugunsten von **42a** an Gewicht, was in einer beobachteten Produktmischung von *1H*-Isochromen **37d** zu Indan **38c** in einem Verhältnis von 2.5:1 resultiert.

Auch bei der Synthese von **38b**, das aus **34c** und **32b** erhalten wird, konnten wider Erwarten Spuren des *1H*-Isochromens **37f** via Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Obwohl **34a** als auch **32b** aufgrund ihrer elektronischen Eigenschaften die Resonanzstruktur



**42b** bevorzugt stabilisieren, ist auch das vinyloge Enolat **42a** gleichgewichtsanteilig vorhanden, aus dem **37f** hervorgeht.

Eine weitere Möglichkeit Einfluss auf die Produktbildung zu nehmen, stellt die Verwendung von verschiedenen starken Basen bei gleichzeitiger Variation der Reaktionstemperatur unter Mikrowellenbestrahlung dar (Schema 4.76).



Schema 4.76 Tricycloocten **35s**, Chalkon **36a** und Indan **38d** als Produkte der Reaktion von **28a** mit **32a**

Die Reaktion von **28a** mit **32a** liefert in einer klassischen thermischen Reaktionsführung in einer 1:1-Mischung aus Butyronitril und  $NEt_3$  das Chalkon **36a**, wohingegen die dielektrisch geheizte Reaktion unter ansonsten identischen Reaktionsbedingungen das Tricycloocten **35s** als einziges Reaktionsprodukt hervorbringt. Wird hingegen die Reaktion mit 1.15 eq DBU anstelle von Triethylamin unter Mikrowellenbestrahlung durchgeführt, erhält man einen Zugang zu dem Indan **38d**.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass diese neue Dominosequenz, die auf einer Kupplungs-Isomerisierungs-Claisen-Reaktion basiert, hoch sensitiv auf die Substitutionsmuster der verwendeten Arylhalogenide **28** bzw. aromatischen Säurechloride **34** und der Propargyltritylether **32** reagiert. Als Konsequenz einer gemeinsamen Kupplungs-Isomerisierungs-Claisen-Sequenz, aus der die Intermediate **39a** bzw. **39b** hervorgehen, führt eine Verzweigung in den folgenden Schritten **40**, **41**, **42a** und **42b** zu einer Reihe strukturell komplexer Leitmotive, die mit Hilfe konventioneller Synthesestrategien nur schwer oder gar nicht zugänglich sind.

### 4.3 Multikomponentenreaktionen auf Basis der Michael-Addition

#### 4.3.1 Die Michael-Addition – Literaturübersicht

Eine fundamentale Methode zur Knüpfung von C-C-Bindungen ist die nach ihrem Erfinder *Arthur Michael* benannte konjugierte Addition (1,4-Addition) von Enolaten an akzeptorsubstituierte Olefine, die klassischerweise durch starke Brønsted-Basen<sup>[202, 203]</sup> katalysiert wird. Um die damit verbundenen Nachteile zu umgehen, wurden Übergangsmetallverbindungen als Katalysatoren verwendet, die dank milderer Reaktionsbedingungen eine deutlich gesteigerte Chemoselektivität bei durchschnittlich höheren Ausbeuten zur Folge haben.<sup>[204]</sup>

Die *Michael-Addition* von aktivierten Methylengruppen an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ester oder Ketone ist eine der am häufigsten verwendeten Reaktionen zur C-C-Verknüpfung, oft verwendete *Michael-Donoren* sind Ketoenolate, Esterenolate,  $\alpha$ -Nitroalkanide, Cuprate, primäre oder sekundäre Amine oder Thiole.

Die Reaktivität von *Michael-Akzeptoren* ist eng verbunden mit dem Vermögen der aktivierenden Funktionalität, Carbanionen zu stabilisieren. Anhand von akzeptorsubstituierten Olefinen konnte *Perlmutter* die relative Akzeptorstärke gängiger funktioneller Gruppen in der *Michael-Addition* rationalisieren (Abbildung 4.27).<sup>[205]</sup>

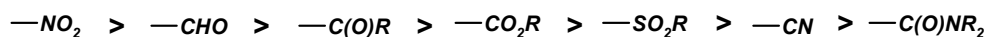
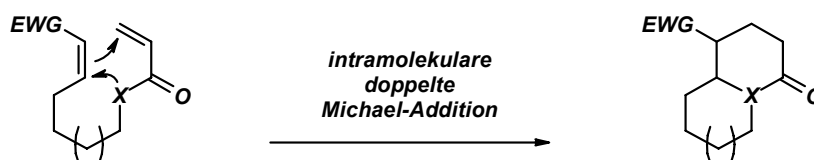


Abbildung 4.27 Relative Akzeptorstärke von aktivierenden Gruppen in der Michael-Addition

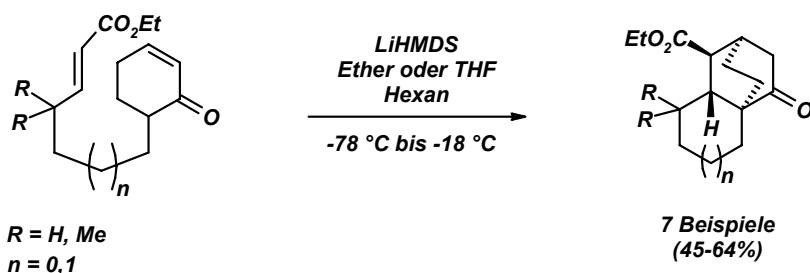
Eine methodische Erweiterung der klassischen *Michael-Addition*, die einen schnellen Aufbau polycyclischer Strukturen ermöglicht und somit ein leistungsfähiges Werkzeug bei der Synthese komplexer Naturstoffe darstellt, ist die intramolekulare doppelte *Michael-Addition* (Schema 4.80).<sup>[203]</sup>



Schema 4.77 Schema der intramolekularen doppelten Michael-Addition ( $X = \text{Elektronendonator}$ )

Das oben beschriebene Reaktionsschema setzt sich aus zwei aufeinander folgenden intramolekularen *Michael*-Additionen zusammen. Die Reaktion kann jedoch je nach gewählten Reaktionsbedingungen entweder als eine anionenunterstützte oder eine *Lewis-säure* katalysierte *Diels-Alder*-Reaktion betrachtet werden.

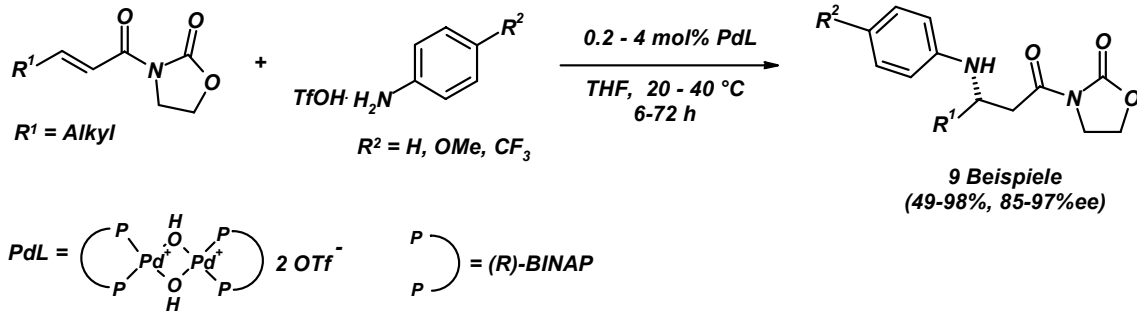
Unter Anwendung der doppelten intramolekularen *Michael*-Addition erhält man einen eleganten Zugang zu dem Bicyclo[2.2.2]octangerüst, in Naturstoffen ein weit verbreitetes Strukturelement. Eine allgemein anwendbare Methode für den stereokontrollierten Aufbau spiroverknüpfter Bicyclo[2.2.2]octane, liefert die Reaktion von Verbindungen, die eine Enonstruktur mit angehenkelter  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Esterfunktion aufweisen (Schema 4.78).<sup>[206]</sup> In einer intramolekularen doppelten *Michael*-Addition konnten spiroverknüpfter Bicyclo[2.2.2]octane stereoselektiv erhalten werden. Eine alternative IMDA-Route eines Silylenolethers hingegen weist nur eine geringe Stereoselektivität auf.<sup>[207]</sup>



**Schema 4.78** Doppelte intramolekulare *Michael*-Addition zum Aufbau von Spirocyclen

Die *Aza-Michael*-Addition, d.h. die konjugierte Addition von Aminen an akzeptorsubstituierte ungesättigte Systeme, verläuft in der Regel unter drastischeren Reaktionsbedingungen. Die Verwendung von Übergangsmetallkatalysatoren erlaubt oftmals eine Reaktionsführung unter milden Bedingungen. Werden chirale Katalysatoren verwendet, können die gewünschten Reaktionsprodukte oftmals sogar mit exzellenten Stereoselektivitäten erhalten werden.<sup>[208]</sup>

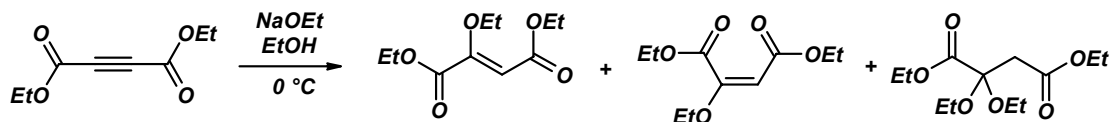
Ausgehend von substituierten 3-Acryloyloxazolidinonen und Phenylammoniumtriflaten liefert die palladiumkatalysierte *Aza-Michael*-Reaktion  $\beta$ -Aminocarbamate unter hoher Stereoinduktion (Schema 4.79).<sup>[209]</sup> Der zweikernige Palladiumhydroxo-BINAP-Komplex bindet als *Lewis*-Säure an die Carbonylgruppen des Substrats und wirkt somit beschleunigend auf die konjugierte Addition des Phenylammoniumsalzes.



Schema 4.79 Palladiumkatalysierte asymmetrische Aza-Michael-Addition

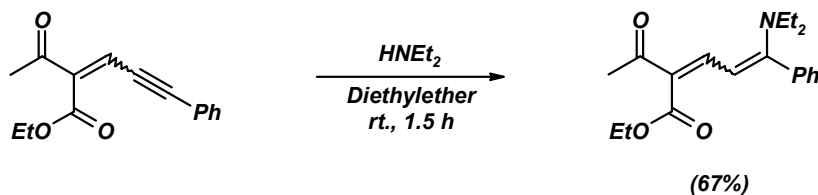
Die Adressierung von akzeptorsubstituierten Alkinen in *Michael*-Additionen weist ein großes synthetisches Potential auf, da nach erfolgter Reaktion des Nucleophils eine ungesättigte konjugierte Funktionalität erhalten bleibt. Die thermodynamische Triebkraft, die die Inkorporation von Alkinonen in der *Michael*-Addition liefert, liegt in der Ausbildung einer neuen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfach- sowie einer Doppelbindung im Reaktionsprodukt auf Kosten der C-C-Dreifachbindung aus dem Alkinon.

Das erste Beispiel einer intermolekularen Addition von Nucleophilen an aktivierte Acetylene wurde von *Michael* selbst etabliert (Schema 4.80).<sup>[210]</sup> Die Reaktion von Acetylendiethylcarboxylat mit Natriumethanolat liefert neben den Monoaddukten Ethoxyfumarsäurediethylester und Ethoxymaleinsäurediethylester auch das Bisaddukt 2,2-Diethoxysuccinsäurediethylester.



Schema 4.80 *Michael*-Addition von Ethanolat an Acetylendiethyldicarboxylat

Die intermolekulare *Michael*-Addition von vinylogenen Alkinonen, wie sie die Inylidendi-hydroindolone **4** darstellen, ist bis dato nahezu unerforscht geblieben. Ein frühes Beispiel stellt die Reaktion eines zweifach akzeptorsubstituierten Vinylacetylenes mit Diethylamin unter Ausbildung eines  $\beta$ -Ketoenaminoesters dar (Schema 4.81).<sup>[211]</sup>

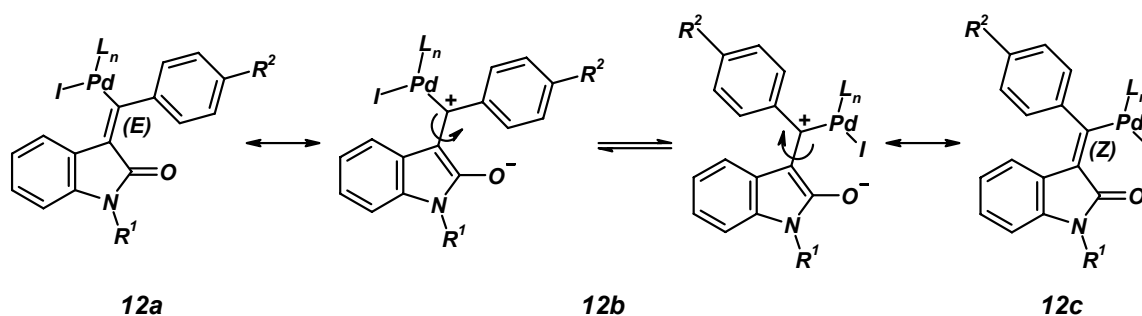


Schema 4.81 Vinyloge Alkinone als *Michael*-Akzeptoren

### 4.3.2 Vinyloge Alkinoylcarbonsäurederivate als Michael-Akzeptoren

Wie die Vorarbeiten zur Insertions-Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion gezeigt haben, konnte das *N*-Iodphenylalkinylcarbonsäureamid **2b** erfolgreich mit dem terminalen Acetylenen **1b** zum Inylidendihydroindolon **4a** umgesetzt werden. Die Verwendung eines modifizierten *Sonogashira*-Kreuzkupplungsprotokolls, das lediglich 1.05 Äquivalente Triethylamin appliziert, hinterlässt ein quasi neutrales Reaktionsmedium nach erfolgter Iodwasserstoffneutralisation.

Carbopalladierungsreaktionen von Alkinen verlaufen in der Regel streng *syn*-stereospezifisch. Das Inylidendihydroindolon **4a** wurde jedoch in Form seines *anti*-Produktes erhalten (Schema 4.53). Die wider Erwarten stereoselektive Eninbildung unter Inversion der Doppelbindungsgeometrie ist das Ergebnis einer Sequenz aus oxidativer Addition der Kohlenstoff-Iod-Bindung von **2** an die Palladium(0)-Spezies, gefolgt von Koordination und intramolekularer Insertion der Arylpalladiumspezies **11** unter Bildung eines Vinylpalladiumkomplexes **12** (Schema 4.57). Abhängig vom Substitutionsmuster handelt es sich bei der Zwischenstufe **12a** um ein aktiviertes *Michael*-System (Schema 4.82). Die Resonanzstruktur **12b** weist einen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungscharakter der vormals *exo*-cyclischen Doppelbindung auf, welcher eine Rotation unter Ausbildung des *Z*-Isomers **12c** erlaubt.<sup>[34]</sup>



Schema 4.82 Isomerisierungsschritt des Vinylpalladiumintermediats **12**

Eine basenkatalysierte *post-Sonogashira*-Alkinylierungs-Isomerisierung von **4a** ist unwahrscheinlich, da Triethylamin nach erfolgter Transmetallierung des Kupferacetylid und HI-Neutralisation stetig in geringer werdenden Konzentrationen vorhanden ist.

Um den vorgeschlagenen Mechanismus der *E/Z*-Isomerisierung der Vinylpalladiumspezies **12** zu rationalisieren, liegt es auf der Hand, die Isomere **12a** und **12c** bezüglich ihrer relativen thermodynamischen Lage, mittels DFT-Kalkulationen [RB3LYP/6-31+G(d,p)/LANL2DZ],<sup>[212]</sup> zu untersuchen. Als Grundlage für quantenchemische Rechnungen wurde auf

zwei Modellsysteme zurückgegriffen, die lediglich die zwingend benötigten funktionellen Eigenschaften berücksichtigt (Abbildung 4.28 und Abbildung 4.29).

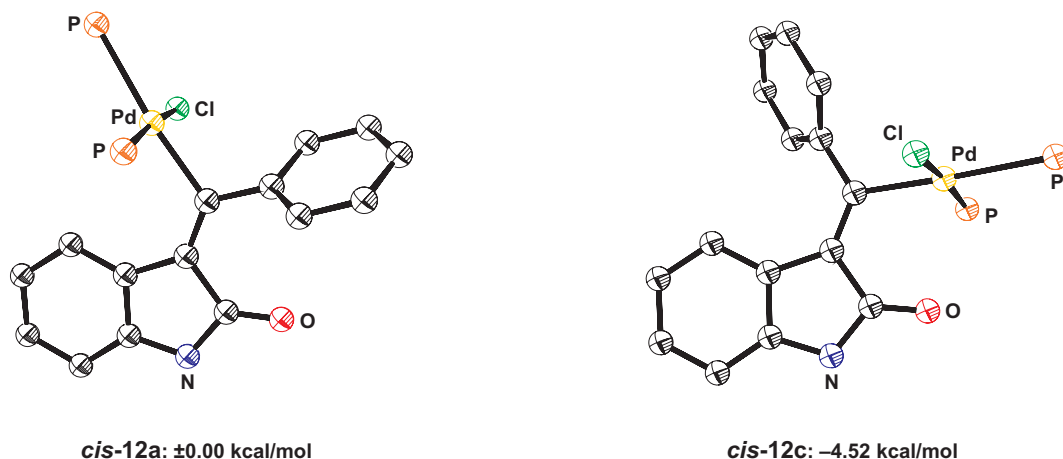


Abbildung 4.28 DFT-optimierte Strukturen von *cis-12a* und *cis-12c*

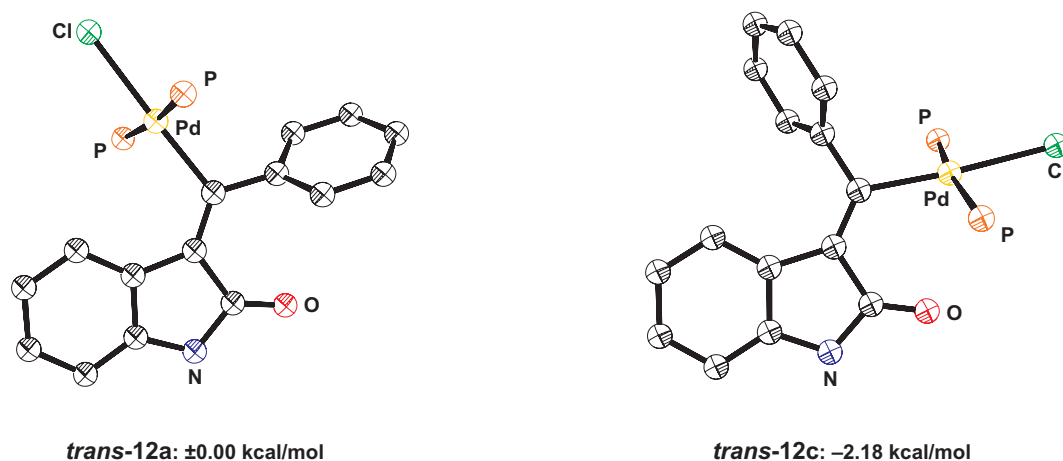
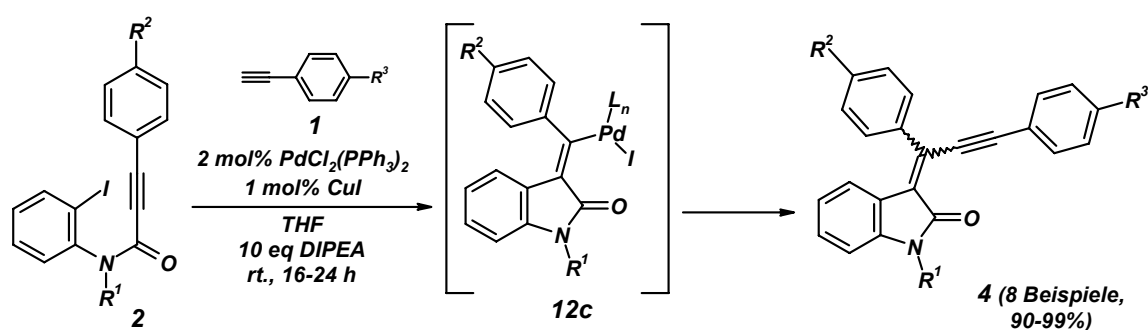


Abbildung 4.29 DFT-optimierte Strukturen von *trans-12a* und *trans-12c*

Die berechneten Strukturen von *cis-12a* und *cis-12c* weisen eine quadratisch planare Konfiguration der Palladiumatome mit *cis*-ständigen Phosphoranliganden auf. Die Struktur des *E*-Isomers *cis-12a* zeigt einen Torsionswinkel von  $6.73^\circ$  für das Palladiumatom bezüglich des Indolonegrundgerüsts auf. Im *Z*-Isomer *cis-12c* hingegen ist das Palladiumatom um  $14.88^\circ$  aus der Indolonebene herausgedreht. Die DFT-Rechnungen zeigen, dass eine thermodynamische Präferenz von  $4.52$  kcal/mol zugunsten des Isomers *cis-12c* vorliegt. Die berechneten Strukturen von *trans-12a* und *trans-12c* weisen ebenfalls eine quadratisch planare Konfiguration der Palladiumatome mit *trans*-ständigen Phosphoranliganden auf. Der Torsionswinkel für das Palladiumatom bezüglich des Indolonegrundgerüsts liegt im *E*-Isomer *trans-12a* bei  $10.90^\circ$ . Im *Z*-Isomer *trans-12c* hingegen ist das Palladiumatom lediglich um  $1.13^\circ$  aus der Indolonebene herausgedreht.

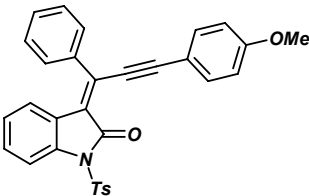
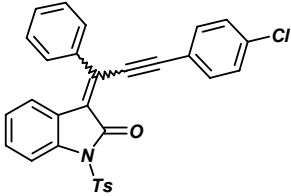
Die Befunde der berechneten Strukturen stehen im Einklang mit der Produktanalyse von **4a**. Die Reaktion des *N*-Iodphenylalkinylamids **2b** mit dem Acetylen **1b** liefert *anti*-stereoselektiv das Inylidendihydroindolon **4a**, welches wird folglich aus den Vinylpalladiumkomplexen *cis*-**12c** oder *trans*-**12c** gebildet wird.

Um einen Zugang zur Klasse der Inylidendihydroindolone **4** zu schaffen, der den Einsatz überstöchiometrischer Mengen an Base für polare Multikomponentenfolgereaktionen im Eintopf-Verfahren erlaubt, wurde die sterisch anspruchsvolle und nicht nucleophile Base Diisopropylethylamin (DIPEA) in der Carbopalladierungs-Sonogashira-Reaktionssequenz von *N*-Iodphenylalkinylamiden **2** mit *para*-substituierten Phenylacetylenen **1** erprobt (Schema 4.83, Tabelle 4.21).

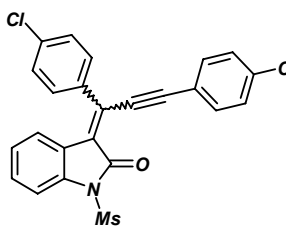
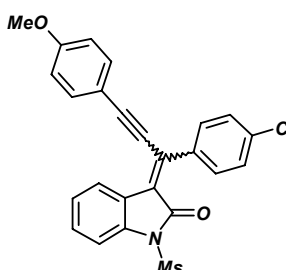
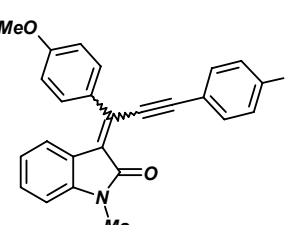
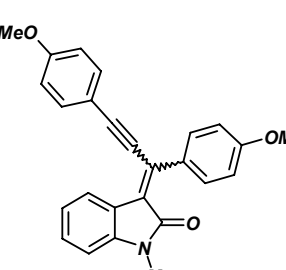
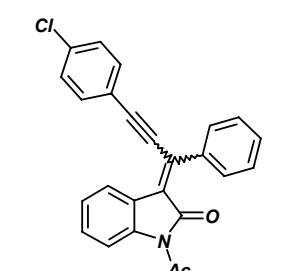
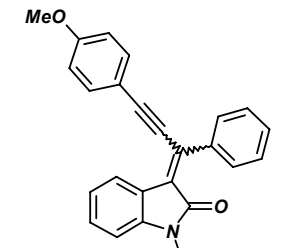


Schema 4.83 Inylidendihydroindolone **4** ausgehend von *N*-Iodphenylalkinylamiden **2** und Acetylenen **1**

Tabelle 4.21 Synthese der Inylidendihydroindolone **4a-i**<sup>[a]</sup>

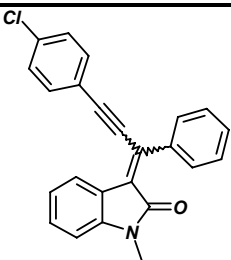
Num-mer	<i>N</i> -Iodphenyl-alkinylamid <b>2</b>	Acetylen <b>1</b>	Inylidendihydroindolon <b>4</b>	Reaktionszeit	( <i>E/Z</i> )	Ausbeute
1 <sup>[b]</sup>	<b>2b</b>	<b>1b</b>		<b>4a</b>	20 h	nur <i>Z</i> 99 %
2	<b>2b</b>	<b>1d</b>		<b>4b</b>	16 h	1:2 90 %

## 4 Allgemeiner Teil

Nummer	<i>N</i> -Iodphenyl-alkinylamid <b>2</b>	Acetylen <b>1</b>	Inylidendihydroindolon <b>4</b>	Reaktionszeit	( <i>E/Z</i> )	Ausbeute
3	<b>2h</b>	<b>1d</b>		<b>4c</b> 20 h	1:1	99 %
4	<b>2h</b>	<b>1b</b>		<b>4d</b> 22 h	2:1	99 %
5	<b>2i</b>	<b>1d</b>		<b>4e</b> 16 h	1:1.5	90 %
6	<b>2i</b>	<b>1b</b>		<b>4f</b> 16 h	1.5:1	98 %
7	<b>2c</b>	<b>1d</b>		<b>4g</b> 16 h	3:1	95 %
8	<b>2d</b>	<b>1b</b>		<b>4h</b> 24 h	1.5:1	99 %

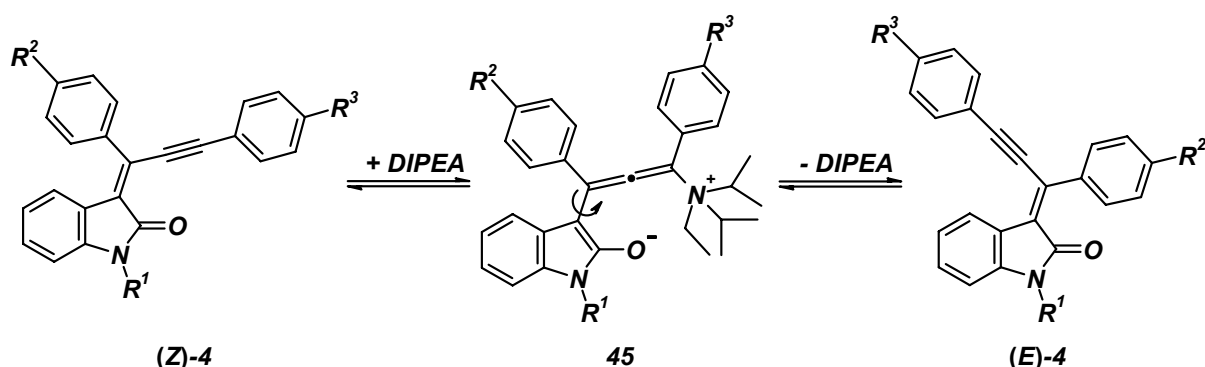


## 4 Allgemeiner Teil

Num- mer	<i>N</i> -Iodphenyl- alkinylamid <b>2</b>	Acetylen <b>1</b>	Inylidendihydroindolon <b>4</b>	Reakti- onszeit	<i>(E/Z)</i>	Ausbeute
9	<b>2d</b>	<b>1d</b>		<b>4i</b> 20 h	4:1	98 %

<sup>[a]</sup> allg. Reaktionsbedingungen der Inylidendihydroindolonsynthese: 1.00 mmol *N*-Iodphenylalkinylamid **2**, 1.10 mmol terminales Acetylen **1**, 10.0 mmol DIPEA, 35 mg PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und 10 mg CuI in 10 ml THF über Nacht bei Raumtemperatur. <sup>[b]</sup> Die Reaktion wurde mit 1.05 mmol NEt<sub>3</sub>, 53 mg PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und 14 mg CuI in THF bei r.t 12 h lang geführt.

Die gewünschten Inylidendihydroindolone konnten in sehr guten bis quantitativen Ausbeuten als gelb bis orangefarben leuchtende Feststoffe erhalten werden. Erstaunlicherweise wurden die erhaltenen Carbopalladierungsprodukte **4b-4h** wider Erwarten in der *Z*-Konfiguration bezüglich der neu formierten Olefineinheit erhalten, sondern als Doppelbindungsisomere gemische. Zurückzuführen sind die beobachteten Produktmischungen auf eine basenkatalysierte *post-Sonogashira*-Doppelbindungsisomerisierung (Schema 4.84). Ausgehend vom primären *Sonogashira*-Reaktionsprodukt (*Z*)-**4** liefert die reversible Addition von DIPEA an die aktivierte Alkineinheit ein 5-Ammoniumpenta-1,3,4-trienolat **45**, das nach Rotation um die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung und nachfolgender Eliminierung der Aminbase (*E*)-**4** als Isomerisierungsprodukt hervorbringt.



**Schema 4.84** Basenkatalysierte Doppelbindungsisomerisierung von (*Z*)-**4** zu (*E*)-**4**

Aus den analysierten Produktmischungen von **4b-4h** geht hervor, dass die basenkatalysierte *E/Z*-Isomerisierung von **4** bei Raumtemperatur nicht vollständig abläuft. Der Grund hierfür ist in der thermodynamischen Lage der Produkte (*Z*)-**4** und (*E*)-**4** begründet. Exemplarische Rechnungen auf der Basis von MP2 Single Point Kalkulationen [RMP2/

6-311++G(2d,2p)//RB3LYP/6-31+G(d,p)] zeigen eine minimale thermodynamische Präferenz von 0.63 kcal/mol zugunsten von (Z)-4. Bei Raumtemperatur liefert die DIPEA-katalysierte *post-Sonogashira*-Doppelbindungsisomerisierung Mischungen von (Z)-4 und (E)-4 (Abbildung 4.30).

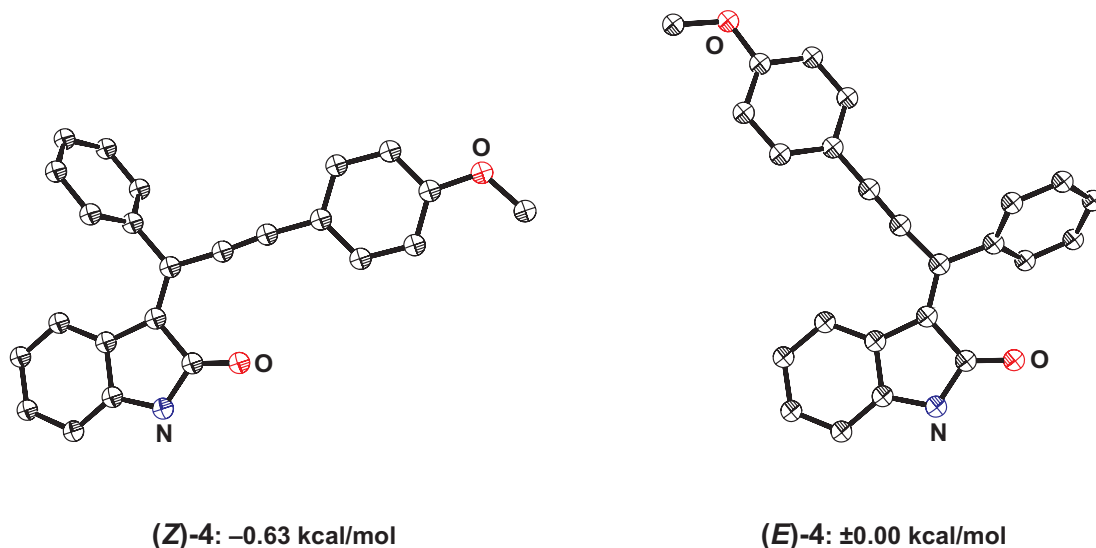


Abbildung 4.30 DFT-optimierte Strukturen von (Z)-4 und (E)-4

### Charakterisierung von 4

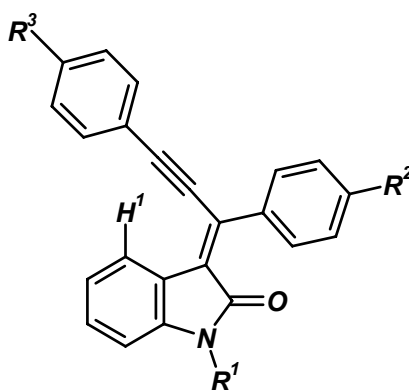


Abb. 1 Lokantensatz der *E*-Isomere der Inylidendihydroindolone 4

Eine Bestimmung der Isomerenverhältnisse von 4 ist unter Zuhilfenahme der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Wasserstoffkerne  $\text{H}^1$  möglich. Für die Isomere (E)-4 befinden sich die Benzoprotonen  $\text{H}^1$  in den negativen, entschirmten Bereichen der Anisotropiekegel der Acetylenfunktionalitäten. Die hieraus resultierenden Tieffeldverschiebungen der Resonanzen der aromatischen Wasserstoffkerne  $\text{H}^1$  zu Werten zwischen  $\delta$  8.37 (4i) und 8.58 (4d und 4f) ermöglicht eine eindeutige Identifizierung dieser Signale, die klar separiert von den restlichen aromatischen Resonanzen als Dubletts aufspalten. Ausgehend von den Wasserstoffkernen  $\text{H}^1$

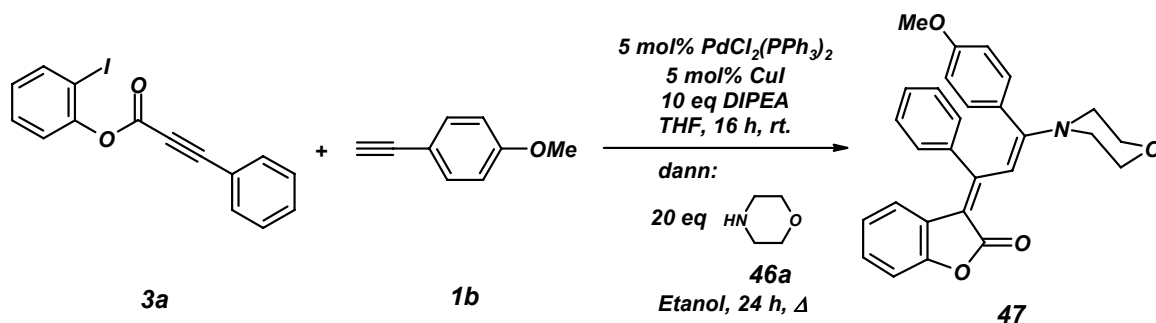
von (*E*)-**4** ist somit die Möglichkeit gegeben über Integration und Verhältnisbildung die Protonenresonanzen der Methylgruppen der *N*-Substituenten ( $R^1 = \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ,  $\text{SO}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{C(O)CH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ ) von (*E*)-**4** zu identifizieren. Ein Verhältnisabgleich mit den entsprechenden Methylresonanzen von (*Z*)-**4**, die in den Protonenspektren als separierte Singulets vorliegen, erlaubt die Bestimmung der Diastereomerenverhältnisse von **4**.

Die Ergebnisse der DIPEA-katalysierten *post-Sonogashira*-Doppelbindungsisomerisierung zeigen jedoch zweifelsfrei, dass es sich bei der Substanzklasse der Inylidendihydroindolone **4** um hoch reaktive vinyloge *Michael*-Akzeptoren handelt, die somit ausgezeichnete Kandidaten für Carbopalladierungs-*Michael*-Additions-Sequenzen darstellen.

### 4.3.3 Insertions-Sonogashira-Aminovinylierungs-Dreikomponentenreaktionen

Wie die Produktanalyse von **4** gezeigt hat (Schema 4.84), handelt es sich bei der vinylogenen Alkinonuntereinheit um ein ausgeprägtes *Michael*-System, an das reversibel die sterisch anspruchsvolle, nicht nucleophile Aminbase DIPEA addieren kann.

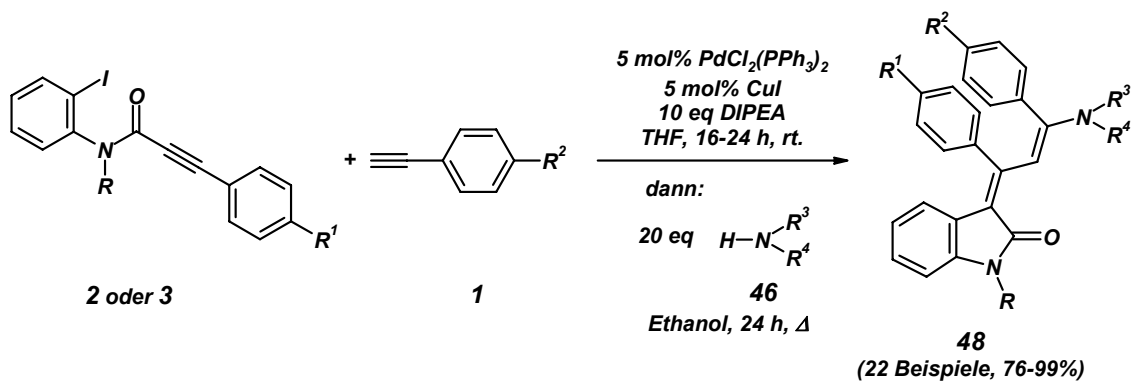
Um die vinyloge Alkinoyllactamfunktionalität in **4** bezüglich ihrer Reaktivität als *Michael*-Akzeptor zu testen, wurde, ausgehend vom Alkensäureiodphenylester **3a**, der stärker ausgeprägte elektronenziehende Eigenschaften als die *N*-Iodphenylalkinylamide **2** aufweist, eine Ein-Topf-Dreikomponentenreaktion entworfen. Die Reaktion von **3a** mit 4-Methoxyphenylacetylen **1b** und Morpholin **46a** in Gegenwart katalytischer Mengen an PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und CuI in einer siedenden Mischung aus THF, Ethanol und DIPEA ergibt das leuchtend rot fluoreszierende 3-Aminopropenylidenbenzofuranon **47** in 74% Ausbeute (Schema 4.85).



Schema 4.85 Ein-Topf-Dreikomponentenreaktion von 3-Aminopropenylidenbenzofuranon **47**

In dieser Ein-Topf-Dreikomponentenreaktion erfolgt die hoch effiziente und stereospezifische Bildung einer *E,E*-konfigurierten Enaminolactoneinheit. Das 3-Aminopropenylidenbenzofuranon **47** wurde unter den gewählten Reaktionsbedingungen als einziges Diastereomer erhalten. Die *post-Sonogashira*-Doppelbindungsisomerisierung **45** verläuft hier vollständig, unter thermodynamisch kontrollierter Ausbildung des *E,E*-konfigurierten Produkts **47** ab.

Basierend auf diesen Erkenntnissen wurden elektronisch divers *N*-substituierte *N*-Iodphenylalkinylamide **2** in der Reaktion mit *para*-substituierten Phenylacetylenen **1** und primären respektive sekundären Aminen **46** unter den oben gewählten Reaktionsbedingungen getestet (Schema 4.86, Tabelle 4.22). In Analogie zur Ausbildung von **47** konnten die orangefarben bis rot leuchtend fluoreszierenden *E,E*-3-Aminopropenylidendiindolone **48** als einzige Diastereomere in guten bis quantitativen Ausbeuten erhalten werden.


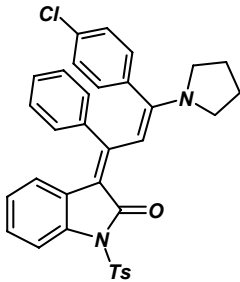
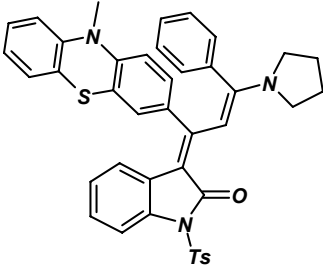

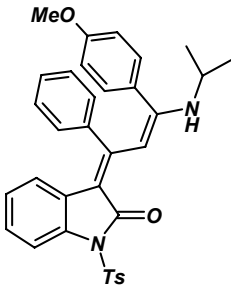
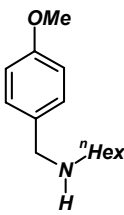
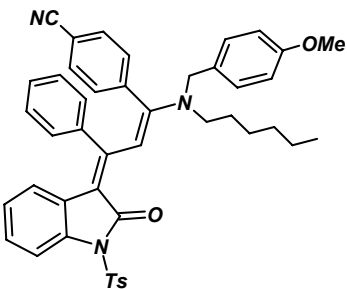
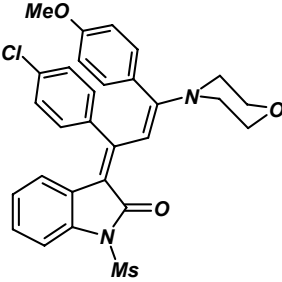


Schema 4.86 Multikomponentenreaktion von vinylogenen Enaminocarbonsäurederivaten 47 und 48

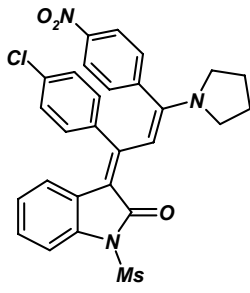
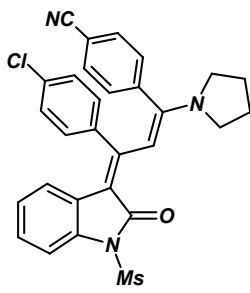
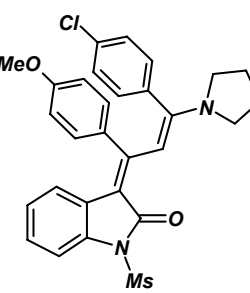
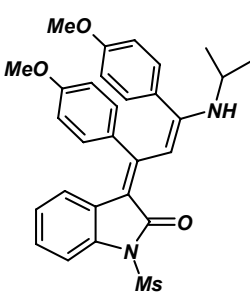
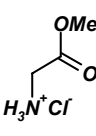
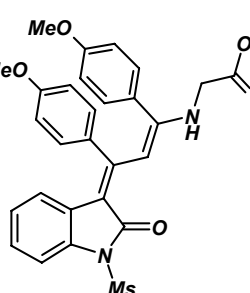
Tabelle 4.22 Synthese der Enaminocarbonsäurederivate 47 und 48<sup>[a]</sup>

Nummer	Akzeptoren 2 oder 3	terminales Acetylen 1	Amin 46	Enaminocarbonsäurederivate 47 und 48	Ausbeute
1	3a	1b	 46a	 47	74 %
2	2b	1b	46a	 48a	80 %

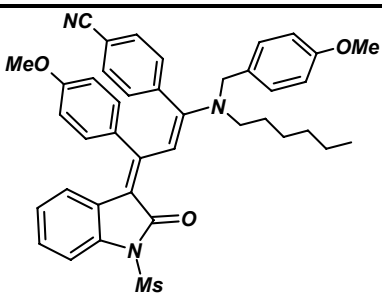
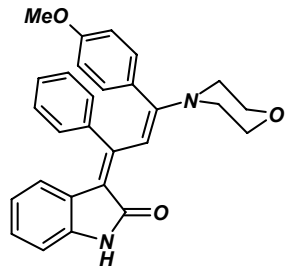
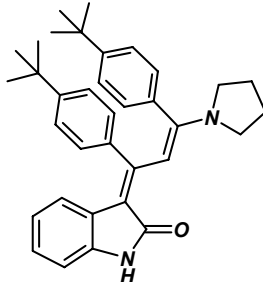
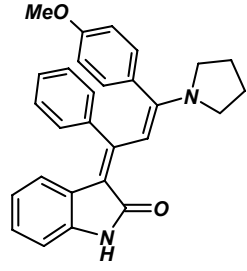
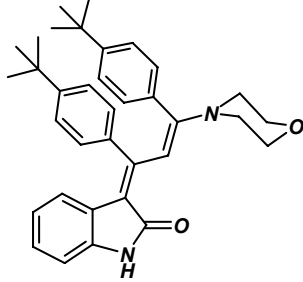
## 4 Allgemeiner Teil

Nummer	Akzeptoren 2 oder 3	terminales Acetylen 1	Amin 46	Enaminocarbonsäurederivate 47 und 48	Ausbeute
3	2b	1d	 46b	 48b	87 %
4	2g	1a	46b	 48c	76 %
5	2b	1b	 46c	 48d	93 %
6 <sup>[b]</sup>	2b	1i	 46d	 48e	95 %
7	2h	1b	46a	 48f	83 %

## 4 Allgemeiner Teil

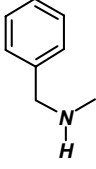
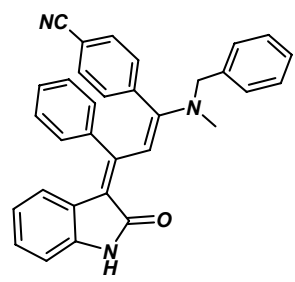
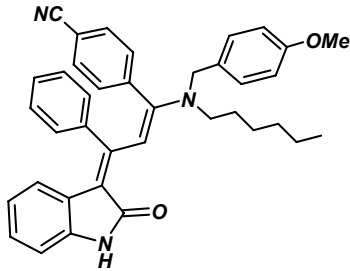
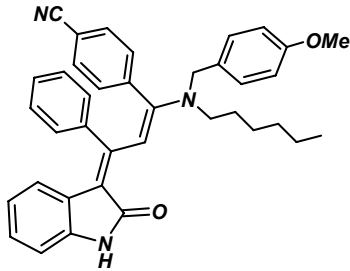
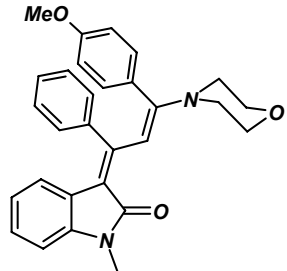
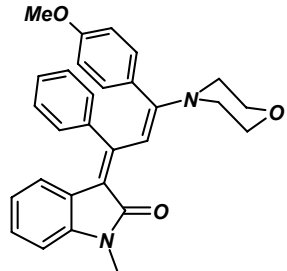
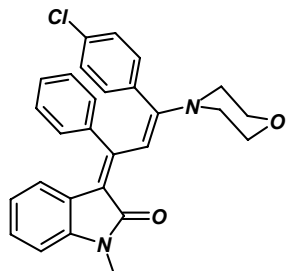
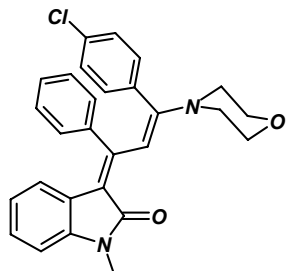
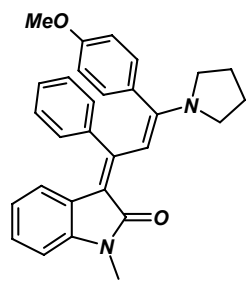
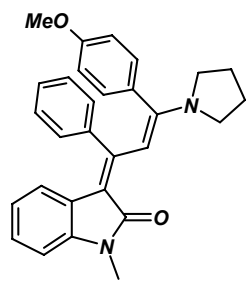
Nummer	Akzeptoren 2 oder 3	terminales Acetylen 1	Amin 46	Enaminocarbonsäurederivate 47 und 48	Ausbeute
8	2h	1j	46b		48g 98 %
9	2h	1i	46b		48h 94 %
10	2i	1d	46b		48i 88 %
11	2i	1b	46c		48j 92 %
12 <sup>[c]</sup>	2i	1b	 46e		48k 76 %

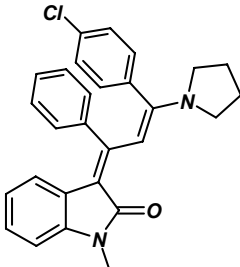
## 4 Allgemeiner Teil

Nummer	Akzeptoren 2 oder 3	terminales Acetylen 1	Amin 46	Enaminocarbonsäurederivate 47 und 48	Ausbeute	
13 <sup>[b]</sup>	2i	1i	46d		48l	94 %
14	2c	1b	46a		48m	60 %
15	2j	1e	46b		48n	97 %
16	2c	1b	46b		48o	89 %
17	2j	1e	46a		48p	95 %



## 4 Allgemeiner Teil

Nummer	Akzeptoren 2 oder 3	terminales Acetylen 1	Amin 46	Enaminocarbonsäurederivate 47 und 48	Ausbeute
18	2c	1i	 46f	 48q	95 %
19 <sup>[b]</sup>	2a	1i	 46d	 48r	97 %
20	2d	1b	 46a	 48s	88 %
21	2d	1d	 46a	 48t	99 %
22	2d	1b	 46b	 48u	92 %

Nummer	Akzeptoren 2 oder 3	terminales Acetylen 1	Amin 46	Enaminocarbonsäurederivate 47 und 48	Ausbeute	
23	2d	1d	46b		48v	86 %

<sup>[a]</sup> allg. Reaktionsbedingungen der Enaminocarbonsäurederivatsynthese: 1.00 mmol *N*-Iodphenylalkinylamid **2**, bzw. Alkensäureiodphenylester **3a**, 1.10 mmol terminales Acetylen **1**, 10.0 mmol DIPEA, 35 mg PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und 10 mg CuI in 10 ml THF zuerst über Nacht bei r.t., dann Zugabe von 20.0 mmol Amin **46** und 5.0 ml Ethanol, 24 h lang bei Siedetemperatur unter Rückfluss im geschlossenen Gefäß. <sup>[b]</sup> Der Reaktionsansatz wurde mit 3.00 mmol **46e** und zusätzlich mit 1.00 ml DIPEA versetzt. <sup>[c]</sup> Der Reaktionsansatz wurde mit 10.0 mmol **46f** versetzt.

### Charakterisierung von 47 und 48

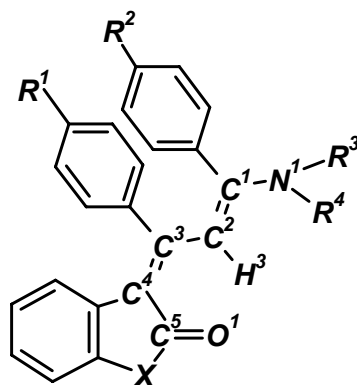


Abb. 2 Lokantensatz der vinylogenen Enaminoderivate 47 und 48

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Enaminoderivate **47** und **48** treten die  $\beta$ -ständigen olefinischen Protonen **H**<sup>3</sup> der donor-akzeptor-substituierten Butadieneinheit bei chemischen Verschiebungen zwischen  $\delta$  7.89 (**48r** und **48v**) und 7.41 (**47** und **48a**) als Singulett in Resonanz. Die beobachteten chemischen Verschiebungen von **H**<sup>2</sup> korrelieren mit der Ausprägung des Push-Pull-Systems. Mit abnehmendem Donor-Akzeptor-Charakter nimmt die beobachtete Tieffeldverschiebung von **H**<sup>2</sup> zu.

Die Protonenresonanzen von **H**<sup>2</sup> des Benzofuranons **47** und der *N*-tosylierten Enaminolactame **48a-e** sind zwischen  $\delta$  7.62 für das elektronenreiche pyrrolidinsubstituierte Enaminamid (**48b**) und 7.41 für die donorschwächeren Morpholinderivate (**47** und **48a**) angesiedelt.

Ein analoger Befund ergibt sich bei der Lage der Signale der Carbonylkohlenstoffkerne  $C^5$  in den  $^{13}C$ -NMR-Spektren. Für die *N*-tosylierten Derivate, die stark ausgeprägte Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen aufweisen sind, die Carbonylresonanzen  $C^5$  zwischen  $\delta$  165.7 für das morpholinsubstituierte Derivat **48a** und 160.5 für das elektronenreiche System **48b** angesiedelt. Verglichen mit den *N*-tosylierten Spiro[dihydroindolon-tetrahydroisobenzofuranen] **10a-k** sind die Carbonylkohlenstoffresonanzen von **48a-e** um 10-15 ppm zu höherem Feld verschoben.

Die Resonanzen von  $H^2$  der *N*-mesylierten Enaminocarbonsäureamide **48f-l** sind in den Protonenspektren bei Verschiebungen zwischen  $\delta$  7.71 (**48g**) und  $\delta$  7.53 (**48f**) angesiedelt. Auch hier beeinflussen die elektronischen Eigenschaften der Enamineinheiten den Push-Pull-Charakter. Das pyrrolidinosubstituierte Derivat **48g** weist die stärkste Verschiebung zu tiefem Feld auf, wohingegen der Morpholinosubstituent in **48f** eine Verschiebung der Resonanz von  $H^2$  zu hohem Feld bewirkt. Die Resonanzen  $C^5$  von **48f-l** sind, verglichen mit den *N*-tosylierten Derivaten, geringfügig zu tieferem Feld zwischen  $\delta$  166.4 (**48l**) und 166.7 (**48g**) verschoben. Verglichen mit den *N*-tosylierten Spiro[dihydroindolon-tetrahydroisobenzofuranen] **10m-o**, treten die Carbonylkohlenstoffsignale von **48f-l** um 10 ppm zu höherem Feld verschoben in Resonanz.

Auch für die unsubstituierten Enaminolactame **48m-r** findet man eine Abhängigkeit der Lage der Resonanzen von  $H^2$  bezüglich der Donorstärke der verwendeten Amine. Das Signal von  $H^2$  des morpholinosubstituierten Derivats **48p** ist im Protonenspektrum bei  $\delta$  7.45 angesiedelt, wohingegen  $H^2$  der *para*-methoxybenzylamino-substituierten (PMB) Verbindung **48r** bei einer Tieffeldverschiebung  $\delta$  7.89 in Resonanz tritt. Die Signale der Carbonylkohlenstoffkerne  $C^5$  sind einheitlich zwischen  $\delta$  169.7 (**48o**) und 170.1 (**48m**) angeordnet.

Die Verschiebung der Protonenresonanzen von  $H^2$  der *N*-methylierten Enaminocarbonsäureamide **48s-v** korrelieren ebenfalls mit der Donorstärke der verwendeten Amine. Im morpholinosubstituierten Enaminolactam **48s** ist  $H^2$  zu höherem Feld bei  $\delta$  7.72 verschoben, verglichen mit pyrrolidinosubstituierten Derivat **48v**, wo für  $H^3$  eine Tieffeldverschiebung von  $\delta$  7.89 auszumachen ist. Die Carbonylkohlenstoffsignale von  $C^5$  sind in den Kohlenstoffspektren ebenfalls einheitlich zwischen  $\delta$  168.3 (**48s**) und 168.4 (**48t-v**) angeordnet, verglichen mit dem *N*-methylierten Spiro[dihydroindolon-tetrahydroisobenzofuran] **10w**, jedoch um 8.5 ppm zu höherem Feld verschoben.

Die unterschiedlichen Donorstärken<sup>[213]</sup> der sekundären Amine Morpholin **46a** und Pyrrolidin **46b** beeinflussen neben den chemischen Verschiebungen der olefinischen Protonen  $H^3$  auch die Bindungslängen der zentralen Push-Pull-Chromophore (Tabelle 4.23). Im Falle der

Enaminoderivate **47**, **48a**, **48f**, **48m**, **48p** und **48s**, die durch eine vinyloge *Michael*-Addition von Morpholin **46a** zugänglich sind, treten die Methylenmorpholinprotonen, aufgespalten in zwei breite Signalsätze, in Resonanz. Dieser Befund ist konform mit den ermittelten Bindungslängen, für das Benzofuranonderivat und die *N*-tosylierten und *N*-mesylierten Enaminocarbonsäurederivate betragen die C<sup>1</sup>-N<sup>1</sup>-Bindungslängen zwischen 1.35(8) Å (**48a**) und 1.36(8) Å (**47**), während man für die *N*-methylierten respektive unsubstituierten Derivate längere Bindungsabstände C<sup>1</sup>-N<sup>1</sup> zwischen 1.37(5) Å (**48s**) und 1.39(4) Å (**48p**) findet.

Die Methylenpyrrolidinprotonen der Enaminolactame **48b**, **48c**, **48i**, **48n**, **48o**, **48u** und **48v** hingegen treten, aufgespalten in vier sehr breite Signale in den Protonenspektren, in Resonanz. Grund hierfür ist der Doppelbindungscharakter der Kohlenstoff-Stickstoffbindungen C<sup>1</sup>-N<sup>1</sup> 1.33(3) Å (**48i**) bis 1.35(1) Å (**48n**), welcher aus den starken Donoreigenschaften des Pyrrolidinosubstituenten resultiert. Eine freie Rotation der Pyrrolidinosubstituenten ist somit bereits bei Raumtemperatur stark eingeschränkt. Die  $\alpha$ - und  $\beta$ -ständigen Methylenprotonen sind unterschiedlichen chemischen und somit magnetischen Umgebungen ausgesetzt.

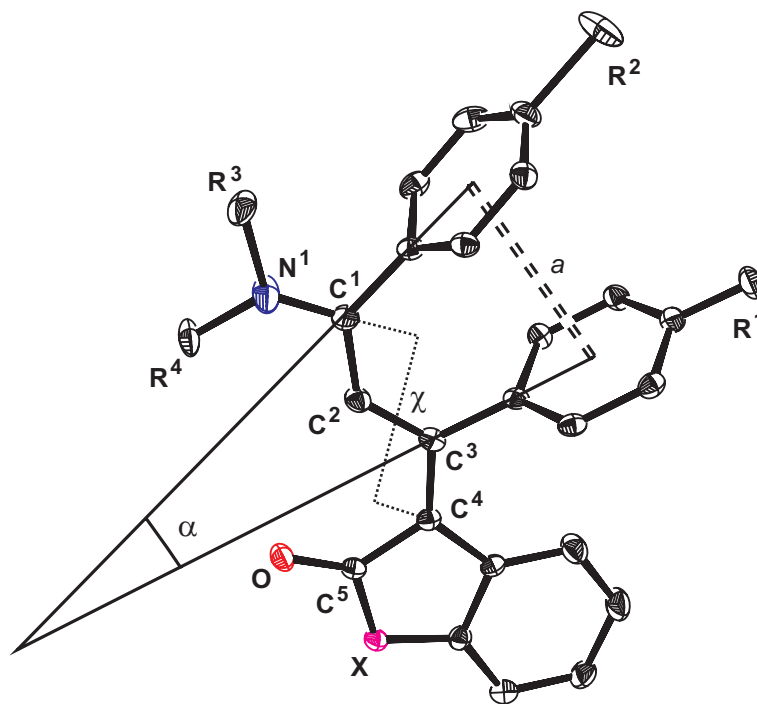


Abbildung 4.31 Charakteristische Bindungslängen  $l$ , Torsions-  $\chi$  und Öffnungswinkel  $\alpha$  und  $\pi$ -Stacking  $a$  der Enaminocarbonsäurederivate **47** und **48**

**Tabelle 4.23** Charakteristische Bindungslängen  $l$  Torsions-  $\chi$  und Öffnungswinkel  $\alpha$  und  $\pi$ -Stacking  $a$  der Enaminocarbonsäurederivate 47 und 48

Enamino- derivat	$\text{H}^{\delta}$ $\text{C}^{\delta}$	Bindungslänge $\text{C}^1\text{-N}^1$ [Å]	Torsions- winkel $\chi$ [°]	Öffnungs- winkel $\alpha$ [°]	$\pi$ -Stacking $a$ [Å]	H-Brücken [Å]
<b>47</b>	$\delta 7.41$	1.36(8)	2.72	19.70	3.491	–
	$\delta 168.6$					
<b>48a</b>	$\delta 7.41$	1.35(8)	12.00	12.66	3.504	–
	$\delta 165.7$					
<b>48b</b>	$\delta 7.62$	1.34(3)	18.30	14.15	3.494	–
	$\delta 160.5$					
<b>48c</b>	$\delta 7.54$	1.33(4)	4.09	13.33	3.416	–
	$\delta 165.7$					
<b>48f</b>	$\delta 7.53$	1.36(4)	10.28	14.72	3.380	–
	$\delta 166.5$					
<b>48i</b>	$\delta 7.65$	1.33(3)	7.72	18.47	3.573	–
	$\delta 166.6$					
<b>48j</b>	–	1.34(7)	0.84	16.11	3.409	–
	$\delta 166.4$					
<b>48l</b>	$\delta 7.56$	1.35(1)	7.23	20.61	3.576	–
	$\delta 166.4$					
<b>48m</b>	$\delta 7.66$	1.37(7)	4.72	21.13	3.560	–
	$\delta 170.1$					
<b>48n</b>	$\delta 7.65$	1.35(1)	9.23	28.89	3.690	2.030
	$\delta 169.8$					
<b>48o</b>	$\delta 7.76$	1.34(4)	3.86	25.64	3.603	1.972
	$\delta 169.7$					
<b>48p</b>	$\delta 7.45$	1.39(4)	6.09	30.79	3.721	1.996
	$\delta 169.9$					
<b>48r</b>	$\delta 7.89$	1.35(9)	1.79	24.56	3.611	1.898
	$\delta 169.9$					
<b>48s</b>	$\delta 7.72$	1.37(5)	18.52	19.87	3.525	–
	$\delta 168.3$					
<b>48u</b>	$\delta 7.88$	1.34(3)	13.63	19.67	3.445	–
	$\delta 168.4$					
<b>48v</b>	$\delta 7.89$	1.35(0)	0.97	21.22	3.507	–
	$\delta 168.4$					

Alle Enaminocarbonsäurederivate **47** und **48** liegen als ein einziges Diastereomer in der *E,E*-Doppelbindungskonfiguration vor, was zur Folge hat, dass die an  $C^1$ - und  $C^3$ -substituierten Aromaten ein ausgeprägtes  $\pi$ -Stacking aufweisen. Die Abstände **a** der Zentroide der Aromaten betragen zwischen 3.38(0) (**48f**) und 3.72(1) Å für das zweifach *tert*-butylphenylsubstituierte Enaminolactam **48p** und liegen somit im erwarteten Bereich für gestapelte aromatische Systeme.<sup>[214]</sup> Aufgrund der attraktiven  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen, die aus den Stapelungen der Arylsubstituenten resultieren, erfahren die donor-akzeptor-substituierten Butadieneinheiten eine Planarisierung im Festkörper. Hieraus ergeben sich Torsionswinkel  $\chi$  der Push-Pull-Einheiten zwischen 0.84° (**48j**) und 18.52° (**48s**) mit Öffnungswinkel der an  $C^1$ - und  $C^3$ -substituierten Aromaten von 12.66° (**48a**) bis 30.79° (**48p**).

Neben attraktiven  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen weisen die *N*-unsubstituierten Enaminolactame **48n**, **48o**, **48p** und **48r** symmetrische Wasserstoffbrücken zwischen den Amidwasserstoffatomen und den Carbonylsauerstoffatomen der Indolgrundgerüste auf (Abbildung 4.32). Die gefundenen H-O-Kontaktabstände liegen zwischen 1.89(8) Å (**48r**) und 2.03(0) Å (**48n**) und somit im Erwarteten Bereich für intermolekulare Kontakte von Amiden.<sup>[215]</sup>

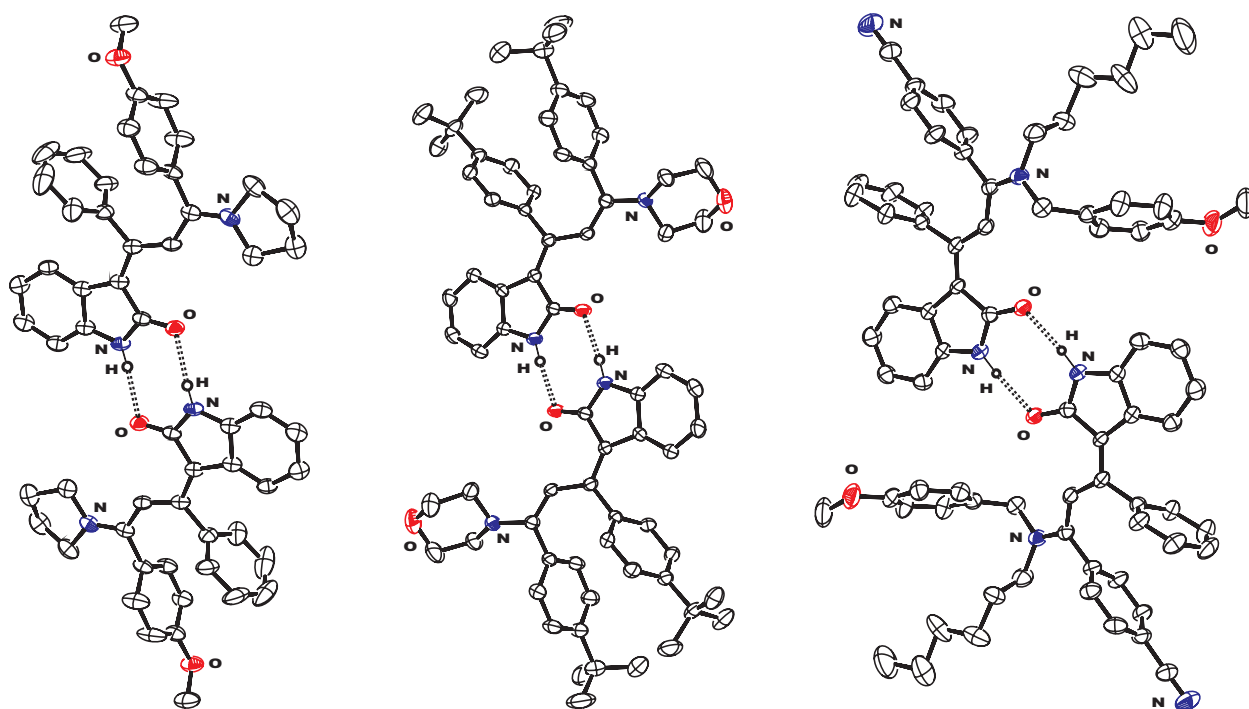


Abbildung 4.32 Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen und intramolekulares  $\pi$ -Stacking von **48o** (links), **48p** (Mitte) und **48r** (rechts)

Als Konsequenz der Planarisierung der donor-akzeptor-substituierten Butadieneinheiten, verursacht durch attraktive  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen im Kristallgitter, weisen die Enaminoderi-

vate **47** und **48** stark ausgeprägte Tageslichtfestkörperfluoreszenz und große *Stokes*-Verschiebungen auf, die von schwach positiven Solvatochromien begleitet sind (Abbildung 4.33).

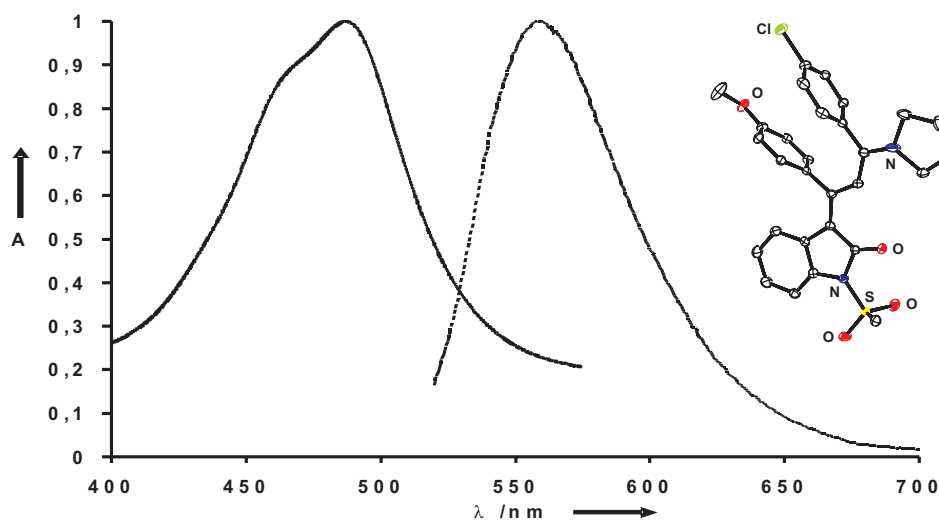


Abbildung 4.33 Absorptions- (durchgehende Linie,  $\lambda_{\max, \text{abs}} = 486 \text{ nm}$ ) und Festkörperemissionsspektrum (gestrichelte Linie,  $\lambda_{\max, \text{em}} = 558 \text{ nm}$ ) von **48i**

In Übereinstimmung mit MP2-Rechnungen [RMP2/6-31G(d)] (exemplarisch anhand von **48i**), stammt die intensivste längstwellige verschobene Absorptionsbande vom HOMO-LUMO-Übergang. Für die Chromophore **47** und **48** lässt dies auf einen Charge-Transfer aus dem HOMO-lokalisiertem Aminovinylfragment in das LUMO mit einer starken Dichteverteilung im Enolat- bzw. Enamidfragment schließen (Abbildung 4.34 und Abbildung 4.35).

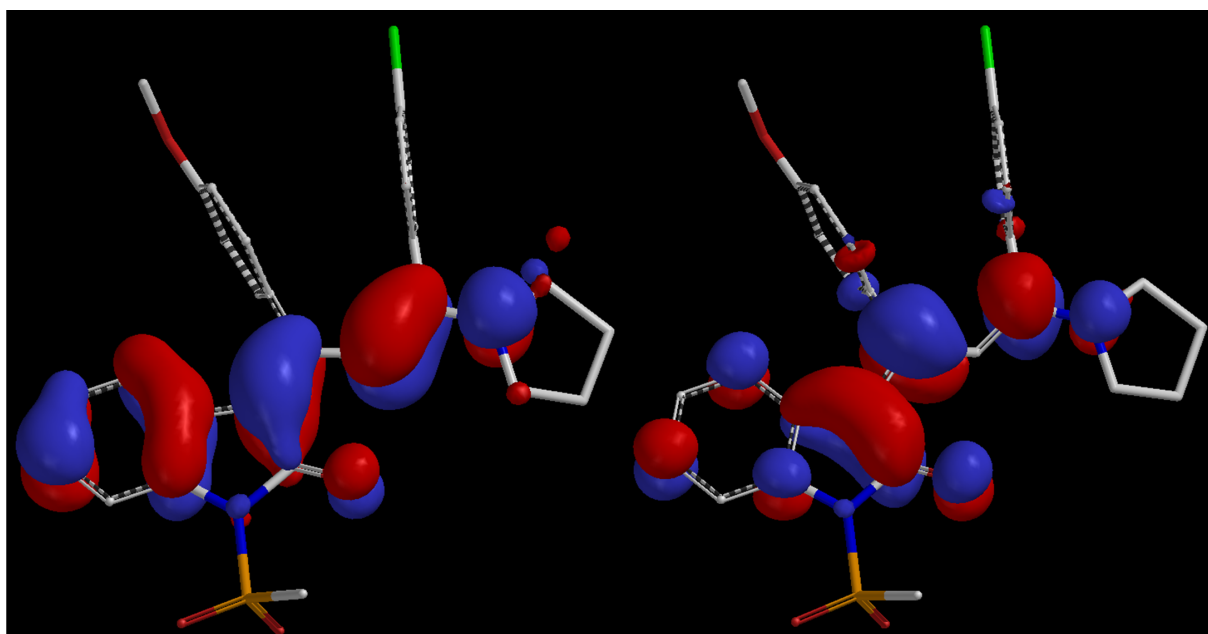


Abbildung 4.34 Aminovinyllokalisierteres HOMO (links) und enolat- bzw. enamidlokalisierteres LUMO (rechts) [RMP2/6-31G(d)] von **48i**

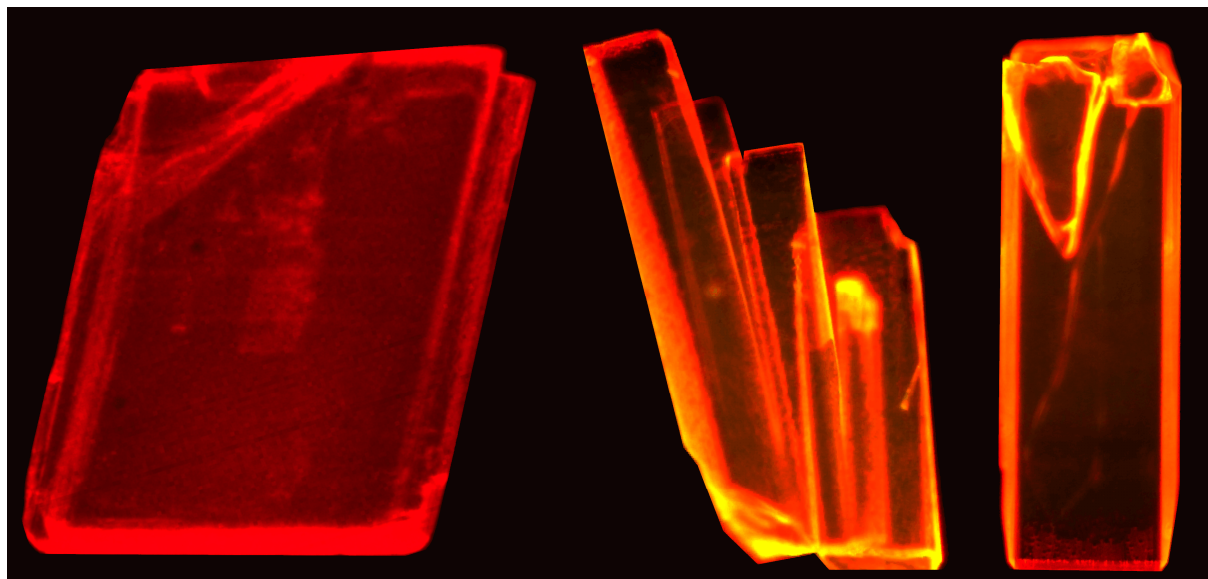
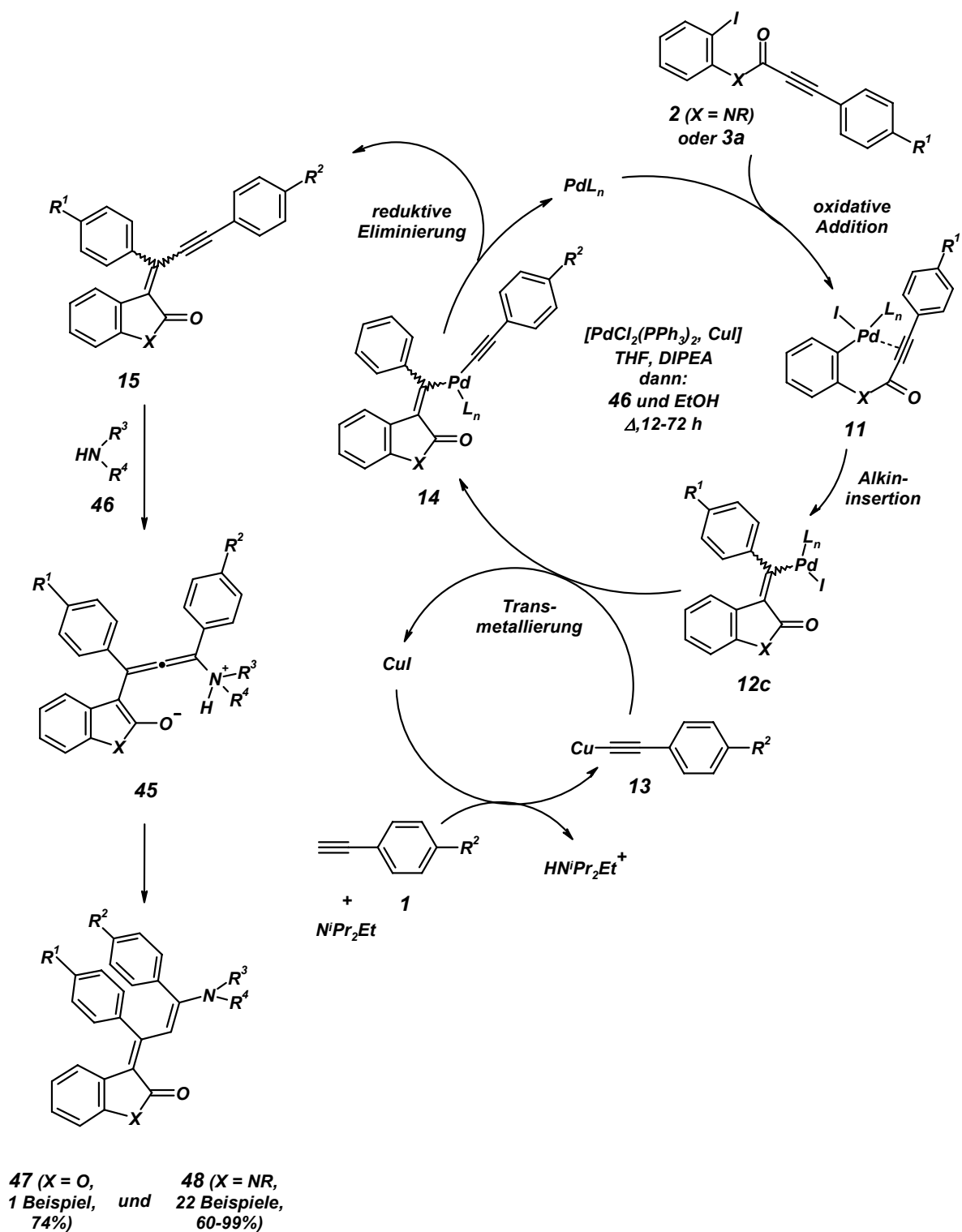


Abbildung 4.35 Festkörperfluoreszenz der Einkristalle der vinylogenen Enaminocarbonylamine **48f** (links), **48j** (Mitte) und **48o** (rechts) aufgenommen bei 460 nm

Im Gegensatz zu der beobachteten Festkörperfluoreszenz von **47** und **48** wird unter Photoanregung der Enaminoderivate **47** und **48** in Lösung interessanterweise eine Fluoreszenzlöschung beobachtet. Aufgrund von Solvatationseffekten der umgebenden Lösungsmittelmoleküle wird ein  $\pi$ -Stacking zwischen den Arylsubstituenten unterbunden. Die resultierende Torsion des vormals rigiden zentralen Butadienchromophors führt zu einer effizienten internen strahlungsfreien Konversion aus dem angeregten Zustand in den Grundzustand.

Mechanistisch betrachtet handelt es sich bei dieser neuartigen Enaminolacton- bzw. Enaminolactamsynthese um eine palladiumkatalysierte Dreikomponentenreaktion (Schema 4.87). Eingeleitet wird die Sequenz durch die oxidative Addition des *N*-Iodphenylalkinylamids **2** bzw. Alkensäure-*ortho*-iodphenylesters **3** an den *in situ* generierten Pd(0)-Komplex unter Ausbildung einer Arylpalladiumspezies **11**. In einer nachfolgenden intramolekularen 5-*exo-dig* Carbopalladierungsreaktion inseriert **11** in die koordinierte C-C-Dreifachbindung. Als reaktives Intermediat erhält man den Vinylpalladiumkomplex **12c**, der einen  $\beta$ -Akzeptorsubstituenten trägt. Die intermolekulare *Sonogashira*-Alkinylierung des *in situ* formierten Kupferacetylids **13** führt zur Bildung eines Diorganylpalladiumkomplexes **14**, der unter reduktiver Eliminierung das vinyloge Alkinoylcarbonylamin **15** als primäres Reaktionsprodukt freisetzt. Die anschließende intermolekulare *syn-Michael*-Addition des zugesetztenamins **46** (wie aus den Kristallstrukturen von **47** und **48** zu entnehmen ist), liefert intermediär ein 5-Ammoniumpenta-1,3,4-trienolat **45**, das ausschließlich zu dem thermodynamisch bevorzugten *E,E*-Doppelbindungsisomer der vinylogenen Enaminoderivate **47** bzw. **48** reagiert.





Schema 4.87 Mechanistische Deutung der Insertions-Sonogashira-Aminovinylierungs-Dreikomponentenreaktion

Bei der hier etablierten Insertions-Sonogashira-Aminovinylierungs-Dreikomponentenreaktion handelt es sich um ein universell anwendbares Synthesewerkzeug, das die Möglichkeit der Inkorporation elektronisch divers substituierter *N*-Iodphenylalkynylamide **2**, *para*-substituierter Phenylacetylene **2** und primärer bzw. sekundärer Amine **46** erlaubt und somit ein

weit gefächertes Spektrum an Enaminolactonen **47** und Enaminolactamen **48** im Ein-Topf-Prozess zugänglich macht. Die Limitierung dieser Reaktionssequenz liegt in der Verwendung von sehr elektronenreichen *N*-Iodphenylalkinylamiden. Das 4-pyrrolidinophenylensubstituierte *N*-Iodphenylalkinylamid **2k**, konnte nicht in der Insertions-*Sonogashira*-Aminovinylierungs-Dreikomponentenreaktion adressiert werden.

Interessanterweise führt die Verwendung des *N*-acetylierten *N*-Iodphenylalkinylamids **2c** zu einer baseninduzierten Deacylierung im Laufe der Reaktionssequenz. Die aus der Reaktion von **2c** mit Phenylacetylenen **1** und primären Aminen **46** resultierenden Enaminolactame **48m**, **48o** und **48q** weisen unsubstituierte Indolonkerne auf, die durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen dimere Strukturen im Festkörper ausbilden.

## 5 Schlussfolgerung und Ausblick

Mit der vorliegenden Arbeit ist es sowohl gelungen, den für die Kupplungs-Isomerisierung-Sequenz benötigten Akzeptor *in situ* in einer intramolekularen Carbopalladierungsreaktion zu erzeugen als auch durch die Verwendung von Propargylethern das intermediär auftretende Allen in pericyclisch intramolekularen Folgereaktionen, wie etwa *Diels-Alder*-Cycloadditionen und *Claisen*-Umlagerungen, zu inkorporieren. Wurde in früheren Arbeiten das Allenolintermediat in einer irreversiblen raschen Allenol-Enon-Tautomerie aus dem Gleichgewicht entzogen, so ist nun ein neuer Ansatz für intra- aber auch intermolekulare Folgereaktionen geschaffen.

Mit der Verwendung von konjugierten Akzeptoren **2** bzw. **3** und Propargylallylethern **8** konnte mittels einer Insertions-KI-*Diels-Alder*-Reaktion ein schneller und gleichzeitig hoch effizienter Zugang zu fluoreszierenden spirocyclischen Benzofuranonen **9** und Indolonen **10** erschlossen werden, der den zentralen Chromophor im Dominoprozess in moderaten bis guten Ausbeuten hervorbringt. DFT- und MP2-Rechnungen zur Rationalisierung der konkurrierenden pericyclischen Reaktionen, *Diels-Alder*-Cycloaddition vs. *Claisen*-Umlagerung, der konjugierten Akzeptoren **2** bzw. **3** mit den Propargylallylethern **8** zeigen sowohl eine thermodynamische als auch kinetische Präferenz des *Diels-Alder*-Reaktionspfades.

Aufgrund von Fluoreszenzphänomenen sowohl im Festkörper als auch in Lösung, sehr großen *Stokes*-Verschiebungen und hohen Quantenausbeuten stellen die Verbindungsklassen der Spirobenzofuranone **9** und Spiroindolone **10** viel versprechende Kandidaten für Biolabeling (beispielsweise mit einer Seitenkettenfunktionalisierung wie bei **10I**) und OLED Emittern dar. Darüber hinaus eröffnet ein komplexes, strukturell und elektronisch diverses Substitutionsmuster am spirocyclischen Grundgerüst die Möglichkeit, leistungsfähige Multichromophorsysteme basierend auf einem intramolekularem *Dexter*-<sup>[216]</sup> oder *Förster*-Energie-Transfer<sup>[217]</sup> für Photoprotektoren<sup>[218]</sup> unter Emission von weißem Licht zu entwickeln.

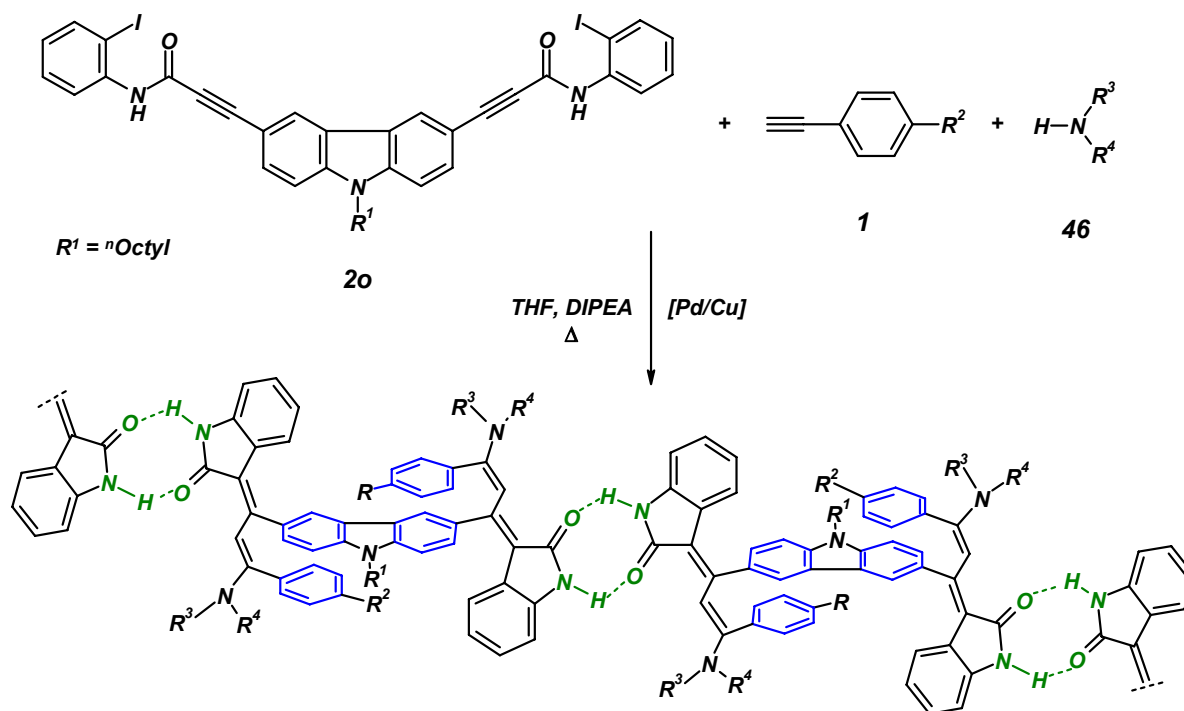
Außerdem konnten neue Dominosequenzen auf Basis einer gemeinsamen Carbopalladierungs-Kupplungs-Isomerisierungs-*Claisen*-Reaktion kreiert werden, die hoch sensibel auf die elektronische Natur des Substitutionsmusters der eingeführten Reaktanden reagieren. In Folge einer gemeinsamen KI-*Claisen*-Sequenz von Arylhalogeniden **28** bzw. aromatischen Säurechloriden **34** und Propargyltritylethern **32** führt eine Gabelung der abschließenden Reaktionsschritte zu einer Serie strukturell komplexer Leitmotive, den Tricyclooctenen **35**,

Chalkonen **36**, 1*H*-Isochromenen **37** und Indanen **38**, die mittels konventioneller Synthesemethodiken nur äußerst schwer zugänglich wären.

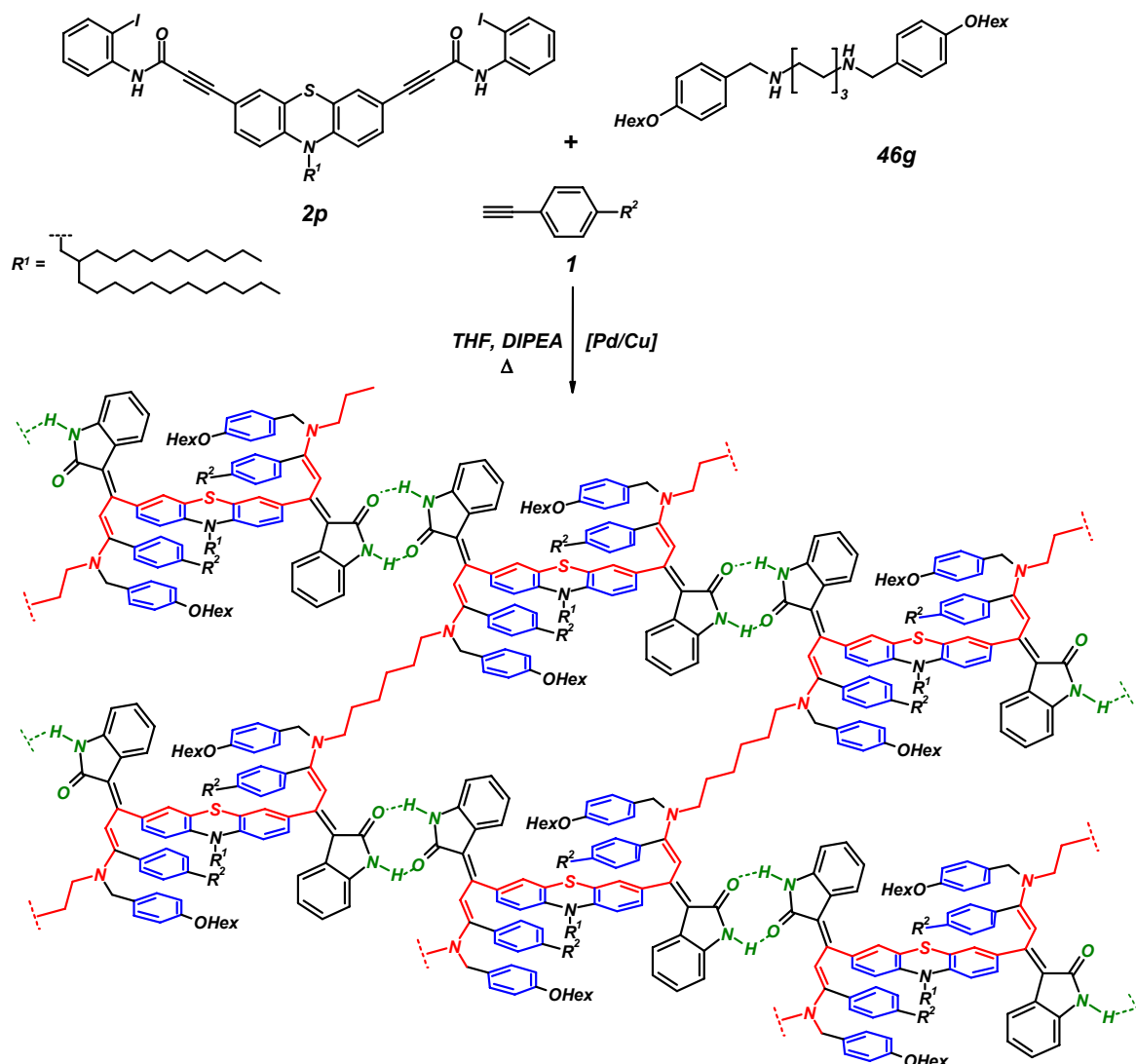
Studien zum synthetischen Anwendungsbereich dieser neuen Dominoreaktionen, sowie zur Aufklärung elektronischer und dielektrischer Effekte, die zu den beobachteten Dichotomien führen, sind Gegenstand aktueller Untersuchungen.

Neben auf der KIR basierenden Dominoreaktionen konnten mittels einer Insertions-*Sonogashira*-Aminovinylierungs-Dreikomponentenreaktion von konjugierten Akzeptoren **2**, bzw. **3**, terminalen Acetylenen **1** und primären oder sekundären Aminen **46** Push-Pull-Chromophore **47** und **48** auf Basis von Enaminoderivaten zugänglich gemacht werden. Attraktive  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen planarisieren den zentralen Chromophor im Kristall und führen zu einem ausgeprägten Festkörperfluoreszenzphänomen.

Dem Vorbild der Natur folgend sollte die Einführung eines kovalenten Rückgrats in Kombination mit intramolekularem  $\pi$ -Stacking und intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen geordnete dreidimensionale, DNA-ähnliche Strukturen ermöglichen. Erste Arbeiten von zweifach funktionalisierten *N*-Iodphenylalkinylamiden **2o** und **2p** (Anhang, Kapitel 9.2), Phenylacetylenen **1** und Aminen **46** weisen auf zweidimensionale Strukturen, verursacht durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen und intramolekulares  $\pi$ -Stacking (Schema 5.1) sowie auf dreidimensionale Netzwerke durch ein zusätzliches kovalentes Rückgrat, hin (Schema 5.2).



Schema 5.1 Zweidimensionale Strukturen durch H-Brücken (grün) und  $\pi$ -Stacking (blau)



**Schema 5.2** *Dreidimensionale Netzwerke durch ein kovalentes Rückgrat (rot), Wasserstoffbrückenbindungen (grün) und attraktive π-π-Wechselwirkungen (blau)*

Versuche, die ungewöhnliche Festkörperfluoreszenz zu rationalisieren, sowie selbstorganisierende Materialien mit fluoreszenten Eigenschaften mittels der Insertions-Sonogashira-Aminovinylierungs-Dreikomponentenreaktion zu entwickeln, sind Gegenstand aktueller Untersuchungen.



## 6 Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen wurden, falls nicht anders angegeben, in ausgeheizten Schlenk- oder Mehrhalskolben unter Argonatmosphäre und Verwendung der Septum- und Spritzen-Technik durchgeführt. Es kamen ausschließlich frisch destillierte Lösungsmittel zum Einsatz, die nach Standardvorschriften getrocknet wurden.<sup>[219]</sup> Bei der Säulenchromatographie kam Kieselgel 60 M (mesh 230-400) der Firma Macherey-Nagel, Düren zum Einsatz. Alle säulenchromatographischen Trennungen wurden mit der Flash-Technik durchgeführt, wobei ein Überdruck von 2 bar (Druckluft) verwendet wurde. Für die Dünnschichtchromatographie wurden kieselgelbeschichtete Aluminiumfolien (60 F<sub>254</sub> Merk, Darmstadt) verwendet. Dünnschichtchromatogramme wurden, falls die Substrate Chromophore trugen, durch Verwendung von UV-Licht ausgewertet, andernfalls durch Eintauchen in eine konzentrierte wässrige Kaliumpermanganatlösung. Kupferiodid, PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Butyronitril, Aldehyde, 3-Phenylpropinsäure, 2-Iodphenol, die terminale Alkine **1a**, **1g**, **1h**, Allylbromidderivate **7**, aromatische Halogenide **28**, aromatische Säurechloride **34** und die Amine **46a-c** und **46e-f** wurden von Aldrich, Fluka, Merck, Acros oder ABCR erworben, oder von der BASF AG zur Verfügung gestellt und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die terminalen Acetylene **1b**,<sup>[220]</sup> **1c**,<sup>[221]</sup> **1d**,<sup>[220]</sup> **1e**,<sup>[222]</sup> **1f**,<sup>[223]</sup> **1i**,<sup>[224]</sup> und **1j**,<sup>[224]</sup> 2-Iodphenylisocyanat,<sup>[225]</sup> Heptinsäure,<sup>[226]</sup> 1-Arylpropargylether,<sup>[227]</sup> *tert*-Butyldimethyl-(1-phenylprop-2-inyloxy)-silan (**30**)<sup>[228]</sup> und Hexyl-(4-methoxybenzyl)-amin (**46d**)<sup>[229]</sup> wurden in Analogie zu den publizierten Standardprotokollen hergestellt.

<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-, DEPT-, NOESY-, COSY-, HETCOR- und long range HETCOR-Spektren wurden auf den Geräten Bruker ARX250, Bruker DRX300, Bruker DRX500 und Bruker AC300 aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde CDCl<sub>3</sub>, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder Aceton-*d*<sub>6</sub> verwendet, die Resonanzen des nicht deuterierten Anteils des Lösungsmittels wurden als interner Standard gelockt (CDCl<sub>3</sub>: <sup>1</sup>H δ7.26; <sup>13</sup>C δ77.0; CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: <sup>1</sup>H δ5.33; <sup>13</sup>C δ53.8; Aceton-*d*<sub>6</sub>: <sup>1</sup>H δ2.05; <sup>13</sup>C δ30.8). Spinmultiplizitäten wurden mit s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), dd (Dublett von Dubletts), dt (Dublett von Triplets), dq (Dublett von Quartetts), ddd (Dublett von Dubletts von Dubletts), dddd (Dublett von Dubletts von Dubletts von Dubletts), m (Multipllett), br (breites Signal) und very br (sehr breit) abgekürzt. Die Zuordnung der quartären Kohlenstoffatome, CH-, CH<sub>2</sub>- und CH<sub>3</sub>-Gruppen wurde mit Hilfe von 135-DEPT-Spektren vorgenommen.

IR-Spektren wurden auf einem Bruker Vector 22 FT-IR aufgenommen, wobei Öle als Film auf KBr-Platten gemessen und Feststoffe mit KBr zu Presslingen verarbeitet wurden. Die Intensität der IR-Banden ist mit s (stark), m (mittel) und w (schwach) abgekürzt. UV/VIS-Spektren wurden auf den Geräten Perkin Elmer Models Lambda 16, Hewlett Packard HP8452 A und Varian Cray 500, Fluoreszenzspektren auf den Geräten Perkin Elmer LS-55 und Varian Cray Eclipse, Fluoreszenzlebensdauern auf dem Gerät PicoQuant FluoTime 100 und Massenspektren auf den Geräten Jeol JMS-700 und Finnigan TSQ 700 gemessen. Dielektrisch geheizte Reaktionen wurden im Mikrowellenreaktor SmithCreator von Personalchemistry durchgeführt. Alle Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor der Universität Heidelberg durchgeführt.

## **6.1 Synthesen der Vorstufen – *N*-Iodphenylalkinylamide 2, Alkensäureiodphenylester 3, Propargylallylether 8 und Propargyltritylether 32**

### **6.1.1 Synthese der *N*-Iodphenylalkinylamide 2**

#### **Allgemeine Synthesevorschrift für *N*-Iodphenylalkinylamide 2<sup>[230]</sup>**

In einem ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten Schlenkkolben wurden 1.1 eq des terminalen Acetylens **1** in THF vorgelegt und mittels Trockeneis/Aceton auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde 1.0 eq *n*-BuLi (2.5 M in Hexan) langsam zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionslösung 30 min lang bei dieser Temperatur gerührt, anschließend mit 1.0 eq 2-Iodphenylisocyanat, gelöst in wenig THF, versetzt und über einen Zeitraum von 2 h auf  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  aufgetaut. Zur Darstellung von *N*-alkylierten *N*-Iodphenylalkinylamiden **2b-d**, **2f-i** und **2l-m** wurde die Reaktionslösung tropfenweise mit 1.1 eq des entsprechenden Elektrophils, gelöst in wenig THF, versetzt.

Die Reaktionslösung wurde über Nacht auf rt. aufgetaut, mit saturierter  $\text{NH}_4\text{Cl}$  versetzt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, durch Filtration vom Trockenmittel befreit und im Vakuum eingengt. Nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat) wurden die *N*-Iodphenylalkinylamide **2** als Feststoffe erhalten (Tabelle 6.1).

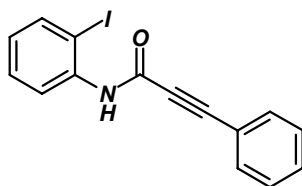


Tabelle 6.1 Reaktionsbedingungen für die Synthese der *N*-Iodphenylalkinylamide 2

Nr.	terminales Acetylen <b>1</b>	2-Iodphenyl- isocyanat	Elektrophil	<i>N</i> -Iodphenyl- alkinylamid <b>2</b>
1 <sup>[a]</sup>	13.5 ml (0.11 mol) <b>1a</b>	25.0 g (0.10 mol)	H <sub>2</sub> O	26.6 g (75 %) <b>2a</b>
2	13.5 ml (0.11 mol) <b>1a</b>	25.0 g (0.10 mol)	21.0 g (0.11 mol) TsCl	28.6 g (57 %) <b>2b</b>
3	5.80 ml (55.0 mmol) <b>1a</b>	12.3 g (50.0 mmol)	5.05 g (55.0 mmol) Ac <sub>2</sub> O	18.4 g (94 %) <b>2c</b>
4	5.80 ml (55.0 mmol) <b>1a</b>	12.3 g (50.0 mmol)	0.30 ml (55.0 mmol) CH <sub>3</sub> I	17.2 g (95 %) <b>2d</b>
5 <sup>[a]</sup>	4.49 g (33.0 mmol) <b>1b</b>	7.35 g (30.0 mmol)	H <sub>2</sub> O	10.1 g (90 %) <b>2e</b>
6	4.49 g (33.0 mmol) <b>1b</b>	7.35 g (30.0 mmol)	6.29 g (33.0 mmol) TsCl	14.0 g (88 %) <b>2f</b>
7	7.83 g (33.0 mmol) <b>1c</b>	7.35 g (30.0 mmol)	6.29 g (33.0 mmol) TsCl	5.70 g (30 %) <b>2g</b>
8	3.76 g (27.5 mmol) <b>1d</b>	6.13 g (25.0 mmol)	2.20 ml (27.5 mmol) MsCl	4.10 g (36 %) <b>2h</b>
9	6.94 g (55.0 mmol) <b>1b</b>	12.3 g (50.0 mmol)	4.30 ml (55.0 mmol) MsCl	11.5 g (48 %) <b>2i</b>
10 <sup>[a]</sup>	2.61 g (16.5 mmol) <b>1e</b>	3.68 g (15.0 mmol)	H <sub>2</sub> O	2.65 g (44 %) <b>2j</b>
11 <sup>[a]</sup>	3.42 g (22.0 mmol) <b>1f</b>	4.90 g (20.0 mmol)	H <sub>2</sub> O	6.01 g (72 %) <b>2k</b>
12	12.0 ml (0.11 mol) <b>1g</b>	25.0 g (0.10 mol)	21.0 g (0.11 mol) TsCl	39.0 g (79 %) <b>2l</b>
13	5.10 ml (35 mmol) <b>1h</b>	7.84 g (33.0 mmol)	7.80 g (36.5 mmol) TsCl	11.3 g (59 %) <b>2m</b>

<sup>[a]</sup>Die Reaktionslösung wurde wässrig aufgearbeitet.

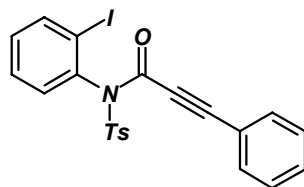
### 3-Phenylpropinsäure-(2-iodphenyl)-amid (**2a**)



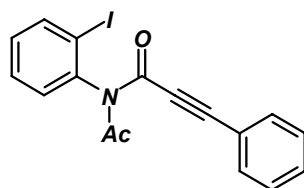
Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 2:1) und Fällung aus Pentan/Ether wurde **2a** in einer Ausbeute von 26.6 g (75 %) als farbloser Feststoff

erhalten. Smp.: 171 °C.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  6.89 (m, 1 H), 7.34–7.49 (m, 4 H), 7.62 (d,  $J = 7.0$  Hz, 2 H), 7.81 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2 H), 8.26 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$  83.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 86.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 89.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 119.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 122.3 (CH), 126.5 (CH), 128.6 (CH), 129.3 (CH), 130.5 (CH), 132.7 (CH), 137.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 138.9 (CH), 150.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 347 ( $\text{M}^+$ , 19), 220 ( $\text{M}^+ - \text{I}$ , 100), 129 ( $\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5^+$ , 100). HR-MS berechnet für: 346.9807; gef.: 346.9813. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3188$   $\text{cm}^{-1}$  (w), 3112 (w), 2978 (w), 2215 (s), 1629 (s), 1577 (s), 1536 (s), 1465 (m), 1443 (m), 1432 (s), 1306 (s), 1189 (m), 1020 (m), 760 (s), 745 (s). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 270 nm (22300), 282 (23100). Elementaranalyse für  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{INO}$  (347.2): ber.: C 51.90, H 2.90, N 4.03; gef.: C 52.09, H 3.08, N 4.10.

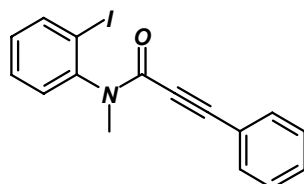
### ***N*-(2-Iodphenyl)-4-methyl-*N*-(3-phenylpropinoyl)-benzolsulfonamid (2b)**



Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 1:1) und Fällung aus Pentan/Ether wurde **2b** in einer Ausbeute von 28.6 g (57 %) als farbloser Feststoff erhalten. Smp.: 141 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.47 (s, 3 H), 7.05 (d,  $J = 7.0$  Hz, 2 H), 7.22–7.24 (m, 2 H), 7.38 (m, 4 H), 7.42 (dd,  $J = 7.7$  Hz,  $J = 1.8$  Hz, 1 H), 7.50 (dt,  $J = 7.4$  Hz,  $J = 1.1$  Hz, 1 H), 8.03 (dd,  $J = 8.1$  Hz,  $J = 1.1$  Hz, 1 H), 8.10 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  21.7 ( $\text{CH}_3$ ), 81.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 93.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 102.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 119.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 128.6 (CH), 129.3 (CH), 129.4 (CH), 130.0 (CH), 130.1 (CH), 131.3 (CH), 131.6 (CH), 132.9 (CH), 135.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 139.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 140.2 (CH), 145.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 151.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 501 ( $\text{M}^+$ , 2), 374 ( $\text{M}^+ - \text{I}$ , 100), 346 ( $\text{M}^+ - \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ , 14), 318 (25), 311 (42). HR-MS berechnet für  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{INO}_3\text{S}$ : 500.9896; gef.: 500.9892. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3059$   $\text{cm}^{-1}$  (w), 2217 (s), 1936 (w), 1680 (s), 1371 (s), 1296 (s), 1160 (s), 703 (m), 581 (m). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 234 nm (23800), 274 (20200), 296 (17100). Elementaranalyse für  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{INO}_3\text{S}$  (481.4): ber.: C 52.71, H 3.22, I 25.31, N 2.79, S 6.40; gef.: C 52.73, H 3.35, I 25.28, N 2.93, S 6.57.

***N*-(2-Iodphenyl)-*N*-(3-phenylpropinoyl)-acetamid (**2c**)**

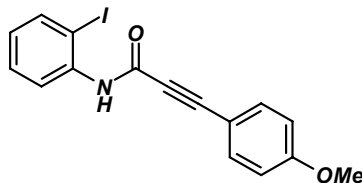
Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 2:1) und Fällung aus Pentan/Ether wurde **2c** in einer Ausbeute von 18.4 g (94 %) als farbloser kristalliner Feststoff erhalten. Smp.: 121 °C. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ 2.70 (s, 3 H), 7.11 (m, 2 H), 7.20 (m, 1 H), 7.25–7.30 (m, 2 H), 7.36–7.39 (m, 2 H), 7.50 (m, 1 H), 7.99 (dd, *J* = 7.9 Hz, *J* = 1.3 Hz, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ 27.4 (CH<sub>3</sub>), 95.2 (C<sub>quart.</sub>), 101.0 (C<sub>quart.</sub>), 119.3 (C<sub>quart.</sub>), 128.5 (CH), 129.4 (CH), 130.6 (CH), 130.9 (CH), 131.0 (CH), 133.1 (CH), 133.0 (C<sub>quart.</sub>), 139.7 (CH), 154.0 (C<sub>quart.</sub>), 155.6 (C<sub>quart.</sub>), 171.5 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 389 (M<sup>+</sup>, 24), 346 (M<sup>+</sup>–C(O)CH<sub>3</sub>, 16), 262 (M<sup>+</sup>–I, 22), 220 (92), 129 (C(O)C<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 100). HR-MS berechnet für C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>INO<sub>2</sub>: 388.9913; gef.: 388.9906. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3035 cm<sup>-1</sup> (w), 2202 (s), 1718 (s), 1676 (s), 1466 (m), 1305 (m), 1282 (s), 1223 (s), 1016 (m), 755 (m), 731 (m). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 276 nm (20200), 286 (187000). Elementaranalyse für C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>INO<sub>2</sub> (389.2): ber.: C 52.46, H 3.11, I 32.61, N 3.60; gef.: C 52.62, H 3.11, I 32.56, N 3.59.

**3-Phenylpropinsäure-(2-iodphenyl)-methyamid (**2d**)**

Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 3:1) und Fällung aus Pentan/Ether wurde **2d** in einer Ausbeute von 17.2 g (95 %) als beiger Feststoff erhalten. Smp.: 154 °C. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ 3.29 (3 H), 7.06 (m, 2 H), 7.13 (m, 1 H), 7.21 (m, 2 H), 7.29 (m, 1 H), 7.36–7.48 (m, 2 H), 7.95 (m, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ 35.1 (CH<sub>3</sub>), 82.3 (C<sub>quart.</sub>), 90.5 (C<sub>quart.</sub>), 99.6 (C<sub>quart.</sub>), 120.1 (C<sub>quart.</sub>), 128.2 (CH), 129.5 (CH), 129.7 (CH), 129.9 (CH), 130.0 (CH), 132.4 (CH), 139.7 (CH), 145.4 (C<sub>quart.</sub>), 154.3 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 361 (M<sup>+</sup>, 3), 234 (M<sup>+</sup>–I, 100). HR-MS: berechnet für C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>INO: 360.9964; gef.: 361.0001. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2983 cm<sup>-1</sup> (w), 2968 (w), 2213 (s), 1629 (s), 1575 (m), 1490 (m), 1468 (m), 1418 (m), 1371 (s), 1313 (m), 1241 (w), 1131 (m), 1017

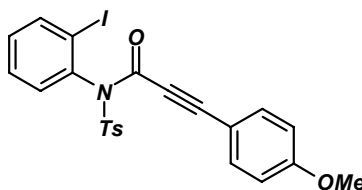
(m), 754 (s). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 236 nm (21700), 260 (19500). Elementaranalyse für C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>INO (361.2): ber.: C 53.21, H 3.35, N 3.88; gef.: C 53.08, H 3.37, N 3.93.

### 3-(4-Methoxyphenyl)-propinsäure-(2-iodphenyl)-amid (**2e**)



Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 2:1) und Fällung aus Pentan/Ether wurde **2e** in einer Ausbeute von 10.1 g (90 %) als beiger Feststoff erhalten. Smp.: 196 °C. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  3.83 (s, 3 H), 6.87 (m, 1 H), 6.89 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2 H), 7.36 (dt,  $J$  = 8.4 Hz,  $J$  = 1.3 Hz, 1 H), 7.55 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2 H), 7.80 (d,  $J$  = 7.1 Hz, 2 H), 8.24 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$  55.4 (CH<sub>3</sub>), 82.6 (C<sub>quart.</sub>), 87.1 (C<sub>quart.</sub>), 89.5 (C<sub>quart.</sub>), 111.5 (C<sub>quart.</sub>), 114.3 (CH), 122.3 (CH), 126.4 (CH), 129.2 (CH), 134.6 (CH), 137.9 (C<sub>quart.</sub>), 138.9 (CH), 151.2 (C<sub>quart.</sub>), 161.3 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 377 (M<sup>+</sup>, 12), 250 (M<sup>+</sup>-I, 100), 159 (M<sup>+</sup>-NHC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>I, 100). HR-MS berechnet für C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>INO<sub>2</sub>: 376.9913; gef.: 376.9907. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2204 cm<sup>-1</sup> (s), 1636 (s), 1604 (s), 1582 (m), 1511 (s), 1431 (m), 1294 (m), 1253 (s), 1168 (s). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 300 nm (23800). Elementaranalyse für C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>INO<sub>2</sub> (377.2): ber.: C 50.95, H 3.21, N 3.71; gef.: C 50.86, H 3.24, N 3.73.

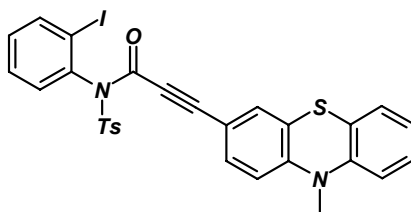
### *N*-(2-Iodphenyl)-*N*-[3-(4-methoxyphenyl)-propinoyl]-4-methylbenzolsulfonamid (**2f**)



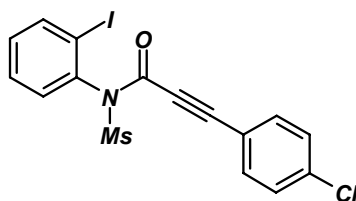
Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 1:1) und Fällung aus Pentan/Ether wurde **2f** in einer Ausbeute von 14.0 g (88 %) als farbloser Feststoff erhalten. Smp.: 156 °C. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  2.46 (s, 3 H), 3.77 (s, 3 H), 6.74 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2 H), 6.98 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2 H), 7.22 (m, 1 H), 7.36 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2 H), 7.42 (dd,  $J$  = 7.9 Hz,  $J$  = 1.8 Hz, 1 H), 7.49 (m, 1 H), 8.03 (dd,  $J$  = 8.0 Hz,  $J$  = 1.3 Hz, 1 H), 8.09 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2 H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$  21.7 (CH<sub>3</sub>), 55.3 (CH<sub>3</sub>), 81.5 (C<sub>quart.</sub>), 94.6 (C<sub>quart.</sub>), 102.7 (C<sub>quart.</sub>), 110.8 (C<sub>quart.</sub>), 114.2 (CH), 129.2 (CH), 129.3 (CH), 129.9 (CH), 131.2 (CH), 131.6 (CH), 134.9 (CH), 135.7 (C<sub>quart.</sub>), 139.7 (C<sub>quart.</sub>), 140.2 (CH), 145.5 (C<sub>quart.</sub>), 152.1 (C<sub>quart.</sub>), 161.7 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 531 (M<sup>+</sup>, 6), 404 (M<sup>+</sup>-I, 44), 159 154

( $(\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3^+$ , 100). HR-MS berechnet für  $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{INO}_4\text{S}$ : 531.0001; gef.: 531.0044. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2977 \text{ cm}^{-1}$  (w), 2887 (w), 2194 (s), 1677 (s), 1601 (s), 1510 (s), 1464 (m), 1365 (m), 1291 (m), 1255 (s), 1158 (s), 1086 (m), 1023 (m), 704 (s). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 310 nm (25300). Elementaranalyse für  $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{INO}_4\text{S}$  (531.4): ber.: C 51.99, H 3.41, N 2.64; gef.: C 51.88, H 3.44, N 2.62.

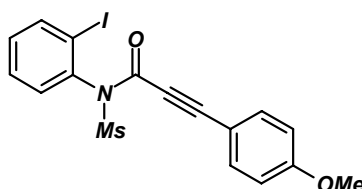
***N*-(2-Iodphenyl)-4-methyl-*N*-[3-(10-methyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)-propinoyl]-benzol-sulfonamid (2g)**



Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 1:1) und Fällung aus Pentan/Ether wurde **2g** in einer Ausbeute von 5.70 g (30 %) als gelb-grün fluoreszierender Feststoff erhalten. Smp.: 203 °C (Zersetzung).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  2.46 (s, 3 H), 3.30 (s, 3 H), 6.59 (d,  $J = 8.5 \text{ Hz}$ , 1 H), 6.67 (d,  $J = 1.9 \text{ Hz}$ , 1 H), 6.77 (dd,  $J = 8.1 \text{ Hz}$ ,  $J = 0.8 \text{ Hz}$ , 1 H), 6.87 (dd,  $J = 8.4 \text{ Hz}$ ,  $J = 1.9 \text{ Hz}$ , 1 H), 6.94 (dt,  $J = 7.5 \text{ Hz}$ ,  $J = 1.1 \text{ Hz}$ , 1 H), 7.07 (dd,  $J = 7.6 \text{ Hz}$ ,  $J = 1.5 \text{ Hz}$ , 1 H), 7.15 (ddd,  $J = 8.9 \text{ Hz}$ ,  $J = 8.1 \text{ Hz}$ ,  $J = 1.6 \text{ Hz}$ , 1 H), 7.25 (m, 1 H), 7.36 (d,  $J = 8.1 \text{ Hz}$ , 2 H), 7.41 (dd,  $J = 7.9 \text{ Hz}$ ,  $J = 1.7 \text{ Hz}$ , 1 H), 7.50 (dt,  $J = 7.5 \text{ Hz}$ ,  $J = 1.4 \text{ Hz}$ , 1 H), 8.03 (dd,  $J = 7.9 \text{ Hz}$ ,  $J = 1.4 \text{ Hz}$ , 1 H), 8.09 (d,  $J = 8.4 \text{ Hz}$ , 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$  21.7 ( $\text{CH}_3$ ), 35.5 ( $\text{CH}_3$ ), 82.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 94.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 102.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 112.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 113.7 (CH), 114.5 (CH), 122.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 123.3 (CH), 123.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 127.1 (CH), 127.7 (CH), 129.3 (CH), 129.3 (CH), 129.9 (CH), 131.0 (CH), 131.2 (CH), 131.6 (CH), 133.0 (CH), 135.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 139.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 140.2 (CH), 144.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 145.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 148.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 152.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 636 ( $\text{M}^+$ , 100), 452 (55), 372 (25), 354 (95), 264 (72). HR-MS berechnet für  $\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{IN}_2\text{O}_3\text{S}$ : 636.0038; gef.: 636.0063. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3063 \text{ cm}^{-1}$  (w), 2966 (w), 2844 (w), 2193 (s), 1677 (s), 1597 (m), 1573 (m), 1464 (s), 1373 (m), 1338 (m), 1311 (m), 1247 (m), 1189 (s), 1167 (s), 1143 (s), 1086 (m), 704 (s). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 240 nm (29100), 280 (20800), 296 (17200). Elementaranalyse für  $\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{IN}_2\text{O}_3\text{S} \cdot 0.2 \text{ H}_2\text{O}$  (640.1): ber.: C 54.41, H 3.37, N 4.38; gef.: C 54.16, H 3.36, N 4.31.

***N*-[3-(4-Chlorphenyl)-propinoyl]-*N*-(2-iodphenyl)-methansulfonamid (**2h**)**

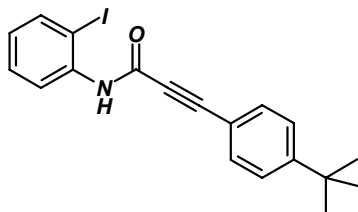
Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 1:1) und Fällung aus Pentan/Ether wurde **2h** in einer Ausbeute von 4.10 g (36 %) als farbloser Feststoff erhalten. Smp.: 169 °C. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ 3.72 (s, 3 H), 7.01 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H), 7.25 (m, 1 H), 7.26 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H), 7.51-7.55 (m, 2 H), 8.01 (dd, *J* = 7.9 Hz, *J* = 1.2 Hz, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ 43.7 (CH<sub>3</sub>), 82.1 (C<sub>quart.</sub>), 93.1 (C<sub>quart.</sub>), 101.8 (C<sub>quart.</sub>), 117.2 (C<sub>quart.</sub>), 129.1 (CH), 129.6 (CH), 131.7 (CH), 132.4 (CH), 134.2 (CH), 137.7 (C<sub>quart.</sub>), 138.4 (C<sub>quart.</sub>), 140.1 (CH), 153.0 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 460 (M<sup>+</sup>, 1), 379 (M<sup>+</sup>-SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 3), 332 (M<sup>+</sup>-I, 45), 255 (M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>I, 29), 162 (M<sup>+</sup>-N(SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>I, 100). HR-MS berechnet für C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>ClO (C(O)C<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl): 162.9951; gef.: 162.9956. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2967 cm<sup>-1</sup> (w), 2224 (s), 2202 (s), 1677 (s), 1489 (m), 1362 (s), 1301 (s), 1187 (m), 1162 (s), 1093 (m), 965 (s), 767 (m), 532 (s). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 280 nm (2200), 296 (1900). Elementaranalyse für C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>ClINO<sub>3</sub>S (459.7): ber.: C 41.81, H 2.41, N 3.05, S 6.98; gef.: C 42.09, H 2.50, N 2.95, S 7.35.

***N*-[3-(4-Hydroxyphenyl)-propinoyl]-*N*-(2-iodphenyl)-methansulfonamid (**2i**)**

Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 1:1) und Fällung aus Pentan/Ether wurde **2i** in einer Ausbeute von 11.5 g (48 %) als farbloser Feststoff erhalten. Smp.: 144 °C. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ 3.72 (s, 3 H), 3.79 (s, 3 H), 6.77 (d, *J* = 9.0 Hz, 2 H), 7.01 (m, 2 H), 7.21-7.27 (m, 1 H), 7.48-7.56 (m, 2 H), 8.01 (m, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ 43.7 (CH<sub>3</sub>), 55.4 (CH<sub>3</sub>), 81.3 (C<sub>quart.</sub>), 95.8 (C<sub>quart.</sub>), 101.9 (C<sub>quart.</sub>), 110.5 (C<sub>quart.</sub>), 114.3 (CH), 129.5 (CH), 131.5 (CH), 132.4 (CH), 135.1 (CH), 138.6 (C<sub>quart.</sub>), 140.0 (CH), 153.4 (C<sub>quart.</sub>), 162.0 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 455 (M<sup>+</sup>, 15), 328 (M<sup>+</sup>-I, 100). HR-MS berechnet für C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>NO<sub>4</sub>S: 328.0644; gef.: 328.0652. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2841 cm<sup>-1</sup> (w), 2192 (s), 1670 (s), 1601 (s), 1510 (s), 1465 (m), 1442 (m), 1355 (s), 1294 (m), 1258 (s), 1156 (s), 1023 (m), 964 (s), 838 (m), 766 (m). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε)

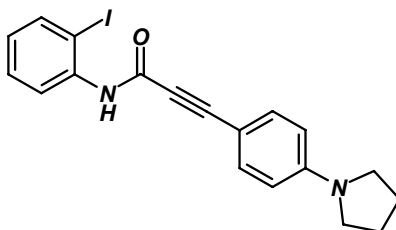
308 nm (24400), 316 (23100). Elementaranalyse für  $C_{17}H_{14}INO_4S$  (455.3): ber.: C 44.85, H 3.10, N 3.08, S 7.04; gef.: C 45.01, H 3.14, N 2.96, S 7.12.

### 3-(4-*tert*-Butylphenyl)-propinsäure-(2-iodphenyl)-amid (**2j**)



Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 1:1) und Fällung aus Pentan/Ether wurde **2j** in einer Ausbeute von 2.65 g (44 %) als farbloser Feststoff erhalten. Smp.: 85 °C.  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz):  $\delta$  1.33 (s, 9 H), 6.89 (m, 1 H), 7.37 (m, 1 H), 7.41 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2 H), 7.56 (d,  $J = 7.4$  Hz, 2 H), 7.81 (d,  $J = 7.4$  Hz, 2 H), 8.26 (d,  $J = 7.4$  Hz, 1 H).  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 75 MHz):  $\delta$  31.0 ( $CH_3$ ), 35.0 ( $C_{quart.}$ ), 82.8 ( $C_{quart.}$ ), 86.9 ( $C_{quart.}$ ), 89.5 ( $C_{quart.}$ ), 116.6 ( $C_{quart.}$ ), 122.3 (CH), 125.6 (CH), 126.5 (CH), 129.3 (CH), 132.6 (CH), 137.9 ( $C_{quart.}$ ), 138.9 (CH), 151.1 ( $C_{quart.}$ ), 154.1 ( $C_{quart.}$ ). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 403 ( $M^+$ , 12), 276 ( $M^+ - I$ , 39), 220 (57), 185 ( $C(O)C_2C_6H_4C(CH_3)^+$ , 100). HR-MS berechnet für  $C_{19}H_{18}INO$ : 403.0433; gef.: 403.0439. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2963$   $cm^{-1}$  (m), 2221 (s), 1655 (m), 1633 (s), 1517 (s), 1463 (m), 1434 (m), 1297 (s), 1178 (m), 1017 (m), 839 (m), 756 (s). UV/Vis ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 278 nm (19800), 292 (20500). Elementaranalyse für  $C_{19}H_{18}INO$  (403.3): ber.: C 56.59, H 4.50, N 3.47; gef.: C 56.24, H 4.49, N 3.43.

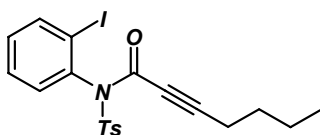
### 3-(4-Pyrrolidin-1-ylphenyl)-propinsäure-(2-iodphenyl)-amid (**2k**)



Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 1:1) und Fällung aus Pentan/Ether wurde **2k** in einer Ausbeute von 6.01 g (72 %) als brauner Feststoff erhalten. Smp.: 96 °C.  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz):  $\delta$  2.02 (m, 4 H), 3.31 (m, 4 H), 6.49 (d,  $J = 8.9$  Hz, 2 H), 6.86 (t,  $J = 7.6$  Hz, 1 H), 7.35 (dt,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 1.3$  Hz, 1 H), 7.46 (d,  $J = 7.7$  Hz, 2 H), 7.73 (s, 1 H), 7.79 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1 H), 8.26 (br, 1 H).  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 75 MHz):  $\delta$  25.4 ( $CH_2$ ), 47.7 ( $CH_2$ ), 82.6 ( $C_{quart.}$ ), 89.5 ( $C_{quart.}$ ), 90.1 ( $C_{quart.}$ ), 104.5 ( $C_{quart.}$ ), 111.4 (CH), 122.1 (CH), 126.1 (CH), 129.2 (CH), 134.5 (CH), 138.2 ( $C_{quart.}$ ), 138.8 (CH),

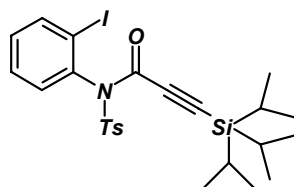
148.9 ( $C_{\text{quart.}}$ ), 151.8 ( $C_{\text{quart.}}$ ). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 416 ( $M^+$ , 43), 289 ( $M^+-I$ , 95), 198 ( $M^+-NHC_6H_4I$ , 100), 170 ( $M^+-C(O)NHC_6H_4I$ , 19). HR-MS berechnet für  $C_{19}H_{17}IN_2O$ : 416.0386; gef.: 416.0369. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3374 \text{ cm}^{-1}$  (s), 2870 (m), 2840 (m), 2188 (s), 1661 (s), 1604 (s), 1522 (s), 1511 (s), 1427 (m), 1398 (s), 1302 (s), 1015 (m), 967 (s), 748 (s). UV/Vis ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 270 nm (10300), 358 (40300). Elementaranalyse für  $C_{19}H_{17}IN_2O$  (416.3): ber.: C 54.82, H 4.12, N 6.73; gef.: C 54.58, H 4.10, N 6.63.

### *N*-Hept-2-inoyl-*N*-(2-iodphenyl)-4-methylbenzolsulfonamid (**2l**)



Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 1:1) und Fällung aus Pentan/Ether wurde **2l** in einer Ausbeute von 39.0 g (79 %) als farbloser Feststoff erhalten. Smp.: 106 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  0.73 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3 H), 1.01 (m, 2 H), 1.12 (m, 2 H), 2.04 (dt,  $J = 6.6$  Hz,  $J = 2.9$  Hz, 2 H), 2.45 (s, 3 H), 7.16 (tt,  $J = 8.1$  Hz,  $J = 0.7$  Hz, 1 H), 7.35 (d,  $J = 8.1$  Hz, 3 H), 7.44 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1 H), 7.96 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1 H), 8.05 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2 H),  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  13.1 ( $CH_3$ ), 18.2 ( $CH_2$ ), 21.3 ( $CH_2$ ), 21.5 ( $CH_3$ ), 28.8 ( $CH_2$ ), 74.3 ( $C_{\text{quart.}}$ ), 97.1 ( $C_{\text{quart.}}$ ), 102.3 ( $C_{\text{quart.}}$ ), 128.9 (CH), 129.1 (CH), 129.8 (CH), 130.9 (CH), 131.3 (CH), 135.5 ( $C_{\text{quart.}}$ ), 139.4 ( $C_{\text{quart.}}$ ), 140.0 ( $C_{\text{quart.}}$ ), 145.3 ( $C_{\text{quart.}}$ ), 151.6 ( $C_{\text{quart.}}$ ). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 481 ( $M^+$ , 12), 381 (23), 372 ( $M^+-COC_2C_4H_9$ , 78), 354 ( $M^+-I$ ), 331 (27), 326 ( $M^+-SO_2C_6H_4CH_3$ , 5). IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3069 \text{ cm}^{-1}$  (w), 2954 (m), 2933 (m), 2874 (w), 2224 (s), 1602 (s), 1595 (m), 1464 (m), 1255 (m), 1233 (m), 1175 (s), 704 (s), 660 (s), 579 (s). UV/Vis ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 238 nm (21900), 268 (2300), 274 (1800), 284 (900). Elementaranalyse für  $C_{20}H_{20}INO_3S$  (481.4): ber.: C 49.91, H 4.19, I 26.36, N 2.91, S 6.66; gef.: C 49.95, H 4.17, I 26.51, N 2.96, S 6.61.

### *N*-(2-Iodphenyl)-4-methyl-*N*-(3-triisopropylsilanylpropinoyl)-benzolsulfonamid (**2m**)

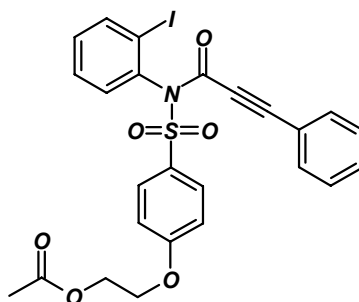


Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 1:1) und Fällung aus Pentan/Ether wurde **2m** in einer Ausbeute von 11.3 g (59 %) als farbloser Feststoff erhalten. Smp.: 123 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  0.85 (m, 21 H), 2.46 (s, 3 H),



7.14 (ddd,  $J = 8.0$  Hz,  $J = 6.9$  Hz,  $J = 2.1$  Hz, 1 H), 7.36 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H), 7.40 (d,  $J = 2.1$  Hz, 1 H), 7.43 (dd,  $J = 6.9$  Hz,  $J = 1.3$  Hz, 1 H), 7.95 (dd,  $J = 8.0$  Hz,  $J = 1.3$  Hz, 1 H), 8.07 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H).  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  10.7 (CH), 18.3 ( $\text{CH}_3$ ), 21.7 ( $\text{CH}_3$ ), 97.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 99.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 102.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 129.2 (CH), 129.3 (CH), 130.1 (CH), 131.3 (CH), 131.6 (CH), 135.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 139.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 140.3 (CH), 145.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 151.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 581 ( $\text{M}^+$ , 1), 538 ( $\text{M}^+ - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , 93), 486 (100), 454 ( $\text{M}^+ - \text{I}$ , 21), 411 (23), 410 (93). HR-MS berechnet für  $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{INO}_3\text{SSi}$ : 538.0369; gef.: 538.0352. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2944$   $\text{cm}^{-1}$  (m), 2865 (m), 2155 (w), 1683 (s), 1464 (m), 1372 (m), 1356 (w), 1280 (w), 1247 (m), 1220 (s), 1211 (s), 1172 (s), 1085 (m), 762 (m), 660 (s), 584 (s), 547 (m). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 240 nm (23000), 276 (2000), 284 (1000). Elementaranalyse für  $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{INO}_3\text{SSi}$  (581.6): ber.: C 51.63, H 5.55, I 21.82, N 2.41, S 5.51; gef.: C 51.62, H 5.55, I 21.69, N 2.52, S 5.55.

**Ethansäure-2-{4-[(2-iodphenyl)-(3-phenylpropinoyl)-sulfamoyl]-phenoxy}-ethylester  
(2n)**



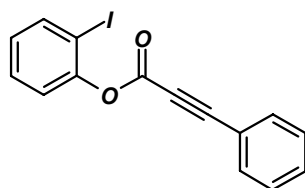
In einem ausgeheizten und mit Stickstoff befülltem Schlenkkolben wurden 5.21 g (15.0 mmol) **2a** in 80 ml THF gelöst und mittels Eis auf 0 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde die Lösung portionsweise mit 400 mg (16.5 mmol) Natriumhydrid (60 %ig in Weissöl) versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionslösung auf rt. erwärmt, bei dieser Temperatur 1 h lang gerührt und erneut auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurden 4.60 g (16.5 mmol) Essigsäure-(4-chlorsulfonylphenoxy)-ethylacetat gelöst in 20 ml THF zugetropft und über Nacht unter rühren auf rt. aufgetaut. Zur Aufarbeitung wurde der Reaktionsansatz mit saturierter  $\text{NH}_4\text{Cl}$  versetzt, die organische Phase abdekantiert, die wässrige Phase dreimal mit Ether extrahiert und die vereinten organischen Phasen mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Filtration und säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 1:1) wurde **2n** in einer Ausbeute von 4.39 g (50 %) als beiger Feststoff erhalten. Smp.: 68 °C.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  2.12 (s, 3 H), 4.29 (m, 2 H), 4.74 (m, 2 H), 7.05 (m, 2 H), 7.08 (s, 2 H), 7.22-7.28 (m, 3 H), 7.35-7.41 (m, 1 H), 7.46 (dd,  $J = 7.8$  Hz,  $J = 1.8$  Hz, 1 H),

7.49-7.54 (m, 1 H), 8.04 (dd,  $J = 7.9$  Hz,  $J = 1.3$  Hz, 1 H), 8.18 (d,  $J = 8.9$  Hz, 2 H).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$  20.8 ( $\text{CH}_3$ ), 62.2 ( $\text{CH}_2$ ), 66.3 ( $\text{CH}_2$ ), 81.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 93.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 102.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 114.3 (CH), 119.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 128.4 (CH), 129.3 (CH), 130.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 130.9 (CH), 131.3 (CH), 131.7 (CH), 132.4 (CH), 132.9 (CH), 140.2 (CH), 139.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 152.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 163.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 170.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 589 ( $\text{M}^+$ , 2), 462 ( $\text{M}^+ - \text{I}$ , 37), 329 (100), 219 (99), 129 ( $\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5^+$ , 100). HR-MS berechnet für  $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{INO}_6\text{S}$ : 589.0056; gef.: 589.0012. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2954$   $\text{cm}^{-1}$  (w), 2204 (s), 1744 (s), 1679 (s), 1578 (s), 1464 (m), 1369 (m), 1269 (s), 1168 (s), 586 (s). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 288 nm (23600). Elementaranalyse für  $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{INO}_6\text{S}$  (589.4): ber.: C 50.95, H 3.42, I 21.53, N 2.38, S 5.44; gef.: C 50.98, H 3.43, I 21.79, N 2.38, S 5.51.

### 6.1.2 Synthese der Alkensäureiodphenylester 3

#### Allgemeine Synthesevorschrift für Alkensäureiodphenylestern 3

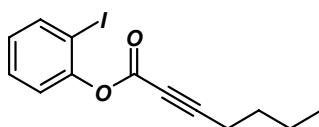
##### Phenylpropinsäure-2-iod-phenylester (**3a**)<sup>[231]</sup>



In einem ausgeheizten und mit Stickstoff befülltem Schlenkkolben wurden 20.9 g (95.0 mmol) 2-Iodphenol in 100 ml THF gelöst. Zu dieser Lösung gab man portionsweise bei rt. 3.80 g (95.0 mmol) NaH (60 % ig in Weissöl). Die erhaltene Suspension wurde bis zur abgeschlossen Wasserstoffentwicklung gerührt und anschließend mit 14.2 g (86.4 mmol) Phenylpropionylchlorid versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionslösung über Nacht bei 45 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wurde mit 150 ml Wasser versetzt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit 80 ml Ether extrahiert. Die vereinten organischen Extrakte wurden mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, vom Trockenmittel durch Filtration befreit und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung des Rohprodukts an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 10:1) wurde **3a** in einer Ausbeute von 20.4 g (68 %) in Form farbloser Kristalle erhalten. Smp.: 64 °C.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  7.03 (m, 1 H), 7.20 (dd,  $J = 9.6$  Hz,  $J = 6.3$  Hz, 1 H), 7.42 (m, 3 H), 7.51 (m, 1 H), 7.88 (dd,  $J = 9.6$  Hz,  $J = 6.6$  Hz, 1 H).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$  80.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 89.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 90.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 119.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 123.0 (CH), 128.1 (CH), 128.7 (CH), 129.6 (CH), 131.2 (CH), 133.3 (CH), 160

(CH), 139.7 (CH), 150.6 (C<sub>quart.</sub>), 151.4 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 348 (M<sup>+</sup>, 6), 221 (M<sup>+</sup>-I, 83), 191 (9), 165 (6), 129 (M<sup>+</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>IO, 100), 101 (C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>, 8), 75 (9). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3050 cm<sup>-1</sup> (w), 2231 (m), 2202 (m), 1726 (m), 1487 (w), 1463 (w), 1442 (w), 1285 (w), 1195 (w), 1140 (m), 760 (w), 730 (w), 688 (w), 601 (w). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 250 nm (1430), 266 (18400), 322 nm (1400). Elementaranalyse für C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>IO<sub>2</sub> (348.1): ber.: C 51.75, H 2.61, I 36.45; gef.: C 51.78, H 2.71, I 36.45.

### Hept-2-ensäure-2-iodphenylester (**3b**)<sup>[232]</sup>



In einem ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten Schlenkkolben wurden 6.60 g (30.0 mmol) 2-Iodphenol und 367 mg (3.00 mmol) DMAP in 75 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Die Reaktionslösung wurde bei dieser Temperatur tropfenweise mit 3.78 g (30.0 mmol) Heptinsäure und 6.20 g (30.0 mmol) DCC, gelöst in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionslösung 10 min lang bei 0 °C gerührt und anschließend in 150 ml Pentan gegossen. Nach Filtration vom unlöslichen Harnstoffderivat, Einengen des Lösungsmittels im Vakuum und chromatographieren an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 7:1) wurde **3b** als gelbes Öl in einer Ausbeute von 7.83 g (80 %) erhalten. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  0.94 (t, *J* = 7.3 Hz, 3 H), 1.46 (m, 2 H), 1.60 (m, 2 H), 2.42 (t, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 6.99 (m, 1 H), 7.13 (dd, *J* = 8.1 Hz, *J* = 1.5 Hz, 1 H), 7.37 (m, 1 H), 7.83 (dd, *J* = 8.0 Hz, *J* = 1.5 Hz, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$  13.4 (CH<sub>3</sub>), 18.5 (CH<sub>2</sub>), 21.9 (CH<sub>2</sub>), 29.3 (CH<sub>2</sub>), 72.6 (C<sub>quart.</sub>), 90.0 (C<sub>quart.</sub>), 93.1 (C<sub>quart.</sub>), 122.9 (CH), 128.0 (CH), 129.5 (CH), 139.5 (CH), 150.6 (C<sub>quart.</sub>), 151.0 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 327 (M<sup>+</sup>, 13), 319 (M<sup>+</sup>-C(O)C<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 7), 201 (M<sup>+</sup>-I, 48), 109 (C(O)C<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>, 100). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3064 cm<sup>-1</sup> (w), 2958 (s), 2933 (s), 2871 (m), 2232 (s), 1735 (s), 1465 (m), 1228 (s), 1195 (s), 1043 (s), 1018 (s), 751 (s). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 260 nm (1250), 274 (700). HR-MS berechnet für C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>IO<sub>2</sub>: 327.9960; gef.: 327.9954.

### 6.1.3 Synthese der Propargylallylether 8

#### Allgemeine Synthesevorschrift für Propargylallylether 8

**Vorschrift A)**<sup>[233]</sup> Die Darstellung der aromatischen Propargylallylether **8a-c** und **8e-g** erfolgte in Anlehnung an die Arbeitsvorschrift nach *Williamson*. In einen ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Schutzgasvorrichtung wurde 1.0 eq des 1-Arylpropargylalkohols **5** in THF gelöst. Die Lösung wurde mittels Eis auf 0 °C gekühlt, portionsweise im Stickstoffgegenstrom mit 1.0 eq Natriumhydrid (60 %ig in Weissöl) versetzt und nach beendeter Zugabe so lange bei rt. gerührt bis die Wasserstoffentwicklung abgeschlossen war. Anschließend wurden 1.1 eq des gewünschten Allylbromidderivats **7** injiziert und die Reaktionslösung über Nacht unter Rückfluss zum Sieden erhitzt.

Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionslösung auf rt. gekühlt, mit 100 ml saturierter NaCl versetzt, die organische Phase abdekantiert und die wässrige Phase 3 mal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die gewonnenen organischen Extrakte wurden vereint, mit Magnesiumsulfat getrocknet, durch Filtration vom Trockenmittel befreit und im Vakuum eingengt. Die 1-Arylpropargylether **8a-c** und **8e-g** wurden nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat) als Öle erhalten.

**Vorschrift B)**<sup>[234]</sup> Die Darstellung der aromatischen Propargylallylether **8h** und **8k** erfolgte in Anlehnung an die Williamsonsche Ethersynthese. In einen ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten Schlenkkolben, wurde 1.0 eq des 1-Arylpropargylalkohols **5** in THF gelöst und mittels Trockeneis/Aceton auf -60 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden langsam 1.0 eq *n*-BuLi (2.5 M, in Hexan) injiziert, die Reaktionslösung bei dieser Temperatur 30 min lang gerührt und im Anschluss mit 1.1 eq Prenylbromid **7c** und 10 % DMSO versetzt. Die Reaktionslösung wurde über einen Zeitraum von 5 h auf 0 °C aufgetaut und anschließend eine weitere Stunde lang bei rt. gerührt.

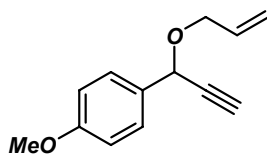
Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionslösung mit 50 ml saturierter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung versetzt, die organische Phase abdekantiert, die wässrige Phase drei mal mit je 50 ml Ether extrahiert und anschließend noch 5 mal mit je 250 ml saturierter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet, durch Filtration vom

Trockenmittel befreit und im Vakuum eingengt. Die 1-Arylpropargylether **8h** und **8k** wurden nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat) als Öle erhalten.

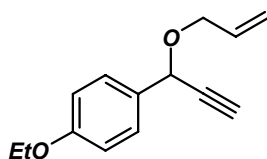
**Vorschrift C**<sup>[235]</sup> In einen ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten Schlenkkolben wurden 1.1 eq Ethynylmagnesiumbromid (0.5 M in THF) vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 1.0 eq des entsprechenden Aldehyds, gelöst in wenig THF langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionslösung 30 min lang bei 0 °C gerührt, eine weitere Stunde bei rt. und anschließend erneut auf 0 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 1.2 eq Prenylbromid **7c** und 10 % DMSO injiziert, zur Vervollständigung der Reaktion langsam auf rt. aufgetaut und über Nacht bei dieser Temperatur gerührt.

Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionslösung mit 50 ml saturierter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung versetzt, die organische Phase abdekantiert, die wässrige Phase drei mal mit je 50 ml Ether extrahiert und anschließend noch 5 mal mit je 250 ml saturierter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet, durch Filtration vom Trockenmittel befreit und im Vakuum eingengt. Die 1-Arylpropargylether **8i,j** und **8l** wurden nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat) als erhalten.

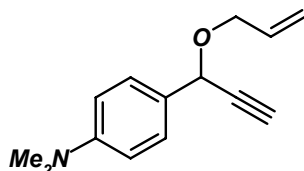
#### 1-(1-Allyloxyprop-2-ynyl)-4-methoxybenzol (**8a**)



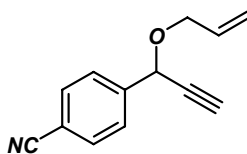
Die Synthese erfolgte nach Vorschrift A. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Ethylacetat, 3:1) wurde **8a** in einer Ausbeute von 1.67 g (77 %) als gelbes Öl erhalten. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): δ 2.64 (d, *J* = 2.2 Hz, 1 H), 3.81 (s, 3 H), 4.13 (m, *J* = 12.4 Hz, 2 H), 5.17 (d, *J* = 2.2 Hz, 1 H), 5.22 (qd, *J* = 10.3 Hz, *J* ≈ 1.4 Hz, 1 H), 5.33 (qd, *J* = 17.2 Hz, *J* = 1.6 Hz, 1 H), 5.95 (dddd, *J* = 17.1 Hz, *J* = 10.3 Hz, *J* = 6.6 Hz, *J* = 5.5 Hz, 1 H), 6.90 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 7.45 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ 55.3 (CH<sub>3</sub>), 69.0 (CH<sub>2</sub>), 69.9 (CH), 75.3 (CH), 81.8 (C<sub>quart.</sub>), 113.9 (CH), 117.7 (CH<sub>2</sub>), 128.8 (CH), 130.4 (C<sub>quart.</sub>), 134.2 (CH), 159.8 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 202 (M<sup>+</sup>, 23), 160 (M<sup>+</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 43), 145 (M<sup>+</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O, 100), 135 (C(O)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>, 53). IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3288 cm<sup>-1</sup> (s), 2950 (m), 2838 (m), 1724 (m), 1611 (s), 1250 (s), 1059 (m), 929(w). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 274 nm (5500), 282 (4800). HR-MS berechnet für C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>: 202.0994; gef.: 202.0981.

**1-(1-Allyloxyprop-2-ynyl)-4-ethoxybenzol (8b)**

Die Synthese erfolgte nach Vorschrift A. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Ethylacetat, 3:1) wurde **8b** in einer Ausbeute von 1.71 g (71 %) als gelbes Öl erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  1.41 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3 H), 2.65 (d,  $J = 2.2$  Hz, 1 H), 4.03 (q,  $J = 7.0$  Hz, 2 H), 4.14 (m,  $J \approx 12.5$  Hz, 2 H), 5.17 (d,  $J = 2.2$  Hz, 1 H), 5.23 (qd,  $J = 10.3$  Hz,  $J \approx 1.3$  Hz, 1 H), 5.36 (qd,  $J = 17.2$  Hz,  $J \approx 1.6$  Hz, 1 H), 5.95 (dddd,  $J = 17.2$  Hz,  $J = 10.4$  Hz,  $J = 6.1$  Hz,  $J = 5.4$  Hz, 1 H), 6.90 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2 H), 7.44 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$  14.7 ( $\text{CH}_3$ ), 63.3 ( $\text{CH}_2$ ), 68.8 ( $\text{CH}_2$ ), 69.8 ( $\text{CH}$ ), 75.3 ( $\text{CH}$ ), 81.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 114.1 ( $\text{CH}$ ), 117.4 ( $\text{CH}_2$ ), 128.7 ( $\text{CH}$ ), 130.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 134.0 ( $\text{CH}$ ), 159.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 216 ( $\text{M}^+$ , 22), 174 ( $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6$ , 27), 159 ( $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_5\text{O}$ , 85), 131 (100), 121 (27). IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3289$   $\text{cm}^{-1}$  (s), 2981 (m), 2931 (m), 1724 (m), 1512 (s), 1249 (m), 1116 (w), 923 (w). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 274 nm (1400), 282 (1200), 296 (800). HR-MS berechnet für  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2$ : 216.1150; gef.: 216.1158.

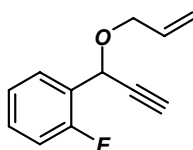
**[4-(1-Allyloxyprop-2-ynyl)-phenyl]-dimethylamin (8c)**

Die Synthese erfolgte nach Vorschrift A. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Ethylacetat, 3:1) wurde **8c** in einer Ausbeute von 1.10 g (80 %) als gelbes Öl erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta$  2.63 (d,  $J = 2.2$  Hz, 1 H), 2.97 (s, 6 H), 4.12 (m,  $J \approx 12.4$  Hz, 2 H), 5.15 (d,  $J = 2.2$  Hz, 1 H), 5.22 (qd,  $J = 10.3$  Hz,  $J \approx 1.6$  Hz, 1 H), 5.33 (qd,  $J = 17.2$  Hz,  $J \approx 1.6$  Hz, 1 H), 5.96 (dddd,  $J = 17.3$  Hz,  $J = 10.4$  Hz,  $J = 6.0$  Hz,  $J = 5.6$  Hz, 1 H), 6.73 (d,  $J = 8.9$  Hz, 2 H), 7.39 (d,  $J = 8.9$  Hz, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$  40.5 ( $\text{CH}_3$ ), 68.7 ( $\text{CH}_2$ ), 70.2 ( $\text{CH}$ ), 74.9 ( $\text{CH}$ ), 82.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 112.2 ( $\text{CH}$ ), 117.4 ( $\text{CH}_2$ ), 125.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 128.5 ( $\text{CH}$ ), 134.4 ( $\text{CH}$ ), 150.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 215 ( $\text{M}^+$ , 25), 173 ( $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6$ , 7), 158 ( $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_5\text{O}$ , 100), 142 (12), 115 (4). IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3286$   $\text{cm}^{-1}$  (s), 2857 (m), 2806 (w), 1614 (s), 1524 (s), 1353 (m), 1058 (s), 927 (m). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 270 nm (18400), 298 (3500), 340 (700). HR-MS berechnet für  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}$ : 215.1310; gef.: 215.1306.

**4-(1-Allyloxyprop-2-ynyl)-benzonitril (8d)**

50 ml (25.0 mmol) Ethynylmagnesiumbromid (0.5 M in THF) wurden in einem ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten 100 ml Schlenkkolben vorgelegt und mittel Eis auf 0 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 3.00 g (22.9 mmol) 4-Formylbenzonitril, gelöst in 10 ml THF zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde 1 h bei rt. gerührt und anschließend 2/3 des Lösungsmittels im Hochvakuum abkondensiert. Die Reaktionslösung wurde langsam mittels einer Spritze und Kanüle zu einer Suspension, bestehend aus 22.04 ml (250 mmol) Allylbromid **7a** und 11.3 g (75.5 mmol) NaI gelöst in 80 ml DMF injiziert. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde 5 d lang bei 40 °C gerührt.

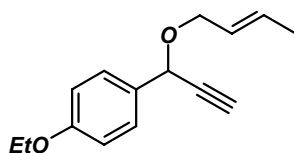
Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittelgemisch und überschüssiges Allylbromid **7a** im Hochvakuum abkondensiert und der verbliebene Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Es wurde mit 50 ml Wasser versetzt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase 5 mal mit je 30 ml Ether extrahiert. Die vereinten organischen Extrakte wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, durch Filtration vom Trockenmittel befreit und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 3:1) wurden 1.17 g (26 %) **8d** in Form eines braunen Öls isoliert. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ 2.69 (d, *J* = 2.2 Hz, 1 H), 4.19 (m, *J* ≈ 12.5 Hz, 2 H), 5.24 (d, *J* = 2.2 Hz, 1 H), 5.25 (qd, *J* = 10.3 Hz, *J* ≈ 1.5 Hz, 1 H), 5.34 (qd, *J* = 17.2 Hz, *J* ≈ 1.5 Hz, 1 H), 5.94 (dddd, *J* = 17.2 Hz, *J* = 10.3 Hz, *J* = 6.2 Hz, *J* = 5.3 Hz, 1 H), 7.61-7.67 (m, 4 H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ 69.4 (CH), 69.5 (CH<sub>2</sub>), 80.3 (C<sub>quart.</sub>), 112.2 (C<sub>quart.</sub>), 118.3 (CH<sub>2</sub>), 118.5 (C<sub>quart.</sub>), 127.8 (CH), 132.2 (CH), 133.5 (CH), 143.3 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 197 (M<sup>+</sup>, 7), 156 (M<sup>+</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>, 20), 140 (M<sup>+</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O, 100). IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3292 cm<sup>-1</sup> (s), 2863 (m), 2230 (s), 2115 (w), 1663 (m), 1295 (m), 1063 (s), 931 (m). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 240 nm (15100), 280 (2300). HR-MS berechnet für C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NO: 197.0841; gef.: 197.0819.

**1-(1-Allyloxyprop-2-ynyl)-2-fluorbenzol (8e)**

Die Synthese erfolgte nach Vorschrift A. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Ethylacetat, 3:1) wurde **8e** in einer Ausbeute von 2.91 g (79 %) als gelbes Öl erhalten.

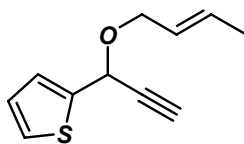
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  2.63 (d,  $J = 2.2$  Hz, 1 H), 4.19 (m,  $J \approx 12.5$  Hz, 2 H), 5.25 (qd,  $J = 10.3$  Hz,  $J \approx 1.5$  Hz, 5.35 (qd,  $J = 17.3$  Hz,  $J \approx 1.6$  Hz, 1 H), 5.51 (d,  $J = 2.2$  Hz, 1 H), 5.96 (dddd,  $J = 17.2$  Hz,  $J = 10.3$  Hz,  $J = 6.2$  Hz,  $J = 5.4$  Hz, 1 H), 7.06 (dd,  $J = 8.3$  Hz,  $J = 1.2$  Hz, 1 H), 7.19 (ddd,  $J = 8.9$  Hz,  $J = 7.6$  Hz,  $J = 1.3$  Hz, 1 H), 7.30 (dd,  $J = 8.1$  Hz,  $J = 1.9$  Hz, 1 H), 7.70 (ddd,  $J = 9.0$  Hz,  $J = 7.5$  Hz,  $J = 1.7$  Hz, 1 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$  63.9 (CH), 69.7 ( $\text{CH}_2$ ), 75.2 (CH), 80.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 115.6 (CH), 118.0 ( $\text{CH}_2$ ), 124.3 (CH), 124.3 (CH), 129.1 (CH), 129.1 (CH), 133.8 (CH), 161.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 190 ( $\text{M}^+$ , 10), 162 ( $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$ , 26), 133 ( $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_5\text{O}$ , 100), 123 (46), 113 (16), 95 ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ , 17), 75 (11). IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3300$   $\text{cm}^{-1}$  (s), 3082 (m), 2862 (m), 1665 (m), 1491 (s), 1100 (s), 1064 (w), 759 (s). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 246 nm (2400), 280 (800). HR-MS berechnet für  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{FO}$ : 190.0794; gef.: 190.0786.

### 1-(1-But-2-enyloxyprop-2-ynyl)-4-ethoxybenzol (8f)

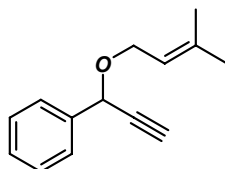


Die Synthese erfolgte nach Vorschrift A. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Ethylacetat, 3:1) wurde **8f** in einer Ausbeute von 2.54 g (57 %) als gelbes Öl erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  1.41 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3 H), 1.72 (qd,  $J = 6.1$  Hz,  $J \approx 1.2$  Hz, 3 H), 2.62 (d,  $J = 2.2$  Hz, 1 H), 4.10 (m,  $J = 12.5$  Hz, 2 H), 4.03 (q,  $J = 7.0$  Hz, 2 H), 5.14 (d,  $J = 2.2$  Hz, 1 H), 5.54-5.85 (m, 2 H), 6.89 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2 H), 7.43 (d,  $J = 8.9$  Hz, 2 H), Signale für das Minderisomer:  $\delta$  1.24 (3 H), 1.68 (3 H), 2.64 (1 H), 3.97-4.21 (4 H), 5.16 (1 H), 5.54-5.85 (2 H), 6.89 (2 H), 7.43 (2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$  14.7 ( $\text{CH}_3$ ), 17.7 ( $\text{CH}_3$ ), 63.4 ( $\text{CH}_2$ ), 68.7 ( $\text{CH}_2$ ), 69.6 (CH), 75.1 (CH), 82.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 114.4 (CH), 127.0 (CH), 128.7 (CH), 130.3 (CH), 130.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 159.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 230 ( $\text{M}^+$ , 100), 215 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ), 201 ( $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$ , 92), 187 ( $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$ , 41), 149 (52), 121 ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ , 26). IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2980$   $\text{cm}^{-1}$  (m), 2934 (m), 1657 (m), 1599 (s), 1249 (s), 1091 (w), 922 (w). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 242 nm (9900), 282 (12700). HR-MS berechnet für  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$ : 230.1307; gef.: 230.1318



**2-(1-Propenyloxyprop-2-ynyl)-thiophen (8g)**

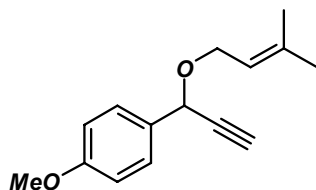
Die Synthese erfolgte nach Vorschrift **A**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Ethylacetat, 3:1) wurde **8g** in einer Ausbeute von 1.08 g (23 %) als gelbes Öl erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta$  1.74 (qd,  $J = 6.2$  Hz,  $J \approx 1.2$  Hz, 3 H), 2.66 (d,  $J = 2.2$  Hz, 1 H), 4.10 (m,  $J = 12.5$  Hz, ), 5.45 (d,  $J = 2.2$  Hz, 1 H), 5.55-5.87 (m, 2 H), 6.98 (dd,  $J = 8.6$  Hz,  $J = 1.5$  Hz, 1 H), 7.18 (td,  $J = 8.5$  Hz,  $J = 2.0$  Hz, 1 H), 7.32 (dd,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 1.2$  Hz, 1 H), Signale für das Minderisomer:  $\delta$  1.70 (3 H), 2.68 (1 H), 4.23 (2 H), 5.47 (1 H), 5.55-5.87 (2 H), 6.98 (1 H), 7.18 (1 H), 7.32 (1 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$  17.7 ( $\text{CH}_3$ ), 63.0 ( $\text{CH}_2$ ), 65.3 (CH), 74.9 (CH), 81.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 126.2 (CH), 126.2 (CH), 126.3 (CH), 126.4 (CH), 130.5 (CH), 141.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 192 ( $\text{M}^+$ , 4), 177 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ , 19), 121 ( $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_7\text{O}$ , 100), 109 ( $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_3\text{S}$ , 5), 55 ( $\text{C}_4\text{H}_7$ , 10). IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3291$   $\text{cm}^{-1}$  (s), 2939 (w), 2916 (w), 2857 (m), 2115 (w), 1450 (m), 1293 (m), 1039 (s), 705 (s). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 238 nm (7800), 280 (600). HR-MS berechnet für  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{OS}$ : 192.0609; gef.: 192.0609.

**[1-(3-Methylbut-2-enyloxy)-prop-2-ynyl]-benzol (8h)**

Die Synthese erfolgte nach Vorschrift **B**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Ethylacetat, 7:1) wurde **8h** in einer Ausbeute von 6.15 g (77 %) als gelbes Öl erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.70 (s, 3 H), 1.78 (s, 3 H), 2.65 (d,  $J = 2.2$  Hz, 1 H), 4.16 (m, 2 H), 5.21 (d,  $J = 2.2$  Hz, 1 H), 5.41 (m, 1 H), 7.30-7.42 (m, 3 H), 7.54 (m, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  17.9 ( $\text{CH}_3$ ), 25.6 ( $\text{CH}_3$ ), 64.5 ( $\text{CH}_2$ ), 69.9 (CH), 75.2 (CH), 81.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 120.3 (CH), 127.2 (CH), 128.2 (CH), 128.3 (CH), 138.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 138.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 200 ( $\text{M}^+$ , 1), 131 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CHC}(\text{CH}_3)_2$ , 27), 115 ( $\text{M}^+ - \text{OCH}_2\text{CHC}(\text{CH}_3)_2$ , 100), 85 ( $\text{OCH}_2\text{CHC}(\text{CH}_3)_2^+$ , 21), 77 ( $\text{C}_6\text{H}_5^+$ , 12), 69 ( $\text{CH}_2\text{CHC}(\text{CH}_3)_2^+$ , 25). IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3291$   $\text{cm}^{-1}$  (s), 2973 (w), 2932 (m), 2913 (m), 2860 (m), 2112 (w), 1669 (m), 1494 (m), 1451 (s), 1057 (s), 1029 (s), 757 (m), 741 (m). UV/Vis

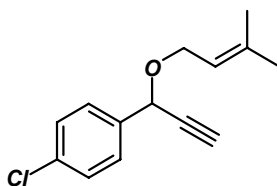
(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  250 nm (400), 258 (500), 413 (400). HR-MS berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O: 200.1201; gef.: 200.1213.

### 1-Methoxy-4-[1-(3-methylbut-2-enyloxy)-prop-2-ynyl]-benzol (**8i**)



Die Synthese erfolgte nach Vorschrift C. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Ethylacetat, 7:1) wurde **8i** in einer Ausbeute von 4.37 g (70 %) als gelbes Öl erhalten. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta$  1.68 (s, 3 H), 1.76 (s, 3 H), 2.63 (d,  $J$  = 2.2 Hz, 1 H), 3.80 (s, 3 H), 4.11 (m,  $J$  = 11.3 Hz, 2 H), 5.14 (d,  $J$  = 2.2 Hz, 1 H), 5.38 (m, 1 H), 6.89 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2 H), 7.45 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2 H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$  17.9 (CH<sub>3</sub>), 25.6 (CH<sub>3</sub>), 55.1 (CH<sub>3</sub>), 64.2 (CH<sub>2</sub>), 69.5 (CH), 74.9 (CH), 81.9 (C<sub>quart.</sub>), 113.6 (CH), 120.3 (CH), 128.6 (CH), 130.5 (C<sub>quart.</sub>), 137.8 (C<sub>quart.</sub>), 159.5 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 230 (M<sup>+</sup>, 2), 215 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>, 35), 161 (M<sup>+</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>, 30), 145 (M<sup>+</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O, 100), 135 (C(O)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>, 57). IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3287 cm<sup>-1</sup> (s), 2970 (m), 2934 (m), 2838 (m), 1721 (w), 1619 (m), 1250 (m), 839 (w). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 260 nm (4200), 274 (3900), 282 (3100). HR-MS berechnet für C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>: 230.1307; gef.: 230.1277.

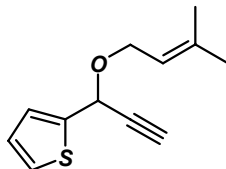
### 1-Chlor-4-[1-(3-methylbut-2-enyloxy)-prop-2-ynyl]-benzol (**8j**)



Die Synthese erfolgte nach Vorschrift C. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Ethylacetat, 7:1) wurde **8j** in einer Ausbeute von 5.24 g (50 %) als braunes Öl, das bei -18 °C erstarrte, erhalten. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  1.70 (s, 3 H), 1.76 (s, 3 H), 2.65 (d,  $J$  = 2.2 Hz, 1 H), 4.14 (m, 2 H), 5.16 (d,  $J$  = 2.2 Hz, 1 H), 5.38 (m, 1 H), 7.34 (m, 2 H), 7.47 (m, 2 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  17.9 (CH<sub>3</sub>), 25.6 (CH<sub>3</sub>), 64.6 (CH<sub>2</sub>), 69.1 (CH), 75.5 (CH), 81.3 (C<sub>quart.</sub>), 120.0 (CH), 128.4 (CH), 128.5 (CH), 134.0 (C<sub>quart.</sub>), 136.8 (C<sub>quart.</sub>), 138.2 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 235 (M<sup>+</sup> (<sup>37</sup>Cl), 1), 233 (M<sup>+</sup> (<sup>35</sup>Cl), 1), 219 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>, 18), 165 (M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>CHC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 17), 149 (M<sup>+</sup>-OCH<sub>2</sub>CHC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 100). IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3299 cm<sup>-1</sup> (s), 3240 (s), (s), 2965 (s), 2932 (s), 2910 (s), 2864 (s), 2110 (s), 1904 (m), 1492 (m), 1446

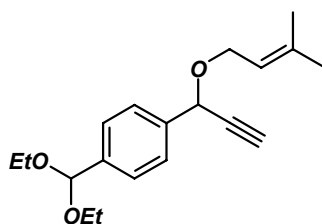
(m), 1051 (s), 1014 (s), 804 (s). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 260 nm (500), 266 (500), 276 (300), 298 (100), 324 (100). HR-MS berechnet für C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>Cl: 149.0158; gef.: 149.0149.

### 2-[1-(3-Methylbut-2-enyloxy)-prop-2-ynyl]-thiophen (8k)



Die Synthese erfolgte nach Vorschrift **B**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Ethylacetat, 7:1) wurde **8k** in einer Ausbeute von 4.83 g (87 %) als gelbes Öl erhalten. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  1.70 (s, 3 H), 1.77 (s, 3 H), 2.66 (d,  $J$  = 2.2 Hz, 1 H), 4.15 (m, 2 H), 5.39 (m, 1 H), 5.45 (dd,  $J$  = 2.2 Hz,  $J$  = 1.1 Hz, 1 H), 6.97 (dd,  $J$  = 5.1 Hz,  $J$  = 3.4 Hz, 1 H), 7.19 (m, 1 H), 7.31 (dd,  $J$  = 5.1 Hz,  $J$  = 1.5 Hz, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  18.0 (CH), 25.8 (CH<sub>3</sub>), 64.2 (CH<sub>2</sub>), 65.4 (CH), 74.9 (CH), 81.1 (C<sub>quart.</sub>), 120.1 (CH), 126.2 (CH), 126.3 (CH), 126.4 (CH), 138.4 (C<sub>quart.</sub>), 141.8 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 206 (M<sup>+</sup>, 4), 191 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>, 84), 137 (M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>CHC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 76), 121 (M<sup>+</sup>-OCH<sub>2</sub>CHC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 100), 69 (CH<sub>2</sub>CHC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>, 29). IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 2973 cm<sup>-1</sup> (w), 2931 (w), 2913 (w), 2859 (w), 2115 (w), 1673 (w), 1438 (m), 1377 (w), 1294 (m), 1231 (m), 1056 (s), 1039 (s), 704 (s). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 286 nm (400), 302 (300), 344 (100). HR-MS berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>OS: 206.0765; gef.: 206.0786.

### 1-Diethoxymethyl-4-[1-(3-methylbut-2-enyloxy)-prop-2-ynyl]-benzol (8l)



Die Synthese erfolgte nach Vorschrift **C**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Ethylacetat, 7:1) wurde **8l** in einer Ausbeute von 4.29 g (71 %) als gelbes Öl erhalten. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  1.21 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 6 H), 1.66 (d,  $J$  = 0.9 Hz, 3 H), 1.73 (d,  $J$  = 0.9 Hz, 3 H), 2.62 (d,  $J$  = 2.2 Hz, 1 H), 3.50-3.59 (m, 4 H), 4.11 (m, 2 H), 5.17 (d,  $J$  = 2.2 Hz, 1 H), 5.36 (m, 1 H), 5.49 (s, 1 H), 7.48 (m, 4 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  15.0 (CH<sub>3</sub>), 17.9 (CH<sub>3</sub>), 25.7 (CH<sub>3</sub>), 60.8 (CH<sub>2</sub>), 64.5 (CH<sub>2</sub>), 69.7 (CH), 75.3 (CH), 81.7 (C<sub>quart.</sub>), 101.1 (CH), 120.3 (CH), 126.7 (CH), 127.1 (CH), 138.0 (C<sub>quart.</sub>), 138.3 (C<sub>quart.</sub>), 139.2 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 302 (M<sup>+</sup>, 1), 273 (M<sup>+</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 10), 257 (M<sup>+</sup>-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 35), 247 (C<sub>quart.</sub>).

( $M^+ - \text{CHC}(\text{CH}_3)_2$ , 45), 199 ( $M^+ - \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , 25), 179 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2^+$ , 100). IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2975 \text{ cm}^{-1}$  (s), 2931 (m), 2880 (m), 1723 (m), 1445 (w), 1374 (w), 1335 (w), 1209 (m), 1112 (m), 1055 (s). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 252 nm (9400), 290 (2500). HR-MS berechnet für  $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_3$ : 302.1882; gef.: 302.1899.

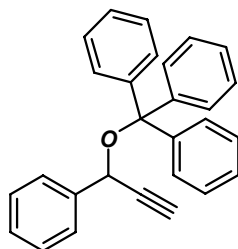
#### 6.1.4 Synthese der Propargyltritylether 32

##### Allgemeine Synthesevorschrift für Propargyltritylethern 32<sup>[199]</sup>

In einen ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Schutzgasvorrichtung wurde 1.0 eq 1-Arylpropargylalkohol **5** in Dichlormethan gelöst und nacheinander mit 10 mol % DMAP, 1.5 eq Pyridin und zuletzt 1.1 eq frisch umkristalisiertem Triphenylmethylchlorid bei rt. versetzt. Nach erfolgter Zugabe der Reagenzien wurde die Reaktionslösung 24 h lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt.

Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch auf rt. abgekühlt und vorsichtig mit 100 ml Wasser versetzt. Die organische wurden abgetrennt, die wässrige Phase drei mal mit Dichlormethan extrahiert und die vereinten organischen Phasen anschließend drei mal mit saturierter NaCl-Lösung gewaschen. Der Dichlormethanextrakt wurde mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, durch Filtration vom Trockenmittel befreit und im Vakuum eingeeengt. Das erhaltene Rohprodukt wurde zügig an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat) chromatographiert und aus Pentan/Ethylether bei  $-18^\circ\text{C}$  kristallisiert. Die Propargyltritylmethylether **32** wurden als farblose kristalline Feststoffe erhalten.

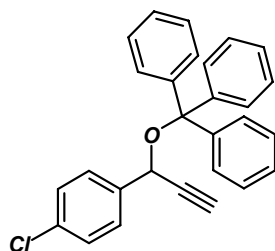
##### (1-Trityloxyprop-2-ynyl)-benzol (**32a**)



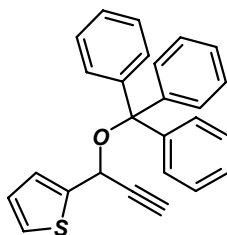
Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Ethylacetat, 7:1) und Kristallisation aus Pentan/Ether wurde **32a** in einer Ausbeute von 18.5 g (53 %) als farblose Kristalle erhalten. Smp.:  $72-74^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.29 (d,  $J = 2.2$  Hz, 1H), 5.13 (d,  $J = 2.2$  Hz, 1H), 7.25-7.36 (m, 14H), 7.56-7.57 (m, 3H), 7.58-7.59 (m, 3H).  $^{13}\text{C-NMR}$

(75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  66.5 (CH), 74.4 (CH), 83.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 88.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 126.6 (CH), 127.1 (CH), 127.7 (CH), 129.1 (CH), 140.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 144.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 374 ( $\text{M}^+$ , 0.5), 244 ( $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}^+$ , 84), 243 ( $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$ , 100), 115 ( $\text{M}^+-(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CO}$ , 70). IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3311 \text{ cm}^{-1}$  (m), 3289 (m), 3056 (w), 3032 (m), 1491 (s), 1448 (s), 1125 (m), 1040 (s), 1025 (s), 1003 (m), 993 (m), 773 (m), 745 (m), 709 (s), 696 (s), 657 (m), 646 (m). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 260 nm (1700). Elementaranalyse für  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}$  (374.5): C 89.81, H 5.92; gef.: C 89.51, H 5.92.

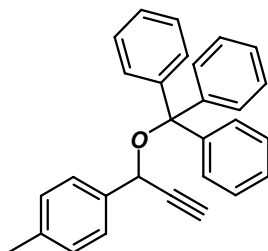
### 1-Chlor-4-(1-trityloxyprop-2-ynyl)-benzol (32b)



Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Ethylacetat, 7:1) und Kristallisation aus Pentan/Ether wurde **32b** in einer Ausbeute von 5.12 g (63 %) als farblose Kristalle erhalten. Smp.: 88–91 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.33 (d,  $J = 2.2$  Hz, 1 H), 5.08 (d,  $J = 2.2$  Hz, 1 H), 7.21 (s, 4 H), 7.23–7.31 (m, 9 H), 7.52–7.53 (m, 3 H), 7.54–7.55 (m, 3 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  65.7 (CH), 74.6 (CH), 83.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 88.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 127.1 (CH), 127.6 (CH), 127.8 (CH), 128.1 (CH), 128.8 (CH), 133.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 139.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 143.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 409 ( $\text{M}^+$  ( $^{37}\text{Cl}$ ), 0.7), 407 ( $\text{M}^+$  ( $^{35}\text{Cl}$ ), 0.3), 244 ( $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}^+$ , 71), 243 ( $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$ , 80), 165 ( $\text{M}^+-(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$ , 31), 149 ( $\text{M}^+-(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CO}$ , 42). IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3296 \text{ cm}^{-1}$  (m), 3278 (m), 3082 (w), 3058 (w), 3033 (w), 2111 (w), 1593 (m), 1491 (s), 1448 (s), 1090 (s), 1014 (m), 703 (s). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 260 nm (5400), 286 (1700). Elementaranalyse für  $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{ClO}$  (408.9): C 82.24, H 5.18, Cl 8.67; gef.: C 82.02, H 5.17, Cl 8.53.

**2-(1-Triptyloxyprop-2-ynyl)-thiophen (32c)**

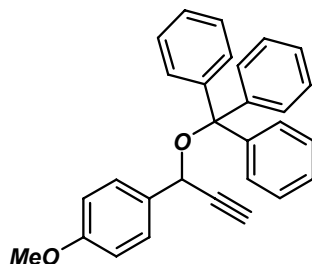
Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Ethylacetat, 5:1) und Kristallisation aus Pentan/Ether wurde **32c** in einer Ausbeute von 5.77 g (57 %) als farblose Kristalle erhalten. Smp.: 71 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.28 (d,  $J=2.2$  Hz, 1 H), 5.37 (dd,  $J=2.2$  Hz,  $J=0.7$  Hz, 1 H), 6.82 (m, 1 H), 6.88 (dd,  $J=5.5$  Hz,  $J=3.5$  Hz, 1 H), 7.25-7.34 (m, 10 H), 7.57-7.61 (m, 6 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  62.3 (CH), 74.4 (CH), 82.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 89.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 124.8 (CH), 125.4 (CH), 126.1 (CH), 127.2 (CH), 127.7 (CH), 129.1 (CH), 143.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 143.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). FAB MS ( $m/z$ ): 404 ( $\text{M}^+\text{+Na}$ ). FD MS ( $m/z$ ): 380 ( $\text{M}^+$ ). IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3309$   $\text{cm}^{-1}$  (s), 3288 (s), 3057 (s), 2216 (w), 1958 (m), 1593 (m), 1491 (s), 1448 (s), 1312 (m), 1279 (m), 1171 (m), 1155 (m), 1023 (s), 772 (s), 698 (s). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 238 nm (14500). Elementaranalyse für  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{OS}$  (380.5): C 82.07, H 5.30, S 8.43; gef.: C 82.04, H 5.33, S 8.44.

**1-Methyl-4-(1-triptyloxyprop-2-ynyl)-benzol (32d)**

Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Ethylacetat, 7:1) und Kristallisation aus Pentan/Ether wurde **32d** in einer Ausbeute von 13.8 g (44 %) als farblose Kristalle erhalten. Smp.: 84–85 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.21 (d,  $J=2.1$  Hz, 1 H), 2.36 (s, 3 H), 5.08 (d,  $J=2.1$  Hz, 1 H), 7.12 (d,  $J=8.3$  Hz, 2 H), 7.24-7.32 (m, 11 H), 7.55-7.59 (m, 6 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  21.1 ( $\text{CH}_3$ ), 66.3 (CH), 74.1 (CH), 83.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 88.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 126.6 (CH), 127.1 (CH), 127.7 (CH), 128.9 (CH), 129.1 (CH), 137.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 137.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 144.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). FAB MS ( $m/z$ ): 411 ( $\text{M}^+\text{+Na}$ ). FD MS ( $m/z$ ): 388 ( $\text{M}^+$ ). IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3296$   $\text{cm}^{-1}$  (s), 3022 (w), 3058 (w), 3031 (w), 2920 (w), 2890 (w), 2111 (w), 1613 (w), 1593 (m), 1491 (s), 1448 (s), 1037 (s), 821 (m), 704 (s), 631 (s). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ )

262 nm (1200). Elementaranalyse für C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>O (388.5): C 89.66, H 6.23; gef.: C 89.42, H 6.26.

### 1-Methoxy-4-(1-trityloxyprop-2-ynyl)-benzol (32e)



Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Ethylacetat, 5:1) und Kristallisation aus Pentan/Ether wurde **32e** in einer Ausbeute von 23.8 g (59 %) als farblose Kristalle erhalten. Smp.: 55–57 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 2.25 (d, *J* = 2.2 Hz, 1 H), 3.81 (s, 3 H), 5.06 (d, *J* = 2.2 Hz, 1 H), 6.82 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 7.24–7.32 (m, 10 H), 7.54–7.57 (m, 7 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 55.1 (CH<sub>3</sub>), 65.9 (CH), 73.9 (CH), 83.6 (C<sub>quart.</sub>), 88.6 (C<sub>quart.</sub>), 113.5 (CH), 126.9 (CH), 127.5 (CH), 127.7 (CH), 128.9 (CH), 132.9 (C<sub>quart.</sub>), 144.0 (C<sub>quart.</sub>), 158.9 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 404 (M<sup>+</sup>, 4), 260 ((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>COH<sup>+</sup>, 15), 259 ((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>CO<sup>+</sup>, 75), 245 (100), 244 ((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>CH<sup>+</sup>, 100), 243 ((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C<sup>+</sup>, 100). HR-MS berechnet für C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>: 404.1776; gef.: 404.1801. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3275 cm<sup>-1</sup> (s), 3085 (w), 3060 (w), 2905 (w), 2867 (w), 2835 (w), 2111 (w), 1611 (s), 1510 (s), 1491 (m), 1463 (s), 1449 (m), 1246 (s), 1171 (m), 1154 (m), 1053 (s), 1028 (s), 830 (m), 703 (s). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 270 nm (1700), 280 (1300). Elementaranalyse für C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (404.5): C 86.11, H 5.98; gef.: C 85.86, H 5.99.

## 6.2 Carbopalladierungsreaktionsprodukte – Inylidendihydroindolone 4 und Oxobutenylidenbenzofuranon 6

### 6.2.1 Synthese der Inylidendihydroindolone 4

#### Allgemeine Synthesevorschrift für Inylidendihydroindolonen 4

In einem ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten Schlenkrohr aus dickwandigem Duranglas und Teflonschraubverschluss wurden 1.00 mmol des *N*-Iodphenylalkinylamids **2** und 1.10 mmol des terminalen Acetylens **1** in 10 ml THF gelöst. Um die Reaktionslösung

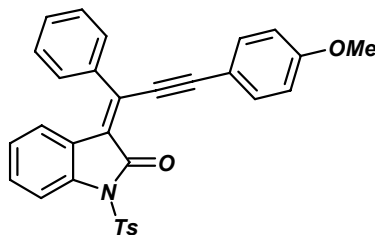
vom Sauerstoff zu befreien wurde 5 min lang mittels einer Kanüle ein schwacher Stickstoffstrom eingeleitet. Im Anschluss wurde der Reaktionsansatz mit 1.7 ml DIPEA (10.0 mmol) und dem Katalysatormischung, bestehend aus 35 mg PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.05 mmol) und 10 mg CuI (0.05 mmol), versetzt und bei rt. gerührt.

Nach verstrichener Reaktionszeit wurde das Lösungsmittelgemisch im Vakuum entfernt und der verbliebene Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Hexan/Ethylacetat). Nach Fällung aus einer Pentan/Ethermischung erhielt man die Inylidendihydroindolone **4** als gelbe bis orangefarbene Feststoffe (Tabelle 6.2).

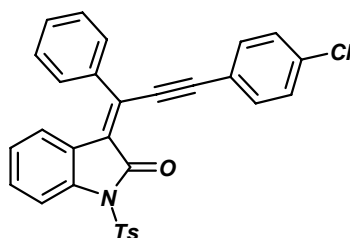
**Tabelle 6.2** Reaktionsbedingungen für die Synthese der Inylidendihydroindolone **4**

Nr.	<i>N</i> - Iodphenylalkinylamid <b>2</b>	terminales Acetylen <b>1</b>	Reaktions- bedingungen	Inylidendihydroindolone <b>4</b> Ausbeute
1 <sup>[a]</sup>	501 mg (1.00 mmol) <b>2b</b>	145 mg (1.10 mmol) <b>1b</b>	1.05 eq NEt <sub>3</sub> 12 h, rt.	500 mg (99 %) <b>4a</b>
2	501 mg (1.00 mmol) <b>2b</b>	150 mg (1.10 mmol) <b>1d</b>	10 eq DIPEA 16 h, rt.	460 mg (90 %) <b>4b</b>
3	460 mg (1.00 mmol) <b>2h</b>	150 mg (1.10 mmol) <b>1d</b>	10 eq DIPEA 20 h, rt.	461 mg (99 %) <b>4c</b>
4	460 mg (1.00 mmol) <b>2h</b>	145 mg (1.10 mmol) <b>1b</b>	10 eq DIPEA 22 h, rt.	459 mg (99 %) <b>4d</b>
5	455 mg (1.00 mmol) <b>2i</b>	150 mg (1.10 mmol) <b>1d</b>	10 eq DIPEA 16 h, rt.	461 mg (99 %) <b>4e</b>
6	455 mg (1.00 mmol) <b>2i</b>	145 mg (1.10 mmol) <b>1b</b>	10 eq DIPEA 16 h, rt.	450 mg (98 %) <b>4f</b>
7	460 mg (1.00 mmol) <b>2c</b>	150 mg (1.10 mmol) <b>1d</b>	10 eq DIPEA 16 h, rt.	376 mg (95 %) <b>4g</b>
8	361 mg (1.00 mmol) <b>2d</b>	145 mg (1.10 mmol) <b>1b</b>	10 eq DIPEA 24 h, rt.	360 mg (99 %) <b>4h</b>
9	361 mg (1.00 mmol) <b>2d</b>	150 mg (1.10 mmol) <b>1d</b>	10 eq DIPEA 20 h, rt.	364 mg (98 %) <b>4i</b>

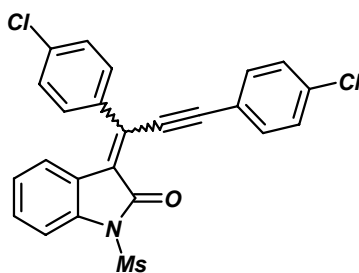


**3-[3-(4-Methoxyphenyl)-1-phenylprop-2-in-(Z)-yliden]-1-(toluol-4-sulfonyl)-1,3-dihydroindol-2-on (4a)**

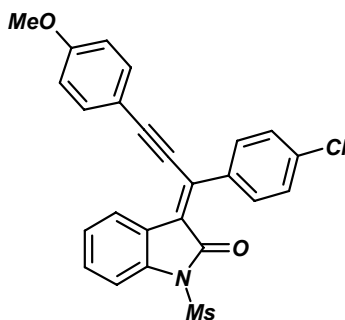
In einem ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten Schlenkrohr wurden 501 mg (1.00 mmol) **2b** und 145 mg (1.10 mmol) **1b** in 10 ml THF vorgelegt und mittels eines schwachen  $N_2$ -Stroms vom gelösten Sauerstoff befreit. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit 0.15 ml  $NEt_3$  (1.05 mmol), 35 mg  $PdCl_2(PPh_3)_2$  (0.05 mmol) und 10 mg  $CuI$  (0.05 mmol) versetzt und 12 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 1:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **4a** in einer Ausbeute von 500 mg (99 %) als gelbfarbener Feststoff erhalten. (*Z/E*): 1/0. Smp.: 219 °C.  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 250 MHz):  $\delta$  2.42 (s, 3 H), 3.84 (s, 3 H), 6.47 (d,  $J = 7.5$  Hz, 1 H), 6.78 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1 H), 6.88 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2 H), 7.23 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1 H), 7.33 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2 H), 7.47 (m, 5 H), 7.57 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2 H), 7.95 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1 H), 8.07 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2 H).  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 75 MHz):  $\delta$  21.7 ( $CH_3$ ), 55.3 ( $CH_3$ ), 91.3 ( $C_{quart.}$ ), 109.4 ( $C_{quart.}$ ), 113.2 (CH), 114.1 (CH), 114.5 ( $C_{quart.}$ ), 123.3 (CH), 123.7 (CH), 126.8 ( $C_{quart.}$ ), 127.9 (CH), 127.9 (CH), 129.2 (CH), 129.4 (CH), 129.7 (CH), 129.8 (CH), 133.9 ( $C_{quart.}$ ), 134.3 ( $C_{quart.}$ ), 134.6 (CH), 135.8 ( $C_{quart.}$ ), 137.6 ( $C_{quart.}$ ), 137.9 ( $C_{quart.}$ ), 145.2 ( $C_{quart.}$ ), 161.0 ( $C_{quart.}$ ), 164.1 ( $C_{quart.}$ ). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 505 ( $M^+$ , 81), 350 ( $M^+ - SO_2C_6H_4CH_3$ , 82), 322 (100). HR-MS berechnet für  $C_{31}H_{23}NO_4S$ : 5050.1348; gef.: 505.1371. IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2172$   $cm^{-1}$  (s), 1731 (m), 1630 (w), 1602 (s), 1252 (s), 1190 (m), 1171 (s), 1063 (s), 543 (s). UV/Vis ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 244 nm (30300), 268 (20800), 396 (24700), 418 (26900). Elementaranalyse für  $C_{31}H_{23}NO_4S \cdot 0.25 H_2O$  (410.1): ber.: C 72.99, H 4.64, N 2.75; gef.: C 72.81, H 4.66, N 2.99.

**3-[3-(4-Chlorphenyl)-1-phenylprop-2-in-(Z)-yliden]-1-(toluol-4-sulfonyl)-1,3-dihydroindol-2-on (4b)**

Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 2:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **4b** in einer Ausbeute von 460 mg (90 %) als gelbfarbener Feststoff erhalten. (*Z/E*): 2/1. Smp.: 207 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 2.42 (s, 3 H), 6.50 (d, *J* = 7.9 Hz, 1 H), 6.80 (t, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 7.23-7.55 (m, 11 H), 7.94 (t, *J* = 8.6 Hz, 2 H), 8.06 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H). Signale für das Minderisomer (*Z*): δ 2.38 (s, 3 H), 7.23-7.55 (m, 15 H), 8.02 (d, *J* = 8.4 Hz, 1 H), 8.49 (d, *J* = 7.7 Hz, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 21.6 (CH<sub>3</sub>), 21.7 (CH<sub>3</sub>), 92.0 (C<sub>quart.</sub>), 106.2 (C<sub>quart.</sub>), 106.4 (C<sub>quart.</sub>), 113.4 (CH), 120.3 (C<sub>quart.</sub>), 121.1 (C<sub>quart.</sub>), 122.6 (C<sub>quart.</sub>), 123.4 (CH), 123.5 (CH), 123.8 (CH), 123.8 (C<sub>quart.</sub>), 124.2 (CH), 126.2 (C<sub>quart.</sub>), 126.4 (C<sub>quart.</sub>), 127.8 (CH), 127.9 (CH), 127.9 (CH), 128.1 (C<sub>quart.</sub>), 128.1 (CH), 128.3 (C<sub>quart.</sub>), 128.7 (CH), 129.2 (CH), 129.3 (CH), 129.3 (CH), 129.6 (CH), 129.6 (CH), 129.7 (CH), 129.8 (CH), 129.8 (CH), 130.3 (CH), 130.6 (CH), 133.1 (CH), 133.6 (C<sub>quart.</sub>), 133.8 (CH), 135.6 (C<sub>quart.</sub>), 135.7 (C<sub>quart.</sub>), 135.9 (C<sub>quart.</sub>), 136.1 (C<sub>quart.</sub>), 136.4 (C<sub>quart.</sub>), 137.5 (C<sub>quart.</sub>), 138.0 (C<sub>quart.</sub>), 138.5 (C<sub>quart.</sub>), 145.3 (C<sub>quart.</sub>), 145.4 (C<sub>quart.</sub>), 163.9 (C<sub>quart.</sub>), 164.0 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 511 (M<sup>+</sup> (<sup>37</sup>Cl), 21), 509 (M<sup>+</sup> (<sup>35</sup>Cl), 46), 356 (M<sup>+</sup> (<sup>37</sup>Cl)-SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, 34), 354 (M<sup>+</sup> (<sup>35</sup>Cl)-SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, 100). HR-MS berechnet für C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>ClNO<sub>3</sub>S: 509.0852; gef.: 509.0818. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2182 cm<sup>-1</sup> (s), 1735 (s), 1596 (s), 1376 (s), 1243 (s), 1142 (m), 1088 (s). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 266 nm (26100), 374 (22400), 416 (14900). Elementaranalyse für C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>ClNO<sub>3</sub>S · 0.25 H<sub>2</sub>O (528.0): ber.: C 68.24, H 4.20, N 2.65; gef.: C 68.40, H 3.89, N 2.69.

**3-[Bis-(4-chlorphenyl)-prop-2-in-yliden]-1-methansulfonyl-1,3-dihydro-indol-2-on (4c)**

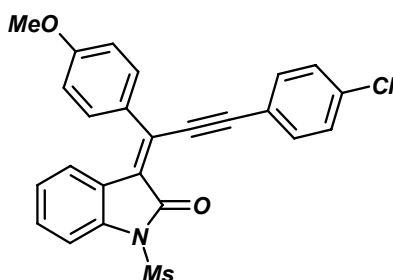
Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 2:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **4c** in einer Ausbeute von 461 mg (99 %) als gelbfarbener Feststoff erhalten. (*E/Z*): 1/1. Smp.: 228 °C (Zersetzung). <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.37 (s, 3 H), 3.51 (s, 3 H), 6.67 (d, *J* = 7.9 Hz, 1 H), 6.88 (t, *J* = 7.9 Hz, 1 H), 7.24-7.29 (m, 1 H), 7.33-7.37 (m, 3 H), 7.39-7.44 (m, 5 H), 7.49-7.57 (m, 10 H), 7.82 (d, *J* = 8.3 Hz, 1 H), 7.86 (d, *J* = 8.3 Hz, 1 H), 8.50 (d, *J* = 7.9 Hz, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 41.8 (CH<sub>3</sub>), 41.9 (CH<sub>3</sub>), 91.5 (C<sub>quart.</sub>), 91.6 (C<sub>quart.</sub>), 107.1 (C<sub>quart.</sub>), 107.1 (C<sub>quart.</sub>), 113.4 (CH), 113.5 (CH), 120.7 (C<sub>quart.</sub>), 122.0 (C<sub>quart.</sub>), 123.2 (C<sub>quart.</sub>), 123.5 (CH), 123.5 (CH), 124.1 (CH), 124.5 (CH), 126.1 (C<sub>quart.</sub>), 128.0 (C<sub>quart.</sub>), 128.5 (C<sub>quart.</sub>), 128.9 (CH), 129.3 (CH), 129.5 (CH), 129.7 (CH), 130.6 (CH), 130.7 (CH), 130.8 (CH), 132.3 (C<sub>quart.</sub>), 133.0 (C<sub>quart.</sub>), 133.3 (CH), 133.7 (CH), 133.9 (CH), 134.3 (C<sub>quart.</sub>), 135.6 (C<sub>quart.</sub>), 136.0 (C<sub>quart.</sub>), 136.0 (C<sub>quart.</sub>), 136.3 (C<sub>quart.</sub>), 136.8 (C<sub>quart.</sub>), 137.8 (C<sub>quart.</sub>), 138.3 (C<sub>quart.</sub>), 165.0 (C<sub>quart.</sub>), 165.1 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 471 (M<sup>+</sup> (<sup>37</sup>Cl, <sup>37</sup>Cl), 6), 469 (M<sup>+</sup> (<sup>37</sup>Cl, <sup>35</sup>Cl), 29), 467 (M<sup>+</sup> (<sup>35</sup>Cl, <sup>35</sup>Cl), 42), 353 (100). HR-MS berechnet für C<sub>24</sub>H<sub>15</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>S: 467.0150; gef.: 467.0102. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3052 cm<sup>-1</sup> (w), 2185 (m), 1728 (s), 1488 (m), 1362 (s), 1247 (m), 1091 (s). Elementaranalyse für C<sub>24</sub>H<sub>15</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>S · 0.25 H<sub>2</sub>O (472.9): ber.: C 60.96, H 3.30, N 2.96; gef.: C 60.63, H 3.22, N 2.79

**3-[1-(4-Chlorphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-prop-2-in-(*E*)-yliden]-1-methansulfonyl-1,3-dihydro-indol-2-on (4d)**

Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 2:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **4d** in einer Ausbeute von 459 mg (99 %) als gelbfarbener

Feststoff erhalten. (*E/Z*): 2/1. Smp.: 198 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.36 (s, 3 H), 3.87 (s, 3 H), 6.95 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H), 7.41 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 7.50-7.58 (m, 6 H), 7.86 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H), 8.58 (d, *J* = 7.9 Hz, 1 H). Signale für das Minderisomer: δ 3.51 (s, 3 H), 3.84 (s, 3 H), 6.64 (d, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 6.88 (d, *J* = 8.4 Hz, 1 H), 7.24-7.29 (m, 4 H), 7.37 (m, 2 H), 7.50-7.58 (m, 3 H), 7.82 (d, *J* = 8.6 Hz, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 41.9 (CH<sub>3</sub>), 42.0 (CH<sub>3</sub>), 55.7 (CH<sub>3</sub>), 55.8 (CH<sub>3</sub>), 90.9 (C<sub>quart.</sub>), 91.2 (C<sub>quart.</sub>), 109.6 (C<sub>quart.</sub>), 110.2 (C<sub>quart.</sub>), 113.3 (CH), 113.5 (CH), 113.7 (C<sub>quart.</sub>), 114.5 (C<sub>quart.</sub>), 114.6 (CH), 114.8 (CH), 122.7 (C<sub>quart.</sub>), 123.5 (CH), 123.6 (CH), 123.8 (C<sub>quart.</sub>), 124.1 (CH), 124.6 (CH), 125.2 (C<sub>quart.</sub>), 127.1 (C<sub>quart.</sub>), 128.5 (CH), 129.8 (CH), 129.9 (CH), 130.2 (CH), 130.6 (CH), 131.0 (CH), 133.3 (CH), 133.8 (CH), 134.2 (C<sub>quart.</sub>), 134.6 (C<sub>quart.</sub>), 135.4 (C<sub>quart.</sub>), 135.6 (C<sub>quart.</sub>), 135.9 (C<sub>quart.</sub>), 136.3 (C<sub>quart.</sub>), 137.9 (C<sub>quart.</sub>), 138.4 (C<sub>quart.</sub>), 161.6 (C<sub>quart.</sub>), 161.8 (C<sub>quart.</sub>), 165.3 (C<sub>quart.</sub>), 165.4 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 465 (M<sup>+</sup>(<sup>37</sup>Cl), 32), 463 (M<sup>+</sup>(<sup>35</sup>Cl), 75), 384 463 (M<sup>+</sup>(<sup>35</sup>Cl)-SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 16), 349 (100). HR-MS berechnet für C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>ClNO<sub>4</sub>S: 463.0645; gef.: 463.0646. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2175 cm<sup>-1</sup> (s), 1724 (s), 1603 (s), 1509 (m), 1362 (s), 1170 (s), 1091 (m). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 262 nm (15500), 284 (7900), 416 (15700). Elementaranalyse für C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>ClNO<sub>4</sub>S · 0.5 H<sub>2</sub>O (472.9): ber.: C 63.49, H 4.05, N 2.96; gef.: C 63.46, H 3.89, N 2.94.

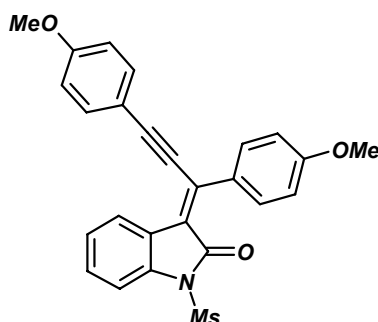
### 3-[3-(4-Chlorphenyl)-1-(4-methoxyphenyl)-prop-2-in-(*Z*)-yliden]-1-methansulfonyl-1,3-dihydro-indol-2-on (**4e**)



Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 2:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **4e** in einer Ausbeute von 461 mg (90 %) als gelbfarbener Feststoff erhalten. (*Z/E*): 3/2. Smp.: 213 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.52 (s, 3 H), 3.92 (s, 3 H), 6.88 (m, 2 H), 7.04 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 7.21-7.24 (m, 2 H), 7.25 (m, 1 H), 7.34 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 7.53 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 7.78 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 7.82 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H). Signale für das Minderisomer (*Z*): δ 3.38 (s, 3 H), 3.88 (s, 3 H), 6.97 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 7.42 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 7.53 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 7.566 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 7.87 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H), 8.51 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 41.8 (CH<sub>3</sub>), 41.9 (CH<sub>3</sub>), 55.3 (CH<sub>3</sub>), 55.4 (CH<sub>3</sub>), 92.1 (C<sub>quart.</sub>), 92.2 (C<sub>quart.</sub>), 106.1 (C<sub>quart.</sub>), 106.3 (C<sub>quart.</sub>), 113.3

(CH), 113.4 (CH), 113.5 (CH), 114.6 (CH), 120.3 (C<sub>quart.</sub>), 121.0 (C<sub>quart.</sub>), 122.7 (C<sub>quart.</sub>), 123.2 (CH), 123.3 (CH), 123.9 (CH), 123.9 (C<sub>quart.</sub>), 124.3 (CH), 124.6 (C<sub>quart.</sub>), 127.1 (C<sub>quart.</sub>), 128.0 (C<sub>quart.</sub>), 128.8 (CH), 129.2 (CH), 129.4 (C<sub>quart.</sub>), 130.0 (CH), 130.1 (CH), 130.1 (CH), 131.6 (CH), 133.3 (CH), 133.8 (CH), 134.1 (C<sub>quart.</sub>), 134.7 (C<sub>quart.</sub>), 136.0 (C<sub>quart.</sub>), 136.5 (C<sub>quart.</sub>), 137.6 (C<sub>quart.</sub>), 138.0 (C<sub>quart.</sub>), 161.1 (C<sub>quart.</sub>), 161.4 (C<sub>quart.</sub>), 165.3 (C<sub>quart.</sub>), 165.3 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 465 (M<sup>+</sup>(<sup>37</sup>Cl), 39), 463 (M<sup>+</sup>(<sup>35</sup>Cl), 98), 386 (M<sup>+</sup>(<sup>37</sup>Cl)–SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 47), 384 (M<sup>+</sup>(<sup>35</sup>Cl)–SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 100). HR-MS berechnet für C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>ClNO<sub>4</sub>S: 463.0645; gef.: 463.0645. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3055 cm<sup>-1</sup> (w), 2187 (M9, 1725 (s), 1602 (s), 1362 (s), 1251 (s), 1176 (s), 1069 (m). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 252 nm (34700), 364 (24300). Elementaranalyse für C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>ClNO<sub>4</sub>S · 0.25 H<sub>2</sub>O (468.4): ber.: C 64.10, H 3.98, N 2.99; gef.: C 64.07, H 3.95, N 3.07.

### 3-[Bis-(4-methoxyphenyl)-prop-2-in-(*E*)-yliden]-1-methansulfonyl-1,3-dihydroindol-2-on (4f)

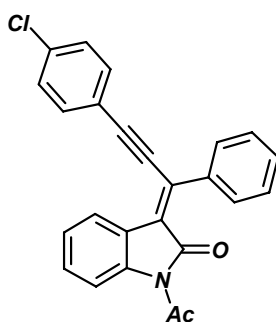


Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 3:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **4f** in einer Ausbeute von 450 mg (98 %) als gelbfarbener Feststoff erhalten. (*E/Z*): 3/2. Smp.: 234 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  3.37 (s, 3 H), 3.87 (s, 3 H), 3.87 (s, 3 H), 6.84 (m, 1 H), 6.95 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 6.96 (d, *J* = 8.9 Hz, 2 H), 7.34 (m, 1 H), 7.53 (d, *J* = 8.9 Hz, 2 H), 7.67 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 7.86 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H), 8.58 (m, 1 H). Signale für das Minderisomer:  $\delta$  3.51 (s, 3 H), 3.84 (s, 3 H), 3.91 (s, 3 H), 6.88 (d, *J* = 8.9 Hz, 2 H), 7.02 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 7.18-7.27 (m, 3 H), 7.52 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H), 7.60 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 7.82 (d, *J* = 8.3 Hz, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  41.7 (CH<sub>3</sub>), 55.3 (CH<sub>3</sub>), 55.4 (CH<sub>3</sub>), 91.2 (C<sub>quart.</sub>), 109.0 (C<sub>quart.</sub>), 113.1 (CH), 113.4 (CH), 114.5 (CH), 41.8 (CH<sub>3</sub>), 55.3 (CH<sub>3</sub>), 55.4 (CH<sub>3</sub>), 91.5 (C<sub>quart.</sub>), 109.4 (C<sub>quart.</sub>), 113.2 (CH), 114.2 (CH), 114.5 (CH), 113.9 (C<sub>quart.</sub>), 114.6 (C<sub>quart.</sub>), 122.9 (C<sub>quart.</sub>), 123.0 (CH), 123.1 (CH), 123.2 (C<sub>quart.</sub>), 123.7 (CH), 124.2 (CH), 124.3 (C<sub>quart.</sub>), 125.6 (C<sub>quart.</sub>), 128.4 (C<sub>quart.</sub>), 129.5 (CH), 129.6 (CH), 129.9 (C<sub>quart.</sub>), 130.0 (CH), 131.7 (CH), 134.0 (CH), 134.6 (CH), 135.2 (C<sub>quart.</sub>), 135.9 (C<sub>quart.</sub>), 137.2 (C<sub>quart.</sub>), 137.7 (C<sub>quart.</sub>), 160.9 (C<sub>quart.</sub>), 161.1 (C<sub>quart.</sub>), 161.3 (C<sub>quart.</sub>), 161.3

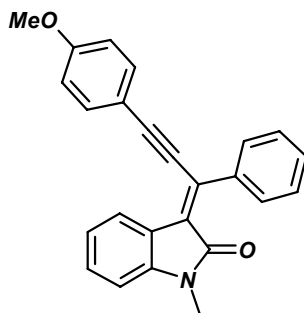
(C<sub>quart.</sub>), 165.4 (C<sub>quart.</sub>), 165.4 (C<sub>quart.</sub>).<sup>[a]</sup> EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 459 (M<sup>+</sup>, 71), 381 (HSO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub><sup>+</sup>, 52), 380 (M<sup>+</sup>-SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 52). HR-MS berechnet für C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>5</sub>S: 459.1140; gef.: 459.1149. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2177 cm<sup>-1</sup> (s), 1719 (s), 1602 (s), 1508 (s), 1359 (s), 1299 (m), 1253 (s), 1170 (s), 832 (m). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 260 nm (58300), 374 (27000), 394 (35500), 426 (46900). Elementaranalyse für C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>5</sub>S · 0.25 H<sub>2</sub>O (465.0): ber.: C 67.30, H 4.67, N 3.02; gef.: C 67.57, H 4.59, N 3.23, S 7.06.

<sup>[a]</sup> Bei den <sup>13</sup>C-Resonanzen handelt es sich um den doppelten Signalsatz, da nicht zwischen dem (*E*)- und dem (*Z*)-Isomer unterschieden werden kann.

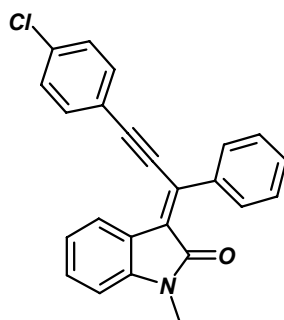
### 1-Acetyl-3-[3-(4-chlorphenyl)-1-phenylprop-2-in-(*E*)-yliden]-1,3-dihydroindol-2-on (**4g**)



Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 2:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **4g** in einer Ausbeute von 376 mg (95 %) als orangefarbener Feststoff erhalten. (*E/Z*): 3/1. Smp.: 211 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  2.61 (s, 3 H), 7.25-7.59 (m, 11 H), 8.34 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H), 8.54 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H). Signale für das Minderisomer:  $\delta$  2.83 (s, 3 H), 6.56 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H), 6.84 (t, *J* = 7.6 Hz, 1 H), 7.25-7.59 (m, 10 H), 8.29 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  27.0 (CH<sub>3</sub>), 27.0 (CH<sub>3</sub>), 92.1 (C<sub>quart.</sub>), 92.2 (C<sub>quart.</sub>), 105.8 (C<sub>quart.</sub>), 106.0 (C<sub>quart.</sub>), 116.3 (CH), 116.4 (CH), 120.5 (C<sub>quart.</sub>), 121.2 (C<sub>quart.</sub>), 122.8 (C<sub>quart.</sub>), 122.8 (CH), 123.0 (CH), 123.8 (C<sub>quart.</sub>), 124.3 (CH), 124.7 (CH), 127.3 (C<sub>quart.</sub>), 128.0 (CH), 128.2 (CH), 128.9 (CH), 128.9 (CH), 129.2 (CH), 129.3 (CH), 129.4 (CH), 129.6 (CH), 130.2 (CH), 130.5 (CH), 132.5 (C<sub>quart.</sub>), 133.0 (C<sub>quart.</sub>), 133.2 (CH), 133.6 (CH), 133.6 (C<sub>quart.</sub>), 135.9 (C<sub>quart.</sub>), 136.4 (C<sub>quart.</sub>), 136.8 (C<sub>quart.</sub>), 137.6 (C<sub>quart.</sub>), 139.1 (C<sub>quart.</sub>), 139.6 (C<sub>quart.</sub>), 166.1 (C<sub>quart.</sub>), 166.3 (C<sub>quart.</sub>), 170.9 (C<sub>quart.</sub>), 170.9 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 399 (M<sup>+</sup>(<sup>35</sup>Cl), 32), 397 (M<sup>+</sup>(<sup>37</sup>Cl), 88), 357 (M<sup>+</sup>(<sup>37</sup>Cl)-COCH<sub>3</sub>, 56), 355 (M<sup>+</sup>(<sup>35</sup>Cl)-COCH<sub>3</sub>, 100). HR-MS berechnet für C<sub>25</sub>H<sub>16</sub>ClNO<sub>2</sub>: 397.0870; gef.: 397.0842. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3054 cm<sup>-1</sup> (w), 2187 (m), 1735 (s), 1703 (s), 1460 (m), 1349 (s), 1285 (s), 1165 (s), 1091 (m), 1013 (m), 827 (m), 746 (m). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 254 nm (59900), 364 (44100). Elementaranalyse für C<sub>25</sub>H<sub>16</sub>ClNO<sub>2</sub> · 0.25 H<sub>2</sub>O (402.4): ber.: C 74.63, H 4.13, N 3.48; gef.: C 74.47, H 4.05, N 3.28.

**3-[3-(4-Methoxyphenyl)-1-phenylprop-2-in-(*E*)-yliden]-1-methyl-1,3-dihydroindol-2-on  
(4h)**


Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 2:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **4h** in einer Ausbeute von 360 mg (99 %) als orangefarbener Feststoff erhalten. (*E/Z*) 3/2. Smp.: 210 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.18 (s, 3 H), 3.85 (s, 3 H), 6.81 (d, *J* = 7.9 Hz, 1 H), 6.93 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 7.11 (dt, *J* = 7.7 Hz, *J* = 0.7 Hz, 1 H), 7.33 (dt, *J* = 7.8 Hz, *J* = 1.0 Hz, 1 H), 7.43-7.45 (m, 3 H), 7.49-7.50 (m, 1 H), 7.53 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 7.62 (m, 1 H), 8.45 (d, *J* = 7.7 Hz, 1 H). Signale für das Minderisomer: δ 3.32 (s, 3 H), 3.83 (s, 3 H), 6.49 (d, *J* = 7.9 Hz, 1 H), 6.68 (dt, *J* = 7.7 Hz, *J* = 0.7 Hz, 1 H), 6.77 (d, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 6.87 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 7.18 (dt, *J* = 7.7 Hz, *J* = 1.0 Hz, 1 H), 7.50-7.56 (m, 3 H), 7.59 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 7.64-7.65 (m, 2 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 25.7 (CH<sub>3</sub>), 25.8 (CH<sub>3</sub>), 55.3 (CH<sub>3</sub>), 55.4 (CH<sub>3</sub>), 90.5 (C<sub>quart.</sub>), 90.7 (C<sub>quart.</sub>), 106.0 (C<sub>quart.</sub>), 106.3 (C<sub>quart.</sub>), 107.6 (CH), 107.7 (CH), 114.0 (CH), 114.3 (CH), 114.4 (C<sub>quart.</sub>), 115.1 (C<sub>quart.</sub>), 121.3 (CH), 121.8 (CH), 122.0 (C<sub>quart.</sub>), 123.2 (CH), 123.2 (CH), 123.4 (C<sub>quart.</sub>), 127.7 (C<sub>quart.</sub>), 127.8 (CH), 128.2 (CH), 129.0 (CH), 129.0 (CH), 129.1 (CH), 129.2 (CH), 129.3 (CH), 129.6 (C<sub>quart.</sub>), 129.6 (CH), 131.9 (C<sub>quart.</sub>), 132.3 (C<sub>quart.</sub>), 133.7 (CH), 134.2 (CH), 136.9 (C<sub>quart.</sub>), 138.3 (C<sub>quart.</sub>), 142.7 (C<sub>quart.</sub>), 143.2 (C<sub>quart.</sub>), 160.6 (C<sub>quart.</sub>), 160.8 (C<sub>quart.</sub>), 166.1 (C<sub>quart.</sub>), 166.6 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 365 (M<sup>+</sup>, 100). HR-MS berechnet für C<sub>25</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>: 365.1416; gef.: 365.1408. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2183 cm<sup>-1</sup> (m), 1698 (s), 1609 (s), 1509 (m), 1253 (s), 1172 (m), 1026 (m). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 260 nm (26700), 376 (25300), 452 (4200). Elementaranalyse für C<sub>25</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub> (365.4): ber.: C 82.17, H 5.24, N 3.83; gef.: C 82.06, H 5.28, N 3.84.

**3-[3-(4-Chlorphenyl)-1-phenylprop-2-in-(*E*)-yliden]-1-methyl-1,3-dihydroindol-2-on (4i)**

Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 1:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **4i** in einer Ausbeute von 364 mg (98 %) als orangefarbener Feststoff erhalten. (*E/Z*): 4/1. Smp.: 206 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.18 (s, 3 H), 6.82 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H), 7.10 (dt, *J* = 7.7 Hz, *J* = 1.0 Hz, 1 H), 7.31 (m, 1 H), 7.34 (m, 1 H), 7.39 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H), 7.43-7.46 (m, 3 H), 7.51 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H), 7.63-7.64 (m, 1 H), 8.37 (dd, *J* = 7.7 Hz, *J* = 0.6 Hz, 1 H). Signale für das Minderisomer: δ 3.31 (s, 3 H), 6.51 (m, 1 H), 6.19 (dt, *J* = 7.6 Hz, *J* = 1.0 Hz, 1 H), 6.77 (m, 1 H), 7.32 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H), 7.57 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H).<sup>[b]</sup> <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 25.7 (CH<sub>3</sub>), 25.9 (CH<sub>3</sub>), 91.8 (C<sub>quart.</sub>), 91.8 (C<sub>quart.</sub>), 103.5 (C<sub>quart.</sub>), 103.6 (C<sub>quart.</sub>), 107.7 (CH), 107.8 (CH), 120.7 (C<sub>quart.</sub>), 121.5 (CH), 121.8 (C<sub>quart.</sub>), 121.9 (CH), 122.9 (C<sub>quart.</sub>), 123.4 (CH), 123.5 (CH), 127.9 (C<sub>quart.</sub>), 127.9 (CH), 128.2 (CH), 128.7 (CH), 128.9 (C<sub>quart.</sub>), 129.0 (CH), 129.1 (CH), 129.1 (CH), 129.1 (CH), 129.2 (CH), 129.8 (CH), 130.0 (CH), 130.9 (C<sub>quart.</sub>), 130.9 (C<sub>quart.</sub>), 131.3 (C<sub>quart.</sub>), 133.1 (CH), 133.6 (CH), 135.4 (C<sub>quart.</sub>), 135.8 (C<sub>quart.</sub>), 136.5 (C<sub>quart.</sub>), 137.9 (C<sub>quart.</sub>), 143.0 (C<sub>quart.</sub>), 143.5 (C<sub>quart.</sub>), 165.9 (C<sub>quart.</sub>), 166.5 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 369 (M<sup>+</sup> (<sup>37</sup>Cl), 100), 368 (M<sup>+</sup> (<sup>35</sup>Cl), 89). HR-MS berechnet für C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>ClNO: 369.0920; gef.: 369.0891. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2187 cm<sup>-1</sup> (m), 1697 (s), 1610 (m), 1375 (m), 1094 (s). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 240 nm (30200), 356 (25700). Elementaranalyse für C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>ClNO (369.9): ber.: C 77.94, H 4.36, N 3.79, Cl 9.59; gef.: C 77.57, H 4.35, N 3.76, Cl 9.70.

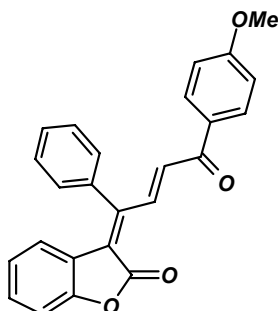
<sup>[b]</sup> Eine genaue Zuordnung der restlichen Protonenresonanzen ist aufgrund der geringen Intensitäten bzw. starken Überlagerungen der Signale nicht möglich.



## 6.2.2 Synthese des Oxobutenylidenbenzofuranons **6**

### Allgemeine Synthesevorschrift für das Oxobutenylidenbenzofuranon **6**

#### Synthese von 3-[2-(4-Methoxyphenyl)-2-oxo-1-phenylethyliden]-3*H*-benzofuran-2-on (**6**)



In einem eingheizten und mit Argon befüllten Schlenkrohr aus dickwandigem Duranglas mit Hahn und Teflonschraubverschluss wurden 348 mg (1.00 mmol) **3a** und 178 mg (1.10 mmol) **5a** in 6 ml THF/Triethylamin (1:1) gelöst und mit einem schwachen Argonstrom 5 min lang vom Sauerstoff befreit. Anschließend wurde die Lösung mit dem Katalysatorenngemisch bestehend aus 35 mg (0.05 mmol) PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und 5 mg (0.03 mmol) CuI versetzt und 10.5 h lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 1:1) erhielt man **6** als zitronengelbfarbener Feststoff in einer Ausbeute von 59 %. Smp.: 263 °C (Zersetzung). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ 3.86 (s, 3 H), 5.98 (dd, *J* = 7.9 Hz, *J* = 0.8 Hz, 1 H), 6.76 (d, *J* = 15.5 Hz, 1 H), 6.77 (dt, *J* = 7.6 Hz, *J* = 1.0 Hz, 1 H), 6.99 (d, *J* = 9.0 Hz, 2 H), 7.22 (dd, *J* = 7.6 Hz, *J* = 1.3 Hz, 1 H), 7.29-7.32 (m, 2H), 7.60 (d, *J* = 2.3 Hz, 2 H), 7.61 (m, 1 H), 7.82 (d, *J* = 9.0 Hz, 2 H), 9.20 (d, *J* = 15.5 Hz, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ 55.5 (CH<sub>3</sub>), 110.5 (CH), 113.9 (CH), 123.3 (C<sub>quart.</sub>), 123.6 (C<sub>quart.</sub>), 123.6 (C<sub>quart.</sub>), 124.3 (CH), 128.1 (CH), 128.1 (CH), 129.4 (CH), 129.7 (CH), 130.5 (C<sub>quart.</sub>), 130.9 (CH), 131.0 (CH), 134.5 (CH), 136.0 (C<sub>quart.</sub>), 139.2 (CH), 150.5 (C<sub>quart.</sub>), 154.2 (C<sub>quart.</sub>), 163.6 (C<sub>quart.</sub>), 166.1 (C<sub>quart.</sub>), 189.2 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 382 (M<sup>+</sup>, 2), 247 (M<sup>+</sup>-C(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>, 100), 135 (C(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>, 15). HR-MS berechnet für C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>: 382.1205; gef.: 382.1212. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1771 cm<sup>-1</sup> (s), 1650 (m), 1601 (s), 1580 (m), 1460 (m), 1224 (m), 1173 (m), 1058 (m), 790 (w), 601 (w). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 256 nm (13900), 374 (19300). Elementaranalyse für C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (382.4): ber.: C 78.52, H 4.74; gef.: C 78.94, H 4.96.

### 6.3 Diels-Alder-Dominoreaktionsprodukte – Synthese der Spirobenzofuranone 9 und Spiroindolone 10

#### 6.3.1 Synthese der Spirobenzofuranone 9

##### Allgemeine Synthesevorschrift für Spirobenzofuranone 9

In einem ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten Schlenkrohr aus dickwandigem Duranglas und Teflonschraubverschluss wurden 1.00 mmol des Alkensäureiodphenylesters **3** und 1.10 mmol des 1-Arylpropargylethers **8** in 3 ml Toluol und 3 ml Triethylamin gelöst. Um die Reaktionslösung vom Sauerstoff zu befreien, wurde 5 min lang mittels einer Kanüle ein schwacher Stickstoffstrom durch die Reaktionslösung geleitet. Im Anschluss wurde der Reaktionsansatz mit dem Katalysatorenngemisch, bestehend aus 35 mg PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.05 mmol) und 10 mg CuI (0.05 mmol) versetzt und zunächst 1 h lang bei rt. gerührt und im Anschluss in einem thermostatisierten Heizblock mit elektronischer Temperaturkontrolle 72 h lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt (Tabelle 6.3).

Nach verstrichener Reaktionszeit wurde der Reaktionsansatz auf rt. gekühlt, das Lösungsmittelgemisch im Vakuum entfernt und der verbliebene Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Hexan/Ethylacetat). Nach Kristallisation aus einer Pentan/Ether-Mischung erhielt man die Benzofuranone **9a-h** als kristalline fluoreszierende Feststoffe.

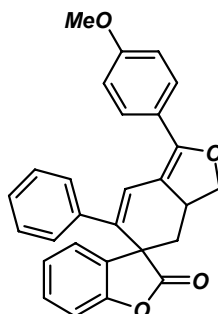
**Tabelle 6.3** Reaktionsbedingungen für die Synthese der Benzofuranone 9

Nr.	Alkensäure- iodphenylester <b>3a</b>	Propargylallylether <b>8</b>	Reaktionsbe- dingungen	Benzofuranon <b>9</b> Ausbeute
1	348 mg (1.00 mmol) <b>3a</b>	222 mg (1.10 mmol) <b>8a</b>	rt., 1 h Δ, 72 h	279 mg, 66 % <b>9a</b>
2	348 mg (1.00 mmol) <b>3a</b>	194 mg (1.10 mmol) <b>8b</b>	rt., 1 h Δ, 72 h	201 mg, 46 % <b>9b</b>
3	348 mg (1.00 mmol) <b>3a</b>	237 mg (1.10 mmol) <b>8c</b>	rt., 1 h Δ, 72 h	139 mg, 32 % <b>9c</b>
4	348 mg (1.00 mmol) <b>3a</b>	217 mg (1.10 mmol) <b>8d</b>	rt., 1 h Δ, 72 h	213 mg, 51 % <b>9d</b>
5	348 mg (1.00 mmol) <b>3a</b>	209 mg (1.10 mmol) <b>8e</b>	rt., 1 h Δ, 72 h	211 mg, 50 % <b>9e</b>

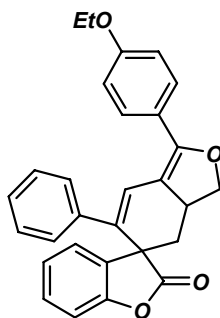
## 6 Experimenteller Teil

Nr.	Alkensäure- iodphenylester <b>3a</b>	Propargylallylether <b>8</b>	Reaktionsbe- dingungen	Benzofuranon <b>9</b> Ausbeute
6	348 mg (1.00 mmol) <b>3a</b>	253 mg (1.10 mmol) <b>8f</b>	rt., 1 h $\Delta$ , 72 h	131 mg, 29 % <b>9f</b>
7	348 mg (1.00 mmol) <b>3a</b>	212 mg (1.10 mmol) <b>8g</b>	rt., 1 h $\Delta$ , 72 h	202 mg, 49 % <b>9g</b>
8	348 mg (1.00 mmol) <b>3a</b>	253 mg (1.10 mmol) <b>8i</b>	rt., 1 h $\Delta$ , 72 h	149 mg, 33 % <b>9h</b>

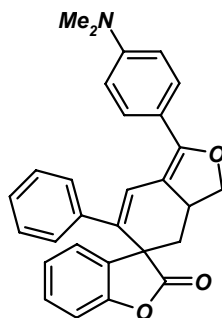
### **3H-Benzofuran-2-on-3-spiro-6'-3'-(4'-methoxyphenyl)-5'-phenyl-1',6',7',7a'-tetrahydroisobenzofuran (9a)**



Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 5:1) und Kristallisation aus Ether/Pentan wurde **9a** in einer Ausbeute von 279 mg (66 %) als intensiv gelb-bläulich fluoreszierende Kristalle erhalten. Smp.: 208 °C. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):  $\delta$  2.16 (dd,  $J = 12.0$  Hz,  $J = 4.4$  Hz, 1 H), 2.32 (t,  $J = 12.2$  Hz, 1 H), 3.86 (s, 3 H), 3.89 (m, 1 H), 3.97 (dd,  $J = 12.8$  Hz,  $J = 8.1$  Hz, 1 H), 4.73 (t,  $J = 8.3$  Hz, 1 H), 6.85-6.87 (m, 2 H), 6.95 (d,  $J = 8.9$  Hz, 2 H), 7.15-7.16 (m, 4 H), 7.20 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1 H), 7.24 (dt,  $J = 7.6$  Hz,  $J = 0.6$  Hz, 1 H), 7.39 (dd,  $J = 7.9$  Hz,  $J = 1.3$  Hz, 1H), 7.43 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1 H), 7.64 (d,  $J = 8.9$  Hz, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz):  $\delta$  38.0 (CH), 38.8 (CH<sub>2</sub>), 53.2 (C<sub>quart.</sub>), 55.3 (CH<sub>3</sub>), 74.5 (CH<sub>2</sub>), 108.9 (C<sub>quart.</sub>), 111.2 (CH), 114.0 (CH), 123.2 (C<sub>quart.</sub>), 123.7 (CH), 124.4 (CH), 124.8 (CH), 126.4 (CH), 127.3 (CH), 128.5 (CH), 128.8 (CH), 129.2 (CH), 131.5 (C<sub>quart.</sub>), 133.1 (C<sub>quart.</sub>), 140.3 (C<sub>quart.</sub>), 1502.4 (C<sub>quart.</sub>), 152.4 (C<sub>quart.</sub>), 160.3 (C<sub>quart.</sub>), 178.3 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 422 (M<sup>+</sup>, 100), 393 (29), 369 (6), 301 (31), 267 (26), 162 (32), 113 (52). HR-MS berechnet für C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>: 422.1518; gef.: 422.1532. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3053$  cm<sup>-1</sup> (w), 2933 (w), 2872 (w), 1803 (s), 1612 (s), 1510 (m), 1474 (m), 1254 (m), 1078 (w), 1050 (s), 755 (m), 600 (w). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 256 nm (17500), 348 (26700). Elementaranalyse für C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> (422.5): ber.: C 79.60, H 5.25; gef.: C 79.28, H 5.23.

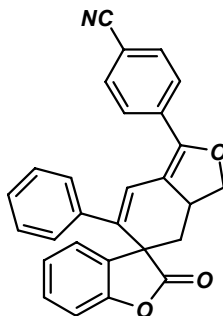
**3*H*-Benzofuran-2-on-3-spiro-6'-3'-(4'-ethoxyphenyl)-5'-phenyl-1',6',7',7a'-tetrahydroisobenzofuran (9b)**

Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 5:1) und Kristallisation aus Ether/Pentan wurde **9b** in einer Ausbeute von 201 mg (46 %) als gelb fluoreszierende Kristalle erhalten. Smp.: 198 °C. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ 1.44 (t, *J* = 7.9 Hz, 3 H), 2.15 (dd, *J* = 12.0 Hz, *J* = 4.3 Hz, 1 H), 2.32 (t, *J* = 12.1 Hz, 1 H), 3.87 (m, 1 H), 3.96 (dd, *J* = 12.8 Hz, *J* = 8.2 Hz, 1 H), 4.08 (q, *J* = 6.9 Hz, 2 H), 4.72 (t, *J* = 8.2 Hz, 1 H), 6.85-6.87 (m, 2 H), 6.94 (d, *J* = 8.9 Hz, 2 H), 7.15-7.16 (m, 4 H), 7.20 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 7.24 (dt, *J* = 7.6 Hz, *J* = 0.7 Hz, 1 H), 7.39 (dd, *J* = 7.8 Hz, *J* = 1.1 Hz, 1 H), 7.42 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H), 7.63 (d, *J* = 8.9 Hz, 2 H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz): δ 14.8 (CH<sub>3</sub>), 38.0 (CH), 38.8 (CH<sub>2</sub>), 53.2 (C<sub>quart.</sub>), 63.5 (CH<sub>2</sub>), 74.4 (CH<sub>2</sub>), 108.9 (C<sub>quart.</sub>), 111.2 (CH), 114.6 (CH), 123.0 (C<sub>quart.</sub>), 123.8 (CH), 124.4 (CH), 124.9 (CH), 162.4 (CH), 127.3 (CH), 128.5 (CH), 128.8 (CH), 129.2 (CH), 131.4 (C<sub>quart.</sub>), 133.1 (C<sub>quart.</sub>), 140.3 (C<sub>quart.</sub>), 152.3 (C<sub>quart.</sub>), 152.5 (C<sub>quart.</sub>), 159.7 (C<sub>quart.</sub>), 178.3 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 436 (M<sup>+</sup>, 100), 408 (8), 407 (18), 311 (11), 315 (17), 287 (8), 149(13). HR-MS berechnet für C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>: 436.1675; gef.: 436.1660. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3053 cm<sup>-1</sup> (w), 2981 (w), 2934 (w), 2873 (w), 1803 (s), 1610 (s), 1509 (m), 1474 (m), 1252 (m), 1231 (w), 1078 (w), 1049 (s), 756 (m). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 256 nm (15600), 348 (23400). Elementaranalyse für C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub> (436.5): ber.: C 79.80, H 5.54; gef.: C 79.76, H 5.55.

**3H-Benzofuran-2-on-3-spiro-5'-dimethyl-[4'-(6'-phenyl-3',3a',4',5'-tetrahydroisobenzofuran-1'-yl)-phenyl]-amin (9c)**

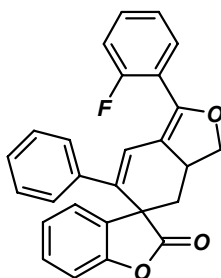
Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 5:1) und Kristallisation aus Ether/Pentan wurde **9c** in einer Ausbeute von 139 mg (32 %) als intensiv gelber, schwach fluoreszierende Kristalle erhalten. Smp.: 205 °C. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):  $\delta$  2.14 (dd,  $J = 12.0$  Hz, 1 H), 2.30 (t,  $J = 12.1$  Hz, 1 H), 3.03 (s, 6 H), 3.68 (m,  $J = 4.4$  Hz, 1 H), 3.94 (dd,  $J = 12.7$  Hz,  $J = 8.0$  Hz, 1 H), 4.70 (t,  $J = 8.1$  Hz, 1 H), 6.74 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H), 6.82-6.88 (m, 2 H), 7.13-7.16 (m, 3 H), 7.19-7.21 (m, 2 H), 7.23 (dt,  $J = 7.6$  Hz,  $J = 1.0$  Hz, 1 H), 7.40 (dt,  $J = 7.8$  Hz,  $J = 1.4$  Hz, 2 H), 7.43 (dd,  $J = 7.6$  Hz,  $J = 1.0$ , 2 H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz):  $\delta$  37.9 (CH<sub>3</sub>), 38.9 (CH<sub>2</sub>), 40.2 (CH) 53.1 (C<sub>quart.</sub>), 74.3 (CH<sub>2</sub>), 107.5 (C<sub>quart.</sub>), 111.1 (CH), 111.8 (CH), 124.3 (CH), 124.4 (CH), 124.9 (CH), 126.3 (CH), 127.1 (CH), 128.5 (CH), 128.5 (CH), 129.1 (CH), 130.0 (C<sub>quart.</sub>), 133.4 (C<sub>quart.</sub>), 140.6 (C<sub>quart.</sub>), 150.8 (C<sub>quart.</sub>), 152.3 (C<sub>quart.</sub>), 153.4 (C<sub>quart.</sub>), 178.5 (C<sub>quart.</sub>).<sup>[a]</sup> EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 435 (M<sup>+</sup>, 100), 407 (11), 406 (32), 330 (7), 314 (9), 267 (8), 236 (8), 217 (10), 162 (21), 113 (15). HR-MS berechnet für C<sub>29</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>3</sub>: 435.1834; gef.: 435.1830. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3054$  cm<sup>-1</sup> (w), 2985 (w), 2931 (w), 2875 (w), 1803 (s), 1610 (s), 1512 (m), 1475 (m), 1373 (m), 1230 (w), 1053 (m), 760 (w). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 286 nm (11400), 374 (21200). Elementaranalyse für C<sub>29</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>3</sub> · 0.2 C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O (450.4): ber.: C 79.48, H 6.04, N 3.11; gef.: C 79.18, H 5.73, N 3.34. <sup>[a]</sup> Das Signal eines quartären Kohlenstoffatoms ist überlagert.

**3*H*-Benzofuran-2-on-3-spiro-5'-4'-(6'-phenyl-3',3a',4',5'-tetrahydroisobenzofuran-1'-yl)-benzonnitril (9d)**



Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 5:1) und Kristallisation aus Ether/Pentan wurde **9d** in einer Ausbeute von 213 mg (51 %) als sehr intensiv gelb-bläulich fluoreszierende Kristalle erhalten. Smp.: 241 °C. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ 2.19 (dd, *J* = 12.2 Hz, 1 H), 2.37 (t, *J* = 12.3 Hz, 1 H), 3.93 (m, 1 H), 4.01 (dd, *J* = 13.0 Hz, *J* = 8.1 Hz, 1 H), 4.78 (t, *J* = 8.3 Hz, 1 H), 6.85-6.87 (m, 2 H), 7.11 (s, 1 H), 7.15-7.20 (m, 4 H), 7.33 (dd, *J* = 7.6 Hz, *J* = 0.8 Hz, 1 H), 7.40-7.43 (m, 2 H), 7.69 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 7.78 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz): δ 38.3 (CH), 38.6 (CH<sub>2</sub>), 53.3 (C<sub>quart.</sub>), 74.6 (CH<sub>2</sub>), 111.4 (CH), 112.1 (C<sub>quart.</sub>), 113.7 (C<sub>quart.</sub>), 118.6 (C<sub>quart.</sub>), 122.6 (CH), 124.6 (CH), 124.7 (CH), 126.6 (CH), 127.5 (CH), 127.9 (CH), 128.6 (CH), 129.5 (CH), 132.3 (CH), 132.3 (C<sub>quart.</sub>), 134.8 (C<sub>quart.</sub>), 135.2 (C<sub>quart.</sub>), 139.7 (C<sub>quart.</sub>), 149.8 (C<sub>quart.</sub>), 152.4 (C<sub>quart.</sub>), 177.8 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 417 (M<sup>+</sup>, 100), 388 (9), 312 (10), 296 (9), 259 (7), 162 (7), 130 (11). HR-MS berechnet für C<sub>28</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub>: 417.1365; gef.: 417.1351. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3056 cm<sup>-1</sup> (w), 2934 (w), 2877 (w), 2226 (s), 1805 (s), 1607 (s), 1520 (m), 1474 (s), 1230 (m), 1078 (s), 1051 (s), 762 (m). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 246 nm (11000), 282 (500), 368 (12700). Elementaranalyse für C<sub>28</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub> · 0.2 C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O (432.3): ber.: C 80.02, H 4.90, N 3.24; gef.: C 79.96, H 4.56, N 3.50.

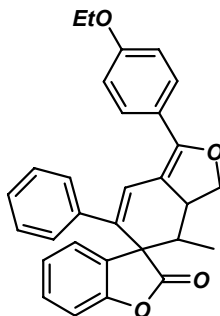
**3*H*-Benzofuran-2-on-3-spiro-6'-3'-(2'-fluorphenyl)-5'-phenyl-1',6',7',7a'-tetrahydroisobenzofuran (9e)**



Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 5:1) und Kristallisation aus Ether/Pentan wurde **9e** in einer Ausbeute von 211 mg (50 %) als gelblich

fluoreszierende Kristalle erhalten. Smp.: 189 °C. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ 2.18 (dd, *J* = 12.0 Hz, *J* = 4.4 Hz, 1 H), 2.38 (t, *J* = 12.4 Hz, 1 H), 3.92 (m, 1 H), 4.04 (dd, *J* = 12.8 Hz, *J* = 8.4 Hz, 1 H), 4.77 (t, *J* = 8.5 Hz, 1 H), 6.83-6.85 (m, 2 H), 6.94 (d, *J* = 2.4 Hz, 1 H), 7.13-7.17 (m, 4 H), 7.20 (dt, *J* = 7.6 Hz, *J* = 1.0 Hz, 2 H), 7.24 (dd, *J* = 5.7 Hz, *J* = 1.0 Hz, 1 H), 7.40 (dq, *J* = 7.8 Hz, *J* = 1.3 Hz, 2 H), 7.44 (dd, *J* = 7.6 Hz, *J* = 1.1 Hz, 1 H), 7.61 (dt, *J* = 7.4 Hz, *J* = 1.8 Hz, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz): δ 37.9 (CH), 39.1 (CH<sub>2</sub>), 53.3 (C<sub>quart.</sub>), 74.9 (CH<sub>2</sub>), 111.2 (CH), 113.0 (C<sub>quart.</sub>), 116.2 (CH), 116.4 (CH), 118.4 (C<sub>quart.</sub>), 118.5 (C<sub>quart.</sub>), 123.4 (CH), 123.4 (CH), 124.2 (CH), 124.5 (CH), 124.9 (CH), 126.5 (CH), 126.7 (CH), 127.5 (CH), 128.1 (C<sub>quart.</sub>), 128.5 (CH), 129.3 (CH), 130.2 (CH), 130.2 (CH), 130.9 (CH), 131.0 (CH), 132.4 (CH), 132.8 (C<sub>quart.</sub>), 140.0 (C<sub>quart.</sub>), 147.4 (C<sub>quart.</sub>), 152.4 (C<sub>quart.</sub>), 158.4 (C<sub>quart.</sub>), 160.4 (C<sub>quart.</sub>), 178.2 (C<sub>quart.</sub>).<sup>[b]</sup> EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 410 (M<sup>+</sup>, 100), 381 (12), 305 (12), 289 (14), 259 (6), 123 (22). HR-MS berechnet für C<sub>27</sub>H<sub>19</sub>FO<sub>3</sub>: 410.1318; gef.: 410.1326. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3058 cm<sup>-1</sup> (w), 2989 (w), 2935 (w), 2876 (w), 1902 (s), 1615 (m), 1596 (w), 1492 (m), 1461 (m), 1230 (m), 1051 (s), 758 (s), 590 (w). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 282 nm (7900), 334 (23200). Elementaranalyse für C<sub>27</sub>H<sub>19</sub>FO<sub>3</sub> (422.5): ber.: C 79.01, H 4.67; gef.: C 78.86, H 4.74. <sup>[b]</sup> **9e** fällt in einem Diastereomerenverhältnis von 7:3 an.

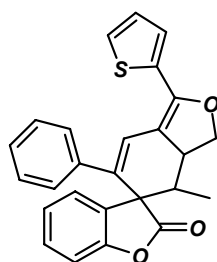
### 3*H*-Benzofuran-2-on-3-spiro-6'-3'-(4'-ethoxyphenyl)-7'-methyl-5'-phenyl-1',6',7',7a'-tetrahydroisobenzofuran (**9f**)



Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 5:1) und Kristallisation aus Ether/Pentan wurde **9f** in einer Ausbeute von 131 mg (29 %) als gelb fluoreszierende Kristalle erhalten. Smp.: 206 °C. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ 0.68 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H), 1.44 (t, *J* = 7.1 Hz, 3 H), 2.49 (dq, *J* = 12.5 Hz, *J* = 6.9 Hz, 1 H), 3.57 (dt, *J* = 12.4 Hz, *J* = 8.9 Hz, 1 H), 3.97 (dd, *J* = 12.5 Hz, *J* = 8.4 Hz, 1 H), 4.07 (q, *J* = 6.8 Hz, 2 H), 4.70 (t, *J* = 8.5 Hz, 1 H), 6.82-6.86 (m, 2 H), 6.93 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 7.15-7.22 (m, 5 H), 7.25-7.28 (m, 1 H), 7.35-7.44 (m, 2 H), 7.61 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ 14.0 (CH<sub>3</sub>), 14.7 (CH<sub>3</sub>), 42.5 (CH), 44.1 (CH), 58.6 (C<sub>quart.</sub>), 63.5 (CH<sub>2</sub>), 74.0 (CH<sub>2</sub>), 109.1 (C<sub>quart.</sub>), 110.8 (CH), 114.5 (CH), 114.5 (CH), 123.1 (C<sub>quart.</sub>), 123.4 (CH), 124.5

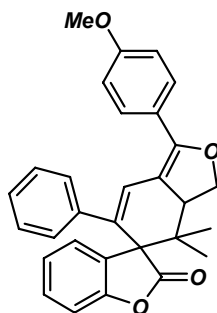
(CH), 125.5 (CH), 126.8 (CH), 127.3 (CH), 128.4 (CH), 128.7 (CH), 129.3 (CH), 130.0 (C<sub>quart.</sub>), 133.4 (C<sub>quart.</sub>), 140.7 (C<sub>quart.</sub>), 152.3 (C<sub>quart.</sub>), 153.1 (C<sub>quart.</sub>), 159.6 (C<sub>quart.</sub>), 178.1 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 450 (M<sup>+</sup>, 100), 407 (9), 301 (17), 194 (8), 149 (21), 121 (21). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3053 cm<sup>-1</sup> (w), 2981 (w), 2934 (w), 2872 (w), 1803 (s), 1610 (s), 1596 (w), 1509 (m), 1475 (m), 1252 (m), 1231 (m), 1078 (m), 1049 (s), 755 (m). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 256 nm (15100), 348 (23000). Elementaranalyse für C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub> (450.5): ber.: C 79.98, H 5.82; gef.: C 79.80, H 5.54.

### 3*H*-Benzofuran-2-on-3-spiro-6'-7'-methyl-5'-phenyl-3'-thien-2'-yl-1',6',7',7a'-tetrahydroisobenzofuran (9g)



Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 5:1) und Kristallisation aus Ether/Pentan wurde **9g** in einer Ausbeute von 202 mg (49 %) als tief gelbe fluoreszierende Kristalle erhalten. Smp.: 204 °C. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):  $\delta$  0.68 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 2.52 (dq, *J* = 12.3 Hz, *J* = 6.9 Hz, 1 H), 3.56 (dt, *J* = 12.4 Hz, *J* = 8.7 Hz, 1 H), 3.99 (dd, *J* = 12.6 Hz, *J* = 8.5 Hz, 1 H), 4.71 (t, *J* = 8.5 Hz, 1 H), 6.85-6.87 (m, 2 H), 7.10 (dd, *J* = 5.0 Hz, *J* = 3.7 Hz, 1 H), 7.14-7.17 (m, 5 H), 7.24 (dd, *J* = 7.6 Hz, *J* = 0.8 Hz, 1 H), 7.33 (dd, *J*  $\approx$  7.5 Hz, *J*  $\approx$  1.1 Hz, 1 H), 7.39-7.41 (m, 3 H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz):  $\delta$  14.0 (CH<sub>3</sub>), 42.6 (CH), 44.0 (CH), 58.7 (C<sub>quart.</sub>), 74.4 (CH<sub>2</sub>), 110.3 (C<sub>quart.</sub>), 110.9 (CH), 122.7 (CH), 124.6 (CH), 125.4 (CH), 126.4 (CH), 126.7 (CH), 126.8 (CH), 127.5 (CH), 127.5 (CH), 128.5 (CH), 129.5 (CH), 129.7 (C<sub>quart.</sub>), 132.6 (C<sub>quart.</sub>), 134.6 (C<sub>quart.</sub>), 140.4 (C<sub>quart.</sub>), 146.8 (C<sub>quart.</sub>), 153.1 (C<sub>quart.</sub>), 177.9 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 412 (M<sup>+</sup>, 100), 369 (7), 317 (5), 301 (16), 291 (5), 194 (7), 150 (11), 113 (10), 111 (23). HR-MS berechnet für C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>S: 412.1133; gef.: 412.1119. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2963 cm<sup>-1</sup> (w), 2871 (w), 1803 (s), 1617 (s), 1460 (m), 1229 (w), 1054 (m), 1031 (w), 759 (m), 704 (w). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 260 nm (13900), 358 (21100). Elementaranalyse für C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>S (412.5) : ber.: C 75.70, H 4.89, S 7.77; gef.: C 75.77, H 4.91, S 7.74.



**3*H*-Benzofuran-2-on-3-spiro-6'-3'-(4'-methoxyphenyl)-7',7'-dimethyl-5'-phenyl-1',6',7',7a'-tetrahydroisobenzofuran (9h)**

Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 5:1) und Kristallisation aus Ether/Pentan wurde **9h** in einer Ausbeute von 149 mg (33 %) als gelblich fluoreszierende Kristalle erhalten. Smp.: 199 °C. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ 0.72 (s, 3 H), 1.28 (s, 3 H), 3.86 (s, 3 H), 3.94 (dd, *J* = 12.4 Hz, *J* = 8.7 Hz, 1 H), 4.23 (dd, *J* = 12.4 Hz, *J* = 8.7 Hz, 1 H), 4.51 (dd, *J* = 9.6 Hz, *J* = 8.9 Hz, 1 H), 6.83-6.85 (m, 2 H), 6.96 (d, *J* = 9.0 Hz, 2 H), 7.05 (s, 1 H), 7.16-7.19 (m, 4 H), 7.23 (dt, *J* = 7.6 Hz, *J* = 1.0 Hz, 1 H), 7.34 (dd, *J* = 7.6 Hz, *J* = 1.3 Hz, 1 H), 7.40 (dt, *J* = 7.6 Hz, *J* = 1.3 Hz, 1 H), 7.66 (d, *J* = 8.9 Hz, 2 H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz): δ 16.6 (CH<sub>3</sub>), 22.5 (CH<sub>3</sub>), 39.4 (C<sub>quart.</sub>), 47.7 (CH), 55.3 (CH<sub>3</sub>), 61.8 (C<sub>quart.</sub>), 70.1 (CH<sub>2</sub>), 108.1 (C<sub>quart.</sub>), 110.5 (CH), 114.0 (CH), 122.6 (CH), 123.3 (C<sub>quart.</sub>), 124.1 (CH), 126.0 (CH), 126.2 (CH), 127.2 (CH), 128.5 (CH), 128.8 (CH), 129.2 (CH), 131.7 (C<sub>quart.</sub>), 132.9 (C<sub>quart.</sub>), 141.2 (C<sub>quart.</sub>), 153.0 (C<sub>quart.</sub>), 160.3 (C<sub>quart.</sub>), 175.6 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 450 (M<sup>+</sup>, 100), 381 (5), 369 (5), 315 (11), 267 (6), 247 (10), 162 (11), 135 (24), 113 (10). HR-MS berechnet für C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>: 450.1831; gef.: 450.1824. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3053 cm<sup>-1</sup> (w), 2954 (w), 2894 (w), 2837 (w), 1803 (s), 1609 (s), 1595 (w), 1511 (m), 1474 (m), 1255 (s), 1080 (m), 1046 (s), 757 (m), 699 (w). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 256 nm (1700), 350 (3500). Elementaranalyse für C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub> (450.5): ber.: C 79.98, H 5.82; gef.: C 79.70, H 5.72.

### 6.3.2 Synthese der Spiroindolone 10

#### Allgemeine Synthesevorschrift für Spiroindolone 10

In einem ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten Schlenkrohr aus dickwandigem Duranglas und Teflonschraubverschluss wurden 1.50 mmol des *N*-Iodphenylalkinylamids **2** und 1.65 mmol 1-Arylpropargylethers **8** in 6 ml Butyronitril und 6 ml Triethylamin gelöst. Um die Reaktionslösung vom Sauerstoff zu befreien wurde 5 min lang, mittels einer Kanüle, ein schwacher Stickstoffstrom eingeleitet. Im Anschluss wurde der Reaktionsansatz mit dem Katalysatormischung, bestehend aus 53 mg PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.08 mmol) und 8 mg CuI (0.04 mmol) versetzt. Der Reaktionsansatz wurde zuerst 1 h lang bei rt. gerührt, und anschließend in einem thermostatisiertem Heizblock mit elektronischer Temperaturkontrolle unter Rückfluss zum Sieden erhitzt (Tabelle 6.4).

Nach verstrichener Reaktionszeit wurde der Reaktionsansatz auf rt. gekühlt, das Lösungsmittelgemisch im Vakuum entfernt und der verbliebene Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Hexan/Ethylacetat). Die erhaltenen Produkte wurden in wenig Ether gelöst und in einem Überschuss Pentan ausgefällt. Die Indolone **10a-w** wurden als pulverförmige gelbe fluoreszierende Feststoffe erhalten.

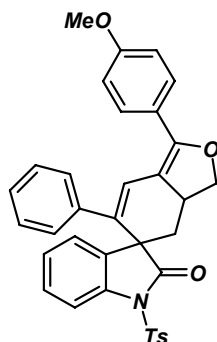
**Tabelle 6.4** Reaktionsbedingungen für die Synthese der Indolone 10

Nr.	<i>N</i> -Iodphenyl- alkinamid <b>2</b>	Propargyl- allylether <b>3</b>	Reaktions- bedingungen	Indolon <b>10</b> Ausbeute
1	752 mg (1.50 mmol) <b>2b</b>	334 mg (1.65 mmol) <b>8a</b>	rt., 1 h Δ, 72 h	698 mg (81 %) <b>10a</b>
2	752 mg (1.50 mmol) <b>2b</b>	317 mg (1.65 mmol) <b>8g</b>	rt., 1 h Δ, 72 h	612 mg (72 %) <b>10b</b>
3	752 mg (1.50 mmol) <b>2b</b>	330 mg (1.65 mmol) <b>8h</b>	rt., 1 h Δ, 16 h	740 mg (86 %) <b>10c</b>
4	752 mg (1.50 mmol) <b>2b</b>	380 mg (1.65 mmol) <b>8i</b>	rt., 1 h Δ, 72 h	712 mg (79 %) <b>10d</b>
5	752 mg (1.50 mmol) <b>2b</b>	387 mg (1.65 mmol) <b>8j</b>	rt., 1 h Δ, 72 h	785 mg (86 %) <b>10e</b>
6 <sup>[a]</sup>	752 mg (1.50 mmol) <b>2b</b>	499 mg (1.65 mmol) <b>8l</b>	rt., 1 h Δ, 16 h	641 mg (71 %) <b>10f</b>

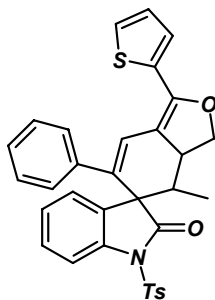
## 6 Experimenteller Teil

Nr.	<i>N</i> -Iodphenyl- alkinamid <b>2</b>	Propargyl- allylether <b>3</b>	Reaktions- bedingungen	Indolon <b>10</b> Ausbeute
7	752 mg (1.50 mmol) <b>2b</b>	340 mg (1.65 mmol) <b>8k</b>	rt., 1 h Δ, 72 h	627 mg (72 %) <b>10g</b>
8	797 mg (1.50 mmol) <b>2f</b>	330 mg (1.65 mmol) <b>8h</b>	rt., 1 h Δ, 16 h	797 mg (88 %) <b>10h</b>
9	797 mg (1.50 mmol) <b>2f</b>	387 mg (1.65 mmol) <b>8j</b>	rt., 1 h Δ, 16 h	833 mg (87 %) <b>10i</b>
10 <sup>[a]</sup>	797 mg (1.50 mmol) <b>2f</b>	499 mg (1.65 mmol) <b>8l</b>	rt., 1 h Δ, 16 h	625 mg (66 %) <b>10j</b>
11	955 mg (1.50 mmol) <b>2g</b>	387 mg (1.65 mmol) <b>8j</b>	rt., 1 h Δ, 16 h	647 mg (58 %) <b>10k</b>
12	884 mg (1.50 mmol) <b>2n</b>	330 mg (1.65 mmol) <b>8h</b>	rt., 1 h Δ, 16 h	725 mg (73 %) <b>10l</b>
13	683 mg (1.50 mmol) <b>2i</b>	330 mg (1.65 mmol) <b>8h</b>	rt., 1 h Δ, 16 h	500 mg (63 %) <b>10m</b>
14	683 mg (1.50 mmol) <b>2i</b>	387 mg (1.65 mmol) <b>8j</b>	rt., 1 h Δ, 16 h	450 mg (53 %) <b>10n</b>
15	683 mg (1.50 mmol) <b>2i</b>	380 mg (1.65 mmol) <b>8i</b>	rt., 1 h Δ, 16 h	510 mg (63 %) <b>10o</b>
16	722 mg (1.50 mmol) <b>2h</b>	330 mg (1.65 mmol) <b>8h</b>	rt., 1 h Δ, 72 h	658 mg (79 %) <b>10p</b>
17	722 mg (1.50 mmol) <b>2i</b>	380 mg (1.65 mmol) <b>8i</b>	rt., 1 h Δ, 72 h	673 mg (77 %) <b>10q</b>
18	722 mg (1.50 mmol) <b>2l</b>	387 mg (1.65 mmol) <b>8j</b>	rt., 1 h Δ, 72 h	715 mg (81 %) <b>10r</b>
19	872 mg (1.50 mmol) <b>2m</b>	330 mg (1.65 mmol) <b>8h</b>	rt., 1 h Δ, 72 h	831 mg (85 %) <b>10s</b>
20	872 mg (1.50 mmol) <b>2m</b>	380 mg (1.65 mmol) <b>8i</b>	rt., 1 h Δ, 72 h	789 mg (77 %) <b>10t</b>
21	872 mg (1.50 mmol) <b>2m</b>	387 mg (1.65 mmol) <b>8j</b>	rt., 1 h Δ, 72 h	811 mg (79 %) <b>10u</b>
22	584 mg (1.50 mmol) <b>2c</b>	330 mg (1.65 mmol) <b>8h</b>	rt., 1 h Δ, 72 h	318 mg (46 %) <b>10v</b>
23	542 mg (1.50 mmol) <b>2d</b>	330 mg (1.65 mmol) <b>8h</b>	rt., 1 h Δ, 72 h	247 mg (38 %) <b>10w</b>

**1-(Toluol-4-sulfonyl)-1,3-dihydroindol-2-on-3-spiro-6'-3'-(4'-methoxyphenyl)-5'-phenyl-1',6',7',7a'-tetrahydroisobenzofuran (10a)**

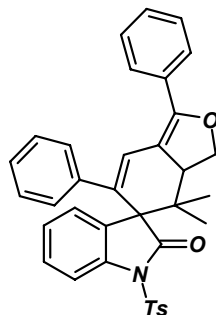


Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 3:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **10a** in einer Ausbeute von 698 mg (81 %) als gelb fluoreszierender Feststoff erhalten. Smp.: 179 °C. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 2.00 (dd, *J* = 11.8 Hz, *J* = 4.4 Hz, 1 H), 2.17 (t, *J* = 12.1 Hz, 1 H), 2.43 (s, 3 H), 3.79 (m, 1 H), 3.84 (s, 3 H), 3.89 (m, 1 H), 4.67 (t, *J* = 8.1 Hz, 1 H), 6.51 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H), 6.75 (t, *J* = 7.4 Hz, 2 H), 6.93 (dd, *J* = 8.8 Hz, *J* = 2.2 Hz, 3 H), 7.10 (s, 1 H), 7.19 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H), 7.24 (d, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 7.35 (d, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 7.43 (td, *J* = 8.1 Hz, *J* = 0.8 Hz, 2 H), 7.60 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H), 8.02 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H), <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 21.7 (CH<sub>3</sub>), 37.9 (CH), 38.8 (CH<sub>2</sub>), 54.6 (C<sub>quart.</sub>), 55.3 (CH<sub>3</sub>), 74.5 (CH<sub>2</sub>), 109.1 (C<sub>quart.</sub>), 113.8 (CH), 114.0 (CH), 123.3 (C<sub>quart.</sub>), 123.9 (CH), 124.6 (CH), 124.9 (CH), 125.7 (CH), 126.2 (CH), 127.5 (CH), 127.9 (CH), 128.5 (CH), 128.8 (CH), 129.4 (CH), 131.8 (C<sub>quart.</sub>), 133.3 (C<sub>quart.</sub>), 135.0 (C<sub>quart.</sub>), 137.9 (C<sub>quart.</sub>), 140.2 (C<sub>quart.</sub>), 145.2 (C<sub>quart.</sub>), 152.3 (C<sub>quart.</sub>), 160.2 (C<sub>quart.</sub>), 177.1 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 575 (M<sup>+</sup>, 100), 420 (M<sup>+</sup>–SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 369 (11), 317 (9). HR-MS berechnet für C<sub>35</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>5</sub>S: 575.1766; gef.: 575.1755. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2934 cm<sup>-1</sup> (w), 1763 (s), 1604 (s), 1510 (m), 1376 (m), 1175 (s), 1070 (s), 759 (m), 581 (m), 566 (w). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 242 nm (20000), 350 (24900). Elementaranalyse für C<sub>35</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>5</sub>S · 0.5 H<sub>2</sub>O (584.7): ber.: C 71.90, H 5.17, N 2.40; gef.: C 72.10, H 5.31, N 2.47.

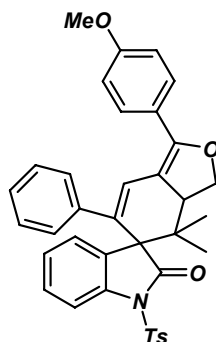
**1-(Toluol-4-sulfonyl)-1,3-dihydroindol-2-on-3-spiro-6'-7'-methyl-5'-phenyl-3'-thien-2'-yl-1',6',7',7a'-tetrahydroisobenzofuran (10b)**

Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 3:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **10b** in einer Ausbeute von 612 mg (72 %) als gelb fluoreszierender Feststoff erhalten. Smp.: 184 °C. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.53 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 2.42 (s, 3 H), 2.43 (dq, *J* = 12.4 Hz, *J* = 6.7 Hz, 1 H), 3.52 (dt, *J* = 12.4 Hz, *J* = 8.7 Hz, 1 H), 3.93 (dd, *J* = 12.8 Hz, *J* = 8.5 Hz, 1 H), 4.65 (t, *J* = 8.5 Hz, 1 H), 6.55 (m, 2 H), 6.80 (dd, *J* = 8.1 Hz, *J* = 7.7 Hz, 2 H), 6.96 (m, 1 H), 7.04 (s, 1 H), 7.07 (dd, *J* = 5.0 Hz, *J* = 3.8 Hz, 1 H), 7.17 (m, 1 H), 7.19 (m, 1 H), 7.25 (dd, *J* = 7.4 Hz, *J* = 1.0 Hz, 1 H), 7.28 (m, 1 H), 7.36 (m, 2 H), 7.43 (m, 1 H), 7.78 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 8.00 (d, *J* = 8.3 Hz, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 13.3 (CH<sub>3</sub>), 21.7 (CH<sub>3</sub>), 43.0 (CH), 43.9 (CH), 59.3 (C<sub>quart.</sub>), 74.5 (CH<sub>2</sub>), 110.3 (C<sub>quart.</sub>), 113.4 (CH), 123.0 (CH), 124.9 (CH), 125.8 (CH), 126.3 (CH), 126.6 (CH), 126.6 (CH), 126.7 (CH), 127.4 (CH), 127.8 (CH), 128.1 (CH), 129.2 (CH), 129.6 (CH), 130.0 (C<sub>quart.</sub>), 132.7 (C<sub>quart.</sub>), 134.9 (C<sub>quart.</sub>), 135.2 (C<sub>quart.</sub>), 139.3 (C<sub>quart.</sub>), 140.3 (C<sub>quart.</sub>), 145.2 (C<sub>quart.</sub>), 146.6 (C<sub>quart.</sub>), 176.7 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 565 (M<sup>+</sup>, 100), 411 (M<sup>+</sup>-SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, 28). HR-MS berechnet für C<sub>33</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>2</sub>: 565.1381; gef.: 565.1390. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3125 cm<sup>-1</sup> (w), 3015 (w), 1758 (s), 1599 (s), 1460 (s), 1377 (s), 1234 (m), 1212 (w), 1190 (w), 1178 (m), 1092 (s), 759 (s), 702 (s), 569 (s). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 256 nm (20000), 358 (20500). Elementaranalyse für C<sub>33</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>2</sub>·(565.7): ber.: C 70.06, H 4.81, N 2.48; gef.: C 69.60, H 4.81, N 2.60.

**1-(Toluol-4-sulfonyl)-1,3-dihydroindol-2-on-3-spiro-6'-7',7'-dimethyl-3',5'-diphenyl-1',6',7',7a'-tetrahydroisobenzofuran (10c)**

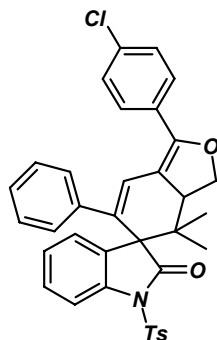


Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 2:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **10c** in einer Ausbeute von 740 mg (86 %) als gelb fluoreszierender Feststoff erhalten. Um Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten wurde **10c** aus THF kristallisiert. Smp.: 219 °C. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.73 (s, 3 H), 1.21 (s, 3 H), 2.44 (s, 3 H), 3.91 (dd, *J* = 12.4 Hz, *J* = 10.0 Hz, 1 H), 4.23 (dd, *J* = 12.4 Hz, *J* = 8.7 Hz, 1 H), 4.53 (dd, *J* = 9.7 Hz, *J* = 8.7 Hz, 1 H), 6.44 (dd, *J* = 8.3 Hz, *J* = 1.2 Hz, 2 H), 6.68 (dd, *J* = 8.2 Hz, *J* = 7.5 Hz, 2 H), 6.90 (tt, *J* = 7.4 Hz, *J* = 1.1 Hz, 2 H), 7.01 (s, 1 H), 7.19 (m, 2 H), 7.23 (dd, *J* = 7.6 Hz, *J* = 1.0 Hz, 1 H), 7.29 (dd, *J* = 7.6 Hz, *J* = 1.3 Hz, 1 H), 7.34-7.45 (m, 4 H), 7.67 (m, 2 H), 7.85 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 8.04 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 16.8 (CH<sub>3</sub>), 21.6 (CH<sub>3</sub>), 21.9 (CH<sub>3</sub>), 39.9 (C<sub>quart.</sub>), 47.7 (CH), 62.3 (C<sub>quart.</sub>), 70.2 (CH<sub>2</sub>), 109.5 (C<sub>quart.</sub>), 112.8 (CH), 122.8 (CH), 124.4 (CH), 126.1 (CH), 126.2 (CH), 127.2 (CH), 127.9 (CH), 128.0 (CH), 128.5 (CH), 129.0 (CH), 129.1 (CH), 129.5 (CH), 129.6 (CH), 130.7 (C<sub>quart.</sub>), 131.6 (C<sub>quart.</sub>), 134.1 (C<sub>quart.</sub>), 134.9 (C<sub>quart.</sub>), 139.0 (C<sub>quart.</sub>), 141.1 (C<sub>quart.</sub>), 145.1 (C<sub>quart.</sub>), 152.8 (C<sub>quart.</sub>), 174.9 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 573 (M<sup>+</sup>, 100), 418 (M<sup>+</sup>-SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, 32), 267 (10), 201 (10). HR-MS berechnet für C<sub>36</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>4</sub>S: 573.1974; gef.: 573.1957. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3054 cm<sup>-1</sup> (w), 2974 (w), 1758 (s), 1598 (m), 1492 (w), 1460 (s), 1376 (s), 1190 (m), 1064 (s), 760 (s). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 244 nm (27600), 348 (24900). Elementaranalyse für C<sub>36</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>4</sub>S (573.7): ber.: C 75.37, H 5.45, N 2.44, S 5.59; gef.: C 75.04, H 5.33, N 2.65, S 5.63.

**1-(Toluol-4-sulfonyl)-1,3-dihydroindol-2-on-3-spiro-6'-3'-(4'-methoxyphenyl)-7',7'-dimethyl-5'-phenyl-1',6',7',7a'-tetrahydroisobenzofuran (10d)**

Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 2:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **10d** in einer Ausbeute von 712 mg (79 %) als gelb fluoreszierender Feststoff erhalten. Smp.: 223 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.72 (s, 3 H), 1.20 (s, 3 H), 2.44 (s, 3 H), 3.84 (s, 3 H), 3.88 (dd, *J* = 11.9 Hz, *J* = 9.9 Hz, 1H), 4.20 (dd, *J* = 12.3 Hz, *J* = 8.7 Hz, 1 H), 4.50 (t, *J* = 9.1 Hz, 1 H), 6.44 (m, 2 H), 6.68 (m, 2 H), 6.86-6.94 (m, 2 H), 6.98 (s, 1 H), 7.20 (m, 2 H), 7.27 (m, 3 H), 7.43 (m, 1 H), 7.62 (d, *J* = 8.9 Hz, 2 H), 7.85 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 8.04 (d, *J* = 8.3 Hz, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 16.8 (CH<sub>3</sub>), 21.6 (CH<sub>3</sub>), 21.9 (CH<sub>3</sub>), 39.8 (C<sub>quart.</sub>), 47.7 (CH), 55.3 (CH<sub>3</sub>), 62.2 (C<sub>quart.</sub>), 70.1 (CH<sub>2</sub>), 108.0 (C<sub>quart.</sub>), 112.7 (CH), 114.0 (CH), 123.0 (CH), 123.4 (CH), 124.4 (CH), 125.8 (CH), 126.0 (CH), 126.3 (CH), 127.9 (CH), 128.0 (CH), 128.7 (CH), 129.0 (CH), 129.5 (C<sub>quart.</sub>), 131.8 (C<sub>quart.</sub>), 133.2 (C<sub>quart.</sub>), 135.0 (C<sub>quart.</sub>), 139.0 (C<sub>quart.</sub>), 141.2 (C<sub>quart.</sub>), 145.1 (C<sub>quart.</sub>), 152.9 (C<sub>quart.</sub>), 160.2 (C<sub>quart.</sub>), 175.0 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 603 (M<sup>+</sup>, 100), 448 (M<sup>+</sup>-SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, 27). HR-MS berechnet für C<sub>37</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>5</sub>S: 603.2079; gef.: 603.2087. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3115 cm<sup>-1</sup> (w), 1757 (s), 1628 (s), 1608 (s), 1511 (m), 1460 (m), 1375 (s), 1253 (s), 1190 (m), 1083 (s), 1068 (s), 758 (m), 585 (m). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 242 nm (25500), 350 (20900). Elementaranalyse für C<sub>37</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>5</sub>S·(603.7): ber.: C 73.61, H 5.51, N 2.32, S 5.31; gef.: C 73.23, H 5.51, N 2.40, S 5.27.

**1-(Toluol-4-sulfonyl)-1,3-dihydroindol-2-on-3-spiro-6'-3'-(4'-chlorphenyl)-7',7'-dimethyl-5'-phenyl-1,6',7',7a'-tetrahydroisobenzofuran (10e)**

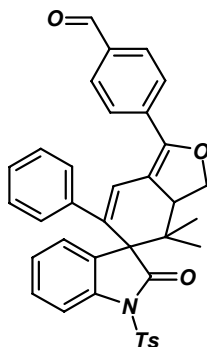


Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 2:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **10e** in einer Ausbeute von 785 mg (86 %) als gelb fluoreszierender Feststoff erhalten. Um Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten wurde **10e** aus THF kristallisiert. Smp.: 254 °C. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.72 (s, 3 H), 1.20 (s, 3 H), 2.43 (s, 3 H), 3.90 (dd, *J* = 12.4 Hz, *J* = 9.0 Hz, 1 H), 4.21 (dd, *J* = 12.4 Hz, *J* = 9.0 Hz, 1 H), 4.52 (m, 1 H), 6.43 (m, 2 H), 6.68 (dd, *J* = 8.0 Hz, *J* = 7.7 Hz, 2 H), 6.90 (t, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 6.94 (s, 1 H), 7.19 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 7.22 (dd, *J* = 7.4 Hz, *J* = 1.0 Hz, 1 H), 7.26 (m, 1 H), 7.37 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 7.43 (m, 1 H), 7.60 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H), 7.84 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 8.03 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 16.8 (CH<sub>3</sub>), 21.7 (CH<sub>3</sub>), 21.9 (CH<sub>3</sub>), 40.0 (C<sub>quart.</sub>), 47.8 (CH), 62.3 (C<sub>quart.</sub>), 70.2 (CH<sub>2</sub>), 110.1 (C<sub>quart.</sub>), 112.9 (CH), 122.4 (CH), 124.5 (CH), 125.9 (CH), 126.2 (CH), 126.3 (CH), 127.9 (CH), 128.1 (CH), 128.5 (CH), 128.8 (CH), 129.2 (CH), 129.6 (CH), 131.5 (C<sub>quart.</sub>), 134.8 (C<sub>quart.</sub>), 134.9 (C<sub>quart.</sub>), 134.9 (C<sub>quart.</sub>), 139.0 (C<sub>quart.</sub>), 141.0 (C<sub>quart.</sub>), 145.2 (C<sub>quart.</sub>), 151.6 (C<sub>quart.</sub>), 174.8 (C<sub>quart.</sub>).<sup>[a]</sup> EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 609 (M<sup>+</sup>, (<sup>37</sup>Cl), 45), 607 (M<sup>+</sup>, (<sup>35</sup>Cl), 100), 454 (M<sup>+</sup>-SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, (<sup>37</sup>Cl) 11), 452 (M<sup>+</sup>-SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, (<sup>35</sup>Cl) 29). HR-MS berechnet für C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>ClNO<sub>4</sub>S: 607.1584; gef.: 607.1552. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3048 cm<sup>-1</sup> (w), 2974 (m), 2895 (w), 1759 (s), 1598 (s), 1490 (s), 1460 (s), 1374 (s), 1237 (s), 1190 (m), 1178 (s), 1162 (s), 1093 (s), 1068 (s), 760 (s), 702 (m), 691 (m), 659 (m), 573 (s). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 242 nm (27000), 350 (22900). Elementaranalyse für C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>ClNO<sub>4</sub>S ·(608.2): ber.: C 71.10, H 4.97, N 2.30, Cl 5.83, S 5.2.7; gef.: C 71.07, H 5.02, N 2.37, Cl 5.84, S 5.27.

<sup>[a]</sup> Das <sup>13</sup>C-NMR-Signal eines quartären Kohlenstoffatoms ist überlagert.

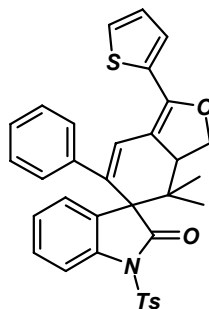


**1-(Toluol-4-sulfonyl)-1,3-dihydroindol-2-on-3-spiro-6'-5'-(4',4'-dimethyl-6'-phenyl-3',3a',4',5'-tetrahydroisobenzofuran-1'-yl)-benzaldehyd (10f)**



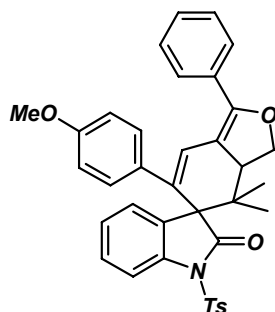
Nach beendeter Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 50 ml THF aufgenommen und mit 20 ml 2 N HCl bei rt. versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 30 min wurde die Reaktionslösung in 300 ml saturierter NaHCO<sub>3</sub> gegossen und dreimal mit jeweils 100 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet, durch Filtration vom Trockenmittel befreit und im Vakuum eingengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 1:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **10f** in einer Ausbeute von 641 mg (71 %) als gelb-grün fluoreszierender Feststoff erhalten. Smp.: 199 °C. <sup>1</sup>H-NMR ( MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.73 (s, 3 H), 1.22 (s, 3 H), 2.44 (s, 3 H), 3.94 (dd, *J* = 12.1 Hz, *J* = 9.9 Hz, 1 H), 4.25 (dd, *J* = 12.6 Hz, *J* = 8.9 Hz, 1 H), 4.55 (dd, *J* = 9.5 Hz, *J* = 9.2 Hz, 1 H), 6.44 (dd, *J* = 8.4 Hz, *J* = 0.9 Hz, 2 H), 6.69 (dd, *J* = 8.0 Hz, *J* = 7.6 Hz, 2 H), 6.92 (m, 1 H), 7.02 (s, 1 H), 7.19 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 7.25 (m, 2 H), 7.45 (m, 1 H), 7.83 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 7.83 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 7.90 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 8.04 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H), 10.02 (s, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR ( MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 16.9 (CH<sub>3</sub>), 21.7 (CH<sub>3</sub>), 21.9 (CH<sub>3</sub>), 40.2 (C<sub>quart.</sub>), 48.0 (CH), 62.4 (C<sub>quart.</sub>), 70.2 (CH<sub>2</sub>), 112.7 (C<sub>quart.</sub>), 113.0 (CH), 122.2 (CH), 124.5 (CH), 125.9 (CH), 126.1 (CH), 126.5 (CH), 127.5 (CH), 127.9 (CH), 128.1 (CH), 129.3 (CH), 129.6 (CH), 129.8 (CH), 131.1 (C<sub>quart.</sub>), 134.8 (C<sub>quart.</sub>), 136.0 (C<sub>quart.</sub>), 136.3 (C<sub>quart.</sub>), 136.4 (C<sub>quart.</sub>), 139.1 (C<sub>quart.</sub>), 140.8 (C<sub>quart.</sub>), 145.2 (C<sub>quart.</sub>), 151.1 (C<sub>quart.</sub>), 174.6 (C<sub>quart.</sub>), 191.5 (CH). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 601 (M<sup>+</sup>, 100), 446 (M<sup>+</sup>–SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, 32). HR-MS berechnet für C<sub>37</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>5</sub>S: 601.1923; gef.: 601.1951. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2968 cm<sup>-1</sup> (w), 1757 (s), 1700 (s), 1602 (s), 1376 (m), 1178 (s), 572 (s). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 252 nm (23800), 390 (15900). Elementaranalyse für C<sub>37</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>5</sub>S (601.7): ber.: C 73.86, H 5.19, N 2.33; gef.: C 73.45, H 5.44, N 2.44.

**1-(Toluol-4-sulfonyl)-1,3-dihydroindol-2-on-3-spiro-6'-7',7'-dimethyl-5'-phenyl-3'-thien-2'-yl-1',6',7',7a'-tetrahydroisobenzofuran (10g)**



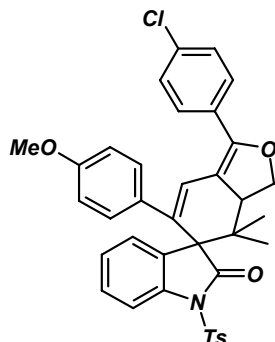
Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 2:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **10g** in einer Ausbeute von 627 mg (72 %) als gelb fluoreszierender Feststoff erhalten. Um Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten wurde **10g** aus THF kristallisiert. Smp.: 169 °C. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.71 (s, 3 H), 1.20 (s, 3 H), 2.44 (s, 3 H), 3.87 (dd, *J* = 12.0 Hz, *J* = 10.0 Hz, 1 H), 4.22 (dd, *J* = 12.3 Hz, *J* = 8.7 Hz, 1 H), 4.51(m, 1 H), 6.46 (dd, *J* = 8.3 Hz, *J* = 1.1 Hz, 2 H), 6.69 (dd, *J* = 8.1 Hz, *J* = 7.5 Hz, 2 H), 6.90 (t, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 7.07 (s, 1 H), 7.09 (dd, *J* = 5.0 Hz, *J* = 3.7 Hz, 1 H), 7.19-7.26 (m, 4 H), 7.38 (m, 2 H), 7.43 (m, 1 H), 7.85 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 8.03 (d, *J* = 8.3 Hz, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 16.8 (CH<sub>3</sub>), 21.7 (CH<sub>3</sub>), 21.9 (CH<sub>3</sub>), 40.2 (C<sub>quart.</sub>), 47.7 (CH), 62.3 (C<sub>quart.</sub>), 70.6 (CH<sub>2</sub>), 109.2 (C<sub>quart.</sub>), 112.8 (CH), 122.3 (CH), 124.5 (CH), 125.8 (CH), 126.3 (CH), 126.3 (CH), 126.4 (CH), 126.6 (CH), 127.4 (CH), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 129.2 (CH), 129.6 (CH), 131.5 (C<sub>quart.</sub>), 132.7 (C<sub>quart.</sub>), 134.4 (C<sub>quart.</sub>), 134.9 (C<sub>quart.</sub>), 139.0 (C<sub>quart.</sub>), 140.9 (C<sub>quart.</sub>), 145.2 (C<sub>quart.</sub>), 147.3 (C<sub>quart.</sub>), 174.8 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 579 (M<sup>+</sup>, 100), 424 (M<sup>+</sup>-SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, 16). HR-MS berechnet für C<sub>34</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>2</sub>: 579.1538; gef.: 579.1511. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3021 cm<sup>-1</sup> (w), 1758 (s), 1624 (s), 1598 (m), 1460 (s), 1375 (s), 1237 (m), 1190 (s), 1178 (s), 1148 (m), 1092 (m), 1068 (s), 757 (s), 702 (s), 691 (m), 573 (w), 564 (s), 545 (m). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 246 nm (19600), 362 (18600). Elementaranalyse für C<sub>34</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (579.7): ber.: C 70.44, H 5.04, N 2.42, S 11.06; gef.: C 70.10, H 5.09, N 2.46, S 11.01.

**1-(Toluol-4-sulfonyl)-1,3-dihydroindol-2-on-3-spiro-6'-5'-(4'-methoxyphenyl)-7',7'-dimethyl-3'-phenyl-1',6',7',7a'-tetrahydroisobenzofuran (10h)**



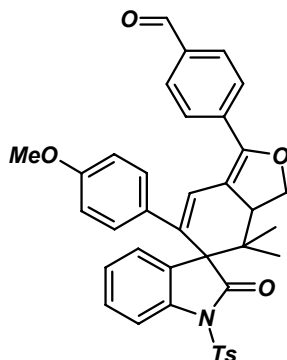
Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 2:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **10h** in einer Ausbeute von 797 mg (88 %) als gelb fluoreszierender Feststoff erhalten. Smp.: 207 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.71 (s, 3 H), 1.21 (s, 3 H), 2.44 (s, 3 H), 3.67 (s, 3 H), 3.90 (dd, *J* = 12.2 Hz, *J* = 9.9 Hz, 1 H), 4.22 (dd, *J* = 12.2 Hz, *J* = 8.7 Hz, 1 H), 4.52 (dd, *J* = 9.9 Hz, *J* = 8.7 Hz, 1 H), 6.23 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 6.38 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 6.95 (s, 1 H), 7.21 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 7.22 (m, 1 H), 7.29 (m, 1 H), 7.35-7.46 (m, 4 H), 7.67 (m, 2 H), 7.86 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 8.03 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 16.8 (CH<sub>3</sub>), 21.6 (CH<sub>3</sub>), 22.0 (CH<sub>3</sub>), 39.9 (C<sub>quart.</sub>), 47.8 (CH), 55.0 (CH<sub>3</sub>), 62.4 (C<sub>quart.</sub>), 70.1 (CH<sub>2</sub>), 109.6 (C<sub>quart.</sub>), 112.8 (CH), 113.4 (CH), 121.7 (CH), 124.4 (CH), 126.3 (CH), 127.1 (CH), 127.2 (CH), 128.0 (CH), 128.5 (CH), 128.9 (CH), 129.1 (CH), 129.5 (CH), 130.9 (C<sub>quart.</sub>), 131.6 (C<sub>quart.</sub>), 133.6 (C<sub>quart.</sub>), 134.0 (C<sub>quart.</sub>), 135.0 (C<sub>quart.</sub>), 139.0 (C<sub>quart.</sub>), 145.3 (C<sub>quart.</sub>), 152.2 (C<sub>quart.</sub>), 158.2 (C<sub>quart.</sub>), 174.9 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 603 (M<sup>+</sup>, 100), 448 (M<sup>+</sup>-SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, 21). HR-MS berechnet für C<sub>37</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>5</sub>S: 603.2079; gef.: 603.2092. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2953 cm<sup>-1</sup> (w), 1758 (s), 1600 (s), 1510 (s), 1493 (s), 1460 (s), 1375 (s), 1285 (m), 1178 (s), 1064 (s), 833 (m), 693 (m), 575 (s). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 246 nm (26600), 352 (26600). Elementaranalyse für C<sub>37</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>5</sub>S (603.7): ber.: C 73.61, H 5.51, N 2.32; gef.: C 73.43, H 5.50, N 2.34.

**1-(Toluol-4-sulfonyl)-1,3-dihydroindol-2-on-3-spiro-6'-3'-(4'-chlorphenyl)-5'-(4'-methoxyphenyl)-7',7'-dimethyl-1',6',7',7a'-tetrahydroisobenzofuran (10i)**



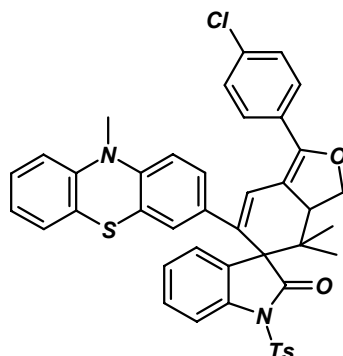
Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 1:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **10i** in einer Ausbeute von 833 mg (87 %) als gelb fluoreszierender Feststoff erhalten. Smp.: 236 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.71 (s, 3 H), 1.20 (s, 3 H), 2.44 (s, 3 H), 3.67 (s, 3 H), 3.89 (dd, *J* = 12.2 Hz, *J* = 10.4 Hz, 1 H), 4.20 (dd, *J* = 12.2 Hz, *J* = 8.6 Hz, 1 H), 4.50 (dd, *J* = 9.3 Hz, *J* = 9.1 Hz, 1 H), 6.23 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H), 6.36 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H), 6.87 (s, 1 H), 7.21 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 7.22 (m, 1 H), 7.27 (m, 1 H), 7.36 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 7.43 (m, 1 H), 7.59 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H), 7.85 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 8.03 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 16.8 (CH<sub>3</sub>), 21.6 (CH<sub>3</sub>), 22.0 (CH<sub>3</sub>), 39.9 (C<sub>quart.</sub>), 47.8 (CH), 55.0 (CH<sub>3</sub>), 62.4 (C<sub>quart.</sub>), 70.1 (CH<sub>2</sub>), 110.2 (C<sub>quart.</sub>), 112.8 (CH), 113.4 (CH), 121.3 (CH), 124.5 (CH), 126.2 (CH), 127.0 (CH), 128.0 (CH), 128.4 (CH), 128.7 (CH), 129.1 (CH), 129.5 (CH), 131.4 (C<sub>quart.</sub>), 133.5 (C<sub>quart.</sub>), 133.5 (C<sub>quart.</sub>), 134.6 (C<sub>quart.</sub>), 134.7 (C<sub>quart.</sub>), 134.9 (C<sub>quart.</sub>), 139.1 (C<sub>quart.</sub>), 145.4 (C<sub>quart.</sub>), 150.9 (C<sub>quart.</sub>), 158.3 (C<sub>quart.</sub>), 174.8 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 639 (M<sup>+</sup>(<sup>37</sup>Cl), 61), 637 (M<sup>+</sup>(<sup>35</sup>Cl), 100), 484 (M<sup>+</sup>(<sup>37</sup>Cl)-SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, 13), 482 (M<sup>+</sup>(<sup>35</sup>Cl)-SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, 33). HR-MS berechnet für C<sub>37</sub>H<sub>32</sub>ClNO<sub>5</sub>S: 637.1690; gef.: 637.1734. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2961 cm<sup>-1</sup> (w), 1758 (s), 1626 (s), 1601 (s), 1510 (s), 1490 (m), 1460 (s), 1376 (s), 1245 (s), 1178 (s), 1092 (m), 1069 (m), 833 (m), 660 (m), 574 (s). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 246 nm (30100), 356 (28500). Elementaranalyse für C<sub>37</sub>H<sub>32</sub>ClNO<sub>5</sub>S (638.2): ber.: C 69.64, H 5.05, N 2.19; gef.: C 69.49, H 5.05, N 2.24.

**1-(Toluol-4-sulfonyl)-1,3-dihydroindol-2-on-3-spiro-6'-5'-[-6'-(4'-methoxyphenyl)-4',4'-dimethyl-3',3a',4',5'-tetrahydroisobenzofuran-1'-yl]-benzaldehyd (10j)**



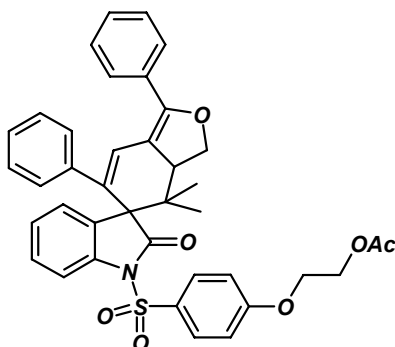
Nach beendeter Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 50 ml THF aufgenommen und mit 20 ml 2 N HCl bei rt. versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 30 min wurde die Reaktionslösung in 300 ml saturierter NaHCO<sub>3</sub> gegossen und dreimal mit jeweils 100 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet, durch Filtration vom Trockenmittel befreit und im Vakuum eingengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 1:1) und Kristallisation aus Aceton/Ether/Pentan wurde **10j** in einer Ausbeute von 625 mg (66 %) in Form von rot fluoreszierenden Kristallen erhalten. Smp.: 217 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.71 (s, 3 H), 1.21 (s, 3 H), 2.44 (s, 3 H), 3.67 (s, 3 H), 3.92 (dd, *J* = 12.1 Hz, *J* = 9.9 Hz, 1 H), 4.23 (dd, *J* = 12.1 Hz, *J* = 8.9 Hz, 1 H), 4.54 (t, *J* = 9.0 Hz, 1 H), 6.23 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 6.37 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H), 6.96 (s, 1 H), 7.22 (m, 1 H), 7.27 (m, 1 H), 7.44 (m, 1 H), 7.80-7.86 (m, 4 H), 7.88-7.91 (m, 3 H), 8.03 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H), 10.00 (s, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 16.8 (CH<sub>3</sub>), 21.6 (CH<sub>3</sub>), 21.9 (CH<sub>3</sub>), 40.1 (C<sub>quart.</sub>), 48.0 (CH), 55.0 (CH<sub>3</sub>), 62.5 (C<sub>quart.</sub>), 70.1 (CH<sub>2</sub>), 112.9 (CH<sub>2</sub>), 113.5 (CH<sub>2</sub>), 121.0 (CH<sub>2</sub>), 124.5 (CH<sub>2</sub>), 126.1 (CH<sub>2</sub>), 127.0 (CH<sub>2</sub>), 127.4 (CH<sub>2</sub>), 128.0 (CH<sub>2</sub>), 129.3 (CH<sub>2</sub>), 129.5 (CH<sub>2</sub>), 129.8 (CH<sub>2</sub>), 131.1 (C<sub>quart.</sub>), 133.2 (C<sub>quart.</sub>), 134.8 (C<sub>quart.</sub>), 135.8 (C<sub>quart.</sub>), 136.2 (C<sub>quart.</sub>), 136.5 (C<sub>quart.</sub>), 136.6 (C<sub>quart.</sub>), 139.0 (C<sub>quart.</sub>), 145.5 (C<sub>quart.</sub>), 150.4 (C<sub>quart.</sub>), 158.4 (C<sub>quart.</sub>), 174.6 (C<sub>quart.</sub>), 191.5 (CH<sub>2</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 631 (M<sup>+</sup>, 100), 476 (M<sup>+</sup>-SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, 17). HR-MS berechnet für C<sub>38</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>5</sub>S: 631.2029; gef.: 631.2003. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2966 cm<sup>-1</sup> (w), 1758 (s), 1699 (s), 1604 (s), 1511 (m), 1460 (s), 1376 (s), 1248 (w), 1245 (s), 1211 (m), 1178 (s), 1082 (s), 832 (m), 575 (s). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 252 nm (24200), 292 (12800), 398 (20100). Elementaranalyse für C<sub>38</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>5</sub>S (631.8): ber.: C 72.25, H 5.27, N 2.22; gef.: C 72.32, H 5.10, N 2.40.

**1-(Toluol-4-sulfonyl)-1,3-dihydroindol-2-on-3-spiro-6'-3'-[3'-(4'-chlorphenyl)-7',7'-dimethyl-1',6',7',7a'-tetrahydroisobenzofuran-5'-yl]-10'-methyl-10H'-phenothiazin (10k)**



Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 1:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **10k** in einer Ausbeute von 647 mg (58 %) als braun fluoreszierender Feststoff erhalten. Smp.: 266 °C (Zersetzung). <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.67 (s, 3 H), 1.17 (s, 3 H), 2.31 (s, 3 H), 3.19 (s, 3 H), 3.87 (dd, *J* = 12.0 Hz, *J* = 10.5 Hz, 1 H), 4.20 (dd, *J* = 12.2 Hz, *J* = 8.7 Hz, 1 H), 4.50 (dd, *J* = 9.5 Hz, *J* = 9.4 Hz, 1 H), 6.08 (m, 2 H), 6.55 (m, 1 H), 6.73 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H), 6.86 (s, 1 H), 6.91 (m, 1 H), 7.07 (dd, *J* = 7.6 Hz, *J* = 1.4 Hz, 1 H), 7.13 (m, 1 H), 7.17 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 7.24 (m, 2 H), 7.37 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H), 7.43 (m, 1 H), 7.58 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H), 7.85 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 8.00 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 16.9 (CH<sub>3</sub>), 21.7 (CH<sub>3</sub>), 21.9 (CH<sub>3</sub>), 35.1 (CH<sub>3</sub>), 40.0 (C<sub>quart.</sub>), 47.8 (CH), 62.3 (C<sub>quart.</sub>), 70.1 (CH<sub>2</sub>), 110.0 (C<sub>quart.</sub>), 113.0 (CH), 113.2 (CH), 113.8 (CH), 121.8 (CH), 122.5 (CH), 124.5 (CH), 124.9 (CH), 125.2 (CH), 126.2 (CH), 127.1 (CH), 127.4 (CH), 127.9 (CH), 128.4 (CH), 128.8 (CH), 129.2 (CH), 129.2 (C<sub>quart.</sub>), 129.6 (CH), 131.1 (C<sub>quart.</sub>), 133.8 (C<sub>quart.</sub>), 133.8 (C<sub>quart.</sub>), 134.7 (C<sub>quart.</sub>), 135.3 (C<sub>quart.</sub>), 135.3 (C<sub>quart.</sub>), 139.1 (C<sub>quart.</sub>), 139.1 (C<sub>quart.</sub>), 144.3 (C<sub>quart.</sub>), 145.0 (C<sub>quart.</sub>), 145.2 (C<sub>quart.</sub>), 151.3 (C<sub>quart.</sub>), 174.6 (C<sub>quart.</sub>). FAB MS (*m/z* (%)): 744 (M<sup>+</sup>(<sup>37</sup>Cl), 63), 742 (M<sup>+</sup>(<sup>35</sup>Cl), 100), 587 (M<sup>+</sup>-SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, 16). HR-FAB-MS: berechnet für C<sub>43</sub>H<sub>35</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>: 742.1727; gef.: 742.1750. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2972 cm<sup>-1</sup> (w), 2887 (w), 1758 (s), 1599 (s), 1490 (m), 1464 (s), 1374 (m), 1333 (m), 1259 (m), 1237 (m), 1189 (m), 1177 (s), 1145 (m), 1091 (s), 752 (m), 658 (m), 572 (s). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 244 nm (35500), 378 (20300). Elementaranalyse für C<sub>43</sub>H<sub>35</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (743.4): ber.: C 69.48, H 4.75, N 3.77; gef.: C 69.53, H 5.04, N 3.78.

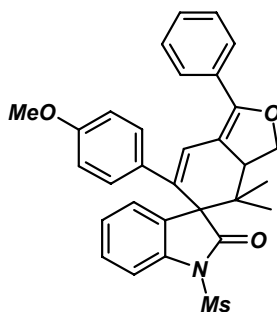
**Essigsäure-2-[4-(2-oxo-2,3-dihydroindol-1-sulfonyl)-phenoxy]-ethylester-3-spiro-6'-7',7'-dimethyl-3',5'-diphenyl-1',6',7',7''-tetrahydroisobenzofuran (101)**



Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 1:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **101** in einer Ausbeute von 725 mg (73 %) als gelb fluoreszierender Feststoff erhalten. Smp.: 237 °C (Zersetzung). <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.72 (s, 3 H), 1.21 (s, 3 H), 2.12 (s, 3 H), 3.91 (dd, *J* = 12.2 Hz, *J* = 10.0 Hz, 1 H), 4.22 (m, 3 H), 4.47 (m, 2 H), 4.53 (t, *J* = 9.2 Hz, 1 H), 6.45 (d, *J* = 7.5 Hz, 2 H), 6.72 (t, *J* = 7.7 Hz, 2 H), 6.86 (d, *J* = 9.0 Hz, 2 H), 6.89 (m, 1 H), 7.00 (s, 1 H), 7.22 (m, 1 H), 7.29 (m, 1 H), 7.40 (m, 4 H), 7.67 (m, 2 H), 7.90 (d, *J* = 9.0 Hz, 2 H), 8.03 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 16.8 (CH<sub>3</sub>), 20.8 (CH<sub>3</sub>), 21.9 (CH<sub>3</sub>), 39.9 (C<sub>quart.</sub>), 47.7 (CH), 62.2 (CH<sub>2</sub>), 62.3 (C<sub>quart.</sub>), 66.3 (CH<sub>2</sub>), 70.2 (CH<sub>2</sub>), 109.5 (C<sub>quart.</sub>), 112.8 (CH), 114.6 (CH), 122.9 (CH), 124.5 (CH), 125.9 (CH), 126.2 (CH), 126.3 (CH), 127.3 (CH), 128.1 (CH), 128.5 (CH), 129.0 (CH), 129.1 (CH), 130.3 (CH), 130.7 (C<sub>quart.</sub>), 131.6 (C<sub>quart.</sub>), 134.1 (C<sub>quart.</sub>), 139.0 (C<sub>quart.</sub>), 141.2 (C<sub>quart.</sub>), 152.9 (C<sub>quart.</sub>), 162.9 (C<sub>quart.</sub>), 170.8 (C<sub>quart.</sub>), 175.0 (C<sub>quart.</sub>).<sup>[b]</sup> EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 661 (M<sup>+</sup>, 100), 418 (M<sup>+</sup> - SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OC(O)CH<sub>3</sub>, 35). HR-MS berechnet für C<sub>39</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>7</sub>S: 661.2134; gef.: 661.2126. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2946 cm<sup>-1</sup> (w), 1753 (s), 1630 (s), 1596 (s), 1495 (m), 1460 (m), 1375 (s), 1234 (s), 1172 (s), 1064 (s), 762 (m), 579 (s). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 248 nm (40200), 348 (29300). Elementaranalyse für C<sub>39</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>7</sub>S (661.8): ber.: C 70.78, H 5.33, N 2.12; gef.: C 70.89, H 5.39, N 2.18.

<sup>[b]</sup> Das Signal eines quartären Kohlenstoffkerns ist überlagert.

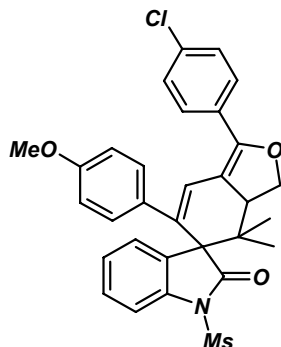
**1-Methylsulfonyl-1,3-dihydroindol-2-on-3-spiro-6'-5'-(4'-methoxyphenyl)-7',7'-dimethyl-3'-phenyl-1',6',7',7a'-tetrahydroisobenzofuran (10m)**



Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 1:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **10m** in einer Ausbeute von 500 mg (63 %) als gelb fluoreszierender Feststoff erhalten. Smp.: 205 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.73 (s, 3 H), 1.26 (s, 3 H), 3.08 (s, 3 H), 3.72 (s, 3 H), 3.97 (dd,  $J = 11.8$  Hz,  $J = 9.9$  Hz, 1 H), 4.25 (dd,  $J = 12.2$  Hz,  $J = 8.8$  Hz, 1 H), 4.55 (dd,  $J = 9.9$  Hz,  $J = 8.8$  Hz, 1 H), 6.70 (m, 4 H), 7.02 (s, 1 H), 7.21-7.29 (m, 1 H), 7.38-7.43 (m, 5 H), 7.70 (m, 2 H), 7.86 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  16.9 ( $\text{CH}_3$ ), 22.1 ( $\text{CH}_3$ ), 40.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 40.9 ( $\text{CH}_3$ ), 47.8 (CH), 55.2 ( $\text{CH}_3$ ), 62.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 70.0 ( $\text{CH}_2$ ), 109.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 112.9 (CH), 113.7 (CH), 122.1 (CH), 124.7 (CH), 126.4 (CH), 127.2 (CH), 127.8 (CH), 128.5 (CH), 129.0 (CH), 129.1 (CH), 130.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 131.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 133.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 134.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 138.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 152.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 158.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 176.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 527 ( $\text{M}^+$ , 100), 448 ( $\text{M}^+ - \text{SO}_2\text{CH}_3$ , 21). HR-MS berechnet für  $\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{NO}_5\text{S}$ : 527.1766; gef.: 527.1756. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2973$   $\text{cm}^{-1}$  (m), 1750 (s), 1602 (m), 1510 (m), 1460 (m), 1371 (s), 1246 (s), 1176 (s), 962 (m), 767 (m), 535 (s). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 270 nm (10300), 348 (21800). Elementaranalyse für  $\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{NO}_5\text{S}$  (527.6): ber.: C 70.57, H 5.54, N 2.65, S 6.08; gef.: C 70.49, H 5.53, N 2.66, S 6.08.

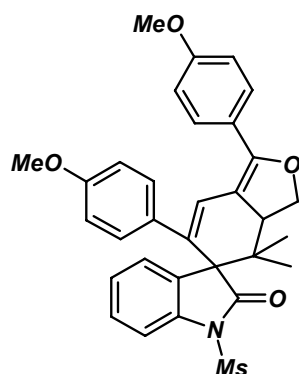


**1-Methylsulfonyl-1,3-dihydroindol-2-on-3-spiro-6'-3'-(4'-chlorphenyl)-5'-(4'-methoxyphenyl)-7',7'-dimethyl-1',6',7',7a'-tetrahydroisobenzofuran (10n)**



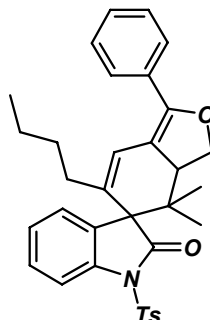
Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 1:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **10n** in einer Ausbeute von 450 mg (53 %) als gelb fluoreszierender Feststoff erhalten. Smp.: 219 °C. <sup>1</sup>H-NMR ( MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.73 (s, 3 H), 1.25 (s, 3 H), 3.08 (s, 3 H), 3.72 (s, 3 H), 3.95 (dd, *J* = 11.8 Hz, *J* = 10.1 Hz, 1 H), 4.24 (dd, *J* = 12.2 Hz, *J* = 8.7 Hz, 1 H), 4.54 (dd, *J* = 9.7 Hz, *J* = 8.7 Hz, 1 H), 6.69 (m, 4 H), 6.95 (s, 1 H), 7.26 (m, 1 H), 7.36-7.41 (m, 4 H), 7.62 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H), 7.86 (d, *J* = 8.7 Hz, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR ( MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 16.9 (CH<sub>3</sub>), 22.1 (CH<sub>3</sub>), 40.0 (C<sub>quart.</sub>), 40.9 (CH<sub>3</sub>), 47.8 (CH), 55.2 (CH<sub>3</sub>), 62.8 (C<sub>quart.</sub>), 70.1 (CH<sub>2</sub>), 110.0 (C<sub>quart.</sub>), 113.0 (CH), 113.7 (CH), 121.6 (CH), 124.8 (CH), 126.3 (CH), 127.8 (CH), 128.4 (CH), 128.8 (CH), 129.2 (CH), 129.3 (C<sub>quart.</sub>), 131.4 (C<sub>quart.</sub>), 133.9 (C<sub>quart.</sub>), 134.5 (C<sub>quart.</sub>), 134.7 (C<sub>quart.</sub>), 138.9 (C<sub>quart.</sub>), 151.2 (C<sub>quart.</sub>), 158.9 (C<sub>quart.</sub>), 176.2 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 563 (M<sup>+</sup> (<sup>37</sup>Cl), 41), 561 (M<sup>+</sup> (<sup>35</sup>Cl), 100), 484 (M<sup>+</sup> (<sup>37</sup>Cl)–SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 16), (M<sup>+</sup> (<sup>35</sup>Cl)–SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 28). HR-MS berechnet für C<sub>31</sub>H<sub>28</sub>ClNO<sub>5</sub>S: 561.1377; gef.: 563.1342. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2973 cm<sup>-1</sup> (m), 2836 (m), 1753 (s), 1602 (m), 1510 (m), 1461 (m), 1369 (s), 1246 (s), 1176 (s), 1070 (s), 968 (s), 832 (m), 765 (m), 535 (s). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 246 nm (19200), 270 (11700), 338 (21200), 352 (24200). Elementaranalyse für C<sub>31</sub>H<sub>28</sub>ClNO<sub>5</sub>S (562.1): ber.: C 66.24, H 5.02, N 2.49, Cl 6.31, S 5.70; gef.: C 66.32, H 5.05, N 2.47, Cl 6.24, S 5.47.

**1-Methylsulfonyl-1,3-dihydroindol-2-on-3-spiro-6'-3',5'-bis-(4'-methoxyphenyl)-7',7'-dimethyl-1',6',7',7a'-tetrahydroisobenzofuran (10o)**



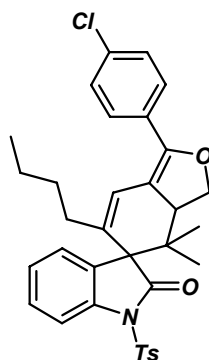
Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 3:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **10o** in einer Ausbeute von 510 mg (63 %) als gelb fluoreszierender Feststoff erhalten. Um Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten wurde **10o** aus THF kristallisiert. Smp.: 187 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.73 (s, 3 H), 1.24 (s, 3 H), 3.08 (s, 3 H), 3.72 (s, 3 H), 3.85 (s, 3 H), 3.93 (t, *J* = 11.1 Hz, 1 H), 4.22 (dd, *J* = 12.1 Hz, *J* = 8.7 Hz, 1 H), 4.52 (t, *J* = 8.7 Hz, 1 H), 6.69 (m, 4 H), 6.94 (d, *J* = 8.9 Hz, 2 H), 6.98 (s, 1 H), 7.26 (dt, *J* = 8.6 Hz, *J* = 0.9 Hz, 1H), 7.38 (d, *J* = 7.5 Hz, 2 H), 7.64 (d, *J* = 8.9 Hz, 2 H), 7.85 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 16.9 (CH<sub>3</sub>), 22.1 (CH<sub>3</sub>), 39.8 (C<sub>quart.</sub>), 40.9 (CH<sub>3</sub>), 47.7 (CH), 55.2 (CH<sub>3</sub>), 55.3 (CH<sub>3</sub>), 62.7 (C<sub>quart.</sub>), 70.0 (CH<sub>2</sub>), 107.9 (C<sub>quart.</sub>), 112.9 (CH), 113.7 (CH), 114.0 (CH), 122.3 (CH), 123.5 (C<sub>quart.</sub>), 124.7 (CH), 126.4 (CH), 127.8 (CH), 128.7 (CH), 129.1 (CH), 131.7 (C<sub>quart.</sub>), 132.9 (C<sub>quart.</sub>), 134.3 (C<sub>quart.</sub>), 138.8 (C<sub>quart.</sub>), 152.5 (C<sub>quart.</sub>), 158.7 (C<sub>quart.</sub>), 160.2 (C<sub>quart.</sub>), 176.4 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 557 (M<sup>+</sup>, 100), 478 (M<sup>+</sup>-SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 17). HR-MS berechnet für C<sub>32</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>6</sub>S: 557.1872; gef.: 557.1895. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2953 cm<sup>-1</sup> (m), 2837 (m), 1750 (s), 1608 (s), 1508 (8s), 1370 (s), 1249 (s), 1175 (s), 969 (s), 833 (m), 536 (m). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 256 nm (21200), 352 (27400). Elementaranalyse für C<sub>32</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>6</sub>S (557.7): ber.: C 68.92, H 5.60, N 2.51, S 5.75; gef.: C 68.85, H 5.56, N 2.54, S 5.91.

**1-(Toluol-4-sulfonyl)-1,3-dihydroindol-2-on-3-spiro-6'-5'-butyl-7',7'-dimethyl-3'-phenyl-1',6',7',7a'-tetrahydroisobenzofuran (10p)**



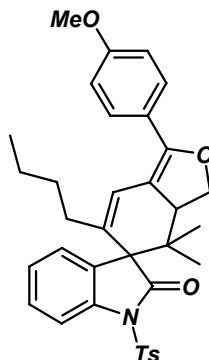
Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 3:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **10p** in einer Ausbeute von 658 mg (79 %) als gelb fluoreszierender Feststoff erhalten. Um Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten wurde **10p** aus THF/Pentan kristallisiert. Smp.: 201 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.52 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3 H), 0.56 (s, 3 H), 0.69-0.87 (m, 4 H), 1.11 (s, 3 H), 1.21-1.26 (m, 1 H), 1.56 (m, 1 H), 2.40 (s, 3 H), 3.76 (m, 1 H), 4.13 (dd,  $J = 11.8$  Hz,  $J = 9.0$  Hz, 1 H), 4.43 (dd,  $J = 10.0$  Hz,  $J = 9.0$  Hz, 1 H), 6.60 (s, 1 H), 7.10-7.16 (m, 2 H), 7.30 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H), 7.32-7.37 (m, 2 H), 7.39 (m, 2 H), 7.60 (m, 2 H), 7.99 (m, 3 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  13.6 ( $\text{CH}_3$ ), 17.0 ( $\text{CH}_3$ ), 21.6 ( $\text{CH}_3$ ), 22.1 ( $\text{CH}_3$ ), 22.2 ( $\text{CH}_2$ ), 29.7 ( $\text{CH}_2$ ), 33.6 ( $\text{CH}_2$ ), 39.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 48.1 (CH), 63.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 69.5 ( $\text{CH}_2$ ), 109.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 112.8 (CH), 118.3 (CH), 124.2 (CH), 125.2 (CH), 126.1 (CH), 126.9 (CH), 128.4 (CH), 128.5 (CH), 128.8 (CH), 129.6 (CH), 131.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 131.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 135.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 135.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 139.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 145.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 149.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 175.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 553 ( $\text{M}^+$ , 100), 298 ( $\text{M}^+ - \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ , 31). HR-MS berechnet für  $\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{NO}_4\text{S}$ : 553.2287; gef.: 553.2288. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2956$   $\text{cm}^{-1}$  (m), 2930 (m), 1752 (s), 1598 (m), 1460 (s), 1377 (s), 1237 (m), 1190 (s), 1148 (m), 1090 (s), 1062 (s), 755 (m), 571 (s). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 246 nm (16900), 362 (18900). Elementaranalyse für  $\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{NO}_4\text{S}$  (553.7): ber.: C 73.75, H 6.37, N 2.53, S 5.79; gef.: C 73.48, H 6.37, N 2.59, S 5.75.

**1-(Toluol-4-sulfonyl)-1,3-dihydroindol-2-on-3-spiro-6'-5'-butyl-3'-(4'-chlorphenyl)-7',7'-dimethyl-1',6',7',7a'-tetrahydroisobenzofuran (10q)**



Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 3:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **10q** in einer Ausbeute von 715 mg (81 %) als gelb fluoreszierender Feststoff erhalten. Um Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten wurde **10q** aus THF/Pentan kristallisiert. Smp.: 222 °C. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.52 (t, *J* = 7.1 Hz, 3 H), 0.56 (s, 3 H), 0.66-0.89 (m, 4 H), 1.10 (s, 3 H), 1.20-1.27 (m, 1 H), 1.52-1.59 (m, 1 H), 2.40 (s, 3 H), 3.75 (t, *J* = 10.7 Hz, 1 H), 4.12 (dd, *J* = 11.9 Hz, *J* = 8.8 Hz, 1 H), 4.41 (m, 1 H), 6.54 (s, 1 H), 7.10 (m, 1 H), 7.14 (dt, *J* = 7.6 Hz, *J* = 1.0 Hz, 1 H), 7.30 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 7.36 (m, 3 H), 7.53 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H), 7.99 (m, 3 H). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 13.5 (CH<sub>3</sub>), 17.0 (CH<sub>3</sub>), 21.6 (CH<sub>3</sub>), 22.0 (CH<sub>3</sub>), 22.1 (CH<sub>2</sub>), 29.6 (CH<sub>2</sub>), 33.5 (CH<sub>2</sub>), 39.4 (C<sub>quart.</sub>), 48.1 (CH), 63.0 (C<sub>quart.</sub>), 69.5 (CH<sub>2</sub>), 109.8 (C<sub>quart.</sub>), 112.8 (CH), 117.8 (CH), 124.2 (CH), 125.9 (CH), 127.9 (CH), 128.1 (CH), 128.6 (CH), 128.8 (CH), 129.5 (CH), 129.6 (C<sub>quart.</sub>), 131.3 (C<sub>quart.</sub>), 134.1 (C<sub>quart.</sub>), 135.1 (C<sub>quart.</sub>), 136.0 (C<sub>quart.</sub>), 139.2 (C<sub>quart.</sub>), 145.6 (C<sub>quart.</sub>), 148.5 (C<sub>quart.</sub>), 175.6 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 589 (M<sup>+</sup> (<sup>37</sup>Cl), 40), 587 (M<sup>+</sup> (<sup>35</sup>Cl), 100), 434 (M<sup>+</sup>-SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, (<sup>35</sup>Cl), 42), 432 (M<sup>+</sup>-SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, (<sup>37</sup>Cl), 42). HR-MS berechnet für C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>ClNO<sub>4</sub>S: 587.1897; gef.: 587.1904. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2959 cm<sup>-1</sup> (m), 2921 (m), 1752 (s), 1598 (m), 1490 (m), 1460 (s), 1378 (s), 1238 (m), 1190 (m), 1179 (m), 1146 (m), 1093 (m), 1065 (s), 755 (m), 690 (m), 658 (m), 571 (s), 546 (m). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 246 nm (19600), 252 (16400), 276 (7700), 332 (20600). Elementaranalyse für C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>ClNO<sub>4</sub>S (588.2): ber.: C 69.43, H 5.83, N 2.38, Cl 6.03, S 5.45; gef.: C 69.43, H 5.91, N 2.45, Cl 6.21, S 5.48.

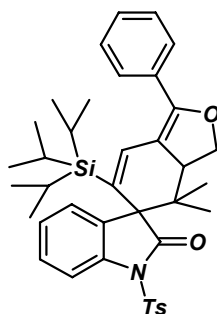
**1-(Toluol-4-sulfonyl)-1,3-dihydroindol-2-on-3-spiro-6'-5'-butyl-3'-(4'-methoxyphenyl)-7',7'-dimethyl-1',6',7',7a'-tetrahydroisobenzofuran (10r)**



Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 3:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **10r** in einer Ausbeute von 673 mg (77 %) als gelb fluoreszierender Feststoff erhalten. Smp.: 193 °C. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.51 (t, *J* = 7.2 Hz, 3 H), 0.55 (s, 3 H), 0.69-0.85 (m, 4 H), 1.10 (s, 3 H), 1.22-1.28 (m, 1 H), 1.53-1.59 (m, 1 H), 2.34 (s, 3 H), 3.74 (t, *J* = 11.0 Hz, 1 H), 3.81 (s, 3 H), 4.11 (dd, *J* = 11.7 Hz, *J* = 8.7 Hz, 1 H), 4.40 (t, *J* = 9.7 Hz, 1 H), 6.58 (s, 1 H), 6.92 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 7.12-7.14 (m, 1 H), 7.23 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 7.32-7.36 (m, 1 H), 7.55 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 7.99 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 13.5 (CH<sub>3</sub>), 16.9 (CH<sub>3</sub>), 21.5 (CH<sub>3</sub>), 22.0 (CH<sub>3</sub>), 22.1 (CH<sub>2</sub>), 29.7 (CH<sub>2</sub>), 33.5 (CH<sub>2</sub>), 48.0 (CH), 55.2 (CH<sub>3</sub>), 62.9 (C<sub>quart.</sub>), 69.4 (CH<sub>2</sub>), 107.6 (C<sub>quart.</sub>), 112.6 (CH), 113.8 (CH), 118.3 (CH), 123.8 (C<sub>quart.</sub>), 124.1 (CH), 126.0 (CH), 127.9 (CH), 128.2 (CH), 128.6 (CH), 129.5 (CH), 131.6 (C<sub>quart.</sub>), 134.3 (C<sub>quart.</sub>), 135.1 (C<sub>quart.</sub>), 139.1 (C<sub>quart.</sub>), 145.5 (C<sub>quart.</sub>), 149.6 (C<sub>quart.</sub>), 159.7 (C<sub>quart.</sub>), 175.8 (C<sub>quart.</sub>).<sup>[c]</sup> EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 583 (M<sup>+</sup>, 100), 428 (M<sup>+</sup>-SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, 49). HR-MS berechnet für C<sub>35</sub>H<sub>37</sub>NO<sub>5</sub>S: 583.2392; gef.: 583.2371. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2956 cm<sup>-1</sup> (m), 2932 (w), 1753 (s), 1610 (m), 1599 (m), 1510 (s), 1460 (s), 1376 (s), 1300 (w), 1252 (s), 1190 (m), 1178 (s), 1065 (s), 836 (w), 572 (s). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 244 nm (20300), 324 (22000). Elementaranalyse für C<sub>35</sub>H<sub>37</sub>NO<sub>5</sub>S (583.8): ber.: C 72.02, H 6.39, N 2.40, S 5.49; gef.: C 71.98, H 6.45, N 2.47, S 5.72.

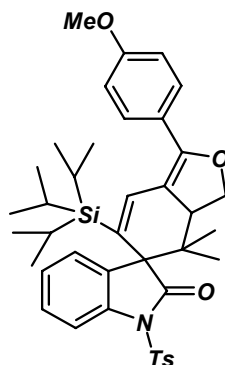
<sup>[c]</sup> Das Signal eines quartären Kohlenstoffatoms ist überlagert.

**1-(Toluol-4-sulfonyl)-1,3-dihydroindol-2-on-3-spiro-6'-(7',7'-dimethyl-3'-phenyl-1',6',7',7a'-tetrahydroisobenzofuran-5'-yl)-triisopropylsilan (10s)**



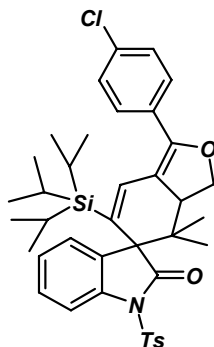
Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 4:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **10s** in einer Ausbeute von 831 mg (85 %) als gelb fluoreszierender Feststoff erhalten. Um Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten wurde **10s** aus THF/Pentan kristallisiert. Smp.: 179 °C. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.49 (spt, *J* = 7.3 Hz, 3 H), 0.56 (s, 3 H), 0.68 (d, *J* = 7.3 Hz, 9 H), 0.74 (d, *J* = 7.3 Hz, 9 H), 0.97 (s, 3 H), 2.42 (s, 3 H), 4.11-4.21 (m, 2 H), 4.53 (dd, *J* = 9.5 Hz, *J* = 8.1 Hz, 1 H), 7.11 (dt, *J* = 7.7 Hz, *J* = 1.1 Hz, 1 H), 7.22 (dd, *J* = 7.3 Hz, *J* = 1.1 Hz, 1 H), 7.31-7.40 (m, 7 H), 7.62 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 7.94 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H), 8.06 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 12.3 (CH), 18.7 (CH<sub>3</sub>), 19.1 (CH<sub>3</sub>), 19.2 (CH<sub>3</sub>), 21.7 (CH<sub>3</sub>), 21.9 (CH<sub>3</sub>), 40.1 (C<sub>quart.</sub>), 45.3 (CH), 61.9 (C<sub>quart.</sub>), 70.3 (CH<sub>2</sub>), 110.0 (C<sub>quart.</sub>), 112.8 (CH), 123.3 (CH), 127.1 (CH), 127.6 (CH), 128.4 (CH), 128.4 (CH), 128.7 (CH), 129.0 (CH), 129.3 (C<sub>quart.</sub>), 129.5 (CH), 129.7 (C<sub>quart.</sub>), 131.1 (C<sub>quart.</sub>), 135.1 (C<sub>quart.</sub>), 136.9 (CH), 140.2 (C<sub>quart.</sub>), 145.5 (C<sub>quart.</sub>), 151.4 (C<sub>quart.</sub>), 175.8 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 653 (M<sup>+</sup>, 36), 610 (M<sup>+</sup>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 100), 498 (M<sup>+</sup>-SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, 7). HR-MS berechnet für C<sub>34</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>2</sub>: 653.2995; gef.: 653.3019. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2944 cm<sup>-1</sup> (m), 2866 (m), 1747 (s), 1626 (m), 1601 (s), 1460 (m), 1377 (s), 1237 (m), 1190 (w), 1178 (m), 1140 (m), 1084 (s), 1069 (s), 758 (m), 703 (m). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 254 nm (14000), 266 (8400), 274 (6500), 388 (14900). Elementaranalyse für C<sub>34</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (579.7): ber.: C 71.63, H 7.24, N 2.14, S 4.90; gef.: C 71.61, H 7.38, N 2.21, S 5.01.

**1-(Toluol-4-sulfonyl)-1,3-dihydroindol-2-on-3-spiro-6'-[-3'-(4'-methoxyphenyl)-7',7'-dimethyl-1',6',7',7a'-tetrahydroisobenzofuran-5'-yl]-trisisopropylsilan (10t)**



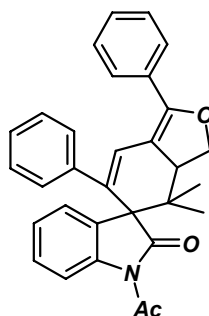
Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 4:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **10t** in einer Ausbeute von 789 mg (77 %) als gelb fluoreszierender Feststoff erhalten. Smp.: 188 °C. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.49 (spt, *J* = 7.4 Hz, 3 H), 0.54 (s, 3 H), 0.68 (d, *J* = 7.4 Hz, 9 H), 0.74 (d, *J* = 7.4 Hz, 9 H), 0.96 (s, 3 H), 2.42 (s, 3 H), 3.84 (s, 3 H), 4.08-4.17 (m, 2 H), 4.50 (dd, *J* = 8.7 Hz, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 6.92 (d, *J* = 9.0 Hz, 2 H), 7.10 (dt, *J* = 7.7 Hz, *J* = 1.0 Hz, 1 H), 7.22 (dd, *J* = 8.0 Hz, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 7.30-7.32 (m, 3 H), 7.35 (m, 1 H), 7.56 (d, *J* = 9.0 Hz, 2 H), 7.94 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 8.05 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 12.3 (CH), 18.7 (CH<sub>3</sub>), 19.1 (CH<sub>3</sub>), 19.2 (CH<sub>3</sub>), 21.7 (CH<sub>3</sub>), 21.9 (CH<sub>3</sub>), 39.9 (C<sub>quart.</sub>), 45.2 (CH), 55.3 (CH<sub>3</sub>), 61.8 (C<sub>quart.</sub>), 70.2 (CH<sub>2</sub>), 108.6 (C<sub>quart.</sub>), 112.8 (CH), 113.8 (CH), 123.3 (CH), 123.8 (C<sub>quart.</sub>), 127.6 (CH), 128.0 (C<sub>quart.</sub>), 128.4 (CH), 128.6 (CH), 129.0 (CH), 129.5 (CH), 129.8 (C<sub>quart.</sub>), 135.2 (C<sub>quart.</sub>), 137.2 (CH), 140.2 (C<sub>quart.</sub>), 145.5 (C<sub>quart.</sub>), 151.5 (C<sub>quart.</sub>), 160.0 (C<sub>quart.</sub>), 175.9 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 683 (M<sup>+</sup>, 80), 640 (M<sup>+</sup>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 100), 528 (M<sup>+</sup>-SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, 12). HR-MS berechnet für C<sub>34</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>2</sub>: 683.3101; gef.: 683.3087. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2945 cm<sup>-1</sup> (m), 2866 (m), 1747 (s), 1626 (m), 1607 (s), 1508 (m), 1460 (m), 1377 (s), 1251 (s), 1190 (w), 1177 (s), 1140 (m), 1081 (s), 607 (s). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 248 nm (16500), 336 (11800), 486 (400). Elementaranalyse für C<sub>34</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (579.7): ber.: C 70.24, H 7.22, N 2.05, S 4.69; gef.: C 70.40, H 7.50, N 2.05, S 4.68.

**1-(Toluol-4-sulfonyl)-1,3-dihydroindol-2-on-3-spiro-6'-[3'-(4'-chlorphenyl)-7',7'-dimethyl-1',6',7',7a'-tetrahydroisobenzofuran-5'-yl]-triisopropylsilan (10u)**

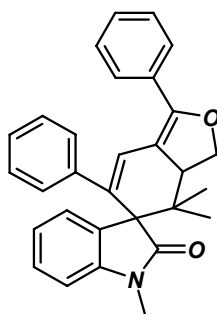


Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 4:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **10u** in einer Ausbeute von 811 mg (79 %) als gelb fluoreszierender Feststoff erhalten. Um Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten wurde **10u** aus THF/Pentan kristallisiert. Smp.: 203 °C. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.49 (spt, *J* = 7.3 Hz, 3 H), 0.56 (s, 3 H), 0.67 (d, *J* = 7.3 Hz, 9 H), 0.73 (d, *J* = 7.3 Hz, 9 H), 0.96 (s, 3 H), 2.42 (s, 3 H), 4.10-4.19 (m, 2 H), 4.51 (dd, *J* = 9.5 Hz, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 7.11 (dt, *J* = 7.3 Hz, *J* = 1.1 Hz, 1 H), 7.21 (dd, *J* = 7.7 Hz, *J* = 1.1 Hz, 1 H), 7.27 (s, 1 H), 7.31 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H), 7.35-7.38 (m, 3 H), 7.54 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 7.94 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H), 8.05 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 12.2 (CH), 18.7 (CH<sub>3</sub>), 19.1 (CH<sub>3</sub>), 19.2 (CH<sub>3</sub>), 21.7 (CH<sub>3</sub>), 21.9 (CH<sub>3</sub>), 40.1 (C<sub>quart.</sub>), 45.3 (CH), 61.9 (C<sub>quart.</sub>), 70.3 (CH<sub>2</sub>), 110.6 (C<sub>quart.</sub>), 112.4 (CH), 123.5 (CH), 127.6 (CH), 128.3 (CH), 128.4 (CH), 128.7 (CH), 129.1 (CH), 129.5 (CH), 129.5 (C<sub>quart.</sub>), 129.5 (C<sub>quart.</sub>), 130.2 (C<sub>quart.</sub>), 134.5 (C<sub>quart.</sub>), 135.1 (C<sub>quart.</sub>), 136.4 (CH), 140.2 (C<sub>quart.</sub>), 145.6 (C<sub>quart.</sub>), 150.2 (C<sub>quart.</sub>), 175.7 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 689 (M<sup>+</sup> (<sup>37</sup>Cl), 11), 687 (M<sup>+</sup> (<sup>35</sup>Cl), 21), 646 (M<sup>+</sup>-(<sup>37</sup>Cl)-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 48), 644 (M<sup>+</sup>-(<sup>35</sup>Cl)-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 100), 534 (M<sup>+</sup>-(<sup>37</sup>Cl)-SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, 4), 532 (M<sup>+</sup>-(<sup>35</sup>Cl)-SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, 6). HR-MS berechnet für C<sub>34</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>2</sub>: 687.2605; gef.: 687.2606. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2945 cm<sup>-1</sup> (m), 2866 (m), 1747 (s), 1626 (s), 1600 (m), 1489 (m), 1460 (s), 1378 (s), 1238 (m), 1190 (w), 1178 (s), 1093 (m), 1081 (s), 759 (m). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 344 nm (17700). Elementaranalyse für C<sub>34</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (579.7): ber.: C 68.05, H 6.74, N 2.03, S 4.66; gef.: C 67.98, H 6.78, N 2.11, S 4.88.



**1-Acetyl-1,3-dihydro-indol-2-on-spiro-6'-7',7'-dimethyl-3',5'-diphenyl-1',6',7',7a'-tetrahydroisobenzofuran (10v)**

Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 2:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **10v** in einer Ausbeute von 318 mg (46 %) als gelb fluoreszierender Feststoff erhalten. Smp.: 165 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.63 (s, 3 H), 1.25 (s, 3 H), 2.53 (s, 3 H), 3.99 (dd,  $J = 12.2$  Hz,  $J = 10.3$  Hz, 1 H), 4.25 (dd,  $J = 12.3$  Hz,  $J = 8.7$  Hz, 1 H), 4.54 (t,  $J = 9.3$  Hz, 1 H), 6.79 (m, 2 H), 7.11 (s, 1 H), 7.14-7.15 (m, 3 H), 7.29 (d,  $J = 7.4$  Hz, 1 H), 7.36 (d,  $J = 7.0$  Hz, 1 H), 7.39 (d,  $J = 7.3$  Hz, 1 H), 7.41-7.46 (m, 3 H), 7.71 (d,  $J = 7.3$  Hz, 2 H), 8.33 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  17.1 ( $\text{CH}_3$ ), 22.3 ( $\text{CH}_3$ ), 26.7 ( $\text{CH}_3$ ), 40.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 47.7 (CH), 62.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 70.2 ( $\text{CH}_2$ ), 109.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 116.2 (CH), 122.8 (CH), 125.0 (CH), 125.6 (CH), 126.2 (CH), 127.1 (CH), 127.3 (CH), 128.4 (CH), 128.6 (CH), 128.9 (CH), 129.1 (CH), 130.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 131.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 134.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 140.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 141.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 152.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 170.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 176.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 461 ( $\text{M}^+$ , 100), 314 (19). HR-MS berechnet für  $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{NO}_3$ : 461.1991; gef.: 461.1993. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2951$   $\text{cm}^{-1}$  (w), 1763 (s), 1708 (s), 1629 (s), 1601 (m), 1463 (m), 1372 (m), 1338 (m), 1305 (m), 1278 (s), 1163 (m), 766 (s), 699 (s). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 238 nm (24800), 348 (21300). Elementaranalyse für  $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (475.1): ber.: C 78.38, H 6.05, N 2.95; gef.: C 78.08, H 5.95, N 2.79.

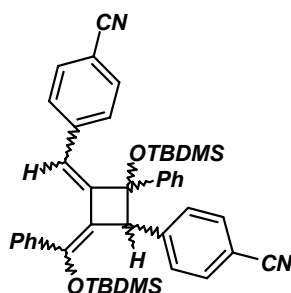
**1-Methyl-1,3-dihydro-indol-2-one-spiro-6'-7',7'-dimethyl-3',5'-diphenyl-1',6',7',7a'-tetrahydroisobenzofuran (10w)**

Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 4:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **10w** in einer Ausbeute von 247 mg (38 %) als gelb fluoreszierender Feststoff erhalten. Smp.: 189 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.60 (s, 3 H), 1.32 (s, 3 H), 3.14 (s, 3 H), 4.02 (dd,  $J=12.4$  Hz,  $J=9.7$  Hz, 1 H), 4.26 (dd,  $J=12.4$  Hz,  $J=8.7$  Hz, 1 H), 4.54 (dd,  $J=9.7$  Hz,  $J=8.7$  Hz, 1 H), 6.77 (m, 2 H), 6.89 (d,  $J=7.7$  Hz, 1 H), 7.05 (s, 1 H); 7.11-7.13 (m, 4 H), 7.33 (d,  $J=7.7$  Hz, 1 H), 7.35-7.39 (m, 2 H), 7.42 (m, 2 H), 7.72 (m, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  16.7 ( $\text{CH}_3$ ), 22.0 ( $\text{CH}_3$ ), 26.0 ( $\text{CH}_3$ ), 39.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 48.6 (CH), 62.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 70.1 ( $\text{CH}_2$ ), 107.6 (CH), 110.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 122.1 (CH), 122.2 (CH), 125.8 (CH), 126.3 (CH), 126.8 (CH), 127.2 (CH), 128.1 (CH), 128.4 (CH), 128.5 (CH), 128.8 (CH), 131.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 132.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 135.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 141.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 144.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 152.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 176.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 433 ( $\text{M}^+$ , 100). HR-MS berechnet für  $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{NO}_2$ : 433.2042; gef.: 433.2071. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2951$   $\text{cm}^{-1}$  (w), 1714 (s), 1627 (w), 1607 (s), 1490 (m), 1469 (m), 1371 (m), 1344 (m), 1256 (m), 1088 (s), 1067 (s), 1025 (w), 764 (s), 747 (s). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 246 nm (18800), 348 (22800). Elementaranalyse für  $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (437.2): ber.: C 82.43, H 6.32, N 3.20; gef.: C 82.44, H 6.37, N 3.26.

## 6.4 Claisen-Dominoreaktionsprodukte – Synthese von 1,2-Dimethylencyclobutan **31**, Tricyclooctenen **35**, Chalkonen **36**, 1H-Isochromenen **37** und Indanen **38**

### 6.4.1 Synthese von 1,2-Dimethylencyclobutan **31**

#### Allgemeine Synthesevorschrift für das 1,2-Dimethylencyclobutan **31**



In einem ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten Schlenkrohr aus dickwandigem Duranglas und Teflonschraubverschluss wurden 458 mg (2.0 mmol) **28a** und 493 mg (2.0 mmol) **29** in 6 ml Toluol und 6 ml Triethylamin gelöst. Um die Reaktionslösung vom Sauerstoff zu befreien wurde mittels einer Kanüle 5 min lang ein schwacher Stickstoffstrom durch die Reaktionslösung geleitet. Im Anschluss wurde der Reaktionsansatz mit 28 mg  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (0.04 mmol) und 4 mg CuI (0.02 mmol), versetzt zunächst 1 h lang bei rt. gerührt und im Anschluss in einem thermostatisiertem Heizblock mit elektronischer Temperaturkontrolle 20 h lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt.

Nach verstrichener Reaktionszeit wurde der Reaktionsansatz auf rt. gekühlt, das Lösungsmittelgemisch im Vakuum entfernt und der verbliebene Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Hexan/Ethylacetat 5:1). Das 1,2-Dimethylencyclobutan **31** konnte als Isomerengemisch in Form eines blass gelben Feststoffs in einer Ausbeute von 540 mg (0.65 mmol, 65 %) isoliert werden. Smp.: 86 °C (Zersetzung). FAB MS ( $m/z$ ): 696 ( $\text{M}^+\text{+H}$ , 27), 695 ( $\text{M}^+$ , 65), 694 ( $\text{M}^+\text{-H}$ , 100).

### 6.4.2 Synthese der Tricyclooctene 35

#### Allgemeine Synthesevorschrift für Tricyclooctene 35

In einem ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten Schlenkrohr aus dickwandigem Duranglas und Teflonschraubverschluss wurden 1.50 mmol des Arylhalogenids **28** und 1.65 mmol 1-Arylpropargyltritylether **32** in 6 ml Butyronitril und 6 ml Triethylamin gelöst. Um die Reaktionslösung vom Sauerstoff zu befreien wurde mittels einer Kanüle 5 min lang ein schwacher Stickstoffstrom durch die Reaktionslösung geleitet. Im Anschluss wurde der Reaktionsansatz mit dem Katalysatormischung, bestehend aus 53 mg PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.08 mmol) und 14 mg CuI (0.07 mmol), versetzt, zunächst 1 h lang bei rt. gerührt und im Anschluss in einem thermostatisiertem Heizblock mit elektronischer Temperaturkontrolle unter Rückfluss zum Sieden erhitzt (Tabelle 6.5).

Nach verstrichener Reaktionszeit wurde der Reaktionsansatz auf rt. gekühlt, das Lösungsmittelgemisch im Vakuum entfernt und der verbliebene Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Hexan/Ethylacetat). Nach Fällung aus einer Pentan/Ether-Mischung erhielt man die Tricyclooctene **35** als pulverförmige farblose Feststoffe.

**Tabelle 6.5** Reaktionsbedingungen für die Synthese der Tricyclooctene 35

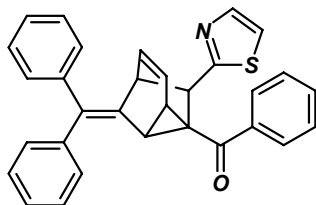
Nr.	Arylhalogenid <b>28</b>	Propargyl-tritylether <b>32</b>	Reaktions- bedingungen	Tricycloocten <b>35</b> Ausbeute
1	246 mg (1.50 mmol) <b>28b</b>	618 mg (1.65 mmol) <b>32a</b>	rt., 1 h Δ, 16 h	593 mg (87 %) <b>35a</b>
2	303 mg (1.50 mmol) <b>28c</b>	618 mg (1.65 mmol) <b>32a</b>	rt., 1 h Δ, 12 h	683 mg (91 %) <b>35b</b>
3	344 mg (1.50 mmol) <b>28a</b>	628 mg (1.65 mmol) <b>32c</b>	rt., 1 h Δ, 24 h	590 mg (82 %) <b>35c</b>
4	278 mg (1.50 mmol) <b>28d</b>	618 mg (1.65 mmol) <b>32a</b>	rt., 1 h Δ (THF), 12 h	538 mg (75 %) <b>35d</b>
5	299 mg (1.50 mmol) <b>28e</b>	675 mg (1.65 mmol) <b>32b</b>	rt., 1 h Δ, 12 h	435 mg (55 %) <b>35e</b>
6	299 mg (1.50 mmol) <b>28e</b>	618 mg (1.65 mmol) <b>32a</b>	rt., 1 h Δ, 12 h	429 mg (58 %) <b>35f</b>
7	299 mg (1.50 mmol) <b>28e</b>	641 mg (1.65 mmol) <b>32d</b>	rt., 1 h Δ, 12 h	372 mg (49 %) <b>35g</b>

## 6 Experimenteller Teil

Nr.	Arylhalogenid <b>28</b>	Propargyl-tritylether <b>32</b>	Reaktions- bedingungen	Tricycloocten <b>35</b> Ausbeute
8	299 mg (1.50 mmol) <b>28e</b>	677 mg (1.65 mmol) <b>32e</b>	rt., 1 h $\Delta$ , 12 h	408 mg (52 %) <b>35h</b>
9	344 mg (1.50 mmol) <b>28f</b>	618 mg (1.65 mmol) <b>32a</b>	rt., 1 h; $\Delta$ , (Toluol), 72 h	729 mg (93 %) <b>35i</b>
10	393 mg (1.50 mmol) <b>28g</b>	675 mg (1.65 mmol) <b>32b</b>	rt., 1 h $\Delta$ , 16 h	806 mg (99 %) <b>35j</b>
11	393 mg (1.50 mmol) <b>28g</b>	618 mg (1.65 mmol) <b>32a</b>	rt., 1 h $\Delta$ , 16 h	648 mg (85 %) <b>35k</b>
12	393 mg (1.50 mmol) <b>28g</b>	628 mg (1.65 mmol) <b>32c</b>	rt., 1 h $\Delta$ , 16 h	710 mg (92 %) <b>35l</b>
13	393 mg (1.50 mmol) <b>28g</b>	641 mg (1.65 mmol) <b>32d</b>	rt., 1 h $\Delta$ , 16 h	729 mg (93 %) <b>35m</b>
14	393 mg (1.50 mmol) <b>28g</b>	677 mg (1.65 mmol) <b>32e</b>	rt., 1 h $\Delta$ , 16 h	751 mg (93 %) <b>35n</b>
15	408 mg (1.50 mmol) <b>28h</b>	675 mg (1.65 mmol) <b>32b</b>	rt., 1 h $\Delta$ , 72 h	787 mg (99 %) <b>35o</b>
16	408 mg (1.50 mmol) <b>28h</b>	618 mg (1.65 mmol) <b>32a</b>	rt., 1 h $\Delta$ , 72 h	755 mg (97 %) <b>35p</b>
17	408 mg (1.50 mmol) <b>28h</b>	641 mg (1.65 mmol) <b>32d</b>	rt., 1 h $\Delta$ , 72 h	791 mg (99 %) <b>35q</b>
18	408 mg (1.50 mmol) <b>28h</b>	677 mg (1.65 mmol) <b>32e</b>	rt., 1 h $\Delta$ , 72 h	806 mg (98 %) <b>35r</b>
19 <sup>[a]</sup>	<b>28a</b>	<b>32a</b>	rt., 1 h, dann: 135°, $\mu$ W, 30 min	131 mg (92 %) <b>35s</b>

<sup>[a]</sup> **28a** und **32a** wurden rt. 1 h lang in THF mit 1.0 eq NEt<sub>3</sub> zur Reaktion gebracht und anschließend an Kieselgel filtriert. 142 mg (0.3 mmol) des Kupplungsprodukts wurden in 1.5 ml Butyronitril/NEt<sub>3</sub> (1:1) aufgenommen und 30 min lang dielektrisch bei 135 °C geheizt.

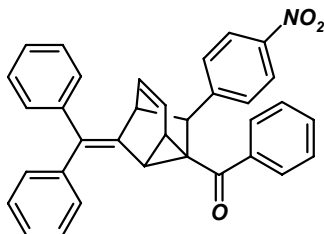
### (6-Benzhydryliden-8-thiazol-2-yltricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-1-yl)-phenylmethanon (**35a**)



Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 3:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **35a** in einer Ausbeute von 593 mg (87 %) als farbloser Fest-

stoff erhalten. Um Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten wurde **35a** aus Aceton kristallisiert. Smp.: 168 °C. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 2.17 (s, 6 H, Aceton), 2.93 (dd, *J* = 7.6 Hz, *J* = 1.4 Hz, 1 H), 3.24 (m, *J* = 7.6 Hz, 1 H), 3.87 (m, <sup>3</sup>*J* = 5.1 Hz, *J* = 2.3 Hz, *J* = 1.4 Hz, 1 H), 4.43 (d, <sup>3</sup>*J* = 5.1 Hz, 1 H), 5.79 (dt, *J* = 7.0 Hz, *J* = 2.3 Hz, 1 H), 6.25 (ddd, *J* = 8.0 Hz, *J* = 5.6 Hz, *J* = 1.4 Hz, 1 H), 7.07 (d, *J* = 3.3 Hz, 1 H), 7.23-7.36 (m, 11 H), 7.41 (m, 1 H), 7.47 (m, 1 H), 7.53 (d, *J* = 3.3 Hz, 1 H), 7.71 (m, 2 H). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 27.6 (CH), 30.9 (CH<sub>3</sub>, Aceton), 34.0 (CH), 44.7 (C<sub>quart.</sub>), 44.9 (CH), 45.7 (CH), 118.5 (CH), 125.1 (CH), 126.8 (CH), 127.1 (CH), 127.3 (CH), 127.6 (CH), 128.1 (CH), 128.2 (CH), 128.4 (CH), 129.7 (CH), 129.8 (CH), 131.9 (CH), 136.4 (C<sub>quart.</sub>), 136.6 (C<sub>quart.</sub>), 138.5 (C<sub>quart.</sub>), 141.6 (C<sub>quart.</sub>), 141.6 (C<sub>quart.</sub>), 141.8 (CH), 168.3 (C<sub>quart.</sub>), 199.6 (C<sub>quart.</sub>), 206.9 (C<sub>quart.</sub>, Aceton). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 457 (M<sup>+</sup>, 100), 352 (M<sup>+</sup>-COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 81). HR-MS berechnet für C<sub>31</sub>H<sub>23</sub>NOS: 457.1500; gef.: 457.1515. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3055 cm<sup>-1</sup> (w), 1665 (s), 1598 (m), 1493 (m), 1444 (m), 1321 (s), 1263 (s), 1136 (m), 1057 (m), 1027 (m), 767 (s), 701 (s). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 244 nm (23200), 276 (15100). Elementaranalyse für C<sub>31</sub>H<sub>23</sub>NOS · C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O (515.7): ber.: C 79.19, H 5.67, N 2.72, S 6.22; gef.: C 79.93, H 5.61, N 2.81, S 6.06.

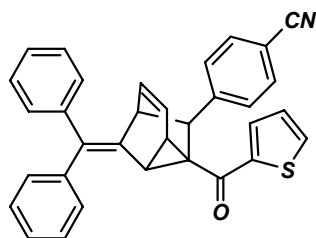
**[6-Benzhydryliden-8-(4-nitrophenyl)-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-1-yl]-phenylmethanon (35b)**



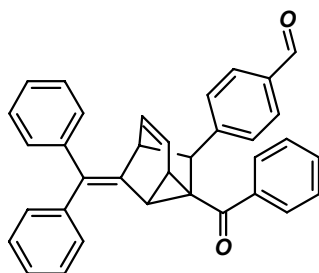
Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 2:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **35b** in einer Ausbeute von 683 mg (91 %) als farbloser Feststoff erhalten. Um Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten wurde **35b** aus Aceton kristallisiert. Smp.: 196 °C (Zersetzung). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 2.17 (s, 6 H, Aceton), 2.94 (dd, *J* = 7.6 Hz, *J* = 1.1 Hz, 1 H), 3.24 (m, 1 H), 3.64 (m, 1 H), 4.15 (d, *J* = 5.0 Hz, 1 H), 5.59 (m, 1 H), 6.25 (m, 1 H), 7.19 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H), 7.25-7.29 (m, 5 H), 7.32-7.35 (m, 3 H), 7.37 (d, *J* = 7.5 Hz, 2 H), 7.39-7.42 (m, 2 H), 7.49 (m, 1 H), 7.70 (m, 2 H), 7.98 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 27.5 (CH), 30.9 (CH<sub>3</sub>, Aceton), 33.2 (CH), 43.3 (C<sub>quart.</sub>), 45.9 (CH), 46.8 (CH), 123.0 (CH), 125.2 (CH), 126.1 (CH), 127.2 (CH), 127.4 (CH), 127.5 (CH), 128.2 (CH), 128.3 (CH), 128.5 (CH), 129.1 (CH), 129.7 (CH), 129.8 (CH), 132.3 (CH), 136.3 (C<sub>quart.</sub>), 137.0 (C<sub>quart.</sub>), 138.2 (C<sub>quart.</sub>), 141.6 (C<sub>quart.</sub>), 220

141.6 (C<sub>quart.</sub>), 146.2 (C<sub>quart.</sub>), 146.5 (C<sub>quart.</sub>), 199.9 (C<sub>quart.</sub>), 206.8 (C<sub>quart.</sub>, Aceton). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 495 (M<sup>+</sup>, 69), 418 (M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 31), 390 (19), 360 (21), 359 (27), 358 (16), 328 (25), 265 (20), 254 (49), 243 (40), 167 (18), 164 (71), 105 (COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 100), 77 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 25). HR-MS berechnet für C<sub>34</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>3</sub>: 495.1834; gef.: 495.1847. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3085 cm<sup>-1</sup> (w), 1658 (s), 1640 (s), 1629 (s), 1516 (m), 1349 (m), 1264 (w), 770 (w), 703 (m). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 248 nm (24600), 278 (23800). Elementaranalyse für C<sub>34</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>3</sub> · C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O (553.7): ber.: C 80.27, H 5.64, N 2.53; gef.: C 80.36, H 5.44, N 2.70.

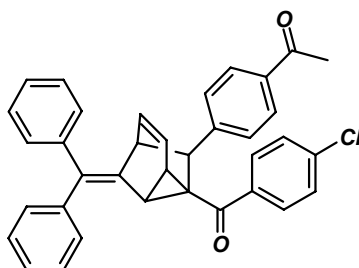
**4-[8-Benzhydryliden-7-(thienyl-2-carbonyl)-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-6-yl]-benzonnitril (35c)**



Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 2:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **35c** in einer Ausbeute von 590 mg (82 %) als farbloser Feststoff erhalten. Um Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten wurde **35c** aus Ether kristallisiert. Smp.: 176 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  2.98 (dd, *J* = 7.7 Hz, *J* = 1.5 Hz, 1 H), 3.33 (m, 1 H), 3.60 (m, 1 H), 4.25 (d, *J* = 5.0 Hz, 1 H), 5.58 (ddd, *J* = 6.9 Hz, *J* = 5.7 Hz, *J* = 2.2 Hz, 1 H), 6.22 (ddd, *J* = 7.9 Hz, *J* = 5.5 Hz, *J* = 1.3 Hz, 1 H), 7.06 (dd, *J* = 4.9 Hz, *J* = 3.9 Hz, 1 H), 7.21-7.24 (m, 6 H), 7.28-7.37 (m, 6 H), 7.47 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 7.57 (dd, *J* = 5.0 Hz, *J* = 1.0 Hz, 1 H), 7.62 (dd, *J* = 3.9 Hz, *J* = 1.0 Hz, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  30.0 (CH), 34.2 (CH), 43.3 (C<sub>quart.</sub>), 46.1 (CH), 46.5 (CH), 110.2 (C<sub>quart.</sub>), 118.9 (C<sub>quart.</sub>), 124.8 (CH), 126.4 (CH), 127.1 (CH), 127.3 (CH), 128.0 (CH), 128.2 (CH), 128.2 (CH), 129.2 (CH), 129.7 (CH), 129.9 (CH), 131.7 (CH), 131.9 (CH), 133.3 (CH), 136.1 (C<sub>quart.</sub>), 136.7 (C<sub>quart.</sub>), 141.7 (C<sub>quart.</sub>), 143.2 (C<sub>quart.</sub>), 144.1 (C<sub>quart.</sub>), 190.2 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 481 (M<sup>+</sup>, 100), 404 (M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 17), 370 (M<sup>+</sup>-COC<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S, 35), 365 (32), 314 (M<sup>+</sup>-CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, 30), 354 (41). HR-MS berechnet für C<sub>33</sub>H<sub>23</sub>NOS: 481.1500; gef.: 481.1494. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3053 cm<sup>-1</sup> (w), 2974 (w), 2226 (s), 1620 (s), 1503 (m), 1491 (m), 1413 (s), 1354 (m), 1263 (s), 1177 (m), 1030 (m), 702 (s). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 238 nm (26300), 264 (24700), 302 (12300). Elementaranalyse für C<sub>33</sub>H<sub>23</sub>NOS (481.6): C 82.30, H 4.81, N 2.91; gef.: C 82.03, H 4.83, N 2.76.

4-(8-Benzhydryliden-7-benzoyltricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-6-yl)-benzaldehyd (35d)

Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 2:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **35d** in einer Ausbeute von 538 mg (75 %) als farbloser Feststoff erhalten. Smp.: 189 °C (Zersetzung). <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.22 (t, *J* = 7.0 Hz, 3 H, Diethylether), 2.93 (dd, *J* = 7.6 Hz, *J* = 1.3 Hz, 1 H), 3.26 (m, 1 H), 3.49 (q, *J* = 7.0 Hz, 2 H, Diethylether), 3.67 (m, 1 H), 4.16 (d, *J* = 4.9 Hz, 1 H), 5.60 (m, 1 H), 6.25 (m, 1 H), 7.21 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H), 7.27-7.49 (m, 13 H), 7.65 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H), 7.65 (m, 2 H), 9.89 (s, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 15.2 (CH<sub>3</sub>, Diethylether), 27.4 (CH), 33.3 (CH), 43.2 (C<sub>quart.</sub>), 45.9 (CH), 47.1 (CH), 65.8 (CH<sub>2</sub>, Diethylether), 125.1 (CH), 126.2 (CH), 127.1 (CH), 127.3 (CH), 127.5 (CH), 128.1 (CH), 128.3 (CH), 128.4 (CH), 128.9 (CH), 129.2 (CH), 129.7 (CH), 129.8 (CH), 132.1 (CH), 134.7 (CH), 136.0 (C<sub>quart.</sub>), 137.4 (C<sub>quart.</sub>), 138.3 (C<sub>quart.</sub>), 141.7 (C<sub>quart.</sub>), 141.7 (C<sub>quart.</sub>), 145.6 (C<sub>quart.</sub>), 191.7 (C<sub>quart.</sub>), 200.2 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 478 (M<sup>+</sup>, 100), 401 (M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 24), 373 (M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHO, M<sup>+</sup>-COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 43). HR-MS berechnet für C<sub>35</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>: 478.1933; gef.: 478.1915. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3054 cm<sup>-1</sup> (w), 1699 (s), 1666 (s), 1606 (s), 1264 (m), 1172 (m), 703 (s). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 256 nm (27000), 288 (18400). Elementaranalyse für C<sub>35</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> · 0.5 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O (515.3): C 86.18, H 6.06; gef.: C 86.18, H 6.00.

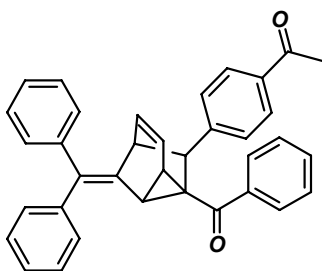
1-{4-[8-Benzhydryliden-7-(4-chlorbenzoyl)-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-6-yl]-phenyl}-ethanon (35e)

Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 4:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **35e** in einer Ausbeute von 435 mg (55 %) als farbloser Feststoff erhalten. Smp.: 169 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.22 (t, Diethylether), 2.52 (s, 3 H), 2.89 (dd, *J* = 7.7 Hz, *J* = 1.3 Hz, 1 H), 3.24 (m, 1 H), 3.49 (q, Diethylether), 3.66 (m, 222

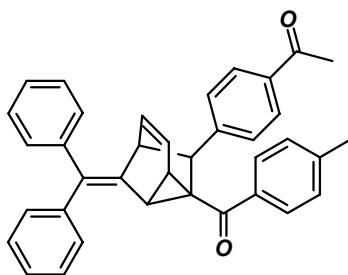


1 H), 4.08 (d,  $J = 4.9$  Hz, 1 H), 5.60 (m, 1 H), 6.24 (dq,  $J = 2.4$ ,  $J = 1.3$ , 1 H), 7.12 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2 H), 7.25-7.39 (m, 12 H), 7.67 (d,  $J = 8.6$ , 2 H), 7.74,  $J = 8.3$  Hz, 2 H).  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  26.5 ( $\text{CH}_3$ ), 27.3 (CH), 33.4 (CH), 43.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 45.8 (CH), 47.0 (CH), 125.0 (CH), 126.2 (CH), 127.2 (CH), 127.3 (CH), 127.9 (CH), 128.1 (CH), 128.3 (CH), 128.4 (CH), 128.8 (CH), 129.0 (CH), 129.7 (CH), 129.7 (CH), 135.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 136.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 136.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 137.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 138.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 141.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 141.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 143.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 197.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 199.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 528 ( $\text{M}^+(\text{}^{37}\text{Cl})$ , 40), 526 ( $\text{M}^+(\text{}^{35}\text{Cl})$ , 96), 449 ( $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$ , 27), 393 (43), 407 ( $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$ , 3), 387 ( $\text{M}^+ - \text{COC}_6\text{H}_4\text{Cl}$ , 83). HR-MS berechnet für  $\text{C}_{36}\text{H}_{27}\text{ClO}_2$ : 526.1700; gef.: 526.1698. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3054$   $\text{cm}^{-1}$  (w), 1681 (s), 1606 (m), 1443 (m), 1269 (s), 1130 (m), 702 (s). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 256 nm (35400), 296 (14000), 304 (25500). Elementaranalyse für  $\text{C}_{36}\text{H}_{27}\text{ClO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (536.1): C 80.66, H 5.26; gef.: C 80.85, H 5.30.

### 1-[4-(8-Benzhydryliden-7-benzoyltricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-6-yl)-phenyl]-ethanon (35f)

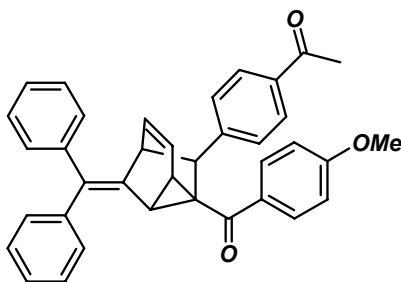


Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 4:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **35f** in einer Ausbeute von 429 mg (58 %) als farbloser Feststoff erhalten. Smp.: 173 °C.  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.22 (t,  $J = 7.0$  Hz, Diethylether), 2.51 (s, 3 H), 2.91 (dd,  $J = 7.6$  Hz,  $J = 1.0$  Hz, 1 H), 3.25 (m, 1 H), 3.49 (q,  $J = 7.0$  Hz Diethylether) 3.65 (m, 1 H), 4.14 (d,  $J = 5.0$  Hz, 1 H), 5.60 (m, 1 H), 6.24 (m, 1 H), 7.13 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2 H), 7.26-7.29 (m, 5 H), 7.32-7.35 (m, 3 H), 7.36-7.41 (m, 4 H), (m, 1 H), 7.47 (t,  $J = 7.4$  Hz, 1 H), 7.72 (m, 4 H).  $^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  26.4 ( $\text{CH}_3$ ), 27.4 (CH), 33.4 (CH), 43.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 45.8 (CH), 47.0 (CH), 125.0 (CH), 126.3 (CH), 127.1 (CH), 127.3 (CH), 127.5 (CH), 127.9 (CH), 128.1 (CH), 128.2 (CH), 128.4 (CH), 128.5 (CH), 129.8 (CH), 129.8 (CH), 132.1 (CH), 135.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 135.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 137.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 138.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 141.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 141.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 144.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 197.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 200.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 492 ( $\text{M}^+$ , 100), 387 ( $\text{M}^+ - \text{COC}_6\text{H}_5$ ). HR-MS berechnet für  $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{O}_2$ : 492.2089; gef.: 492.2070. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3054$   $\text{cm}^{-1}$  (w), 1680 (s), 1606 (m), 1444 (w), 1358 (m), 1268 (s), 771 (m), 703 (s). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 252 nm (32800), 290 (18000). Elementaranalyse für  $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{O}_2 \cdot 0.3 \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  (514.8): C 86.78, H 6.07; gef.: C 86.40, H 5.91.

**1-{4-[8-Benzhydryliden-7-(4-methylbenzoyl)-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-6-yl]-phenyl}-ethanon (35g)**

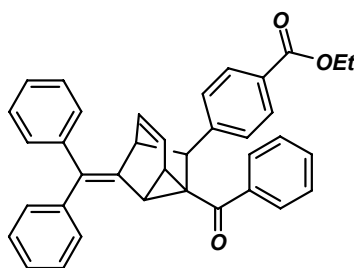
Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 4:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **35g** in einer Ausbeute von 372 mg (49 %) als farbloser Feststoff erhalten. Smp.: 151 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.22 (t, Diethylether), 2.37 (s, 3 H), 2.51 (s, 3 H), 2.88 (dd, *J* = 7.6 Hz, *J* = 1.3 Hz, 1 H), 3.21 (m, 1 H), 3.49 (q, Diethylether), 3.66 (m, 1 H), 4.16 (d, *J* = 4.9 Hz, 1 H), 5.60 (m, 1 H), 6.24 (dq, *J* = 2.4 Hz, *J* = 1.3 Hz, 1 H), 7.15 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 7.22 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H), 7.27-7.38 (m, 10 H), 7.69 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H), 7.74 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 15.2 (CH<sub>3</sub>), 21.6 (CH<sub>3</sub>), 26.5 (CH), 27.0 (CH), 32.9 (CH), 43.0 (C<sub>quart.</sub>), 45.8 (CH), 47.2 (CH), 65.8 (CH, Diethylether), 125.1 (CH), 126.1 (CH), 127.1 (CH), 127.2 (CH), 127.9 (CH), 127.9 (CH), 128.1 (CH), 128.2 (CH), 128.5 (CH), 129.1 (CH), 129.8 (CH), 135.2 (C<sub>quart.</sub>), 135.5 (C<sub>quart.</sub>), 135.8 (C<sub>quart.</sub>), 137.7 (C<sub>quart.</sub>), 141.7 (C<sub>quart.</sub>), 141.7 (C<sub>quart.</sub>), 141.8 (C<sub>quart.</sub>), 143.1 (C<sub>quart.</sub>), 197.7 (C<sub>quart.</sub>), 199.5 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 506 (M<sup>+</sup>, 78), 429 (M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 16), 387 (M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COCH<sub>3</sub>, M<sup>+</sup>-COC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, 25). HR-MS berechnet für C<sub>37</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>: 506.2246; gef.: 506.2261. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3053 cm<sup>-1</sup> (w), 2920 (w), 1682 (s), 1606 (s), 1571 (s), 1311 (w), 1268 (s), 957 (m), 702 (s). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 258 nm (33100), 280 (21400). Elementaranalyse für C<sub>37</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O (510.3): C 87.10, H 6.01; gef.: C 87.05, H 6.03.

**1-{4-[8-Benzhydryliden-7-(4-methoxybenzoyl)-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-6-yl]-phenyl}-ethanon (35h)**



Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 4:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **35h** in einer Ausbeute von 408 mg (52 %) als farbloser Feststoff erhalten. Um Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten wurde **35h** aus Ether kristallisiert. Smp.: 169 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 2.51 (s, 3 H), 2.84 (dd, *J* = 7.6 Hz, *J* = 1.2 Hz, 1 H), 3.17 (m, 1 H), 3.66 (m, 1 H), 3.84 (s, 3 H), 4.16 (d, *J* = 4.9 Hz, 1 H), 5.59 (m, 1 H), 6.24 (dq, *J* = 2.3 Hz, *J* = 1.2 Hz, 1H), 6.90 (d, *J* = 8.9 Hz, 2 H), 7.17 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H), 7.27-7.40 (m, 10 H), 7.74 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 7.83 (d, *J* = 8.9 Hz, 2 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 26.5 (CH<sub>3</sub>), 26.9 (CH), 32.3 (CH), 42.7 (C<sub>quart.</sub>), 45.9 (CH), 47.6 (CH), 55.4 (CH<sub>3</sub>), 113.7 (CH), 125.2 (CH), 126.0 (CH), 127.1 (CH), 127.2 (CH), 127.9 (CH), 128.1 (CH), 128.2 (CH), 128.6 (CH), 129.8 (CH), 129.8 (CH), 130.3 (CH), 130.6 (C<sub>quart.</sub>), 135.2 (C<sub>quart.</sub>), 135.7 (C<sub>quart.</sub>), 137.8 (C<sub>quart.</sub>), 141.8 (C<sub>quart.</sub>), 141.8 (C<sub>quart.</sub>), 144.1 (C<sub>quart.</sub>), 163.0 (C<sub>quart.</sub>), 197.7 (C<sub>quart.</sub>), 197.9 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 522 (M<sup>+</sup>, 100), 445 (M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 13), 387 (M<sup>+</sup>-COC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>, 12). HR-MS berechnet für C<sub>37</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>: 522.2195; gef.: 522.2189. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3053 cm<sup>-1</sup> (w), 2932 (w), 2838 (w), 1682 (s), 1657 (s), 1602 (s), 1310 (m), 1257 (s), 1167 (s), 702 (s). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 272 nm (39900), 302 (20700). Elementaranalyse für C<sub>37</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub> (522.7): C 85.03, H 5.79; gef.: C 84.65, H 5.81.

**4-(8-Benzhydryliden-7-benzoyltricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-6-yl)-benzoesäureethylester (35i)**

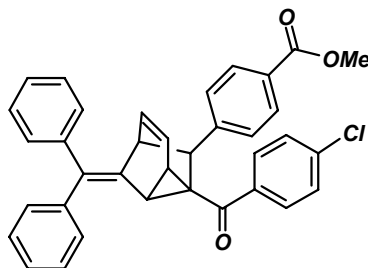


Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 2:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **35i** in einer Ausbeute von 729 mg (93 %) als farbloser Fest-

stoff erhalten. Smp.: 183 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.31 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3 H), 2.87 (dd,  $J = 7.6$  Hz,  $J = 1.4$  Hz, 1 H), 3.22 (m, 1 H), 3.61 (m, 1 H), 4.10 (d,  $J = 5.0$  Hz, 1 H), 4.29 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2 H), 5.56 (m, 1 H), 6.20 (m, 1 H), 7.07 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2 H), 7.22-7.25 (m, 5 H), 7.29-7.38 (m, 7 H), 7.41-7.45 (m, 1 H), 7.67 (m, 2 H), 7.78 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  14.3 ( $\text{CH}_3$ ), 27.5 (CH), 33.6 (CH), 43.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 45.9 (CH), 47.0 (CH), 60.7 ( $\text{CH}_2$ ), 125.0 (CH), 126.3 (CH), 127.1 (CH), 127.3 (CH), 127.5 (CH), 128.1 (CH), 128.2 (CH), 128.3 (CH), 128.4 (CH), 129.0 (CH), 129.8 (CH), 129.8 (CH), 132.0 (CH), 135.9 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 137.7 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 138.6 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 141.8 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 141.8 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 143.6 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 166.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 200.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ).<sup>[a]</sup> EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 522 ( $\text{M}^+$ , 100), 477 ( $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ , 11), 449 ( $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , 4), 445 ( $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$ , 24), 417 ( $\text{M}^+ - \text{COC}_6\text{H}_5$ , 57), 359 (46), 355 ( $\text{M}^+ - \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , 43), 165 (68) 105 ( $\text{COC}_6\text{H}_5^+$ , 83), 77 ( $\text{C}_6\text{H}_5^+$ , 22). HR-MS berechnet für  $\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{O}$ : 522.2195; gef.: 522.2162. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3055$   $\text{cm}^{-1}$  (w), 2983 (w), 1714 (s), 1667 (m), 1612 (w), 1444 (w), 1312 (w), 1277 (s), 1179 (m), 1107 (m), 769 (m), 727 (m), 701 (s). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 240 nm (37200), 276 (21200). Elementaranalyse für  $\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{O}$ : C 85.03, H 5.79; gef.: C 84.74, H 5.55.

<sup>[a]</sup> Das Signal eines quartären Kohlenstoffkerns ist überlagert.

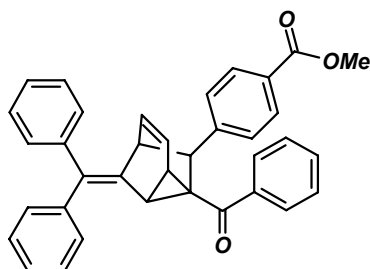
#### 4-[8-Benzhydryliden-7-(4-chlorbenzoyl)-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-6-yl]-benzoesäuremethylester (35j)



Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 2:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **35j** in einer Ausbeute von 806 mg (99 %) als farbloser Feststoff erhalten. Smp.: 188 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.89 (dd,  $J = 7.6$  Hz,  $J = 1.4$  Hz, 1 H), 3.24 (m, 1 H), 3.65 (m, 1 H), 3.85 (s, 3 H), 4.08 (d,  $J = 4.9$  Hz, 1 H), 5.59 (m, 1 H), 6.23 (dq,  $J = 2.4$  Hz,  $J = 1.3$  Hz, 1 H), 7.09 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2 H), 7.25-7.38 (m, 12 H), 7.65 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2 H), 7.81 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  27.4 (CH), 33.5 (CH), 43.1 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 45.8 (CH), 47.0 (CH), 52.0 ( $\text{CH}_3$ ), 125.0 (CH), 126.3 (CH), 127.2 (CH), 127.3 (CH), 128.1 (CH), 128.3 (CH), 128.3 (CH), 128.3 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 128.8 (CH), 129.0 (CH), 129.1 (CH), 129.7 (CH), 129.7 (CH) 136.1 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 136.6 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 137.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 138.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 141.6 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 141.6 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 143.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 166.8 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 199.1 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ). EI MS

(70 eV,  $m/z$  (%)): 544 ( $M^+$ ( $^{37}\text{Cl}$ ), 28), 542 ( $M^+$ ( $^{35}\text{Cl}$ ), 64), 465 ( $M^+$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ , 18), 403 ( $M^+$ - $\text{COC}_6\text{H}_4\text{Cl}$ , 73). HR-MS berechnet für  $\text{C}_{36}\text{H}_{27}\text{ClO}_3$ : 542.1649; gef.: 542.1667. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3054\text{ cm}^{-1}$  (w), 2950 (w), 1721 (s), 1668 (s), 1611 (m), 1589 (m), 1489 (m), 1436 (m), 1313 (m), 1281 (s), 1180 (m), 1112 (s), 702 (s). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 252 nm (36600), 302 (12200). Elementaranalyse für  $\text{C}_{36}\text{H}_{27}\text{ClO}_3$  (543.1): C 79.62, H 5.01, Cl 6.53; gef.: C 79.34, H 5.13, Cl 6.27.

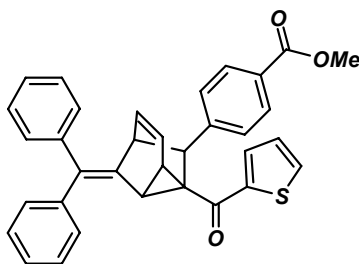
**4-(8-Benzhydryliden-7-benzoyltricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-6-yl)-benzoesäuremethylester (35k)**



Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 2:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **35k** in einer Ausbeute von 648 mg (85 %) als farbloser Feststoff erhalten. Um Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten wurde **35k** aus Aceton kristallisiert. Smp.: 179 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.91 (dd,  $J = 7.6$  Hz,  $J = 1.1$  Hz, 1 H), 3.26 (m, 1 H), 3.65 (dd,  $J = 6.6$  Hz,  $J = 5.1$  Hz, 1 H), 3.85 (s, 3 H), 4.14 (d,  $J = 5.1$  Hz, 1 H), 5.59 (m, 1 H), 6.24 (m, 1 H), 7.11 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2 H), 7.27-7.41 (m, 12 H), 7.44-7.49 (m, 1 H), 7.69-7.72 (m, 2 H), 7.81 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  27.4 (CH), 33.5 (CH), 43.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 45.9 (CH), 46.9 (CH), 51.9 ( $\text{CH}_3$ ), 125.0 (CH), 126.3 (CH), 127.1 (CH), 127.3 (CH), 127.5 (CH), 128.1 (CH), 128.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 128.2 (CH), 128.3 (CH), 128.4 (CH), 129.1 (CH), 129.8 (CH), 129.8 (CH), 132.1 (CH), 137.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 138.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 141.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 141.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 143.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 166.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 200.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ).<sup>[b]</sup> EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 508 ( $M^+$ , 100), 431 ( $M^+$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ , 21), 403 ( $M^+$ - $\text{COC}_6\text{H}_5$ , 68). HR-MS berechnet für  $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{O}_3$ : 508.2038; gef.: 508.2047. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3055\text{ cm}^{-1}$  (w), 1726 (s), 1668 (s), 1611 (m), 1599 (m), 1491 (w), 1442 (m), 1315 (m), 1281 (s), 1180 (m), 1111 (s), 769 (m), 727 (m), 701 (s). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 242 nm (33600), 282 (18100). Elementaranalyse für  $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{O}_3$ : C 85.01, H 5.55; gef.: C 84.74, H 5.61.

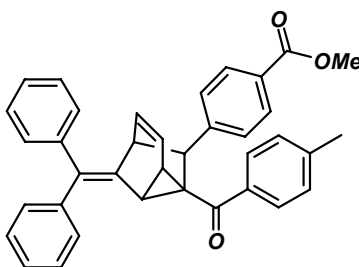
<sup>[b]</sup> Das Signal eines quartären Kohlenstoffkerns ist überlagert.

**4-[8-Benzhydryliden-7-(thiophen-2-carbonyl)-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-6-yl]-benzoesäuremethylester (35l)**



Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 2:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **35l** in einer Ausbeute von 710 mg (92 %) als farbloser Feststoff erhalten. Smp.: 184 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 2.95 (dd, *J* = 7.7 Hz, *J* = 1.4 Hz, 1 H), 3.37 (m, 1 H), 3.65 (m, 1 H), 3.86 (s, 3 H), 4.30 (d, *J* = 4.8 Hz, 1 H), 5.59 (m, 1 H), 6.23 (m, 1 H), 7.19 (s, 1 H), 7.02 (dd, *J* = 4.9 Hz, *J* = 4.0 Hz, 1 H), 7.21-7.37 (m, 11 H), 7.54 (dd, *J* = 4.9 Hz, *J* = 0.9 Hz, 1 H), 7.62 (dd, *J* = 3.9 Hz, *J* = 0.9 Hz, 1 H), 7.86 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 30.2 (CH), 34.9 (CH), 43.3 (C<sub>quart.</sub>), 46.3 (CH), 46.3 (CH), 51.9 (CH<sub>3</sub>), 124.7 (CH), 126.5 (CH), 127.0 (CH), 127.2 (CH), 127.9 (CH), 128.1 (CH), 128.1 (CH), 128.3 (C<sub>quart.</sub>), 128.5 (CH), 129.2 (CH), 129.8 (CH), 129.9 (CH), 132.0 (CH), 133.1 (CH), 135.7 (C<sub>quart.</sub>), 137.2 (C<sub>quart.</sub>), 141.6 (C<sub>quart.</sub>), 141.8 (C<sub>quart.</sub>), 143.5 (C<sub>quart.</sub>), 143.8 (C<sub>quart.</sub>), 166.9 (C<sub>quart.</sub>), 190.5 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 514 (M<sup>+</sup>, 100), 403 (M<sup>+</sup>-COC<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S, 37), 379 (M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 10). HR-MS berechnet für C<sub>34</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>S: 514.1603; gef.: 514.1583. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3077 cm<sup>-1</sup> (w), 3054 (w), 1722 (s), 1640 (s), 1622 (s), 1436 (m), 1413 (m), 1281 (s), 1184 (m), 1111 (m), 724 (s). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 242 nm (42800), 260 (44500), 304 (22300). Elementaranalyse für C<sub>34</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>S (514.7): C 79.35, H 5.09, S 6.23; gef.: C 79.00, H 5.06, S 6.32.

**4-[8-Benzhydryliden-7-(4-methylbenzoyl)-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-6-yl]-benzoesäuremethylester (35m)**

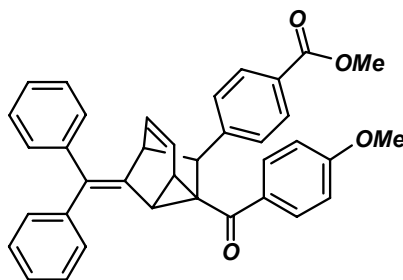


Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 2:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **35m** in einer Ausbeute von 729 mg (93 %) als farbloser Feststoff erhalten. Smp.: 166 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 2.37 (s, 3 H), 2.88 (dd, 228

$J = 7.6$  Hz,  $J = 1.4$  Hz, 1 H), 3.22 (m, 1 H), 3.65 (m, 1 H), 3.85 (s, 3 H), 4.16 (d,  $J = 5.4$  Hz, 1 H), 5.59 (m, 1 H), 6.23 (m, 1 H), 7.12 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2 H), 7.21 (m, 2 H), 7.27-7.38 (m, 10 H), 7.67 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2 H), 7.81 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H).  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  21.6 ( $\text{CH}_3$ ), 27.1 (CH), 33.0 (CH), 43.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 45.8 (CH), 47.2 (CH), 51.9 ( $\text{CH}_3$ ), 125.1 (CH), 126.1 (CH), 127.0 (CH), 127.2 (CH), 127.9 (CH), 128.1 (CH), 128.2 (CH), 128.3 (CH), 129.0 (CH), 129.1 (CH), 129.8 (CH), 129.8 (CH), 135.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 135.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 137.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 141.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 141.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 143.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 143.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 166.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 199.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ).<sup>[c]</sup> EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 522 ( $\text{M}^+$ , 100), 445 ( $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$ , 11), 403 ( $\text{M}^+ - \text{COC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ , 27). HR-MS berechnet für  $\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{O}_3$ : 522.2195; gef.: 522.2197. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3053$   $\text{cm}^{-1}$  (w), 3026 (w), 2950 (w), 1721 (s), 1664 (s), 1608 (s), 1415 (m), 1313 (m), 1279 (s), 1177 (m), 1111 (m), 702 (m). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 256 nm (31500), 286 (16100), 304 (7500). Elementaranalyse für  $\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (526.3): C 84.45, H 5.82; gef.: C 84.37, H 5.83.

<sup>[c]</sup> Das Signal eines quartären Kohlenstoffkerns ist überlagert.

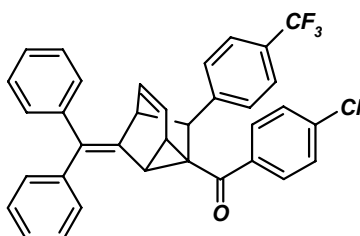
#### 4-[8-Benzhydryliden-7-(4-methoxybenzoyl)-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-6-yl]-benzoesäuremethylester (35n)



Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 2:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **35n** in einer Ausbeute von 751 mg (93 %) als farbloser Feststoff erhalten. Smp.: 177 °C.  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.85 (dd,  $J = 7.6$  Hz,  $J = 1.1$  Hz, 1 H), 3.17 (m, 1 H), 3.66 (m, 1 H), 3.84 (s, 3 H), 3.85 (s, 3 H), 4.16 (d,  $J = 5.1$  Hz, 1 H), 5.59 (m, 1 H), 6.24 (dq,  $J = 2.4$  Hz,  $J = 1.3$  Hz, 1 H), 6.90 (d,  $J = 8.9$  Hz, 2 H), 7.15 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2 H), 7.28-7.39 (m, 10 H), 7.81 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2 H), 7.82 (d,  $J = 8.9$  Hz, 2 H).  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  26.9 (CH), 32.4 (CH), 42.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 45.9 (CH), 47.6 (CH), 51.9 ( $\text{CH}_3$ ), 55.4 ( $\text{CH}_3$ ), 113.6 (CH), 125.2 (CH), 126.0 (CH), 127.0 (CH), 127.2 (CH), 128.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 128.1 (CH), 128.2 (CH), 128.4 (CH), 129.0 (CH), 129.8 (CH), 129.8 (CH), 130.2 (CH), 130.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 135.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 137.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 141.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 141.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 143.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 162.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 166.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 198.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 538 ( $\text{M}^+$ , 92), 461 ( $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$ , 8), 403 ( $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{M}^+ - \text{COC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ , 12). HR-MS berechnet für  $\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{O}_4$ : 538.2144; gef.: 538.2123. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3053$   $\text{cm}^{-1}$  (w), 2949 (w), 2838 (w), 1722 (s), 1659

(s), 1600 (s), 1509 (m), 1417 (m), 1278 (s), 1256 (s), 701 (m). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 272 nm (31900), 302 (17300). Elementaranalyse für C<sub>34</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub> (538.7): C 82.50, H 5.61; gef.: C 81.82, H 5.56.

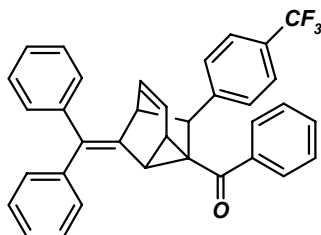
**[6-Benzhydryliden-8-(4-trifluoromethylphenyl)-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-1-yl]-(4-chlorophenyl)-methanon (35o)**



Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 4:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **35o** in einer Ausbeute von 787 mg (99 %) als farbloser Feststoff erhalten. Smp.: 183 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  2.88 (dd,  $J = 7.6$  Hz,  $J = 1.0$  Hz, 1 H), 3.22 (m, 1 H), 3.64 (m, 1 H), 4.07 (d,  $J = 4.8$  Hz, 1 H), 5.60 (m, 1 H), 6.24 (m, 1 H), 7.14 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2 H), 7.26-7.40 (m, 14 H), 7.68 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  27.3 (CH), 33.2 (CH), 43.2 (C<sub>quart.</sub>), 45.8 (CH), 46.9 (CH), 124.1 (q,  $^1J_{C-F} = 271.9$  Hz, C<sub>quart.</sub>), 124.8 (CH), 124.8 (q,  $^3J_{C-F} = 3.8$  Hz, CH), 125.0 (CH), 126.3 (CH), 127.2 (CH), 127.4 (CH), 128.2 (CH), 128.3 (CH), 128.6 (CH), 128.7 (q,  $^2J_{C-F} = 32.4$  Hz, C<sub>quart.</sub>), 128.8 (CH), 129.1 (CH), 129.7 (CH), 136.2 (C<sub>quart.</sub>), 136.5 (C<sub>quart.</sub>), 137.3 (C<sub>quart.</sub>), 138.6 (C<sub>quart.</sub>), 141.6 (C<sub>quart.</sub>), 141.6 (C<sub>quart.</sub>), 142.1 (q,  $^5J_{C-F} = 1.5$  Hz, C<sub>quart.</sub>), 198.9 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 554 (M<sup>+</sup> (<sup>37</sup>Cl), 25), 552 (M<sup>+</sup> (<sup>35</sup>Cl), 45), 413 (M<sup>+</sup>-COC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl, 38). HR-MS berechnet für C<sub>35</sub>H<sub>25</sub>NO: 552.1468; gef.: 552.1505. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3056$  cm<sup>-1</sup> (w), 1667 (s), 1619 (m), 1589 (m), 1489 (w), 1326 (s), 1262 (m), 1165 (s), 1125 (s), 1069 (m), 1017 (m), 702 (m). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 256 nm (263300), 298 (108000). Elementaranalyse für C<sub>35</sub>H<sub>25</sub>NO (475.6): C 76.02, H 4.37, Cl 6.41; gef.: C 75.93, H 4.50, Cl 6.37.

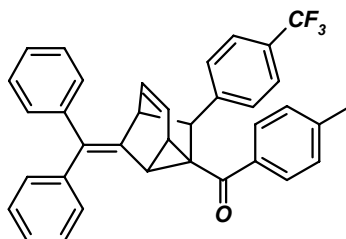


**[6-Benzhydryliden-8-(4-trifluoromethylphenyl)-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-1-yl]-phenylmethanon (35p)**



Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 4:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **35p** in einer Ausbeute von 755 mg (97 %) als farbloser Feststoff erhalten. Smp.: 181 °C. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 2.92 (dd, *J* = 7.6 Hz, *J* = 0.9 Hz, 1 H), 3.24 (m, 1 H), 3.64 (dd, *J* = 6.4 Hz, *J* = 5.5 Hz, 1 H), 4.15 (d, *J* = 5.2 Hz, 1 H), 5.61 (m, 1 H), 6.25 (m, 1 H), 7.16 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H), 7.28-7.30 (m, 5 H), 7.34 (d, *J* = 7.3 Hz, 2 H), 7.37-7.43 (m, 7 H), 7.48-7.51 (m, 1 H), 7.74 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 27.3 (CH), 33.2 (CH), 43.2 (C<sub>quart.</sub>), 45.8 (CH), 46.8 (CH), 124.1 (q, <sup>1</sup>*J*<sub>C-F</sub> = 272.2 Hz, C<sub>quart.</sub>), 124.7 (q, <sup>3</sup>*J*<sub>C-F</sub> = 3.8 Hz, CH), 125.1 (CH), 126.3 (CH), 127.1 (CH), 127.3 (CH), 127.6 (CH), 128.1 (CH), 128.3 (CH), 128.5 (q, <sup>2</sup>*J*<sub>C-F</sub> = 33.0 Hz, C<sub>quart.</sub>), 128.5 (CH), 128.6 (CH), 129.8 (CH), 129.8 (CH), 132.2 (CH), 136.0 (C<sub>quart.</sub>), 137.6 (C<sub>quart.</sub>), 138.3 (C<sub>quart.</sub>), 141.7 (C<sub>quart.</sub>), 141.7 (C<sub>quart.</sub>), 142.4 (q, <sup>5</sup>*J*<sub>C-F</sub> = 1.3 Hz, C<sub>quart.</sub>), 200.2 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 518 (M<sup>+</sup>, 100), 441 (M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 36), 413 (M<sup>+</sup>-COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 45). HR-MS berechnet für C<sub>35</sub>H<sub>25</sub>F<sub>3</sub>O: 518.1858; gef.: 518.1838. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3057 cm<sup>-1</sup> (w), 2957 (w), 2932 (w), 1669 (s), 1619 (m), 1444 (m), 1326 (s), 1263 (m), 1165 (s), 1123 (s), 1068 (m), 1018 (m), 824 (w), 719 (s). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 238 nm (18300), 246 (18100), 282 (11700). Elementaranalyse für C<sub>35</sub>H<sub>25</sub>F<sub>3</sub>O (518.6): C 81.07, H 4.86; gef.: C 80.68, H 5.11.

**[6-Benzhydryliden-8-(4-trifluoromethylphenyl)-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-1-yl]-*p*-tolylmethanon (35q)**

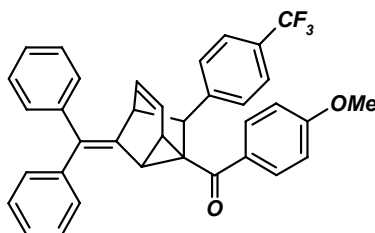


Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 4:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **35q** in einer Ausbeute von 791 mg (99 %) als farbloser Feststoff erhalten. Smp.: 174 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 2.39 (s, 3 H), 2.89 (dd, *J* = 7.6 Hz, *J* = 1.3 Hz, 1 H), 3.21 (m, 1 H), 3.66 (m, 1 H), 4.17 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H), 5.61 (dq,

$J = 2.3$  Hz,  $J = 1.3$  Hz, 1 H), 6.26 (dq,  $J = 2.4$  Hz,  $J = 1.3$  Hz, 1 H), 7.18 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 7.24 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2 H), 7.29-7.41 (m, 12 H), 7.71 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2 H).  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  21.6 ( $\text{CH}_3$ ), 27.0 (CH), 32.7 (CH), 42.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 45.8 (CH), 47.1 (CH), 124.1 (q,  $^1J_{\text{C-F}} = 271.9$  Hz,  $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 124.7 (q,  $^3J_{\text{C-F}} = 3.7$  Hz, CH), 125.1 (CH), 126.1 (CH), 127.1 (CH), 127.3 (CH), 127.9 (CH), 128.1 (CH), 128.2 (CH), 128.4 (q,  $^2J_{\text{C-F}} = 32.0$  Hz,  $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 128.6 (CH), 129.2 (CH), 129.8 (CH), 135.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 137.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 141.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 141.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 142.4 (q,  $^5J_{\text{C-F}} = 1.4$  Hz,  $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 143.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 199.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ).<sup>[d]</sup> EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 532 ( $\text{M}^+$ , 100), 455 ( $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$ , 24), 413 ( $\text{M}^+ - \text{COC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ , 14). HR-MS berechnet für  $\text{C}_{36}\text{H}_{27}\text{F}_3\text{O}$ : 532,2014; gef.: 532.2007. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3057$   $\text{cm}^{-1}$  (w), 3026 (w), 2992 (w), 1663 (s), 1622 (s), 1606 (s), 1446 (m), 1327 (s), 1265 (s), 1166 (s), 1126 (s), 1021 (m), 700 (s). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 258 nm (26200), 284 (16200), 304 (10200). Elementaranalyse für  $\text{C}_{36}\text{H}_{27}\text{F}_3\text{O}$  (532.6): C 81.19, H 5.11; gef.: C 81.16, H 5.12.

<sup>[d]</sup> Die Signale zweier primärer Kohlenstoffkerne sind überlagert.

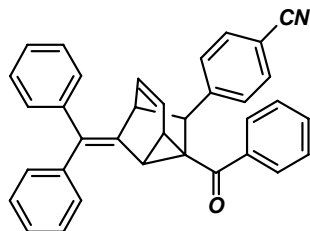
**[6-Benzhydryliden-8-(4-trifluoromethylphenyl)-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-1-yl]-(4-methoxyphenyl)-methanon (35r)**



Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 4:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **35r** in einer Ausbeute von 806 mg (98 %) als farbloser Feststoff erhalten. Um Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten wurde **35r** aus Aceton kristallisiert. Smp.: 168 °C.  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.84 (dd,  $J = 7.6$  Hz,  $J = 1.3$  Hz, 1 H), 3.14 (m, 1 H), 3.64 (m, 1 H), 3.85 (s, 3 H), 4.15 (d,  $J = 4.8$  Hz, 1 H), 5.59 (m, 1 H), 6.25 (ddd,  $J = 6.9$  Hz,  $J = 5.5$  Hz,  $J = 1.3$  Hz, 1 H), 6.92 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2 H), 7.18 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2 H), 7.28-7.40 (m, 12 H), 7.84 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2 H).  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  26.7 (CH), 32.0 (CH), 42.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 45.7 (CH), 47.3 (CH), 55.2 ( $\text{CH}_3$ ), 113.7 (CH), 124.2 (q,  $^1J_{\text{C-F}} = 271.3$  Hz,  $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 124.7 (q,  $^3J_{\text{C-F}} = 3.8$  Hz, CH), 125.3 (CH), 126.0 (CH), 127.1 (CH), 127.3 (CH), 128.1 (CH), 128.3 (CH), 128.5 (q,  $^2J_{\text{C-F}} = 32.3$  Hz,  $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 128.7 (CH), 129.8 (CH), 129.8 (CH), 130.4 (CH), 130.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 135.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 137.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 141.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 141.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 142.5 (q,  $^5J_{\text{C-F}} = 1.3$  Hz,  $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 163.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 197.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 548 ( $\text{M}^+$ , 32), 165 ( $\text{COC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3^+$ , 100). IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3055$   $\text{cm}^{-1}$  (w),

2839 (w), 1656 (s), 1618 (m), 1600 (s), 1510 (w), 1327 (s), 1257 (s), 1167 (s), 1123 (s), 1068 (m), 1019 (m), 769 (w), 702 (m). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 276 nm (30200), 296 (32100). Elementaranalyse für C<sub>36</sub>H<sub>27</sub>F<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (548.6): C 78.82, H 4.96; gef.: C 78.63, H 5.01.

#### 4-(8-Benzhydryliden-7-benzoyltricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-6-yl)-benzonnitril (35s)



4-Iodobenzonnitril **28a** (1.0 eq) und Phenylpropargyltritylether **32a** (1.1 eq) wurden in THF mit 1.0 eq NEt<sub>3</sub> eine Stunde lang bei rt. gekuppelt und anschließend an Kieselgel filtriert. 142 mg (0.03 mmol) des Kupplungsprodukts wurden in 1.5 ml Butyronitril/NEt<sub>3</sub> (1:1) gelöst und 30 min lang bei 135 °C mit Mikrowellen bestrahlt. Zur Aufarbeitung wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 2:1) gereinigt. Nach Kristallisation aus Aceton/Hexan wurde **35s** in einer Ausbeute von 131 mg (92 %) als farbloser Feststoff erhalten. Smp.: 174–176 °C. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  2.90 (d,  $J$  = 7.4 Hz, 1H), 3.20 (m, 1H), 3.60 (m, 1H), 4.10 (d,  $J$  = 4.2 Hz, 1H), 5.57 (m, 1H), 6.24-6.21 (m, 1H), 7.12 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 2H), 7.48-7.24 (m, 15H), 7.69 (d,  $J$  = 7.2 Hz, 2H). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  27.4 (CH), 33.1 (CH), 43.1 (C<sub>quart</sub>), 45.7 (CH), 46.9 (CH), 110.1 (C<sub>quart</sub>), 118.8 (C<sub>quart</sub>), 125.1 (CH), 126.1 (CH), 127.2 (CH), 127.3 (CH), 127.5 (CH), 128.1 (CH), 128.2 (CH), 128.5 (CH), 129.0 (CH), 129.7 (CH), 131.5 (CH), 132.2 (CH), 136.2 (C<sub>quart</sub>), 137.1 (C<sub>quart</sub>), 138.2 (C<sub>quart</sub>), 141.6 (C<sub>quart</sub>), 141.6 (C<sub>quart</sub>), 143.9 (C<sub>quart</sub>), 199.9 (C<sub>quart</sub>). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 475 (M<sup>+</sup>, 100), 307 (M<sup>+</sup>-C(O)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 53). HR-MS berechnet für C<sub>35</sub>H<sub>25</sub>NO: 475.1936; gef.: 475.1954. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3045 cm<sup>-1</sup> (w), 2227 (s), 1668 (s), 1608 (s), 1598 (s). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 238 nm (38900), 272 (23400). Elementaranalyse für C<sub>35</sub>H<sub>25</sub>NO (575.2): C 88.39, H 5.30, N 2.95; gef.: C 88.26, H 5.34, N 2.95.

### 6.4.3 Synthese der Chalkone 36

#### Allgemeine Synthesevorschrift für Chalkone 36

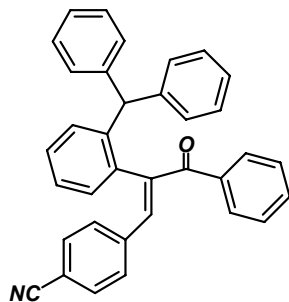
In einem ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten Schlenkrohr aus dickwandigem Duranglas und Teflonschraubverschluss wurden 1.50 mmol 4-Iodobenzonitril **28a** und 1.65 mmol 1-Arylpropargyltritylether **32** in 6 ml Butyronitril und 6 ml Triethylamin gelöst. Um die Reaktionslösung von Sauerstoff zu befreien wurde mittels einer Kanüle 5 min lang ein schwacher Stickstoffstrom durch die Reaktionslösung geleitet. Im Anschluss wurde der Reaktionsansatz mit dem Katalysatormischung, bestehend aus 53 mg PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.08 mmol) und 14 mg CuI (0.07 mmol), versetzt zunächst 1 h lang bei rt. gerührt und im Anschluss in einem thermostatisiertem Heizblock mit elektronischer Temperaturkontrolle 72 h lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt (Tabelle 6.6).

Nach verstrichener Reaktionszeit wurde der Reaktionsansatz auf rt. gekühlt, das Lösungsmittelgemisch im Vakuum entfernt und der verbliebene Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Hexan/Ethylacetat). Das erhaltene Produkt wurde in wenig Ether gelöst und in einen Überschuss Pentan ausgefällt. Die Chalkone **36** wurden als pulverförmige farblose Feststoffe erhalten

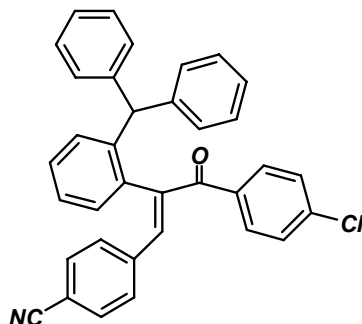
**Tabelle 6.6** Reaktionsbedingungen für die Synthese der Chalkone 36

Nr.	4-Iodobenzonitril <b>28a</b>	Propargyltritylether <b>32</b>	Reaktions- bedingungen	Chalkon <b>36</b> Ausbeute
1 <sup>[a]</sup>	344 mg (1.50 mmol) <b>28a</b>	618 mg (1.65 mmol) <b>32a</b>	rt., 1 h Δ, 72 h	585 mg (82 %) <b>36a</b>
2	344 mg (1.50 mmol) <b>28a</b>	675 mg (1.65 mmol) <b>32b</b>	rt., 1 h Δ, 72 h	581 mg (76 %) <b>36b</b>
3 <sup>[a]</sup>	344 mg (1.50 mmol) <b>28a</b>	641 mg (1.65 mmol) <b>32d</b>	rt., 1 h Δ, 72 h	367 mg (50 %) <b>36c</b>

<sup>[a]</sup> Die Reaktion wurde in dem Lösungsmittel Toluol durchgeführt.

**4-[(E)-2-(2-Benzhydrylphenyl)-3-oxo-3-phenylpropenyl]-benzonitril (36a)**

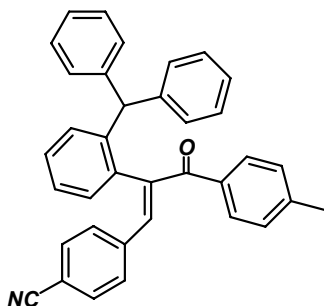
Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 2:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **36a** in einer Ausbeute von 585 mg (82 %) als farbloser Feststoff erhalten. Um Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten wurde **36a** aus THF/Hexan kristallisiert. Smp.: 179 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  5.43 (s, 1 H), 6.73 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2 H), 6.81-6.88 (m, 4 H), 6.99-7.10 (m, 7 H), 7.17-7.23 (m, 5 H), 7.35-7.39 (m, 2 H), 7.47-7.51 (m, 1 H), 7.68 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  54.9 (CH), 112.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 118.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 127.1 (CH), 128.1 (CH), 128.3 (CH), 128.4 (CH), 128.7 (CH), 129.2 (CH), 129.6 (CH), 129.6 (CH), 130.3 (CH), 130.8 (CH), 130.8 (CH), 131.6 (CH), 132.3 (CH), 135.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 137.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 138.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 140.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 142.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 142.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 196.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 475 ( $\text{M}^+$ , 100), 398 ( $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$ , 18), 370 ( $\text{M}^+ - \text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$ , 21), 359 ( $\text{M}^+ - \text{HCCHC}_6\text{H}_4\text{CN}$ , 23), 308 (21), 292 (18), 290 (11), 254 (30), 167 (11), 105 (61). HR-MS berechnet für  $\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{NO}$ : 475.1936; gef.: 475.1951. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3055$   $\text{cm}^{-1}$  (w), 2211 (s), 1952 (w), 1650 (s), 1488 (m), 1444 (m), 1255 (s), 700 (s). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 272 nm (17800), 298 (20300). Elementaranalyse für  $\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{NO}$  (475.60): ber.: C 88.39, H 5.30, N 2.95; gef.: C 88.24, H 5.32, N 3.06.

**4-[(E)-2-(2-Benzhydrylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-3-oxopropenyl]-benzonitril (36b)**

Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 4:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **36b** in einer Ausbeute von 581 mg (76 %) als farbloser Feststoff erhalten. Um Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten wurde **36b** aus Aceton kristallisiert. Smp.: 188 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  5.46 (s, 1 H), 6.83-6.92 (m,

6 H), 7.07-7.19 (m, 8 H), 7.27-7.28 (m, 3 H), 7.31 (m, 1 H), 7.34 (dd,  $J = 7.5$  Hz,  $J = 1.6$  Hz, 1 H), 7.39 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2 H), 7.64 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2 H).  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  53.9 (CH), 112.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 118.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 127.2 (CH), 128.1 (CH), 128.3 (CH), 128.6 (CH), 128.9 (CH), 129.2 (CH), 129.5 (CH), 130.4 (CH), 130.8 (CH), 130.9 (CH), 131.0 (CH), 131.7 (CH), 135.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 135.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 138.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 138.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 140.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 142.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 142.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 195.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 509 ( $\text{M}^+$ , 100), 370 ( $\text{M}^+ - \text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ , 29). HR-MS berechnet für  $\text{C}_{35}\text{H}_{24}\text{ClNO}$ : 509.1546; gef.: 509.1558. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3059$   $\text{cm}^{-1}$  (w), 3025 (w), 2227 (s), 1652 (s), 1589 (s), 1494 (m), 1449 (m), 1398 (w), 1253 (s), 1176 (w), 1095 (s), 1013 (m), 834 (s), 759 (s), 701 (s). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 274 nm (15550), 296 (11200). Elementaranalyse für  $\text{C}_{35}\text{H}_{24}\text{ClNO}$  (510.0): C 82.42, H 4.74, N 2.75, Cl 6.95; gef.: C 82.20, H 4.83, N 2.81, Cl 6.65.

#### 4-[(*E*)-2-(2-Benzhydrylphenyl)-3-oxo-3-*p*-tolylpropenyl]-benzonitril (**36c**)



Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 2:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **36c** in einer Ausbeute von 367 mg (50 %) als farbloser Feststoff erhalten. Um Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten wurde **36c** aus Aceton kristallisiert. Smp.: 165 °C.  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.44 (s, 3 H), 5.53 (s, 1 H), 6.80 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2 H), 6.90 (d,  $J = 7.2$  Hz, 2 H), 6.96 (d,  $J = 7.2$  Hz, 2 H), 7.08-7.18 (m, 7 H), 7.24 (m, 2 H), 7.27 (m, 4 H), 7.33 (dq,  $J = 7.5$  Hz,  $J = 1.5$  Hz, 2 H), 7.71 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2 H).  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  21.6 ( $\text{CH}_3$ ), 53.8 (CH), 111.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 118.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 127.0 (CH), 128.1 (CH), 128.3 (CH), 128.6 (CH), 129.1 (CH), 129.3 (CH), 129.7 (CH), 129.9 (CH), 130.3 (CH), 130.8 (CH), 131.6 (CH), 134.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 136.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 139.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 140.1 (CH), 142.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 142.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 143.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 143.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 196.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 489 ( $\text{M}^+$ , 59), 370 ( $\text{M}^+ - \text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ , 11), 322 ( $\text{M}^+ - \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , 19), 119 ( $\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3^+$ , 100). HR-MS berechnet für  $\text{C}_{36}\text{H}_{27}\text{NO}$ : 489.2093; gef.: 489.2062. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3083$   $\text{cm}^{-1}$  (w), 3059 (w), 3025 (w), 2227 (s), 1652 (s), 1604 (s), 1494 (m), 1481 (m), 1449 (m), 1257 (s), 1059 (m), 701 (s). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 276 nm (20500), 296

(23000). Elementaranalyse für C<sub>36</sub>H<sub>27</sub>NO (489.6): C 88.31, H 5.56, N 2.86; gef.: C 88.00, H 5.62, N 2.90.

#### 6.4.4 Synthese der 1*H*-Isochromene 37

##### Allgemeine Synthesevorschrift für 1*H*-Isochromene 37

In einem ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten Schlenkrohr aus dickwandigem Duranglas und Teflonschraubverschluss wurden 1.50 mmol des Säurechlorids **34** und 1.65 mmol 1-Arylpropargyltritylether **32** in 6 ml Butyronitril und 6 ml Triethylamin gelöst. Um die Reaktionslösung vom Sauerstoff zu befreien wurde 5 min lang mittels einer Kanüle ein schwacher Stickstoffstrom durch die Reaktionslösung geleitet. Im Anschluss wurde der Reaktionsansatz mit dem Katalysatorenmischung, bestehend aus 53 mg PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.08 mmol) und 14 mg CuI (0.07 mmol), versetzt zunächst 1 h lang bei rt. gerührt und im Anschluss in einem thermostatisiertem Heizblock mit elektronischer Temperaturkontrolle 12 h lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt (Tabelle 6.7).

Nach verstrichener Reaktionszeit wurde der Reaktionsansatz auf rt. gekühlt, das Lösungsmittelgemisch im Vakuum entfernt und der verbliebene Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Hexan/Ethylacetat). Das erhaltene Produkt wurde in wenig Ether gelöst und in einen Überschuss Pentan ausgefällt. Die 1*H*-Isochromene **37** wurden als pulverförmige farblose Feststoffe erhalten.

**Tabelle 6.7** Reaktionsbedingungen für die Synthese der 1*H*-Isochromene 37

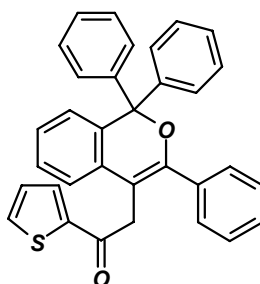
Nr.	Säurechlorid <b>34</b>	Propargyltritylether <b>32</b>	Reaktions- bedingungen	1 <i>H</i> -Isochromen <b>37</b> Ausbeute
1	220 mg (1.50 mmol) <b>34a</b>	618 mg (1.50 mmol) <b>32a</b>	rt., 1 h Δ, 12 h	443 mg (61 %) <b>37a</b>
2	211 mg (1.50 mmol) <b>34b</b>	618 mg (1.50 mmol) <b>32a</b>	rt., 1 h Δ, 12 h	638 mg (89 %) <b>37b</b>
3	256 mg (1.50 mmol) <b>34c</b>	667 mg (1.65 mmol) <b>32e</b>	rt., 1 h Δ, 12 h	466 mg (58 %) <b>37c</b>
4 <sup>[a]</sup>	220 mg (1.50 mmol) <b>34a</b>	667 mg (1.65 mmol) <b>32e</b>	rt., 1 h Δ, 12 h	486 mg (63 %) <b>37d/38c</b> (2.5:1)

## 6 Experimenteller Teil

Nr.	Säurechlorid <b>34</b>	Propargyltritylether <b>32</b>	Reaktions- bedingungen	1 <i>H</i> -Isochromen <b>37</b> Ausbeute
5	220 mg (1.50 mmol) <b>34a</b>	628 mg (1.65 mmol) <b>32c</b>	rt., 1 h $\Delta$ , 12 h	650 mg (88 %) <b>37e</b>
6 <sup>[b]</sup>	256 mg (1.50 mmol) <b>34c</b>	675 mg (1.65 mmol) <b>32b</b>	rt., 1 h $\Delta$ , 12 h	n.b. <b>37f</b>

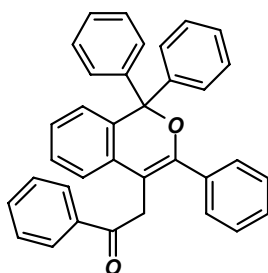
<sup>[a]</sup> **37d** wurde zusammen mit **38c** in einem 2.5:1 Verhältnis isoliert. <sup>[b]</sup> **37f** fällt bei der Synthese von **38b** als Nebenprodukt in Spuren an. Der Strukturbeweis konnte mittels Röntgenstrukturanalyse erbracht werden.

### 1-Thien-2-yl-2-(1,1,3-triphenyl-1*H*-isochromen-4-yl)-ethanon (**37a**)

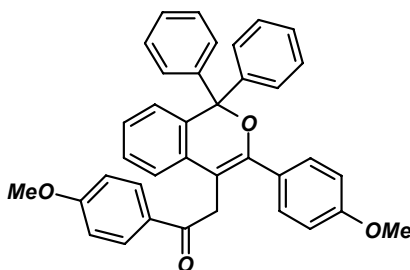


Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 3:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **37a** in einer Ausbeute von 443 mg (61 %) als farbloser Feststoff erhalten. Um Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten wurde **37a** aus Aceton kristallisiert. Smp.: 156 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  2.18 (s, Aceton), 4.02 (s, 2H), 6.60 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1 H), 6.83 (dd,  $J = 4.9$  Hz,  $J = 3.9$  Hz, 1 H), 7.13 (m, 1 H), 7.20-7.23 (m, 5 H), 7.26-7.29 (m, 10 H), 7.34-7.36 (m, 2 H), 7.47-7.52 (m, 2 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  30.9 (CH<sub>3</sub>, Aceton), 40.2 (CH<sub>2</sub>), 86.8 (C<sub>quart.</sub>), 107.5 (C<sub>quart.</sub>), 122.1 (CH), 126.4 (CH), 127.3 (CH), 127.5 (CH), 127.8 (CH), 128.1 (CH), 128.2 (CH), 128.2 (CH), 129.0 (CH), 129.1 (CH), 129.4 (CH), 132.0 (CH), 132.2 (C<sub>quart.</sub>), 133.1 (C<sub>quart.</sub>), 133.3 (CH), 134.9 (C<sub>quart.</sub>), 143.1 (C<sub>quart.</sub>), 144.1 (C<sub>quart.</sub>), 151.6 (C<sub>quart.</sub>), 191.1 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 484 (M<sup>+</sup>, 49), 373 (M<sup>+</sup>-C(O)C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S, 28), 359 (M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>C(O)C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S, 27), 358 (86), 105 (C(O)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, 100). HR-MS berechnet für C<sub>33</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>S: 484.1497; gef.: 484.1526. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3060$  cm<sup>-1</sup> (w), 1661 (s), 1600 (m), 1485 (m), 1446 (m), 1414 (m), 1234 (w), 1160 (w), 761 (s), 701 (s). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 240 nm (10700), 260 (7900), 284 (8100), 294 (9100), 318 (6300). Elementaranalyse für C<sub>33</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>S·0.5 Aceton (519.5): C 80.46, H 5.36; gef.: C 80.15, H 4.95.



**1-Phenyl-2-(1,1,3-triphenyl-1*H*-isochromen-4-yl)-ethanon (37b)**

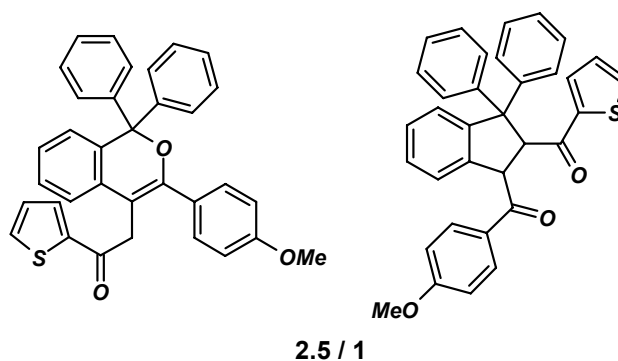
Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 3:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **37b** in einer Ausbeute von 638 mg (89 %) als farbloser Feststoff erhalten. Um Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten wurde **37b** aus THF kristallisiert. Smp.: 147 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.86 (m, 4 H, THF), 3.76 (m, 4 H, THF), 4.09 (s, 2 H), 6.63 (dd, *J* = 7.7 Hz, *J* = 0.9 Hz, 1 H), 7.11 (dd, *J* = 7.5 Hz, *J* = 1.1 Hz, 1 H), 7.16 (m, 1 H), 7.20 (m, 1 H), 7.23-7.29 (m, 11 H), 7.31 (m, 1 H), 7.33-7.35 (m, 3 H), 7.45-7.51 (m, 3 H), 7.76 (m, 2 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 25.6 (CH<sub>2</sub>, THF), 39.3 (CH<sub>2</sub>), 67.9 (CH<sub>2</sub>, THF), 86.8 (C<sub>quart.</sub>), 107.5 (C<sub>quart.</sub>), 122.0 (CH), 126.2 (CH), 127.3 (CH), 127.4 (CH), 127.7 (CH), 128.1 (CH), 128.1 (CH), 128.2 (C<sub>quart.</sub>), 128.3 (CH), 129.0 (CH), 129.1 (CH), 129.3 (CH), 132.3 (CH), 132.9 (CH), 133.2 (C<sub>quart.</sub>), 135.0 (C<sub>quart.</sub>), 136.2 (C<sub>quart.</sub>), 144.2 (C<sub>quart.</sub>), 151.4 (C<sub>quart.</sub>), 198.2 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 478 (M<sup>+</sup>, 35), 373 (M<sup>+</sup>-C(O)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 28), 359 (M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>C(O)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 20), 358 (57), 105 (C(O)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, 100). HR-MS berechnet für C<sub>35</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>: 478.1933; gef.: 478.1926. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3055 cm<sup>-1</sup> (w), 1687 (s), 1628 (s), 1598 (m), 1485 (m), 1447 (s), 1213 (m), 1140 (w), 757 (s), 700 (s). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 240 nm (24800), 310 (10400). Elementaranalyse für C<sub>35</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> · C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O (550.7): C 85.06, H 6.22; gef.: C 85.11, H 6.14.

**[1-(4-Methoxyphenyl)-2-[3-(4-methoxyphenyl)-1,1-diphenyl-1*H*-isochromen-4-yl]-ethanon (37c)**

Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 1:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **37c** in einer Ausbeute von 466 mg (58 %) als farbloser Feststoff erhalten. Smp.: 185 °C. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.80 (s, 3 H), 3.84 (s, 3 H), 4.03

(s, 2 H), 6.56 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1 H), 6.68 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2 H), 6.87 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2 H), 7.08 (m, 1 H), 7.16-7.25 (m, 10 H), 7.29 (m, 1 H), 7.45 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2 H), 7.67 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2 H).  $^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  39.4 ( $\text{CH}_2$ ), 55.3 ( $\text{CH}_3$ ), 55.3 ( $\text{CH}_3$ ), 86.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 107.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 113.4 ( $\text{CH}$ ), 113.6 ( $\text{CH}$ ), 122.2 ( $\text{CH}$ ), 126.0 ( $\text{CH}$ ), 127.2 ( $\text{CH}$ ), 127.4 ( $\text{CH}$ ), 127.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 127.6 ( $\text{CH}$ ), 128.1 ( $\text{CH}$ ), 129.1 ( $\text{CH}$ ), 129.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 130.5 ( $\text{CH}$ ), 130.9 ( $\text{CH}$ ), 132.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 133.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 144.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 150.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 160.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 163.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 197.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 538 ( $\text{M}^+$ , 32), 403 ( $\text{M}^+ - \text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ , 41), 135 ( $\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3^+$ , 100). HR-MS berechnet für  $\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{O}_4$ : 538.2144; gef.: 538.2153. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3059$   $\text{cm}^{-1}$  (w), 2957 (w), 1676 (s), 1628 (s), 1600 (s), 1510 (m), 1253 (s), 1174 (s), 956 (m), 702 (m). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 240 nm (18600), 282 (27800), 312 (18600). Elementaranalyse für  $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{O}_4 \cdot 0.25 \text{H}_2\text{O}$  (543.2): C 81.82, H 5.66; gef.: C 82.18, H 5.54.

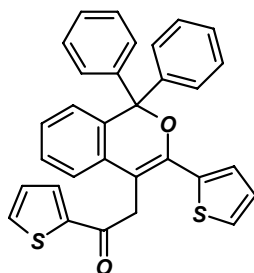
**2-[3-(4-Methoxyphenyl)-1,1-diphenyl-1*H*-isochromen-4-yl]-1-thien-2-yl-ethanon (37d)**  
**/[3,3-Diphenyl-2-(thienyl-2-carbonyl)-indan-1-yl]-(4-methoxyphenyl)-methanon (38c)**



Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 2:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **37d** als ein nicht trennbares Isomerengemisch mit einem Verhältnis (1*H*-Isochromen/Indan, 2.5:1) in einer Ausbeute von 486 mg (63 %) als farbloser Feststoff erhalten.  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.80 (s, 3  $\text{H}_{\text{Isochromen}}$ ), 3.90 (s, 3  $\text{H}_{\text{Indan}}$ ), 4.04 (s, 2  $\text{H}_{\text{Isochromen}}$ ), 5.79 (d,  $J = 9.4$  Hz, 1  $\text{H}_{\text{Indan}}$ ), 5.87 (d,  $J = 9.4$  Hz, 1  $\text{H}_{\text{Indan}}$ ), 6.60 (dd,  $J = 7.3$  Hz,  $J = 1.0$  Hz, 1  $\text{H}_{\text{Isochromen}}$ ), 6.69 (m, 2  $\text{H}_{\text{Indan}}$ ), 6.78 (m, 2  $\text{H}_{\text{Indan}}$ ), 6.81 (m, 1  $\text{H}_{\text{Indan}}$ ), 6.82 (dd,  $J = 4.9$  Hz,  $J = 3.9$  Hz, 1  $\text{H}_{\text{Isochromen}}$ ), 6.87 (m, 1  $\text{H}_{\text{Indan}}$ ), 6.89 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2  $\text{H}_{\text{Isochromen}}$ ), 7.02 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2  $\text{H}_{\text{Indan}}$ ), 7.02 (m, 1  $\text{H}_{\text{Indan}}$ ), 7.11 (ddd,  $J = 8.6$  Hz,  $J = 6.8$  Hz,  $J = 1.8$  Hz, 1  $\text{H}_{\text{Isochromen}}$ ), 7.13-7.20 (m, 2  $\text{H}_{\text{Indan}}$ ), 7.19-7.23 (m, 5  $\text{H}_{\text{Isochromen}}$ ), 7.26-7.29 (m, 6  $\text{H}_{\text{Indan}}$ ), 7.27-7.31 (m, 8  $\text{H}_{\text{Isochromen}}$ ), 7.33 (m, 1  $\text{H}_{\text{Isochromen}}$ ), 7.47-7.50 (m, 2  $\text{H}_{\text{Isochromen}}$ ), 7.48 (m, 2  $\text{H}_{\text{Indan}}$ ), 7.52 (dd,  $J = 5.0$  Hz,  $J = 1.0$  Hz, 1  $\text{H}_{\text{Indan}}$ ), 8.15 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2  $\text{H}_{\text{Indan}}$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  40.3 ( $\text{CH}_2$ ), 52.0 ( $\text{CH}$ ), 55.2 ( $\text{CH}_3$ ), 55.5 ( $\text{CH}_3$ ), 64.9 ( $\text{CH}$ ), 65.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 86.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 106.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 113.6 ( $\text{CH}$ ), 114.0 ( $\text{CH}$ ), 122.0 ( $\text{CH}$ ), 123.7 ( $\text{CH}$ ), 126.1 ( $\text{CH}$ ), 126.8

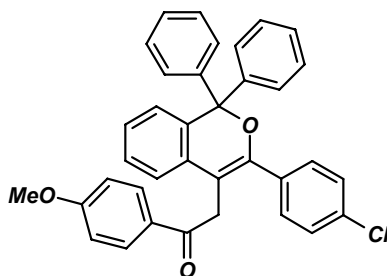
(CH), 127.1 (CH), 127.2 (C<sub>quart.</sub>), 127.2 (CH), 127.2 (CH), 127.4 (CH), 127.4 (CH), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 127.7 (CH), 128.0 (CH), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 128.2 (CH), 129.0 (CH), 129.0 (CH), 129.4 (CH), 130.0 (CH), 130.5 (C<sub>quart.</sub>), 130.9 (CH), 130.9 (CH), 131.7 (CH), 132.0 (CH), 132.4 (C<sub>quart.</sub>), 132.7 (CH), 133.0 (C<sub>quart.</sub>), 133.1 (CH), 134.2 (CH), 140.3 (C<sub>quart.</sub>), 140.6 (C<sub>quart.</sub>), 143.2 (C<sub>quart.</sub>), 144.3 (C<sub>quart.</sub>), 144.3 (C<sub>quart.</sub>), 146.1 (C<sub>quart.</sub>), 146.1 (C<sub>quart.</sub>), 149.1 (C<sub>quart.</sub>), 151.3 (C<sub>quart.</sub>), 160.2 (C<sub>quart.</sub>), 164.0 (C<sub>quart.</sub>), 191.2 (C<sub>quart.</sub>), 191.5 (C<sub>quart.</sub>), 197.5 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 514 (M<sup>+</sup>, 100), 403 (M<sup>+</sup><sub>Isochromen/Indan</sub>-C(O)C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S, 63), 398 388 (M<sup>+</sup><sub>Isochromen</sub>-CH<sub>2</sub>C(O) C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S, 21), 379 (M<sup>+</sup><sub>Indan</sub>-C(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>, 5). HR-MS berechnet für C<sub>34</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>S: 514.1603; gef.: 514.1611. Elementaranalyse für C<sub>34</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>S (514.7): C 79.35, H 5.09; gef.: C 79.31, H 5.13.

### 2-(1,1-Diphenyl-3-thien-2-yl-1*H*-isochromen-4-yl)-1-thien-2-yl-ethanon (37e)



Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 1:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **37e** in einer Ausbeute von 650 mg (88 %) als farbloser Feststoff erhalten. Smp.: 155 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 4.23 (s, 2 H), 6.61 (d, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 6.93 (dd, *J* = 4.8 Hz, *J* = 4.0 Hz, 1 H), 7.00 (dd, *J* = 4.9 Hz, *J* = 3.8 Hz, 1 H), 7.13 (dt, *J* = 7.4 Hz, *J* = 1.0 Hz, 1 H), 7.21-7.32 (m, 13 H), 7.37 (dd, *J* = 5.1 Hz, *J* = 0.8 Hz, 1 H), 7.44 (dd, *J* = 3.7 Hz, *J* = 0.7 Hz, 1 H), 7.55 (dd, *J* = 4.8 Hz, *J* = 0.7 Hz, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 40.2 (CH<sub>2</sub>), 87.0 (C<sub>quart.</sub>), 107.7 (C<sub>quart.</sub>), 122.6 (CH), 126.4 (CH), 127.1 (CH), 127.2 (CH), 127.5 (CH), 127.7 (CH), 127.8 (CH), 128.1 (CH), 128.3 (CH), 128.3 (CH), 128.8 (CH), 132.1 (CH), 132.5 (C<sub>quart.</sub>) 133.8 (CH), 137.8 (C<sub>quart.</sub>), 143.2 (C<sub>quart.</sub>), 134.9 (C<sub>quart.</sub>), 145.5 (C<sub>quart.</sub>), 190.5 (C<sub>quart.</sub>).<sup>[a]</sup> EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 490 (M<sup>+</sup>, 48), 379 (M<sup>+</sup>-C(O)C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S, 25), 365 (M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>C(O)C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S, 27), 364 (97), 111 (C(O)C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S<sup>+</sup>, 100). HR-MS berechnet für C<sub>31</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: 490.1061; gef.: 491.1068. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3060 cm<sup>-1</sup> (w), 3030 (w), 2925 (w), 1734 (m), 1662 (s), 1622 (m), 1483 (m), 1447 (s), 1414 (s), 1235 (m), 702 (s). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 254 nm (20200), 292 (14400), 332 (16700). Elementaranalyse für C<sub>31</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (490.7): C 75.89, H 4.52, S 13.07; gef.: C 76.05, H 4.92, S 12.41.

<sup>[a]</sup> Das Signal eines quartären Kohlenstoffkerns ist überlagert.

**2-[3-(4-Chlorphenyl)-1,1-diphenyl-1*H*-isochromen-4-yl]-1-(4-methoxyphenyl)-ethanon (37f)**

Das 1*H*-Isochromen **37f** fällt bei der Synthese von **38b** als Nebenprodukt in Spuren an. Der Strukturbeweis konnte mittels Röntgenstrukturanalyse (Tabelle 9.30) erbracht werden.

**6.4.5 Synthese der Indane 38****Allgemeine Synthesevorschrift für Indane 38**

In einem ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten Schlenkrohr aus dickwandigem Duranglas und Teflonschraubverschluss wurden 1.50 mmol 4-Methoxybenzoylchlorid **34c** und 1.65 mmol 1-Arylpropargyltritylether **32** in 6 ml Butyronitril und 6 ml Triethylamin gelöst. Um die Reaktionslösung von Sauerstoff zu befreien wurde mittels einer Kanüle 5 min lang ein schwacher Stickstoffstrom durch die Reaktionslösung geleitet. Im Anschluss wurde der Reaktionsansatz mit dem Katalysatorenengemisch, bestehend aus 53 mg PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.08 mmol) und 14 mg CuI (0.07 mmol), versetzt zunächst 1 h lang bei rt. gerührt und im Anschluss in einem thermostatisiertem Heizblock mit elektronischer Temperaturkontrolle 12 h lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt (Tabelle 6.8).

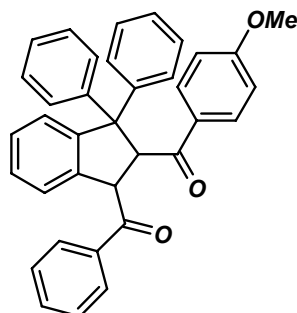
Nach verstrichener Reaktionszeit wurde der Reaktionsansatz auf rt. gekühlt, das Lösungsmittelgemisch im Vakuum entfernt und der verbliebene Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Hexan/Ethylacetat, 2:1). Nach säulenchromatographischer Reinigung und Fällung aus einer Pentan/Ether-Mischung erhielt man die Indane **38** als pulverförmige farblose Feststoffe.

Tabelle 6.8 Reaktionsbedingungen für die Synthese der Indane 38

Nr.	4-Methoxybenzoylchlorid <b>34c</b>	Propargyltritylether <b>32</b>	Reaktionsbedingungen	Indan <b>38</b> Ausbeute
1	256 mg (1.50 mmol) <b>34c</b>	618 mg (1.65 mmol) <b>32a</b>	rt., 1 h $\Delta$ , 12 h	549 mg (72 %) <b>38a</b>
2	256 mg (1.50 mmol) <b>34c</b>	675 mg (1.65 mmol) <b>32b</b>	rt., 1 h $\Delta$ , 12 h	538 mg (66 %) <b>38b</b>
3 <sup>[a]</sup>	220 mg (1.50 mmol) <b>34a</b>	667 mg (1.65 mmol) <b>32e</b>	rt., 1 h $\Delta$ , 12 h	486 mg (63 %) <b>38c/37d</b> (1:1)
4 <sup>[b]</sup>	<b>28a</b>	<b>32a</b>	$\mu$ W 120 °C 5min.	88 mg (62 %) <b>38d</b>

<sup>[a]</sup> **38c** wurde zusammen mit **37d** in einem 1:2.5 Verhältnis isoliert. Eine vollständige Charakterisierung ist bei **37d** zu finden. <sup>[b]</sup> **28a** und **32a** wurden rt. 1 h lang in THF mit 1.0 eq NEt<sub>3</sub> zur Reaktion gebracht und anschließend an Kieselgel filtriert. 142 mg (0.3 mmol) des Kupplungsprodukts wurden in 1.5 ml Butyronitril aufgenommen, mit 57 mg (1.15 eq) DBU versetzt und 5 min lang dielektrisch bei 120 °C geheizt.

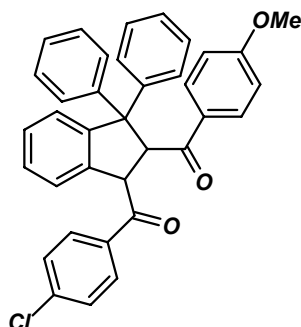
### [2-(4-Methoxybenzoyl)-3,3-diphenylindan-1-yl]-phenylmethanon (**38a**)



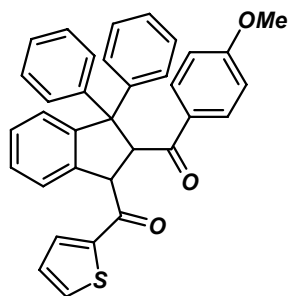
Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 2:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **38a** in einer Ausbeute von 549 mg (72 %) als farbloser Feststoff erhalten. Um Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten wurde **38a** aus Aceton kristallisiert. Smp.: 186 °C. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  3.79 (s, 3 H), 5.90 (d,  $J$  = 9.4 Hz, 1 H), 5.96 (d,  $J$  = 9.4 Hz, 1 H), 6.71 (m, 3 H), 6.75 (m, 2 H), 6.98 (d,  $J$  = 7.7 Hz, 1 H), 7.14-7.24 (m, 5 H), 7.29 (d,  $J$  = 7.1 Hz, 1 H), 7.34 (m, 2 H), 7.52-7.57 (m, 4 H), 7.64 (tt,  $J$  = 7.4 Hz,  $J$  = 1.4 Hz, 1 H), 7.69 (d,  $J$  = 9.0 Hz, 2 H), 8.17 (m, 2 H). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  52.8 (CH), 55.3 (CH<sub>3</sub>), 63.2 (CH), 65.3 (C<sub>quart.</sub>), 113.4 (CH), 123.7 (CH), 126.7 (CH), 126.9 (CH), 127.1 (CH), 127.4 (CH), 127.5 (CH), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 128.8 (CH), 129.3 (CH), 129.3 (CH), 130.0 (CH), 131.1 (CH), 131.3 (C<sub>quart.</sub>), 133.6 (CH), 137.7 (C<sub>quart.</sub>), 140.2 (C<sub>quart.</sub>), 140.9 (C<sub>quart.</sub>), 146.0 (C<sub>quart.</sub>), 149.3 (C<sub>quart.</sub>), 163.2 (C<sub>quart.</sub>), 198.0 (C<sub>quart.</sub>), 199.7 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 508 (M<sup>+</sup>, 76), 373 (M<sup>+</sup>-C(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>), 265

( $M^+ - C_6H_4CH(C_6H_5)_2$ , 25). HR-MS berechnet für  $C_{36}H_{28}O_3$ : 508.2038; gef.: 508.2025. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3059\text{ cm}^{-1}$  (w), 2839 (w), 1669 (s), 1599 (s), 1577 (m), 1477 (m), 1325 (m), 1263 (s), 1242 (s), 1171 (s), 1022 (m), 842 (m), 703 (s). UV/Vis ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 248 nm (17800), 284 (18400), 324 (1100). Elementaranalyse für  $C_{36}H_{28}O$  (508.6): C 85.01, H 5.55; gef.: C 85.24, H 5.50.

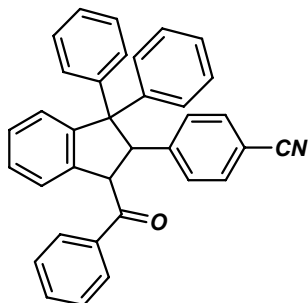
**(4-Chlorphenyl)-[2-(4-methoxybenzoyl)-3,3-diphenylindan-1-yl]-methanon (38b)**



Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 2:1) und Fällung aus Ether/Pentan wurde **38b** in einer Ausbeute von 538 mg (66 %) als farbloser Feststoff erhalten. Smp.: 201 °C.  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  3.79 (s, 3 H), 5.82 (d,  $J = 9.7$  Hz, 1 H), 5.90 (d,  $J = 9.7$  Hz, 1 H), 6.68-6.74 (m, 5 H), 6.94 (m, 1 H), 7.14-7.22 (m, 5 H), 7.27-7.36 (m, 3 H), 7.49-7.54 (m, 4 H), 7.66 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2 H), 8.10 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2 H).  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  52.7 (CH), 55.4 ( $CH_3$ ), 63.6 (CH), 65.4 ( $C_{quart.}$ ), 113.4 (CH), 123.5 (CH), 126.8 (CH), 127.0 (CH), 127.3 (CH), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 128.2 (CH), 128.2 (CH), 129.2 (CH), 129.3 (CH), 130.0 (CH), 130.7 (CH), 131.1 (CH), 131.2 ( $C_{quart.}$ ), 136.0 ( $C_{quart.}$ ), 140.0 ( $C_{quart.}$ ), 140.2 ( $C_{quart.}$ ), 140.7 ( $C_{quart.}$ ), 145.9 ( $C_{quart.}$ ), 149.3 ( $C_{quart.}$ ), 163.3 ( $C_{quart.}$ ), 197.9 ( $C_{quart.}$ ), 198.7 ( $C_{quart.}$ ). FAB MS ( $m/z$ ): 543 ( $M^+$ ). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 544 ( $M^+ (^{37}Cl)$ , 32), 542 ( $M^+ (^{35}Cl)$ , 78), 409 ( $M^+ (^{37}Cl) - CHC(O)C_6H_4OCH_3$ , 22), 407 ( $M^+ (^{35}Cl) - COC_6H_4OCH_3$ , 63), 394 ( $M^+ (^{37}Cl) - CH_2C(O)C_6H_4OCH_3$ , 35), 392 ( $M^+ (^{35}Cl) - CH_2C(O)C_6H_4OCH_3$ , 90). HR-MS berechnet für  $C_{36}H_{27}ClO_3$ : 542.1649; gef.: 542.1668. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3048\text{ cm}^{-1}$  (w), 1667 (s), 1628 (s), 1600 (s), 1510 (w), 1320 (m), 1262 (s), 1173 (s), 1093 (m), 1026 (m), 841 (s). UV/Vis ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 264 nm (18400), 286 (14000). Elementaranalyse für  $C_{36}H_{27}ClO_3$  (543.1): C 79.62, H 5.01, Cl 6.53; gef.: C 79.24, H 5.10, Cl 6.35.

**[3,3-Diphenyl-2-(thienyl-2-carbonyl)-indan-1-yl]-(4-methoxyphenyl)-methanon (38c)**

**38c** wurde als Nebenprodukt bei der Synthese von **37d** erhalten. Die vollständige Charakterisierung ist bei **37d** zu finden.

**4-(3-Benzoyl-1,1-diphenylindan-2-yl)-benzonnitril (38d)**

4-Iodbenzonnitril **28a** (1.0 eq) und Phenylpropargyltritylether **32a** (1.1 eq) wurden in THF mit 1.0 eq  $\text{NEt}_3$  eine Stunde lang bei rt. gekuppelt und anschließend an Kieselgel filtriert. 142 mg (0.3 mmol) des Kupplungsprodukts wurden in 1.5 ml Butyronitril gelöst, mit 57 mg (1.15 eq) DBU versetzt und 5 min lang bei 120 °C mit Mikrowellen bestrahlt. Zur Aufarbeitung wurde säulenchromatographische an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 2:1) gereinigt. Das Indan **38d** wurde in einer Ausbeute von 88 mg (62 %) als farbloser Feststoff erhalten. Smp.: 176-178 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  5.32 (d,  $J = 10.8$  Hz, 1 H), 5.64 (d,  $J = 10.8$  Hz, 1 H), 6.32 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2 H), 6.79-6.77 (m, 1 H), 6.88 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2 H), 6.99-7.08 (m, 3 H), 7.15-7.41 (m, 8 H), 7.49-7.63 (m, 5 H), 8.02 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  53.4 (CH), 57.8 (CH), 65.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 110.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 118.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 123.6 (CH), 126.6 (CH), 126.9 (CH), 126.9 (CH), 127.2 (CH), 127.6 (CH), 128.3 (CH), 128.4 (CH), 128.9 (CH), 129.0 (CH), 129.1 (CH), 130.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 130.4 (CH), 131.3 (CH), 133.8 (CH), 137.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 140.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 141.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 144.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 144.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 149.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 198.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 475 ( $\text{M}^+$ , 83), 370 ( $\text{M}^+ - \text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$ , 100). HR-MS berechnet für  $\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{F}_3\text{O}$ : 475.1936; gef.: 475.1938. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3045$   $\text{cm}^{-1}$  (w), 2233 (s), 1682 (s), 1618 (s), 1608 (s). Elementaranalyse für  $\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{NO}$  (475.6): C 88.39, H 5.30, N 2.95; gef.: C 88.36, H 5.29, N 2.93.

## 6.5 Dreikomponentenreaktionen auf Basis vinyloger Michael-Additionen – Synthese der Enaminocarbonsäurederivate **47** und **48**

### Allgemeine Synthesevorschrift für Enaminoderivate **47** und **48**

In einem ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten Schlenkrohr aus dickwandigem Duranglas und Teflonschraubverschluss wurden 1.00 mmol des *N*-Iodphenylalkinylamids **2** bzw. des Alkensäureiodphenylesters **3a** und 1.10 mmol des terminalen Acetylens **1** in 10 ml THF gelöst. Um die Reaktionslösung von Sauerstoff zu befreien wurde mittels einer Kanüle 5 min lang ein schwacher Stickstoffstrom eingeleitet. Im Anschluss wurde der Reaktionsansatz mit 1.7 ml DIPEA (10.0 mmol) und dem Katalysatorenngemisch, bestehend aus 35 mg PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.05 mmol) und 10 mg CuI (0.05 mmol), versetzt. Der Reaktionsansatz wurde zunächst über Nacht bei rt. gerührt, anschließend mit dem entsprechenden Amin **46** und 5 ml Ethanol versetzt und in einem thermostatisiertem Ölbad mit elektronischer Temperaturkontrolle 24 h lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt (Tabelle 6.9).

Nach verstrichener Reaktionszeit wurde der Reaktionsansatz auf rt. gekühlt, das Lösungsmittelgemisch im Vakuum entfernt und der verbliebene Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Hexan/Aceton). Nach säulenchromatographischer Reinigung und Kristallisation aus einer Chloroform/Pentan-Mischung erhielt man das Enaminolacton **47** und die Enaminolactame **48** in Form von kristallinen, rotfluoreszierenden Feststoffen.

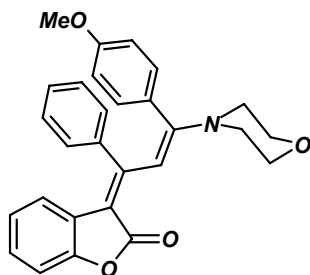
**Tabelle 6.9** Reaktionsbedingungen für die Synthese der Enaminoderivate **47** und **48**

Nr.	<i>N</i> -Iodphenylalkinyl- amid <b>2</b> , bzw. <b>3a</b>	terminales Acetylen <b>1</b>	Amin <b>46</b>	Enaminoderivat <b>47</b> und <b>48</b> Ausbeute
1	349 mg (1.00 mmol) <b>3a</b>	145 mg (1.10 mmol) <b>1b</b>	1.7 ml (20.0 mmol) <b>46a</b>	324 mg (74 %) <b>47</b>
2	501 mg (1.00 mmol) <b>2b</b>	145 mg (1.10 mmol) <b>1b</b>	1.7 ml (20.0 mmol) <b>46a</b>	476 mg (80 %) <b>48a</b>
3	501 mg (1.00 mmol) <b>2b</b>	150 mg (1.10 mmol) <b>1d</b>	1.6 ml (20.0 mmol) <b>46b</b>	506 mg (87 %) <b>48b</b>
4	637 mg (1.00 mmol) <b>2g</b>	0.12 ml (1.10 mmol) <b>1a</b>	1.6 ml (20.0 mmol) <b>46b</b>	520 mg (76 %) <b>48c</b>
5	501 mg (1.00 mmol) <b>2b</b>	145 mg (1.10 mmol) <b>1b</b>	1.7 ml (20.0 mmol) <b>46c</b>	526 mg (93 %) <b>48d</b>

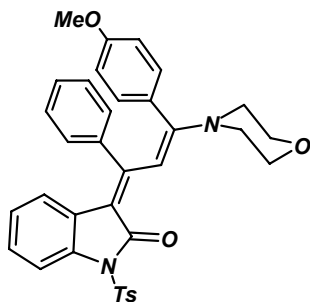


## 6 Experimenteller Teil

Nr.	<i>N</i> -Iodphenylalkinyl- amid <b>2</b> , bzw. <b>3a</b>	terminales Acetylen <b>1</b>	Amin <b>46</b>	Enaminoderivat <b>47</b> und <b>48</b> Ausbeute
6	501 mg (1.00 mmol) <b>2b</b>	140 mg (1.10 mmol) <b>1i</b>	2.21 g (10.0 mmol) <b>46d</b>	688 mg (95 %) <b>48e</b>
7	460 mg (1.00 mmol) <b>2h</b>	145 mg (1.10 mmol) <b>1b</b>	1.7 ml (20.0 mmol) <b>46a</b>	460 mg (83 %) <b>48f</b>
8	460 mg (1.00 mmol) <b>2h</b>	162 mg (1.10 mmol) <b>1j</b>	1.6 ml (20.0 mmol) <b>46b</b>	537 mg (98 %) <b>48g</b>
9	460 mg (1.00 mmol) <b>2h</b>	140 mg (1.10 mmol) <b>1i</b>	1.6 ml (20.0 mmol) <b>46b</b>	498 mg (94 %) <b>48h</b>
10	455 mg (1.00 mmol) <b>2i</b>	150 mg (1.10 mmol) <b>1d</b>	1.6 ml (20.0 mmol) <b>46b</b>	473 mg (88 %) <b>48i</b>
11	455 mg (1.00 mmol) <b>2i</b>	145 mg (1.10 mmol) <b>1b</b>	1.7 ml (20.0 mmol) <b>46c</b>	476 mg (92 %) <b>48j</b>
12	455 mg (1.00 mmol) <b>2i</b>	145 mg (1.10 mmol) <b>1b</b>	377 mg (3.0 mmol) <b>46e</b>	416 mg (76 %) <b>48k</b>
			+1.0 ml DIPEA	
13	455 mg (1.00 mmol) <b>2i</b>	140 mg (1.10 mmol) <b>1i</b>	2.21 g (10.0 mmol) <b>46d</b>	633 mg (94 %) <b>48l</b>
14	390 mg (1.00 mmol) <b>2c</b>	145 mg (1.10 mmol) <b>1b</b>	1.7 ml (20.0 mmol) <b>46a</b>	286 mg (60 %) <b>48m</b>
15	403 mg (1.00 mmol) <b>2j</b>	174 mg (1.10 mmol) <b>1e</b>	1.6 ml (20.0 mmol) <b>46b</b>	488 mg (97 %) <b>48n</b>
16	390 mg (1.00 mmol) <b>2c</b>	145 mg (1.10 mmol) <b>1b</b>	1.6 ml (20.0 mmol) <b>46b</b>	378 mg (89 %) <b>48o</b>
17	403 mg (1.00 mmol) <b>2j</b>	174 mg (1.10 mmol) <b>1e</b>	1.7 ml (20.0 mmol) <b>46a</b>	493 mg (95 %) <b>48p</b>
18	390 mg (1.00 mmol) <b>2c</b>	140 mg (1.10 mmol) <b>1i</b>	2.6 ml (20.0 mmol) <b>46f</b>	493 mg (95 %) <b>48q</b>
19	347 mg (1.00 mmol) <b>2a</b>	140 mg (1.10 mmol) <b>1i</b>	2.21 g (10.0 mmol) <b>46d</b>	548 mg (97 %) <b>48r</b>
20	362 mg (1.00 mmol) <b>2d</b>	145 mg (1.10 mmol) <b>1b</b>	1.7 ml (20.0 mmol) <b>46a</b>	398 mg (88 %) <b>48s</b>
21	362 mg (1.00 mmol) <b>2d</b>	150 mg (1.10 mmol) <b>1d</b>	1.7 ml (20.0 mmol) <b>46a</b>	438 mg (99 %) <b>48t</b>
22	362 mg (1.00 mmol) <b>2d</b>	145 mg (1.10 mmol) <b>1b</b>	1.6 ml (20.0 mmol) <b>46b</b>	401 mg (92 %) <b>48u</b>
23	362 mg (1.00 mmol) <b>2d</b>	150 mg (1.10 mmol) <b>1d</b>	1.6 ml (20.0 mmol) <b>46b</b>	367 mg (86 %) <b>48v</b>

**3-[(*E*)-3-(4-Methoxyphenyl)-3-morpholin-4-yl-1-phenylprop-2-en-(*E*)-yliden]-3H-benzofuran-2-on (47)**


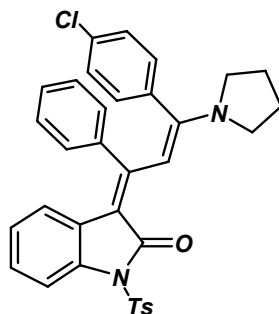
Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Aceton, 4:1) und Kristallisation aus Chloroform/Pentan wurde **47** in einer Ausbeute von 324 mg (74 %) als rot fluoreszierender Feststoff erhalten. Smp.: 222 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.30 (m, 4 H), 3.71 (s, 3 H), 3.73 (m, 4 H), 5.48 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H), 6.48 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H), 6.55 (m, 1 H), 6.80 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H), 6.83 (m, 3 H), 6.99-7.04 (m, 4 H), 7.41 (s, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 49.3 (CH<sub>2</sub>), 55.3 (CH<sub>3</sub>), 66.6 (CH<sub>2</sub>), 105.7 (CH), 108.7 (C<sub>quart.</sub>), 109.6 (CH), 113.5 (CH), 120.9 (CH), 122.3 (CH), 125.5 (CH), 126.4 (C<sub>quart.</sub>), 127.4 (CH), 127.9 (C<sub>quart.</sub>), 128.0 (CH), 128.9 (CH), 131.6 (CH), 139.4 (C<sub>quart.</sub>), 151.2 (C<sub>quart.</sub>), 159.5 (C<sub>quart.</sub>), 159.9 (C<sub>quart.</sub>), 163.7 (C<sub>quart.</sub>), 168.6 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 439 (M<sup>+</sup>, 100), 306 (65). HR-MS berechnet für C<sub>28</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>4</sub>: 439.1784; gef.: 439.1776. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2987 cm<sup>-1</sup> (w), 2966 (w), 1722 (m), 1610 (s), 1491 (s), 1351 (m), 1321 (m), 1243 (s), 1152 (m), 1024 (s). UV/Vis (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (ε) 472 nm (32900). UV/Vis ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): λ<sub>max</sub> (ε) 466 nm (29000). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 468 nm (34900). UV/Vis (THF): λ<sub>max</sub> (ε) 460 nm (34600). Elementaranalyse für C<sub>28</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>4</sub> (439.5): ber.: C 76.52, H 5.73, N 3.19; gef.: C 76.52, H 5.70, N 3.24.

**3-[(*E*)-3-(4-Methoxyphenyl)-3-morpholin-4-yl-1-phenylprop-2-en-(*Z*)-yliden]-1-(toluol-4-sulfonyl)1,3-dihydroindol-2-on (48a)**


Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Aceton, 2:1) und Kristallisation aus Chloroform/Pentan wurde **48a** in einer Ausbeute von 476 mg (80 %) als rot fluoreszierender Feststoff erhalten. Smp.: 232 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 2.42 (s,

3 H), 3.26 (br, 4 H), 3.69 (m, 4 H), 3.70 (s, 3 H), 5.42 (d,  $J = 7.5$  Hz, 1 H), 6.45 (d,  $J = 7.7$  Hz, 2 H), 6.53 (t,  $J = 8.0$  Hz, 1 H), 6.74 (m, 4 H), 6.93-7.04 (m, 4 H), 7.31 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2 H), 7.41 (s, 1 H), 7.89 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1 H), 8.04 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2 H).  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  21.7 ( $\text{CH}_3$ ), 49.3 ( $\text{CH}_2$ ), 55.2 ( $\text{CH}_3$ ), 66.6 ( $\text{CH}_2$ ), 106.9 ( $\text{CH}$ ), 111.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 112.4 ( $\text{CH}$ ), 113.4 ( $\text{CH}$ ), 121.0 ( $\text{CH}$ ), 122.8 ( $\text{CH}$ ), 125.0 ( $\text{CH}$ ), 126.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 127.4 ( $\text{CH}$ ), 127.7 ( $\text{CH}$ ), 127.9 ( $\text{CH}$ ), 128.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 129.1 ( $\text{CH}$ ), 129.5 ( $\text{CH}$ ), 131.5 ( $\text{CH}$ ), 135.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 136.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 139.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 144.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 159.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 159.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 164.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 165.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 592 ( $\text{M}^+$ , 100), 437 ( $\text{M}^+ - \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ , 59). HR-MS berechnet für  $\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$ : 592.2032; gef.: 592.2022. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2974$   $\text{cm}^{-1}$  (w), 2945 (w), 1684 (m), 1608 (m), 1506 (s), 1488 (s), 1347 (m), 1237 (s), 1167 (m), 1072 (s), 574 (s). UV/Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 252 (21700), 488 (33300). UV/Vis ( $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 482 (20200). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 252 nm (21500), 484 (32300). UV/Vis (THF):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 256 nm (21400), 472 (30400). Elementaranalyse für: ber.: C 70.93, H 5.44, N 4.73, S 5.41; gef.: C 70.54, H 5.39, N 4.72, S 5.40.

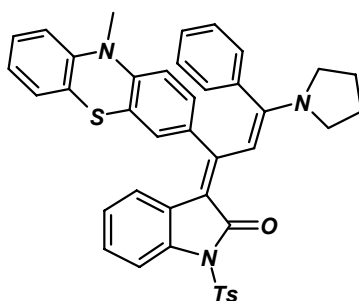
### 3-[(*E*)-3-(4-Chlorphenyl)-1-phenyl-3-pyrrolidin-1-yl-prop-2-en-(*E*)-yliden]-1-(toluol-4-sulfonyl)-1,3-dihydroindol-2-on (48b)



Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Aceton, 2:1) und Kristallisation aus Chloroform/Pentan wurde **48b** in einer Ausbeute von 506 mg (87 %) als rot fluoreszierender Feststoff erhalten. Smp.: 248 °C.  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.80 (br, 2 H), 2.04 (br, 2 H), 2.40 (s, 3 H), 2.89 (br, 2 H), 3.71 (br, 2 H), 5.18 (d,  $J = 7.7$  Hz, 1 H), 6.50 (dt,  $J = 8.1$  Hz,  $J = 0.9$  Hz, 1 H), 6.70 (m, 4 H), 6.86-6.92 (m, 3 H), 6.97 (m, 2 H), 7.10 (m, 1 H), 7.29 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2 H), 7.62 (s, 1 H), 7.87 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1 H), 8.03 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2 H).  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  21.6 ( $\text{CH}_3$ ), 25.2 ( $\text{CH}_2$ ), 25.2 ( $\text{CH}_2$ ), 49.9 ( $\text{CH}_2$ ), 50.1 ( $\text{CH}_2$ ), 104.5 ( $\text{CH}$ ), 108.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 112.3 ( $\text{CH}$ ), 120.5 ( $\text{CH}$ ), 122.7 ( $\text{CH}$ ), 124.1 ( $\text{CH}$ ), 126.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 127.2 ( $\text{CH}$ ), 127.6 ( $\text{CH}$ ), 127.9 ( $\text{CH}$ ), 128.2 ( $\text{CH}$ ), 129.1 ( $\text{CH}$ ), 129.5 ( $\text{CH}$ ), 130.2 ( $\text{CH}$ ), 133.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 134.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 134.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 136.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 139.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 144.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 160.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 582 ( $\text{M}^+ (^{37}\text{Cl})$ , 40), 580 ( $\text{M}^+ (^{35}\text{Cl})$ ,

100), 427 ( $M^+({}^{37}\text{Cl})\text{-SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ , 33), 425 ( $M^+({}^{35}\text{Cl})\text{-SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ , 74). HR-MS berechnet für  $\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{S}$ : 580.1587; gef.: 580.1577. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2947\text{ cm}^{-1}$  (w), 1636 (s), 1506 (s), 1357 (m), 1312 (s), 1296 (m), 1169 (m), 1073 (s). UV/Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 248 nm (22800), 274 (13700), 464 (44400), 484 (54000). UV/Vis ( $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 464 nm (33700), 480 (38600). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 248 nm (20600), 274 (12700), 464 (35700), 486 (41500). UV/Vis (THF):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 246 nm (17700), 466 (28700), 480 (30000). UV/Vis ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 468 nm (37500), 478 (37800). Elementaranalyse für  $\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{S}$ : ber.: C 70.27, H 5.03, N 4.82, S 5.52, Cl 6.10; gef.: C 70.02, H 4.99, N 4.97, S 5.64, Cl 6.27.

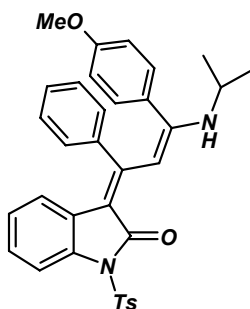
**3-[(E)-1-(10-Methyl-10H-phenothiazin-3-yl)-3-phenyl-3-pyrrolidin-1-ylprop-2-en-(E)-yliden]-1-(toluol-4-sulfonyl)-1,3-dihydroindol-2-on (48c)**



Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Aceton, 1:1) und Kristallisation aus Chloroform/Pentan wurde **48c** in einer Ausbeute von 520 mg (76 %) als rot fluoreszierender Feststoff erhalten. Smp.: 283 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.76 (br, 1 H), 2.02 (br, 1 H), 2.40 (s, 3 H), 2.88 (s, 3 H), 3.27 (br, 1 H), 3.71 (br, 1 H), 5.76 (d,  $J = 7.7$  Hz, 1 H), 6.34 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1 H), 6.44 (d,  $J = 1.8$  Hz, 1 H), 6.56-6.63 (m, 3 H), 6.64-6.78 (m, 4 H), 6.81 (dd,  $J = 8.1$  Hz,  $J = 0.8$  Hz, 2 H), 6.88 (m, 1 H), 6.91 (m, 2 H), 6.98 (dd,  $J = 7.5$  Hz,  $J = 1.0$  Hz, 1 H), 7.12 (dd,  $J = 7.6$  Hz,  $J = 1.5$  Hz, 1 H), 7.21 (ddd,  $J = 8.8$  Hz,  $J = 8.1$  Hz,  $J = 1.5$  Hz, 1 H), 7.27 (m, 1 H), 7.29 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2 H), 7.54 (s, 1 H), 7.89 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1 H), 8.03 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  21.6 ( $\text{CH}_3$ ), 25.1 ( $\text{CH}_2$ ), 25.1 ( $\text{CH}_2$ ), 35.2 ( $\text{CH}_3$ ), 49.8 ( $\text{CH}_2$ ), 51.0 ( $\text{CH}_2$ ), 104.7 (CH), 106.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 112.2 (CH), 113.6 (CH), 114.0 (CH), 120.4 (CH), 122.5 (CH), 122.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 122.8 (CH), 123.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 123.7 (CH), 127.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 127.1 (CH), 127.4 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 128.2 (CH), 128.3 (CH), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 129.5 (CH), 133.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 134.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 136.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 136.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 144.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 144.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 145.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 157.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 162.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 165.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). FAB MS ( $m/z$  (%)): 682 ( $M^+ + \text{H}$ , 100), 681 ( $M^+$ , 93), 526 ( $M^+ - \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ , 24). HR-FAB: berechnet für  $\text{C}_{41}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_2$ : 681.2120; gef.: 681.2109. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3063\text{ cm}^{-1}$  (w), 2972 (w), 2879 (w), 1677 (s), 1597 (m), 1496 (s), 1465 (s), 1357

(s), 1297 (s), 1172 (s), 1129 (m), 1074 (s), 746 (m), 571 (s). UV/Vis (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 258 nm (22700), 464 (19200), 488 (24800). UV/Vis ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 464 nm (24300), 488 (28900). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 256 nm (37500), 464 (30000), 490 (37500). UV/Vis (THF):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 258 nm (41200), 464 (30100), 486 (33300). Elementaranalyse für C<sub>47</sub>H<sub>42</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S · CHCl<sub>3</sub> (881.2): ber.: C 65.24, H 4.90, N 5.75; gef.: C 65.10, H 4.74, N 5.52.

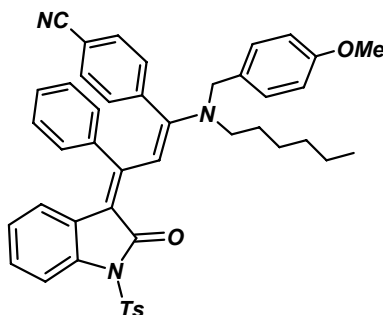
**3-[(E)-3-Isopropylamino-3-(4-methoxyphenyl)-1-phenylprop-2-en-(E)-yliden]-1-(toluol-4-sulfonyl)-1,3-dihydroindol-2-on (48d)**



Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Aceton, 1:1) und Kristallisation aus Chloroform/Pentan wurde **48d** in einer Ausbeute von 526 mg (93 %) als rot fluoreszierender Feststoff erhalten. Smp.: 240 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  0.61 (br, 3 H), 1.32 (br, 3 H), 2.40 (s, 3 H), 3.74 (m, 1 H), 3.81 (s, 3 H), 4.65 (br, 1 H), 5.53 (br, 1 H), 6.53 (m, 2 H), 6.94 (m, 5 H), 7.32 (m, 4 H), 7.59 (m, 3 H), 7.85 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1 H), 7.93 (d,  $J$  = 7.4 Hz, 2 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  21.6 (CH<sub>3</sub>), 21.9(CH<sub>3</sub>), 22.9(CH<sub>3</sub>), 46.9 (C<sub>quart</sub>), 55.6 (CH<sub>3</sub>), 102.4 (CH), 108.6 (C<sub>quart</sub>), 112.6 (CH), 113.8 (CH), 120.9 (CH), 123.1 (CH), 124.8 (CH), 126.7 (C<sub>quart</sub>), 127.6 (CH), 127.9 (CH), 128.4 (CH), 129.2 (CH), 129.7 (CH), 130.1 (CH), 130.5 (C<sub>quart</sub>), 133.9 (C<sub>quart</sub>), 135.1 (C<sub>quart</sub>), 136.9 (C<sub>quart</sub>), 138.4 9 (C<sub>quart</sub>), 140.1 9 (C<sub>quart</sub>), 145.2 (C<sub>quart</sub>), 165.6 (C<sub>quart</sub>).<sup>[a]</sup> EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 564 (M<sup>+</sup>, 25), 410 (18), 409 (M<sup>+</sup>-SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, 71), 408 (50), 368 (12) 367 (54), 366 (56), 353 (12), 352 (51), 351 (64), 134 (100). HR-MS berechnet für C<sub>34</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S: 564.2083; gef.: 564.2083. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2963 cm<sup>-1</sup> (w), 1682 (s), 1607 (m), 1504 (s), 1486 (s), 1366 (m), 1320 (m), 1249 (s), 1168 (s), 1065 (s), 573 (s). UV/Vis (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 482 nm (45100). UV/Vis ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 480 nm (40850). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 480 nm (37600). UV/Vis (THF):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 478 nm (40100). Elementaranalyse für C<sub>34</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S · 0.1 CHCl<sub>3</sub> : ber.: C 71.03, H 5.61, N 4.86, S 5.56, Cl 1.84; gef.: C 70.83, H 5.61, N 4.84, S 5.70, Cl 1.56.

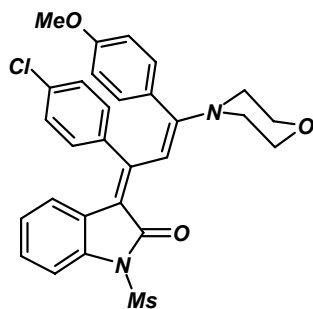
<sup>[a]</sup> Das Signal des tertiären Kohlenstoffatoms der Isopropylgruppe ist nicht identifizierbar.

**4-{(E)-1-[Hexyl-(4-methoxybenzyl)-amino]-3-[2-oxo-1-(toluol-4-sulfonyl)-1,2-dihydroindol-(3E)-yliden]-3-phenylpropenyl}-benzonitril (48e)**

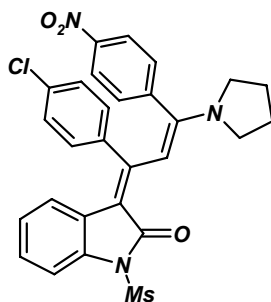


Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Aceton, 2:1) und Kristallisation aus Chloroform/Pentan wurde **48e** in einer Ausbeute von 688 mg (95 %) als rot fluoreszierender Feststoff erhalten. Smp.: 173 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.87 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3 H), 1.21 (m, 8 H), 2.43 (s, 3 H), 3.16 (br, 2 H), 3.81 (s, 3 H), 4.27 (br, 2 H), 5.32 (d,  $J = 7.7$  Hz, 1 H), 6.51 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1 H), 6.61 (d,  $J = 6.6$  Hz, 2 H), 6.86 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H), 6.91 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2 H), 6.96 (m, 3 H), 7.09 (m, 3 H), 7.18 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2 H), 7.31 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2 H), 7.61 (s, 1 H), 7.88 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1 H), 8.05 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  13.9 ( $\text{CH}_3$ ), 21.6 ( $\text{CH}_3$ ), 22.5 ( $\text{CH}_2$ ), 26.4 ( $\text{CH}_2$ ), 26.4 ( $\text{CH}_2$ ), 31.3 ( $\text{CH}_2$ ), 51.1 ( $\text{CH}_2$ ), 54.0 ( $\text{CH}_2$ ), 55.3 ( $\text{CH}_3$ ), 111.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 111.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 112.4 (CH), 114.1 (CH), 118.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 120.9 (CH), 122.9 (CH), 125.3 (CH), 125.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 127.7 (CH), 127.9 (CH), 128.2 (CH), 128.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 129.1 (CH), 129.4 (CH), 130.6 (CH), 131.2 (CH), 132.1 (CH), 133.0 (CH), 135.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 136.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 139.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 141.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 144.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 156.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 159.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 160.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 165.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 721 ( $\text{M}^+$ , 82), 566 ( $\text{M}^+ - \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ , 22), 435 (68), 405 (68), 369 (100). HR-MS berechnet für  $\text{C}_{45}\text{H}_{43}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ : 721.2974; gef.: 721.2927. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2956$   $\text{cm}^{-1}$  (w), 2930 (w), 2859 (w), 2229 (w), 1682 (m), 1631 (m), 1512 (s), 1489 (m), 1455 (m), 1346 (m), 1247 (s), 1168 (s), 1074 (s), 571 (s). UV/Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 488 nm (28400). UV/Vis ( $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 486 nm (33000). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 488 nm (23200). UV/Vis (THF):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 484 nm (28400). Elementaranalyse für  $\text{C}_{45}\text{H}_{43}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ : ber.: C 74.87, H 6.00, N 5.82; gef.: C 75.09, H 5.95, N 5.95.

**3-[(*E*)-1-(4-Chlorphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-3-morpholin-4-yl-prop-2-en-(*E*)-yliden]-1-methansulfonyl-1,3-dihydroindol-2-on (48f)**



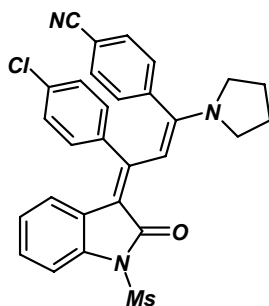
Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Aceton, 1:1) und Kristallisation aus Chloroform/Pentan wurde **48f** in einer Ausbeute von 460 mg (83 %) als rot fluoreszierender Feststoff erhalten. Smp.: 218 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.32 (m, 4 H), 3.48 (s, 3 H), 3.72 (m, 4 H), 3.76 (s, 3 H), 5.65 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1 H), 6.55 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2 H), 6.61 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1 H), 6.75 (m, 4 H), 6.93-6.99 (m, 3 H), 7.53 (m, 1 H), 7.75 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  41.7 ( $\text{CH}_3$ ), 49.3 ( $\text{CH}_2$ ), 55.4 ( $\text{CH}_3$ ), 66.5 ( $\text{CH}_2$ ), 106.3 (CH), 110.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 112.4 (CH), 113.5 (CH), 120.9 (CH), 123.0 (CH), 125.2 (CH), 125.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 127.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 128.2 (CH), 130.5 (CH), 131.4 (CH), 133.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 135.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 138.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 158.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 160.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 164.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 166.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 552 ( $\text{M}^+$  ( $^{37}\text{Cl}$ ), 56), 552 ( $\text{M}^+$  ( $^{35}\text{Cl}$ ), 100), 473 ( $\text{M}^+$  ( $^{37}\text{Cl}$ )- $\text{SO}_2\text{CH}_3$ , 18), 471 ( $\text{M}^+$  ( $^{35}\text{Cl}$ )- $\text{SO}_2\text{CH}_3$ , 36). HR-MS berechnet für  $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{ClN}_2\text{O}_5\text{S}$ : 550.1329; gef.: 550.1315. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2976$   $\text{cm}^{-1}$  (w), 2942 (w), 1670 (m), 1608 (w), 1506 (s), 1486 (s), 1348 (s), 1238 (s), 1160 (s), 1027 (m), 537 (s). UV/Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 268 nm (13800), 486 (34000). UV/Vis ( $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 480 nm (37100). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 268 nm (14200), 474 (32300). UV/Vis (THF):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 272 nm (12700), 474 (28600). Elementaranalyse für: ber.: C 63.21, H 4.94, N 5.08, S 5.82, Cl 6.43; gef.: C 62.94, H 4.95, N 5.07, S 5.93, Cl 6.44.

**3-[(*E*)-1-(4-Chlorphenyl)-3-(4-nitrophenyl)-3-pyrrolidin-1-ylprop-2-en-(*E*)-yliden]-1-methansulfonyl-1,3-dihydroindol-2-on (48g)**


Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Aceton, 1:1) und Kristallisation aus Chloroform/Pentan wurde **48g** in einer Ausbeute von 537 mg (98 %) als roter Feststoff erhalten. Smp.: 276 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.86 (br, 2 H), 2.05 (br, 2 H), 2.88 (br, 2 H), 3.46 (s, 3 H), 3.74 (br, 2 H), 5.45 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1 H), 6.58 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1 H), 6.73 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2 H), 6.93 (m, 1 H), 6.96 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2 H), 7.00 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2 H), 7.71 (s, 1 H), 7.74 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1 H), 7.90 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  25.1 ( $\text{CH}_2$ ), 26.0 ( $\text{CH}_2$ ), 41.7 ( $\text{CH}_3$ ), 50.1 ( $\text{CH}_2$ ), 50.7 ( $\text{CH}_2$ ), 104.4 (CH), 108.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 112.5 (CH), 120.7 (CH), 123.0 (CH), 123.1 (CH), 125.0 (CH), 125.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 128.6 (CH), 130.0 (CH), 130.7 (CH), 134.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 134.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 137.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 142.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 147.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 155.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 158.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 166.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 550 ( $\text{M}^+$ , 1), 79 ( $\text{SO}_2\text{CH}_3^+$ , 100). HR-MS berechnet für  $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{ClN}_3\text{O}_5\text{S}$ : 549.1125; gef.: 549.1119. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2968$   $\text{cm}^{-1}$  (w), 1653 (s), 1636 (s), 1522 (s), 1507 (s), 1474 (m), 1354 (m), 1329 (s), 1312 (s), 1296 (s), 1163 (m), 1132 (m), 1078 (m), 537 (m). UV/Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 278 nm (17350), 460 (33850), 486 (38100). UV/Vis ( $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 464 nm (30100), 482 (31900). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 278 nm (11000), 468 (19250), 484 (20050). UV/Vis (THF):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 274 nm (19400), 464 (6150), 482 (11000). Elementaranalyse für  $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{ClN}_3\text{O}_5\text{S} \cdot 0.5 \text{CHCl}_3$ : ber.: C 56.14, H 4.05, N 6.89, S 5.26, Cl 14.54; gef.: C 55.93, H 3.99, N 6.60, S 5.18, Cl 14.59.

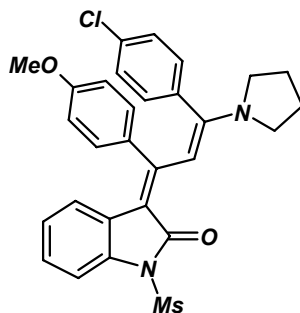


**4-{(E)-3-(4-Chlorphenyl)-3-[1-methansulfonyl-2-oxo-1,2-dihydroindol-(3E)-yliden]-1-pyrrolidin-1-ylpropenyl}-benzotrifluorid (48h)**

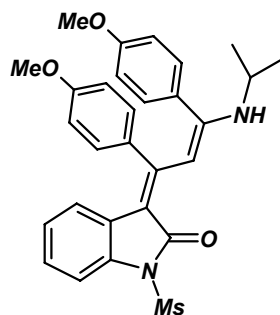


Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Aceton, 2:1) und Kristallisation aus Chloroform/Pentan wurde **48h** in einer Ausbeute von 498 mg (94 %) als rot fluoreszierender Feststoff erhalten. Smp.: 252 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.86 (br, 2 H), 2.06 (br, 2 H), 2.88 (br, 2 H), 3.47 (s, 3 H), 3.74 (br, 2 H), 5.46 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 6.60 (t, *J* = 7.6 Hz, 1 H), 6.73 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 6.94 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H), 6.94 (m, 1 H), 7.00 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 7.35 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H), 7.69 (s, 1 H), 7.75 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 25.0 (CH<sub>2</sub>), 25.3 (CH<sub>2</sub>), 41.7 (CH<sub>3</sub>), 49.8 (CH<sub>2</sub>), 50.6 (CH<sub>2</sub>), 104.3 (CH), 108.6 (C<sub>quart.</sub>), 111.8 (C<sub>quart.</sub>), 112.4 (CH), 117.9 (C<sub>quart.</sub>), 120.6 (CH), 123.1 (CH), 124.9 (CH), 125.7 (C<sub>quart.</sub>), 128.6 (CH), 129.7 (CH), 130.7 (CH), 131.6 (CH), 134.2 (C<sub>quart.</sub>), 134.7 (C<sub>quart.</sub>), 137.5 (C<sub>quart.</sub>), 141.1 (C<sub>quart.</sub>), 156.1 (C<sub>quart.</sub>), 159.1 (C<sub>quart.</sub>), 166.6 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 529 (M<sup>+</sup>, 5), 450 (M<sup>+</sup>–SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 3), 79 (SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub><sup>+</sup>, 100). HR-MS berechnet für C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S: 529.1227; gef.: 529.1206. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2977 cm<sup>-1</sup> (w), 2877 (w), 2232 (m), 1669 (s), 1503 (s), 1488 (s), 1453 (s), 1357 (s), 1313 (s), 1296 (s), 1249 (m), 1164 (s), 1132 (m), 1078 (s), 536 (s). UV/Vis (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (ε) 462 nm (22100), 484 (29800). UV/Vis ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): λ<sub>max</sub> (ε) 462 nm (31500), 482 (35800). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 466 nm (37700), 488 (40500). UV/Vis (THF): λ<sub>max</sub> (ε) 462 nm (11100), 484 (11800). Elementaranalyse für C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S · 0.5 CHCl<sub>3</sub>: ber.: C 59.61, H 4.19, N 7.09, S 5.44, Cl 15.03; gef.: C 59.20, H 4.09, N 6.66, S 5.25, Cl 14.71.

**3-[(*E*)-3-(4-Chlorphenyl)-1-(4-methoxyphenyl)-3-pyrrolidin-1-yl-prop-2-en-(*E*)-yliden]-1-methansulfonyl-1,3-dihydroindol-2-on (48i)**

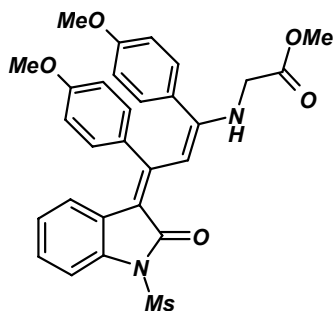


Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Aceton, 2:1) und Kristallisation aus Chloroform/Pentan wurde **48i** in einer Ausbeute von 473 mg (88 %) als rot fluoreszierender Feststoff erhalten. Smp.: 268 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.82 (br, 2 H), 2.05 (br, 2 H), 2.95 (br, 2 H), 3.47 (s, 3 H), 3.74 (br, 2 H), 3.78 (s, 3 H), 5.52 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H), 6.52-6.60 (m, 3 H), 6.68 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 6.74 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 6.89 (dt, *J* = 8.0 Hz, *J* = 0.8 Hz, 1 H), 6.96 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 7.65 (s, 1 H), 7.74 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 25.2 (CH<sub>2</sub>), 25.2 (CH<sub>2</sub>), 41.6 (CH<sub>3</sub>), 50.0 (CH<sub>2</sub>), 51.0 (CH<sub>2</sub>), 55.4 (CH<sub>3</sub>), 104.9 (CH), 107.7 (C<sub>quart.</sub>), 112.2 (CH), 113.8 (CH), 120.6 (CH), 122.8 (CH), 123.9 (CH), 126.6 (C<sub>quart.</sub>), 127.9 (CH), 130.1 (CH), 130.4 (CH), 131.6 (C<sub>quart.</sub>), 133.7 (C<sub>quart.</sub>), 134.3 (C<sub>quart.</sub>), 135.0 (C<sub>quart.</sub>), 159.1 (C<sub>quart.</sub>), 159.2 (C<sub>quart.</sub>), 161.0 (C<sub>quart.</sub>), 166.6 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 536 (M<sup>+</sup> (<sup>37</sup>Cl), 34), 534 (M<sup>+</sup> (<sup>35</sup>Cl), 79), 457 (M<sup>+</sup> (<sup>37</sup>Cl)-SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 12), 455 (M<sup>+</sup> (<sup>35</sup>Cl)-SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 40), 326 (M<sup>+</sup> (<sup>37</sup>Cl)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl, 33), 324 (M<sup>+</sup> (<sup>35</sup>Cl)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl, 100). HR-MS berechnet für C<sub>29</sub>H<sub>27</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S: 534.1380; gef.: 534.1348. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2944 cm<sup>-1</sup> (w), 1635 (s), 1497 (m), 1453 (m), 1357 (m), 1248 (m), 1163 (s), 1080 (s). UV/Vis (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 274 nm (14600), 458 (38900), 482 (47700). UV/Vis ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 464 nm (12200), 484 (13800). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 264 nm (15000), 466 (34200), 486 (40700). UV/Vis (THF):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 258 nm (9800), 464 (27500), 482 (28800). UV/Vis (THF):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 478 nm (26800). Elementaranalyse für C<sub>29</sub>H<sub>27</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S · 0.5 CHCl<sub>3</sub>: ber.: C 59.58, H 4.66, N 4.71, S 5.39, Cl 14.90; gef.: C 59.44, H 4.69, N 4.65, S 5.44, Cl 14.56.

**3-[(E)-3-Isopropylamino-1,3-bis-(4-methoxyphenyl)-prop-2-en-(E)-yliden]-1-methansulfonyl-1,3-dihydroindol-2-on (48j)**

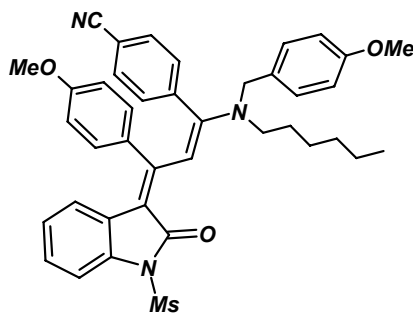
Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Aceton, 1:1) und Kristallisation aus Chloroform/Pentan wurde **48j** in einer Ausbeute von 476 mg (92 %) als rot fluoreszierender Feststoff erhalten. Smp.: 177 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.71 (br, 3 H), 0.88 (m, 3 H), 1.27-1.41 (m, 3 H), 3.45 (br, 3 H), 3.68-3.92 (m, 3 H), 4.73 (br, 1 H), 5.80 (br, 1 H), 6.60 (br, 3 H), 6.94 (br, 4 H), 7.14 (br, 2 H), 7.38 (br, 3 H), 7.76 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 14.0 (CH<sub>3</sub>), 41.7 (CH<sub>3</sub>), 41.7 (CH<sub>3</sub>), 55.3 (CH<sub>3</sub>), 55.3 (CH<sub>3</sub>), 112.3 (CH), 113.3 (CH), 113.6 (CH), 115.7 (CH), 120.7 (CH), 122.8 7 (CH), 124.1 (CH), 124.6 (CH), 129.4 4 (C<sub>quart.</sub>), 129.7 (CH), 130.1 (C<sub>quart.</sub>), 155.4 (C<sub>quart.</sub>), 159.8 (C<sub>quart.</sub>), 160.4 (C<sub>quart.</sub>), 161.8 (C<sub>quart.</sub>), 166.4 (C<sub>quart.</sub>).<sup>[b]</sup> EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 518 (M<sup>+</sup>, 100), 517 (M<sup>+</sup>-H, 52), 439 (M<sup>+</sup>-SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 32). HR-MS berechnet für C<sub>29</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S: 518.1875; gef.: 518.1857. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2948 cm<sup>-1</sup> (w), 1640 (m), 1491 (s), 1348 (m), 1250 (s), 1162 (s), 1078 (s), 970 (m), 832 (m). UV/Vis (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (ε) 274 nm (13000), 480 (27800). UV/Vis ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): λ<sub>max</sub> (ε) 480 nm (29100). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 276 nm (12800), 480 (27900). UV/Vis (THF): λ<sub>max</sub> (ε) 274 nm (7000), 476 (14800). UV/Vis (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 476 nm (18800). Elementaranalyse für C<sub>29</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S · 0.125 CHCl<sub>3</sub> : ber.: C 65.56, H 5.69, N 5.25; gef.: C 65.64, H 6.10, N 4.91.

<sup>[b]</sup> Die Signale eines primären und dreier quartärer Kohlenstoffkerne sind nicht identifizierbar.

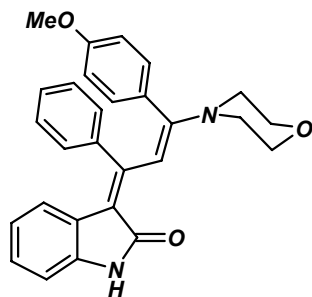
**[(*E*)-3-[1-Methansulfonyl-2-oxo-1,2-dihydroindol-(3*E*)-yliden]-1,3-bis-(4-methoxyphenyl)-propenylamino]-essigsäuremethylester (48k)**

Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Aceton, 2:3) und Kristallisation aus Chloroform/Pentan wurde **48k** in einer Ausbeute von 416 mg (76 %) als rot fluoreszierender Feststoff erhalten. Smp.: 191 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.09 (s, 3 H), 3.75 (s, 3 H), 3.78 (s, 3 H), 3.89 (s, 3 H), 4.66 (d, *J* = 5.1 Hz, 2 H), 6.43 (s, 1 H), 6.74 (d, *J* = 9.0 Hz, 2 H), 6.86-6.90 (m, 1 H), 6.92-6.98 (m, 1 H), 7.02 (d, *J* = 8.9 Hz, 2 H), 7.11 (d, *J* = 9.0 Hz, 2 H), 7.25 (m, 1 H), 7.29 (s, 1 H), 7.41 (d, *J* = 8.9 Hz, 2 H), 7.57 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 40.7 (CH<sub>3</sub>), 48.7 (CH<sub>2</sub>), 52.6 (CH<sub>3</sub>), 55.2 (CH<sub>3</sub>), 55.4 (CH<sub>3</sub>), 111.4 (CH), 113.8 (CH), 114.5 (CH), 122.4 (CH), 123.3 (C<sub>quart.</sub>), 125.1 (CH), 126.7 (C<sub>quart.</sub>), 128.8 (CH), 129.6 (C<sub>quart.</sub>), 129.9 (CH), 130.2 (C<sub>quart.</sub>), 130.3 (CH), 132.9 (CH), 136.7 (C<sub>quart.</sub>), 149.0 (C<sub>quart.</sub>), 152.5 (C<sub>quart.</sub>), 159.8 (C<sub>quart.</sub>), 160.8 (C<sub>quart.</sub>), 162.3 (C<sub>quart.</sub>), 168.5 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 548 (M<sup>+</sup>, 69), 469 (M<sup>+</sup>-SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 454 (100). HR-MS berechnet für C<sub>29</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>S: 548.1617; gef.: 548.1622. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3054 cm<sup>-1</sup> (w), 1912 (m), 1748 (m), 1634 (s), 1608 (s), 1511 (s), 1372 (m), 1296 (m), 1253 (s), 1175 (m), 1154 (m), 1029 (w). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 258 nm (13300), 316 (12400), 342 (10700), 468 (1700). Elementaranalyse für C<sub>29</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>S: ber.: C 63.49, H 5.14, N 5.11; gef.: C 63.88, H 5.03, N 5.15.

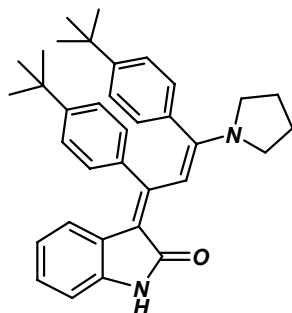
**4-[(*E*)-1-[Hexyl-(4-methoxybenzyl)-amino]-3-[1-methansulfonyl-2-oxo-1,2-dihydroindol-(3*E*)-yliden]-3-(4-methoxyphenyl)-propenyl]-benzonitril (**48l**)**



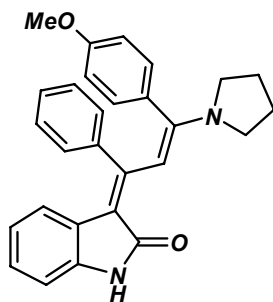
Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Aceton, 1:1) und Kristallisation aus Chloroform/Pentan wurde **48l** in einer Ausbeute von 633 mg (94 %) als rot fluoreszierender Feststoff erhalten. Smp.: 168 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.85 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3 H), 1.21 (m, 6 H), 1.66 (m, 2 H), 3.19 (br, 2 H), 3.48 (s, 3 H), 3.79 (s, 3 H), 3.81 (s, 3 H), 4.33 (br, 2 H), 5.66 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1 H), 6.53 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2 H), 6.59 (m, 3 H), 6.88 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2 H), 6.93 (m, 1 H), 6.98 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2 H), 7.12 (m, 2 H), 7.26 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2 H), 7.56 (s, 1 H), 7.73 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  13.9 ( $\text{CH}_3$ ), 22.4 ( $\text{CH}_2$ ), 26.4 ( $\text{CH}_2$ ), 27.1 ( $\text{CH}_2$ ), 31.3 ( $\text{CH}_2$ ), 41.7 ( $\text{CH}_3$ ), 51.1 ( $\text{CH}_2$ ), 54.1 ( $\text{CH}_2$ ), 55.3 ( $\text{CH}_3$ ), 55.3 ( $\text{CH}_3$ ), 110.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 111.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 112.4 (CH), 113.7 (CH), 114.2 (CH), 118.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 120.8 (CH), 123.0 (CH), 125.1 (CH), 125.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 128.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 128.5 (CH), 128.5 (CH), 130.6 (CH), 130.7 (CH), 131.2 (CH), 132.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 135.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 141.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 157.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 159.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 159.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 160.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 166.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 675 ( $\text{M}^+$ , 28), 596 ( $\text{M}^+ - \text{SO}_2\text{CH}_3$ , 10), 465 (54), 376 (100). HR-MS berechnet für  $\text{C}_{40}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$ : 675.2767; gef.: 675.2802. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2955$  ( $\text{cm}^{-1}$ , w), 2930 (w), 2229 (w), 1676 (m), 1608 (m), 1514 (s), 1497 (s), 1455 (m), 1349 (s), 1294 (m), 1248 (s), 1160 (s), 1078 (s), 969 (m), 836 (m), 536 (s). UV/Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 486 nm (38600). UV/Vis ( $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 488 nm (35900). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 488 nm (32900). UV/Vis (THF):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 480 nm (32800). Elementaranalyse für  $\text{C}_{40}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$ : ber.: C 71.09, H 6.11, N 6.22; gef.: C 70.99, H 6.12, N 6.27.

**3-[(E)-3-(4-Methoxyphenyl)-3-morpholin-4-yl-1-phenylprop-2-en-(E)-yliden]-1,3-dihydroindol-2-on (48m)**

Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Aceton, 2:1) und Kristallisation aus Chloroform/Pentan wurde **48m** in einer Ausbeute von 286 mg (60 %) als rot fluoreszierender Feststoff erhalten. Smp.: 221 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.25 (m, 4 H), 3.71 (s, 3 H), 3.72 (m, 4 H), 5.49 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1 H), 6.44 (t,  $J = 7.9$  Hz, 1 H), 6.47 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2 H), 6.78-6.90 (m, 6 H), 6.97-7.04 (m, 3 H), 7.66 (s, 1 H), 8.87 (br, 1 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  49.2 ( $\text{CH}_2$ ), 55.2 ( $\text{CH}_3$ ), 66.7 ( $\text{CH}_2$ ), 106.2 (CH), 108.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 113.2 (CH), 115.5 (CH), 120.3 (CH), 121.6 (CH), 125.1 (CH), 125.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 127.0 (CH), 127.8 (CH), 128.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 129.2 (CH), 131.6 (CH), 138.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 140.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 156.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 159.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 161.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 170.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 438 ( $\text{M}^+$ , 100), 352 ( $\text{M}^+ - \text{NC}_4\text{H}_8\text{O}$ , 43), 351 ( $\text{M}^+ - \text{NC}_4\text{H}_8\text{O} + \text{H}$ , 74). HR-MS berechnet für  $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3$ : 438.1943; gef.: 438.1967. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2978$   $\text{cm}^{-1}$  (w), 2945 (w), 1645 (s), 1509 (s), 1313 (m), 1233 (s), 1108 (s), 1026 (m). UV/Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 274 nm (17300), 450 (26300). UV/Vis ( $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 448 nm (9800). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 278 nm (16300), 454 (28800). UV/Vis (THF):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 276 nm (13200), 442 (24500). Elementaranalyse für  $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{CHCl}_3$ : ber.: C 62.82, H 4.93, N 5.05, Cl 18.54; gef.: C 63.10, H 4.93, N 5.25, Cl 18.36.

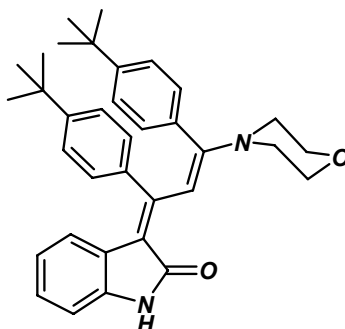
**3-[(*E*)-1,3-Bis-(4-*tert*-butylphenyl)-3-pyrrolidin-1-yl-prop-2-en-(*E*)-yliden]-1,3-dihydroindol-2-on (48n)**

Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Aceton, 3:1) und Kristallisation aus Chloroform/Pentan wurde **48n** in einer Ausbeute von 488 mg (97 %) als rot fluoreszierender Feststoff erhalten. Smp.: 283 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.22 (d, *J* = 0.5 Hz, 9 H), 1.26 (d, *J* = 0.5 Hz, 9 H), 3.32 (very br, 4 H), 1.90 (br, 4 H), 5.09 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H), 6.36 (t, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 6.72-6.83 (m, 6 H), 6.95 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H), 6.97 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 7.65 (s, 1 H), 8.36 (br, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 25.3 (CH<sub>2</sub>), 31.3 (CH<sub>3</sub>), 31.4 (CH<sub>3</sub>), 34.3 (C<sub>quart.</sub>), 34.3 (C<sub>quart.</sub>), 49.8 (CH<sub>2</sub> BREIT), 103.6 (CH), 108.1 (CH), 119.8 (CH), 120.6 (CH), 123.4 (CH), 124.1 (CH), 124.4 (CH), 126.4 (C<sub>quart.</sub>), 128.6 (CH), 128.8 (CH), 134.4 (C<sub>quart.</sub>), 136.8 (C<sub>quart.</sub>), 137.9 (C<sub>quart.</sub>), 149.3 (C<sub>quart.</sub>), 150.2 (C<sub>quart.</sub>), 158.0 (C<sub>quart.</sub>), 158.0 (C<sub>quart.</sub>), 160.8 (C<sub>quart.</sub>), 169.8 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 504 (M<sup>+</sup>, 22), 372 (100). HR-MS berechnet für C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 504.3141; gef.: 504.3161. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2964 cm<sup>-1</sup> (m), 2869 (w), 1633 (s), 1504 (s), 1432 (m), 1305 (s), 1180 (s), 579 (m). UV/Vis (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (ε) 460 nm (13900). UV/Vis ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): λ<sub>max</sub> (ε) 458 nm (63500). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 468 nm (103500). UV/Vis (THF): λ<sub>max</sub> (ε) 456 nm (31400). Elementaranalyse für C<sub>35</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O · 0.3 H<sub>2</sub>O (510.1): ber.: C 82.41, H 8.02, N 5.49; gef.: C 82.61, H 7.98, N 5.50.

**3-[(E)-3-(4-Methoxyphenyl)-1-phenyl-3-pyrrolidin-1-yl-prop-2-en-(E)-yliden]-1,3-dihydroindol-2-on (48o)**

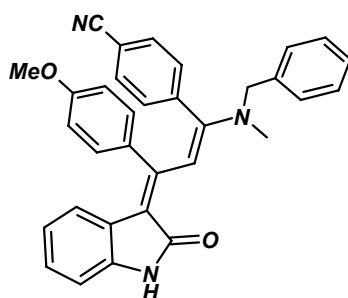
Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Aceton, 2:1) und Kristallisation aus Chloroform/Pentan wurde **48o** in einer Ausbeute von 378 mg (89 %) als rot fluoreszierender Feststoff erhalten. Smp.: 276 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 1.91 (br, 4 H), 3.33 (very br, 4 H), 3.69 (s, 3 H), 5.12 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H), 6.32 (dt, *J* = 1.4 Hz, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 6.45 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H), 6.69 (m, 1 H), 6.73 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H), 6.79 (m, 3 H), 7.01 (m, 3 H), 7.76 (s, 1 H), 7.80 (br, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 25.6 (CH<sub>2</sub>), 50.1 (CH<sub>2</sub>), 55.5 (CH<sub>3</sub>), 103.2 (CH), 108.2 (CH), 110.7 (C<sub>quart.</sub>), 113.5 (CH), 120.1 (CH), 121.0 (CH), 123.7 (CH), 123.7 (C<sub>quart.</sub>), 126.8 (CH), 128.2 (CH), 129.4 (CH), 129.6 (C<sub>quart.</sub>), 130.7 (CH), 137.1 (C<sub>quart.</sub>), 140.7 (C<sub>quart.</sub>), 157.6 (C<sub>quart.</sub>), 159.2 (C<sub>quart.</sub>), 160.8 (C<sub>quart.</sub>), 169.7 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 422 (M<sup>+</sup>, 71), 351 (M<sup>+</sup>–NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, 88), 290 (100). HR-MS berechnet für C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 422.1994; gef.: 422.1982. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2945 cm<sup>-1</sup> (w), 1644 (m), 1611 (m), 1510 (s), 1464 (m), 1304 (s), 1247 (m), 1179 (s). UV/Vis (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (ε) 456 nm (23200), 474 (21800). UV/Vis ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): λ<sub>max</sub> (ε) 452 nm (33800), 474 (29600). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 252 nm (27100), 460 (36200), 472 (34700). UV/Vis (THF): λ<sub>max</sub> (ε) 452 nm (12400). UV/Vis (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 454 nm (29600). Elementaranalyse für C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · CHCl<sub>3</sub>: ber.: C 64.08, H 5.02, N 5.17, Cl 19.63; gef.: C 63.64, H 5.07, N 5.02, Cl 19.28.



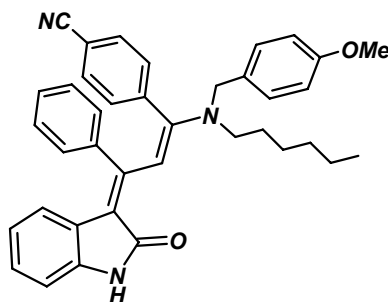
**3-[(*E*)-1,3-Bis-(4-*tert*-butylphenyl)-3-morpholin-4-yl-prop-2-en-(*E*)-yliden]-1,3-dihydroindol-2-one (48p)**


Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Aceton, 3:1) und Kristallisation aus Chloroform/Pentan wurde **48p** in einer Ausbeute von 493 mg (95 %) als rot fluoreszierender Feststoff erhalten. Smp.: 247 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.22 (s, 9 H), 1.25 (s, 9 H), 3.21 (t, *J* = 4.5 Hz, 4 H), 3.72 (t, *J* = 4.5 Hz, 4 H), 5.53 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 6.43 (dd, *J* = 7.8 Hz, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 6.75 (m, 3 H), 6.83 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H), 6.88 (d, *J* = 7.5 Hz, 1 H), 6.96 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 6.97 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H), 7.45 (s, 1 H), 8.49 (br, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 31.2 (CH<sub>3</sub>), 31.3 (CH<sub>3</sub>), 34.4 (C<sub>quart.</sub>), 34.4 (C<sub>quart.</sub>), 49.2 (CH<sub>2</sub>), 66.7 (CH<sub>2</sub>), 107.4 (CH), 108.5 (CH), 115.8 (C<sub>quart.</sub>), 120.3 (CH), 121.5 (CH), 124.3 (CH), 124.4 (CH), 125.1 (CH), 125.4 (C<sub>quart.</sub>), 128.9 (CH), 130.0 (CH), 133.8 (C<sub>quart.</sub>), 137.7 (C<sub>quart.</sub>), 138.0 (C<sub>quart.</sub>), 149.8 (C<sub>quart.</sub>), 151.2 (C<sub>quart.</sub>), 157.1 (C<sub>quart.</sub>), 162.5 (C<sub>quart.</sub>), 169.9 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 520 (M<sup>+</sup>, 48), 434 (M<sup>+</sup>–N(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O, 18), 433 (M<sup>+</sup>–HN(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O, 29), 388 (100). HR-MS berechnet für C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 520.3090; gef.: 520.3079. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2963 cm<sup>-1</sup> (s), 2903 (w), 2867 (s), 1668 (s), 1530 (s), 1507 (s), 1465 (m), 1362 (m), 1231 (s), 1182 (m), 1027 (m). UV/Vis (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (ε) 452 nm (8000). UV/Vis ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): λ<sub>max</sub> (ε) 446 nm (22500). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 456 nm (26600). UV/Vis (THF): λ<sub>max</sub> (ε) 446 nm (22900). Elementaranalyse für C<sub>35</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 0.3 CHCl<sub>3</sub> (556.5): ber.: C 76.18, H 7.30, N 5.03; gef.: C 76.23, H 7.34, N 5.02.

**4-{(E)-1-(Benzylmethylamino)-3-[2-oxo-1,2-dihydroindol-(3E)-yliden]-3-phenylpropen-yl}benzonitril (48q)**

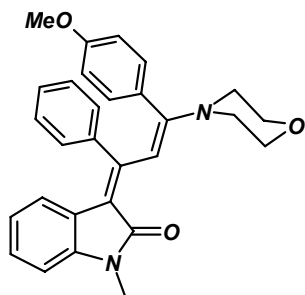


Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Aceton, 1:1) und Kristallisation aus Chloroform/Pentan wurde **48q** in einer Ausbeute von 493 mg (95 %) als rot fluoreszierender Feststoff erhalten. Smp.: 261 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.06 (s, 3 H), 4.15 (s, 2 H), 5.36 (d, *J* = 8.3 Hz, 1 H), 6.43 (t, *J* = 8.3 Hz, 1 H), 6.73 (d, *J* = 7.5 Hz, 1 H), 6.79 (m, 2 H), 6.89 (t, *J* = 7.5 Hz, 1 H), 7.02 (m, 4 H), 7.10-7.14 (m, 3 H), 7.20 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 7.32 (m, 3 H), 7.88 (s, 1 H), 8.18 (br, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 39.0 (CH<sub>3</sub>), 56.5 (CH<sub>2</sub>), 105.5 (CH), 108.6 (CH), 111.6 (C<sub>quart.</sub>), 115.5 (C<sub>quart.</sub>), 118.4 (C<sub>quart.</sub>), 120.5 (CH), 121.7 (CH), 125.3 (C<sub>quart.</sub>), 125.4 (CH), 126.9 (CH), 127.4 (CH), 127.6 (CH), 128.2 (CH), 128.8 (CH), 129.2 (CH), 130.8 (CH), 131.3 (CH), 137.1 (C<sub>quart.</sub>), 137.9 (C<sub>quart.</sub>), 140.0 (C<sub>quart.</sub>), 141.3 (C<sub>quart.</sub>), 154.7 (C<sub>quart.</sub>), 158.7 (C<sub>quart.</sub>), 169.8 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 467 (M<sup>+</sup>, 23), 376 (M<sup>+</sup> - C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, 15), 347 (M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 16), 336 (24), 335 (100). HR-MS berechnet für C<sub>32</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>O: 467.1998; gef.: 467.2005. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2228 cm<sup>-1</sup> (m), 1658 (s), 1523 (s), 1339 (m), 1312 (s), 1214 (m), 1157 (s), 739 (s), 592 (m). UV/Vis (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (ε) 452 nm (32900). UV/Vis ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): λ<sub>max</sub> (ε) 448 nm (28700). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 452 nm (30600). UV/Vis (THF): λ<sub>max</sub> (ε) 446 nm (34600). Elementaranalyse für C<sub>32</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>O · 0.5 H<sub>2</sub>O (476.6): ber.: C 80.65, H 5.50, N 8.82; gef.: C 80.32, H 5.41, N 8.69.

**4-{(E)-1-[Hexyl-(4-methoxybenzyl)-amino]-3-[2-oxo-1,2-dihydroindol-(3E)-yliden]-3-phenylpropenyl}-benzonitril (48r)**

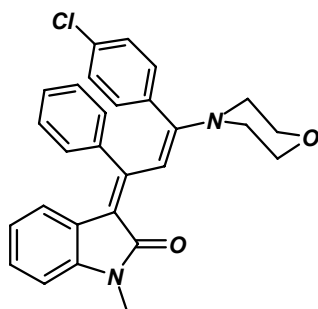
Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Aceton, 1:1) und Kristallisation aus Chloroform/Pentan wurde **48r** in einer Ausbeute von 548 mg (97 %) als rot fluoreszierender Feststoff erhalten. Smp.: 207 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.84 (t, *J* = 7.0 Hz, 3 H), 1.21 (m, 6 H), 1.67 (m, 2 H), 3.17 (m, 2 H), 3.79 (s, 3 H), 4.28 (br, 2 H), 5.35 (d, *J* = 7.9 Hz, 1 H), 6.41 (dt, *J* = 7.8 Hz, *J* = 0.9 Hz, 1 H), 6.73 (m, 3 H), 6.86 (m, 1 H), 6.88 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H), 6.99 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H), 7.01 (d, *J* = 7.5 Hz, 2 H), 7.09 (m, 1 H), 7.16 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H), 7.20 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H), 7.89 (s, 1 H), 8.79 (br, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 14.0 (CH<sub>3</sub>), 22.5 (CH<sub>2</sub>), 26.6 (CH<sub>2</sub>), 27.1 (CH<sub>2</sub>), 31.4 (CH<sub>2</sub>), 50.8 (CH<sub>2</sub>), 53.8 (CH<sub>2</sub>), 55.3 (CH<sub>3</sub>), 106.7 (CH), 108.7 (CH), 111.4 (C<sub>quart.</sub>), 114.1 (CH), 115.1 (C<sub>quart.</sub>), 118.4 (C<sub>quart.</sub>), 120.4 (CH), 121.5 (CH), 125.2 (CH), 125.3 (C<sub>quart.</sub>), 127.2 (CH), 128.2 (CH), 128.5 (CH), 129.2 (CH), 129.3 (C<sub>quart.</sub>), 130.9 (CH), 131.2 (CH), 138.1 (C<sub>quart.</sub>), 140.2 (C<sub>quart.</sub>), 141.7 (C<sub>quart.</sub>), 154.7 (C<sub>quart.</sub>), 157.9 (C<sub>quart.</sub>), 158.9 (C<sub>quart.</sub>), 169.9 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 567 (M<sup>+</sup>, 6), 435 (M<sup>+</sup>-HNC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>PMB), 121 (PMB<sup>+</sup>, 100). HR-MS berechnet für C<sub>38</sub>H<sub>37</sub>N<sub>3</sub>O: 567.2886; gef.: 567.2881. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2953 cm<sup>-1</sup> (w), 2858 (w), 2229 (m), 1646 (s), 1615 (m), 1514 (s), 1465 (m), 1301 (m), 1181 (s), 1098 (m), 586 (m). UV/Vis (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 388 nm (11600), 458 (30700). UV/Vis ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 390 nm (23300), 454 (50000). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 392 nm (10900), 460 (28400). UV/Vis (THF):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 390 nm (13300), 454 (25500). Elementaranalyse für C<sub>38</sub>H<sub>37</sub>N<sub>3</sub>O: ber.: C 80.39, H 6.57, N 7.40; gef.: C 79.99, H 6.72, N 7.26.

**3-[(*E*)-3-(4-Methoxyphenyl)-3-morpholin-4-yl-1-phenylprop-2-en-(*E*)-yliden]-1-methyl-1,3-dihydroindol-2-on (48s)**



Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Aceton, 3:1) und Kristallisation aus Chloroform/Pentan wurde **48s** in einer Ausbeute von 398 mg (88 %) als rot fluoreszierender Feststoff erhalten. Smp.: 215 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.22 (m, 4 H), 3.32 (s, 3 H), 3.70 (m, 7 H), 5.52 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 6.44-6.49 (m, 3 H), 6.72 (d, *J* = 7.9 Hz, 1 H), 6.78-6.84 (m, 4 H), 6.94-7.04 (m, 4 H), 7.72 (m, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 25.6 (CH<sub>3</sub>), 49.1 (CH<sub>2</sub>), 55.2 (CH<sub>3</sub>), 66.6 (CH<sub>2</sub>), 106.1 (CH), 106.8 (CH), 113.2 (CH), 115.3 (C<sub>quart.</sub>), 120.5 (CH), 121.4 (CH), 124.4 (C<sub>quart.</sub>), 125.2 (CH), 126.9 (CH), 127.7 (CH), 128.6 (C<sub>quart.</sub>), 129.2 (CH), 131.6 (CH), 140.0 (C<sub>quart.</sub>), 140.5 (C<sub>quart.</sub>), 156.0 (C<sub>quart.</sub>), 159.4 (C<sub>quart.</sub>), 161.6 (C<sub>quart.</sub>), 168.3 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 452 (M<sup>+</sup>, 100), 366 (M<sup>+</sup>–NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O, 29). HR-MS berechnet für C<sub>29</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 452.2100; gef.: 452.2073. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3054 cm<sup>-1</sup> (w), 2957 (w), 1659 (m), 1606 (s), 1508 (s), 1336 (m), 1231 (s), 1086 (m), 1026 (m). UV/Vis (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (ε) 250 nm (9200), 398 (11400), 450 (17900). UV/Vis ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): λ<sub>max</sub> (ε) 398 (17600), 448 (25100). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 268 nm (17000), 408 (38600), 450 (31100). UV/Vis (THF): λ<sub>max</sub> (ε) 256 nm (13300), 398 (20700), 444 (15300). Elementaranalyse für: ber.: C 76.97, H 6.24, N 6.19; gef.: C 76.66, H 6.25, N 6.15.

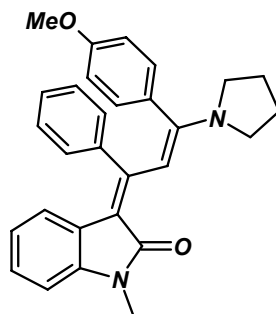
**3-[(*E*)-3-(4-Chlorphenyl)-3-morpholin-4-yl-1-phenylprop-2-en-(*E*)-yliden]-1-methyl-1,3-dihydroindol-2-on (48t)**



Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Aceton, 3:1) und Kristallisation aus Chloroform/Pentan wurde **48t** in einer Ausbeute von 438 mg (99 %) als rot

fluoreszierender Feststoff erhalten. Smp.: 232 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.18 (dd,  $J = 4.9$  Hz,  $J = 4.7$  Hz, 4 H), 3.32 (s, 3 H), 3.70 (dd,  $J = 4.9$  Hz,  $J = 4.7$  Hz, 4 H), 5.55 (d,  $J = 7.7$  Hz, 1 H), 6.47 (m, 1 H), 6.73 (d,  $J = 7.7$  Hz, 1 H), 6.79-6.82 (m, 4 H), 6.90 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H), 7.01 (m, 3 H), 7.10 (m, 1 H), 7.77 (s, 1 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  25.6 ( $\text{CH}_3$ ), 49.1 ( $\text{CH}_2$ ), 66.6 ( $\text{CH}_2$ ), 106.7 (CH), 107.0 (CH), 116.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 120.7 (CH), 121.7 (CH), 124.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 125.8 (CH), 127.2 (CH), 127.9 (CH), 128.0 (CH), 129.3 (CH), 131.6 (CH), 134.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 134.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 139.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 140.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 154.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 159.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 168.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 458 ( $\text{M}^+$  ( $^{37}\text{Cl}$ ), 41), 456 ( $\text{M}^+$  ( $^{35}\text{Cl}$ ), 100), 370 ( $\text{M}^+ - \text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O}$ , 39). HR-MS berechnet für  $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{ClN}_2\text{O}_2$ : 456.1605; gef.: 456.1599. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2968$   $\text{cm}^{-1}$  (w), 1646 (s), 1606 (m), 1531 (s), 1337 (s), 1233 (s), 1088 (s). UV/Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 408 nm (12700), 446 (15700). UV/Vis ( $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 404 nm (19800), 444 (23000). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 404 nm (16100), 444 (19200). UV/Vis (THF):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 408 nm (19300), 438 (20600). Elementaranalyse für  $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{ClN}_2\text{O}_2$ : ber.: C 73.60, H 5.51, N 6.13, Cl 7.76; gef.: C 73.74, H 5.52, N 5.91, Cl 7.66.

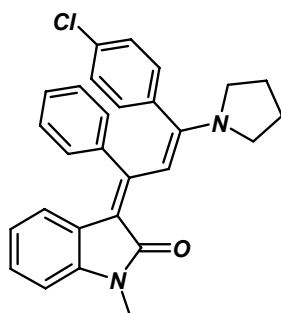
### 3-[(*E*)-3-(4-Methoxyphenyl)-1-phenyl-3-pyrrolidin-1-ylprop-2-en-(*E*)-yliden]-1-methyl-1,3-dihydroindol-2-on (48u)



Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Aceton, 3:1) und Kristallisation aus Chloroform/Pentan wurde **48u** in einer Ausbeute von 401 mg (92 %) als rot fluoreszierender Feststoff erhalten. Smp.: 252 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.91 (br, 4 H), 2.98 (br, 2 H), 3.34 (s, 3 H), 3.64 (br, 2 H), 3.71 (s, 3 H), 5.22 (d,  $J = 7.7$  Hz, 1 H), 6.42 (dt,  $J = 7.7$  Hz,  $J = 1.0$  Hz, 1 H), 6.45 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2 H), 6.73 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2 H), 6.79-6.82 (m, 2 H), 6.71 (m, 1 H), 6.89 (dt,  $J = 7.6$  Hz,  $J = 0.7$  Hz, 1 H), 6.95-7.03 (m, 3 H), 7.88 (s, 1 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  25.3 ( $\text{CH}_3$ ), 25.5 ( $\text{CH}_2$ ), 49.8 ( $\text{CH}_2$ ), 55.2 ( $\text{CH}_3$ ), 102.8 (CH), 106.5 (CH), 110.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 113.1 (CH), 120.1 (CH), 120.6 (CH), 123.6 (CH), 125.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 126.5 (CH), 127.8 (CH), 129.1 (CH), 129.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 130.3 (CH), 139.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 140.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 156.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 158.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 159.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 168.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 436 ( $\text{M}^+$ , 60), 366 ( $\text{M}^+ - \text{NC}_4\text{H}_8$ , 14), 290 (100). HR-MS berechnet für  $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$ : 436,2151;

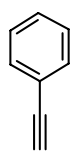
gef.: 436.2158. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2966 \text{ cm}^{-1}$  (w), 2872 (w), 1652 (s), 1604 (s), 1511 (s), 1323 (m), 1300 (s), 1248 (s), 1085 (m), 902 (m). UV/Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 276 nm (12700), 454 (36300). UV/Vis ( $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 454 nm (23600). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 280 nm (11500), 458 (41200). UV/Vis (THF):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 280 nm (7500), 452 (30100). UV/Vis ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 454 (28000). Elementaranalyse für: ber.: C 79.79, H 6.46, N 6.42; gef.: C 79.36, H 6.47, N 6.37.

**3-[(*E*)-3-(4-Chlorphenyl)-1-phenyl-3-pyrrolidin-1-yl-prop-2-en-(*E*)-yliden]-1-methyl-1,3-dihydroindol-2-on (48v)**

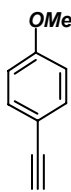


Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Aceton, 3:1) und Kristallisation aus Chloroform/Pentan wurde **48v** in einer Ausbeute von 367 mg (86 %) als rot fluoreszierender Feststoff erhalten. Smp.: 269 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.90 (br, 4 H), 3.10 (very br, 2 H), 3.36 (s, 3 H), 3.52 (very br, 2 H), 5.25 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1 H), 6.43 (dt,  $J = 7.6$  Hz,  $J = 1.1$  Hz, 1 H), 6.73 (m, 1 H), 6.74 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H), 6.79 (m, 2 H), 6.89 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H), 6.91 (m, 1 H), 7.00 (m, 2 H), 7.11 (tt, m, 1 H), 7.89 (s, 1 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  25.5 ( $\text{CH}_2$ ), 25.5 ( $\text{CH}_2$ ), 25.5 ( $\text{CH}_3$ ), 49.8 ( $\text{CH}_2$ ), 49.8 ( $\text{CH}_2$ ), 102.8 ( $\text{CH}_2$ ), 106.6 ( $\text{CH}_2$ ), 111.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 120.3 ( $\text{CH}_2$ ), 120.8 ( $\text{CH}_2$ ), 124.1 ( $\text{CH}_2$ ), 125.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 126.7 ( $\text{CH}_2$ ), 127.8 ( $\text{CH}_2$ ), 128.0 ( $\text{CH}_2$ ), 129.1 ( $\text{CH}_2$ ), 130.4 ( $\text{CH}_2$ ), 133.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 135.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 139.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 139.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 155.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 157.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 168.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 442 ( $\text{M}^+$  ( $^{37}\text{Cl}$ ), 25), 440 ( $\text{M}^+$  ( $^{35}\text{Cl}$ ), 63), 370 ( $\text{M}^+ - \text{N}(\text{CH}_2)_4$ , 22), 294 (100). HR-MS berechnet für  $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{ClN}_2\text{O}$ : 440.1655; gef.: 440.1672. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2967 \text{ cm}^{-1}$  (w), 2872 (w), 1652 (s), 1605 (s), 1521 (s), 1492 (s), 1458 (s), 1441 (s), 1254 (s), 1230 (s), 1131 (m), 1084 (s). UV/Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 454 nm (35400). UV/Vis ( $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 452 nm (38300). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 454 nm (33600). UV/Vis (THF):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 452 nm (3400). Elementaranalyse für  $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{ClN}_2\text{O}$ : ber.: C 76.27, H 5.71, N 6.35; gef.: C 75.96, H 5.67, N 6.32.

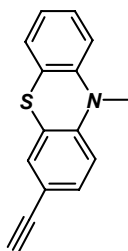
## 7 Molekülverzeichnis



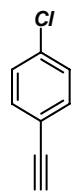
1a



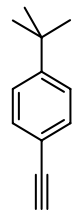
1b



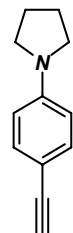
1c



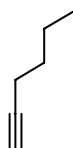
1d



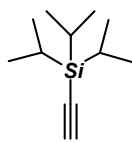
1e



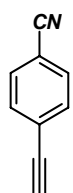
1f



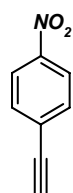
1g



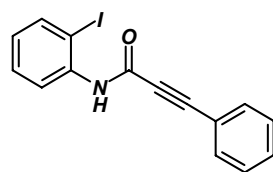
1h



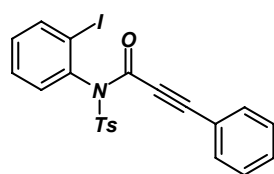
1i



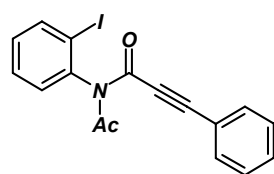
1j



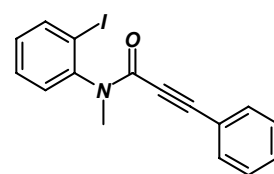
2a



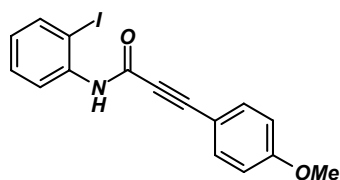
2b



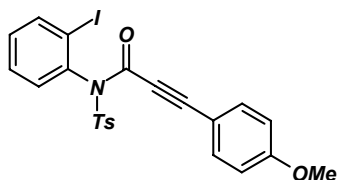
2c



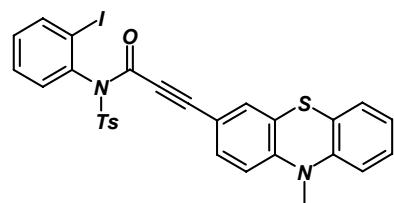
2d



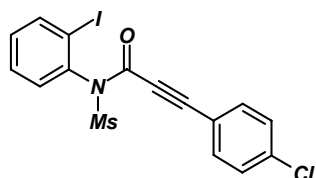
2e



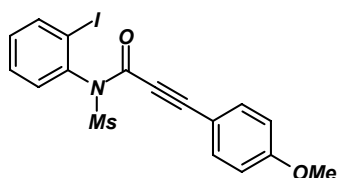
2f



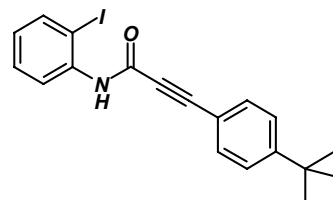
2g



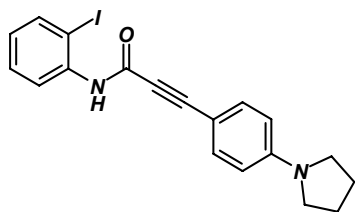
2h



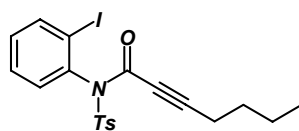
2i



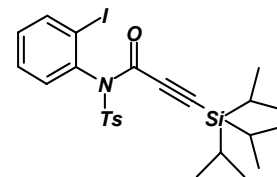
2j



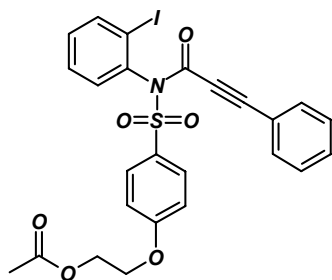
2k



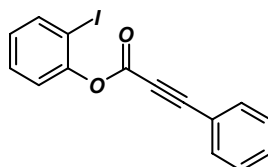
2l



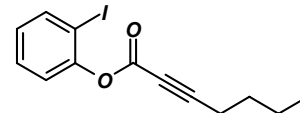
2m



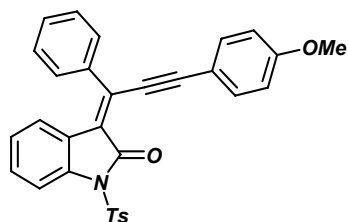
2n



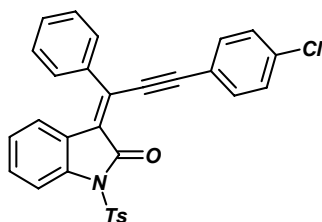
3a



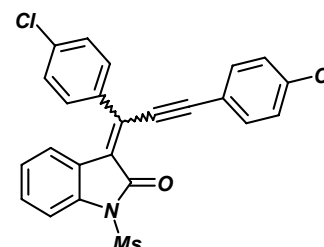
3b



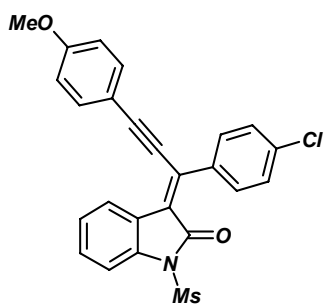
4a



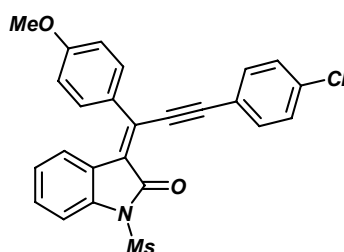
4b



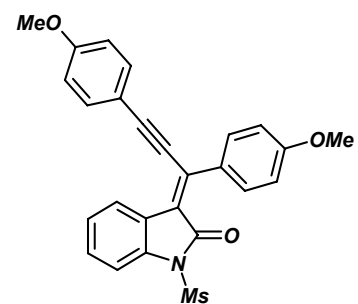
4c



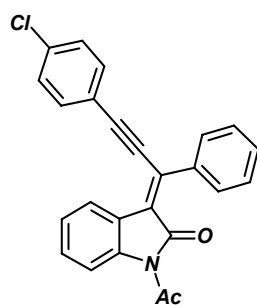
4d



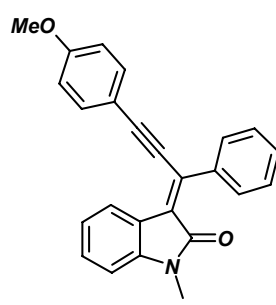
4e



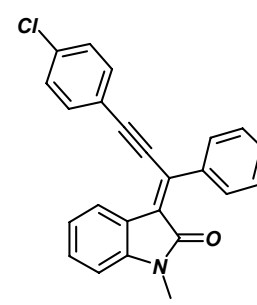
4f



4g

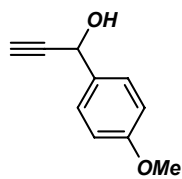


4h

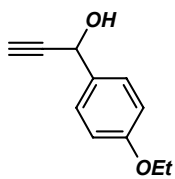


4i

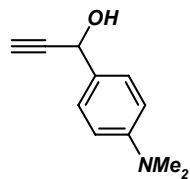




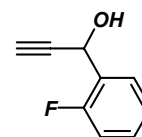
5a



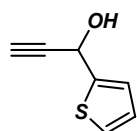
5b



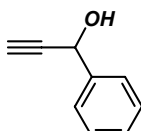
5c



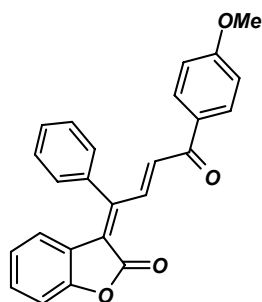
5d



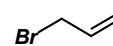
5e



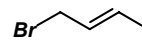
5f



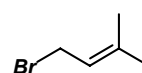
6



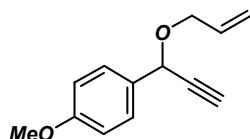
7a



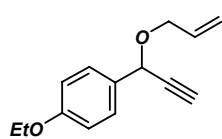
7b



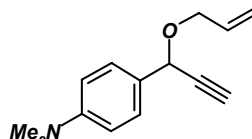
7c



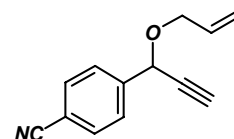
8a



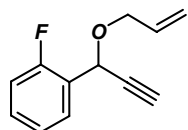
8b



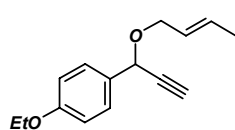
8c



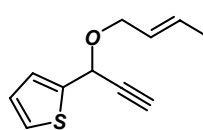
8d



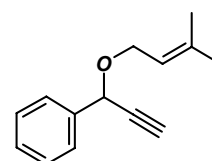
8e



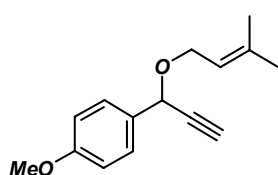
8f



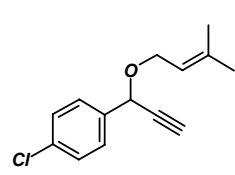
8g



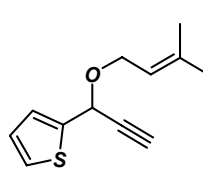
8h



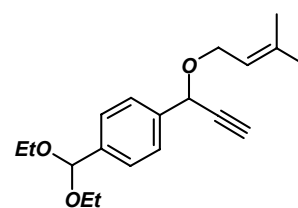
8i



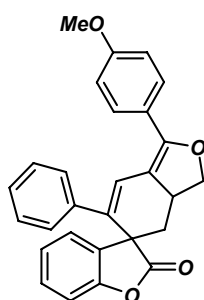
8j



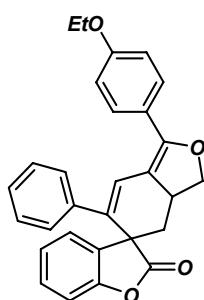
8k



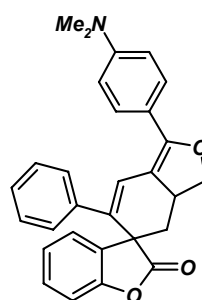
8l



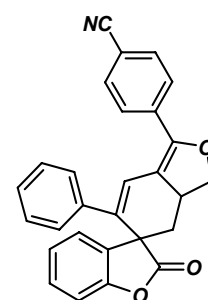
9a



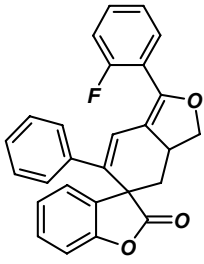
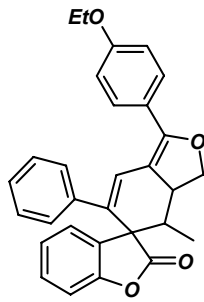
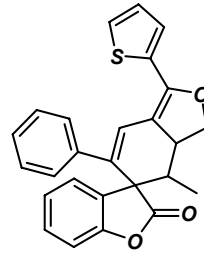
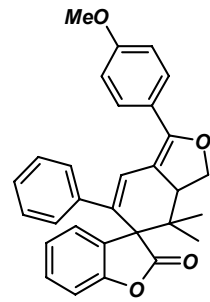
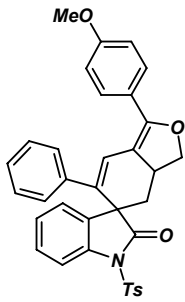
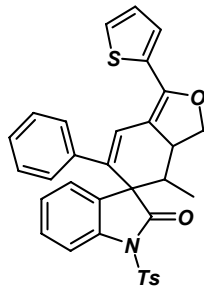
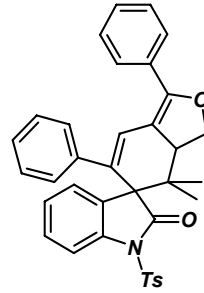
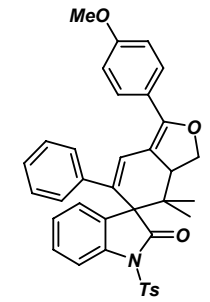
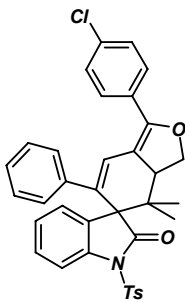
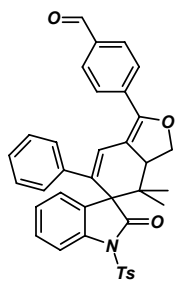
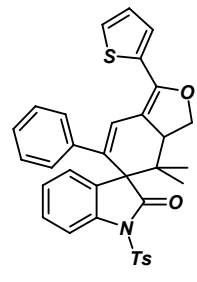
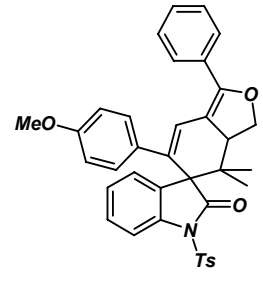
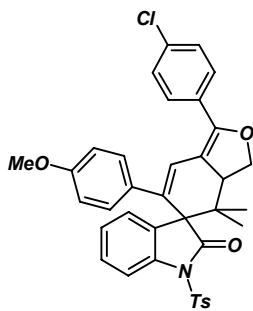
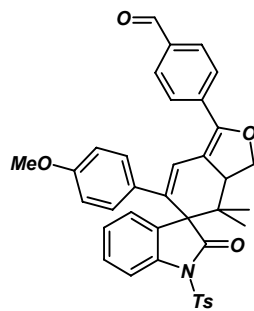
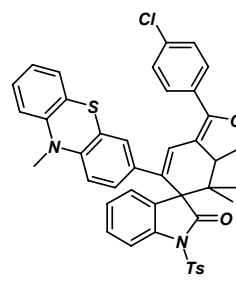
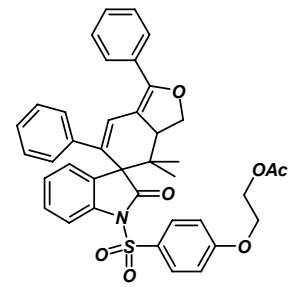
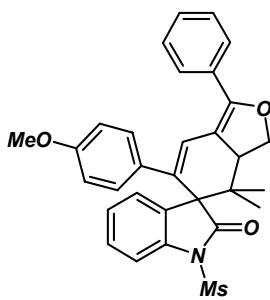
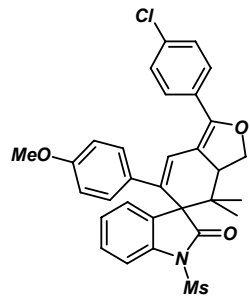
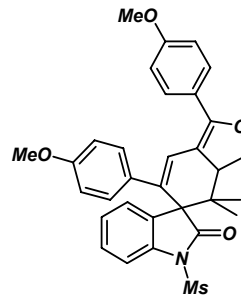
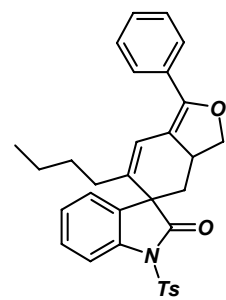
9b

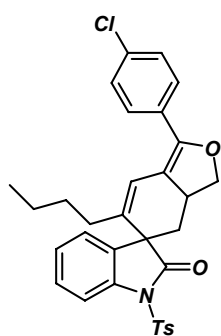


9c

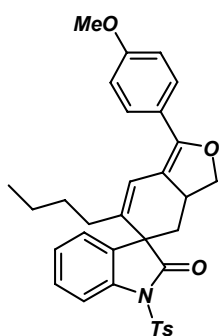


9d

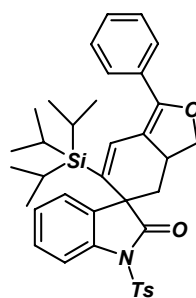
**9e****9f****9g****9h****10a****10b****10c****10d****10e****10f****10g****10h****10i****10j****10k****10l****10m****10n****10o****10p**



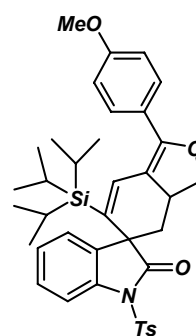
10q



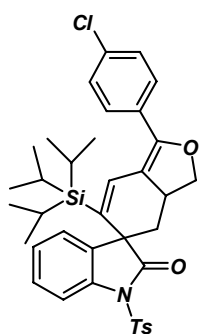
10r



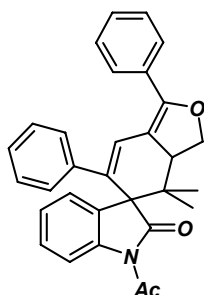
10s



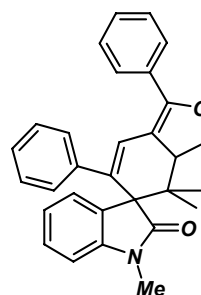
10t



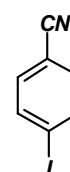
10u



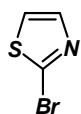
10v



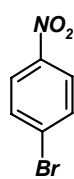
10w



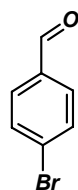
28a



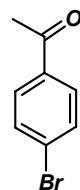
28b



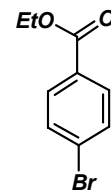
28c



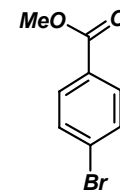
28d



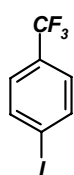
28e



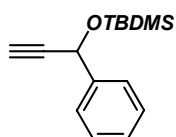
28f



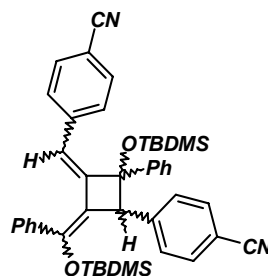
28g



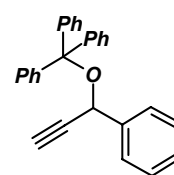
28h



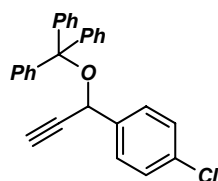
29



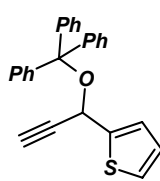
31



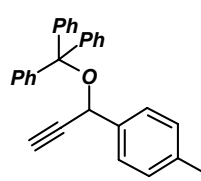
32a



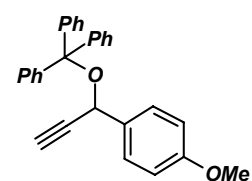
32b



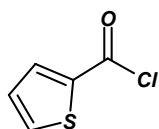
32c



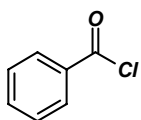
32d



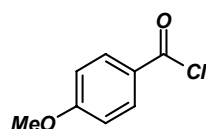
32e



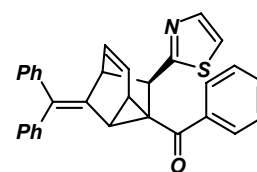
34a



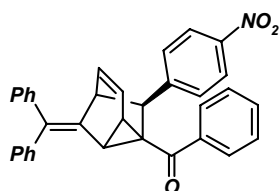
34b



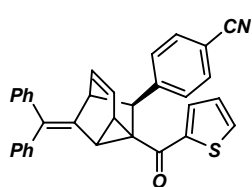
34c



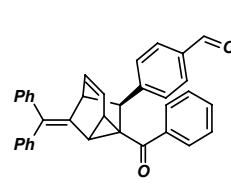
35a



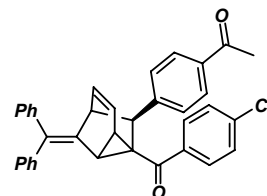
35b



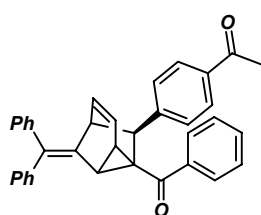
35c



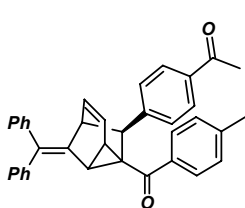
35d



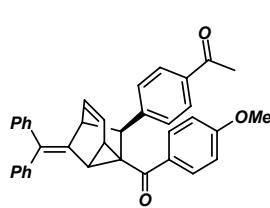
35e



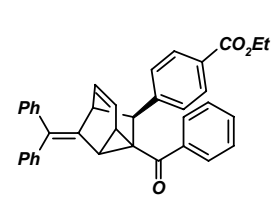
35f



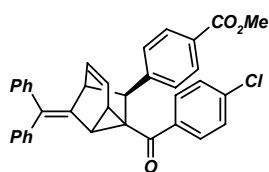
35g



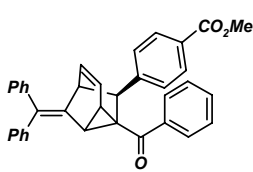
35h



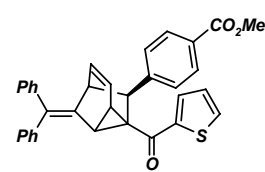
35i



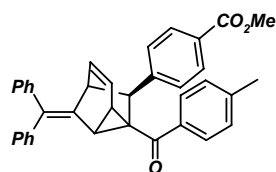
35j



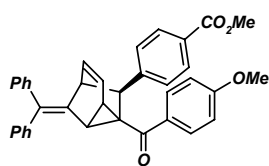
35k



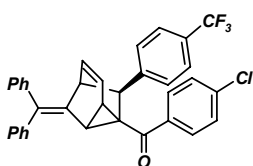
35l



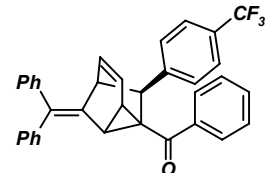
35m



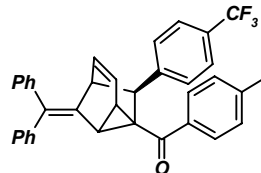
35n



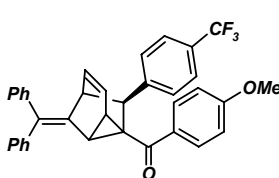
35o



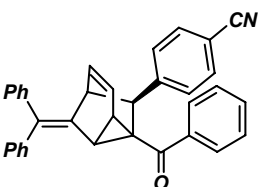
35p



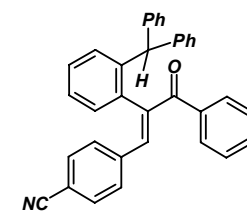
35q



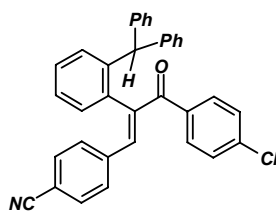
35r



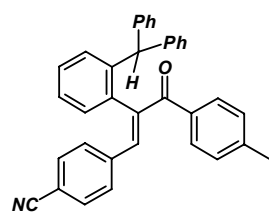
35s



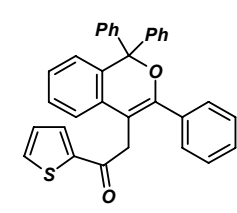
36a



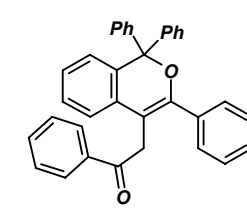
36b



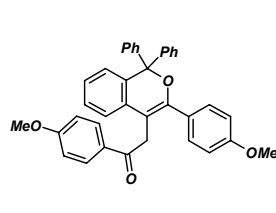
36c



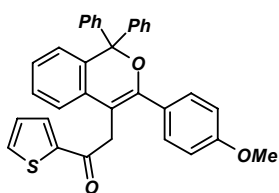
37a



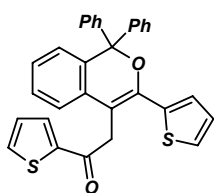
37b



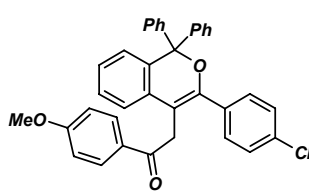
37c



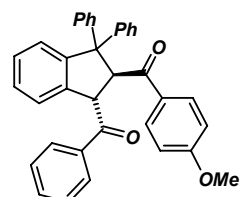
37d



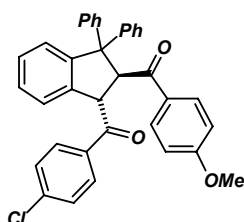
37e



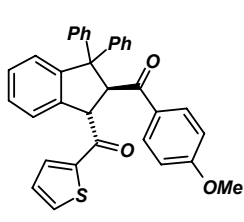
37f



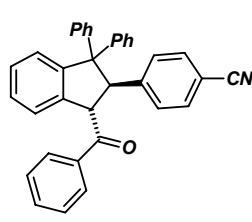
38a



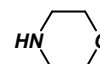
38b



38c



38d



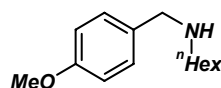
46a



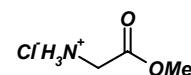
46b



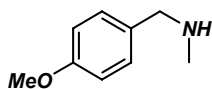
46c



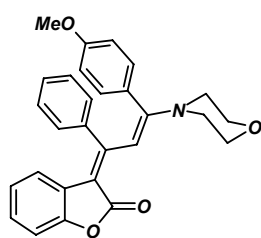
46d



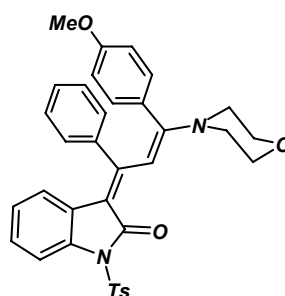
46e



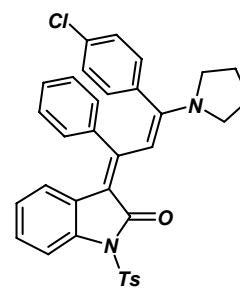
46f



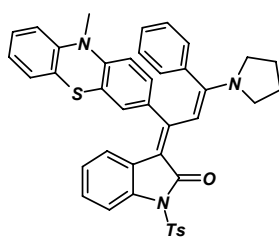
47



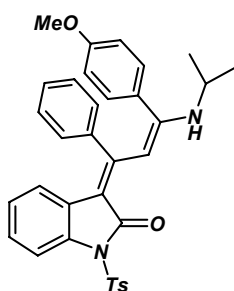
48a



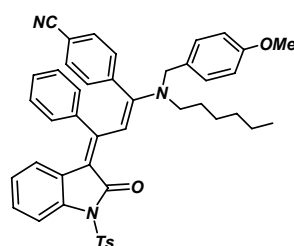
48b



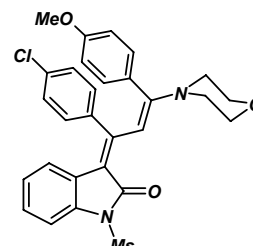
48c



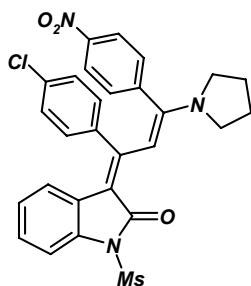
48d



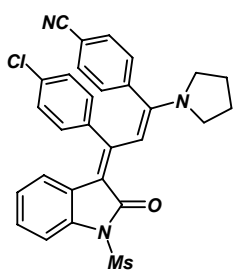
48e



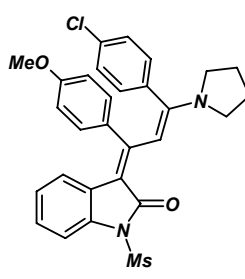
48f



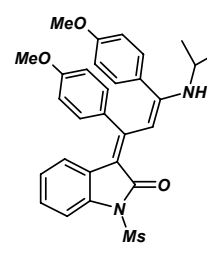
48g



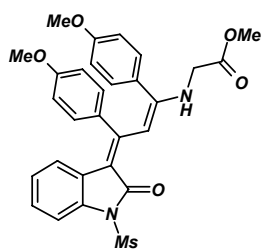
48h



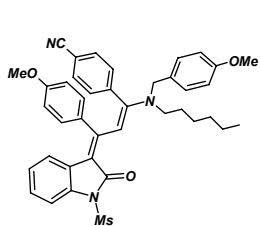
48i



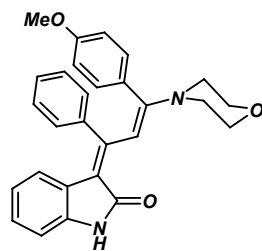
48j



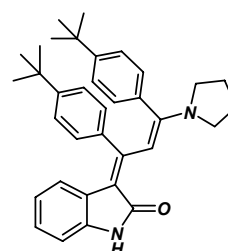
48k



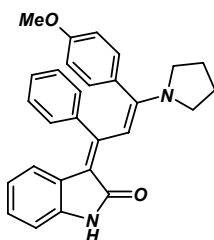
48l



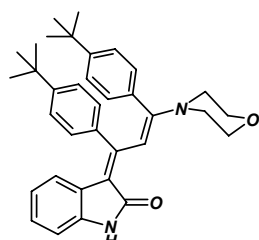
48m



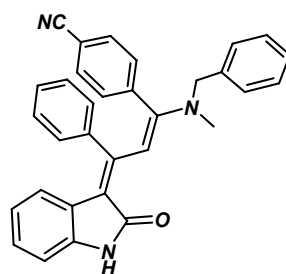
48n



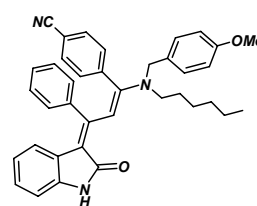
48o



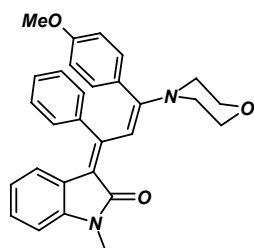
48p



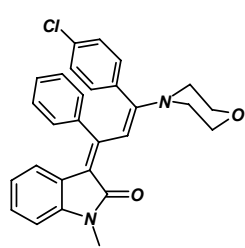
48q



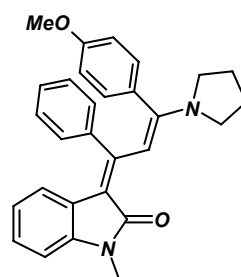
48r



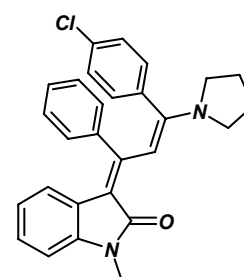
48s



48t



48u



48v

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] Für Übersichten über Multikomponentenreaktionen, siehe: J. Zhu, H. Bienaymé, *Multicomponent Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**; A. Dömling, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 17-89; A. Dömling, I. Ugi, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3300-3344; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3168-3210.
- [2] Für Übersichten und Klassifizierungen von Dominoreaktionen, siehe: L. F. Tietze, G. Brasche, K. Gericke, *Domino Reactions in Organic Synthesis*, 1 ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2006**; L. F. Tietze, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 115-136; L. F. Tietze, U. Beifuss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 137-170; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1993**, *32*, 131-163.
- [3] Für Übersichten über sequentielle Transformationen und divers orientierte Synthesen, siehe: S. L. Schreiber, M. D. Burke, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 48-60; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 46-58; M. D. Burke, E. M. Berger, S. L. Schreiber, *Science* **2003**, *302*, 613-618; P. Arya, D. T. H. Chou, M. G. Baek, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 351-358; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 339-346; S. L. Schreiber, *Science* **2000**, *287*, 1964-1969; B. Cox, J. C. Denyer, A. Binnie, M. C. Donnelly, B. Evans, D. V. S. Green, J. A. Lewis, T. H. Mander, A. T. Merritt, M. J. Valler, S. P. Watson, *Progr. Med. Chem.* **2000**, *37*, 83-133.
- [4] Für Übersichten über effiziente Reaktionsführungen, siehe: J. Zhu, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *7*, 1133-1144; H. Bienayme, C. Hulme, G. Odon, P. Schmitt, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3321-3329; L. Weber, K. Illgen, M. Almstetter, *Synlett* **1999**, 366-374; R. W. Armstrong, A. P. Combs, P. A. Tempest, S. D. Brown, T. A. Keating, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 123-131; G. H. Posner, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 831-844.
- [5] Für Übersichten über kombinatorische Synthesen, siehe: G. Jung, *Combinatorial Chemistry - Synthesis, Analysis, Screening*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**; S. Kobayashi, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 1-15; F. Balkenhohl, C. von dem Bussche-Hünnefeld, A. Lansky, C. Zechel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *108*, 2436-2488.
- [6] Für Übersichten über Übergangsmetallkatalyse in der Heterocyclensynthesen, siehe: G. Zeni, R. C. Larock, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2285-2310; I. Nakamura, Y. Yamamoto, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2127-2198; G. Kirsch, S. Hesse, A. Comel, *Current Organic Synthesis* **2004**, *1*, 47-63; K. Khanbabaee, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **2003**, *51*, 691; G. Battistuzzi, S. Cacchi, G. Fabrizi, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2671-2681; J. J. Lie, G. W. Gribble, *Palladium in Heterocyclic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, New York, Seoul, Tokyo, **2000**.

- [7] Für eine Übersicht über Palladiumkatalyse in der Heterocyclensynthese, siehe: G. Balme, E. Bossharth, N. Monteiro, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 4101-4111.
- [8] M. Passerini, *Gazz. Chim. Ital.* **1921**, *51*, 181-189.
- [9] I. K. Ugi, C. Steinbrückner, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 267-268; Für die Biographie von *Ivar Karl Ugi*, siehe: P. Lemmen, E. Fontain, J. Bauer, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 199; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 193.
- [10] M. Umkehrer, C. Kalinski, J. Kolb, C. Burdack, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 2391-2393.
- [11] E.-I. Negishi, L. Anastasia, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1979-2018.
- [12] X. Gai, R. Grigg, T. Khamnaen, S. Rajviroongit, V. Sridharan, L. Zhang, S. Collard, A. Keep, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 7441-7443.
- [13] L. Martinon, S. Azoulay, N. Monteiro, E. P. Kündig, G. Balme, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3831-3836.
- [14] M. Szlosek-Pinaud, P. Diaz, J. Martinez, F. Lamaty, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 8657-8659.
- [15] Für Übersichten über *Sonogashira*-Kreuzkupplungen, siehe: H. Doucet, J.-C. Hierso, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 850-888; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 834-871; L. Yin, J. Liebscher, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 133-173; K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 46-49; K. Sonogashira, *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis* **2002**, *1*, 493-529; K. Sonogashira, in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions* (Eds.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, pp. 203-229; S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627-630.
- [16] L. T. Kaspar, L. Ackermann, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 11311-11316.
- [17] T. J. J. Müller, M. Ansorge, D. Aktah, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1323-1326; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 1253-1256.
- [18] R. U. Braun, M. Ansorge, T. J. J. Müller, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 9081-9094.
- [19] Für Arbeiten zu basenkatalysierten 1,3-prototropen Umlagerungen im Kontaktionenpaar-Verbund, siehe: D. J. Cram, F. Willey, H. P. Fischer, D. A. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5370-5371; D. J. Cram, F. Willey, H. P. Fischer, H. M. Relles, D. A. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2759-2766; D. J. Cram, *S. Arf. Chem. Process.* **1968**, *2*, 151-155; D. J. Cram, W. T. Ford, W. Meister, R. D. Guthrie, J. Almy, *Preprints - American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry* **1968**, *13*, A29-A30.



- [20] O. G. Schramm (néé Dediu), T. J. J. Müller, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2565 – 2571; Für eine Übersicht über Mikrowellenreaktionen in der modernen organischen Synthese, siehe: C. O. Kappe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6408-6443; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 6250-6284.
- [21] Für Übersichten über Heterocyclensynthesen auf Basis der Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion, siehe: T. J. J. Müller, *Chimica Oggi - Chemistry Today* **2007**, *25*, 70-78; T. J. J. Müller, R. U. Braun, M. Ansorge, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1967-1970; R. U. Braun, K. Zeitler, T. J. J. Müller, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3297-3300; R. U. Braun, K. Zeitler, T. J. J. Müller, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 4181-4184; N. A. M. Yehia, K. Polborn, T. J. J. Müller, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 6907-6910; O. G. Schramm (née Dediu), T. Oeser, T. J. J. Müller, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3494-3500; O. G. Schramm (née Dediu), T. J. J. Müller, *Synlett* **2006**, 1841-1846; O. G. Dediu, N. A. M. Yehia, T. J. J. Müller, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2004**, *59*, 443-450; O. G. Dediu, N. A. M. Yehia, T. Oeser, K. Polborn, T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 1834-1848.
- [22] Für Übersichten über palladiumkatalysierte Transformationen, siehe: R. F. Heck, *Palladium Reagents in Organic Syntheses*, Academic Press, New York, **1985**; L. S. Hegeudus, in *Organometallics in Synthesis: A Manual* (Ed.: M. Schlosser), Wiley VCH, New York, **1994**, p. 603.
- [23] Für einen Übersichtsartikel über Carbopalladierungsreaktionen, siehe: E.-I. Negishi, C. Copéret, S. Ma, S.-Y. Liou, F. Liu, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 365-393.
- [24] Für Übersichten über die Heck-Reaktion, siehe: R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5518-5526; A. J. von Wangelin, H. Neumann, D. Goerdes, S. Hübner, C. Wendler, S. Klaus, D. Strübing, A. Spannenberg, H. Jiao, L. El Firdoussi, K. Thurow, N. Stoll, M. Beller, *Synthesis* **2005**, 2029.
- [25] T. Jeffery, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1287-1289.
- [26] T. Jeffery, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 10113-10130; T. Jeffery, *Advances in Metal-Organic Chemistry* **1996**, *5*, 153-260.
- [27] Für einen Übersichtsartikel über cyclisierende Carbopalladierungsreaktionen, siehe: A. de Meijere, P. von Zezschwitz, S. Bräse, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 413-422.
- [28] Für einen Übersichtsartikel über cyclisierende Heterocarbopalladierungsreaktionen, siehe: G. Zeni, R. C. Larock, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4644 - 4680; S. Cacchi, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 42-64.
- [29] E. Rizzi, S. Dallavalle, L. Merlini, G. L. Beretta, G. Pratesi, F. Zunino, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2005**, *15*, 4313-4316.

- [30] W. S. Cheung, R. J. Patch, M. R. Player, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3741-3744.
- [31] R. Yanada, S. Obika, T. Inokuma, K. Yanada, M. Yamashita, S. Ohta, Y. Takemoto, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 6972-6975.
- [32] U. Anwar, M. R. Fielding, R. Grigg, V. Sridharan, C. J. Urch, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1476-1487.
- [33] Für Übersichten zu Carbopalladierungsreaktionen vom *Wacker*-Typ, siehe: G. Balme, D. Bouyssi, T. Lomberget, N. Monteiro, *Synthesis* **2003**, 2115-2134; G. Balme, D. Bouyssi, N. Monteiro, in *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis, Vol. 2* (Ed.: E.-I. Negishi), Wiley & Sons, **2002**, pp. 2245-2265; S. Cacchi, F. Marinelli, in *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis, Vol. 2* (Ed.: E.-I. Negishi), Wiley & Sons, **2002**, pp. 2227-2244; S. Cacchi, A. Arcadi, in *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis, Vol. 2* (Ed.: E.-I. Negishi), Wiley & Sons, **2002**, pp. 2193-2210.
- [34] A. Arcadi, S. Cacchi, G. Fabrizi, L. Moro, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1137-1141.
- [35] Für eine Übersicht über Vinyltriflate in carbonylierenden palladiumkatalysierten Kupplungen, siehe: A. Jutand, S. Negri, *Synlett* **1997**, 719-721.
- [36] Für Arbeiten über allenische Naturstoffe, siehe: T. E. DeVille, M. B. Hursthouse, S. W. Russel, B. C. L. Weedon, *Chem. Commun.* **1969**; J. Meinwald, K. Erickson, M. Hartshorn, Y. C. Meinwald, T. Eisner, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 2959-2962; W. D. Celmer, I. A. Solomons, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3838-3842; W. D. Celmer, I. A. Solomons, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2245-2248; W. D. Celmer, I. A. Solomons, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 1870-1871.
- [37] Für Arbeiten über allenische Pharmakophore, siehe: P. Baret, E. Barreiro, A. E. Greene, J.-L. Luché, M.-A. Teixeira, P. Crabbé, *Tetrahedron* **1979**, *35*, 2931-2938; N. Theobald, J. N. Shoolery, C. Djerassi, T. R. Erdman, P. J. Scheuer, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5574-5575; J. H. Fried, J. M. Muchowski, H. Carpio, *Prostaglandins* **1977**, *14*, 807-811; F. H. Batzold, D. F. Covey, C. H. Robinson, *Cancer Treat. Rep.* **1977**, *61*, 255-257; D. F. Covey, C. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5038-5040; M. Morisaki, N. Awata, Y. Fujimoto, N. Ikekawa, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1975**, 362-363; Y. Fujimoto, M. Morisaki, N. Ikekawa, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1975**, 2302-2307.
- [38] J. E. Ezcurra, C. Pham, H. W. Moore, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4787-4789.
- [39] D. J. Pasto, W. Kong, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4028-4033; W. Klop, L. Brandsma, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 988-989; W. Huang, T. T. Tidwell, *Synthesis*

- 2000**, 457-470; W. Huang, D. Fang, K. Temple, T. T. Tidwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2832-2838; E. Gil-Av, J. Herling, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 1-4.
- [40] F. T. Bond, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 3057-3058.
- [41] C. Auge, S. David, A. Lubineau, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 568-569.
- [42] M. Österich, D. Hoppe, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1881-1884.
- [43] S. V. Ley, C. E. Gutteridge, A. R. Pape, C. D. Spilling, C. Zumbrunn, *Synlett* **1999**, 1295-1297.
- [44] L. Barriault, I. Denissova, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1371-1374.
- [45] V. C. Christov, B. Prodanov, R. Nikilova, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2000**, *166*, 275-282.
- [46] K. Hiroi, F. Kato, H. Nakasato, *Chem. Lett.* **1998**, 553-554; K. Hiroi, F. Kato, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *57*, 1543-1550; H.-J. Gais, M. van Gumpel, M. M. Schleusner, G. Raabe, J. Runsink, C. Vermeeren, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 4275-4304; S. Braverman, T. Pechenick, Y. Zafrani, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 1391-1394.
- [47] Für Übersichten über *in situ* Darstellungen von Allenen aus Sulfinaten, siehe: R. W. Saalfrank, U. Bauer, K. Hilbig, A. Welch, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 823-836; C. Mukai, H. Yamashita, M. Hanaoka, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3385-3388; C. Mukai, R. Ukon, N. Kuroda, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 1583-1586; C. Mukai, I. Nomura, S. Kitagaki, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1376-1385; M. E. Maier, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 3945-3948; S. Ma, H. Ren, Q. Wei, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4817-4830; J. R. Bull, R. S. Gordon, R. Hunter, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 3129-3139; J. R. Bull, R. S. Gordon, R. Hunter, *Synlett* **1999**.
- [48] V. C. Christov, K. I. Ivanov, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2002**, *177*, 2445-2454.
- [49] R. W. Saalfrank, A. Welch, M. Haubner, U. Bauer, *Liebigs Ann. Org. Bioorg. Chem.* **1996**, 171-182.
- [50] J. A. Marshall, X.-J. Wang, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 960-969; M. Huche, P. Cresson, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 367-368.
- [51] S. Florio, C. Granito, G. Ingrosso, L. Troisi, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 3465-3472.
- [52] J. A. Marshall, X.-J. Wang, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2995-2996; J. A. Marshall, E. D. Robinson, A. Zapata, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5854-5855.
- [53] T. L. Jacobs, R. Akawie, R. G. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 1273-1276.

- [54] R. Kakkar, *Int. J. Quantum Chem.* **2003**, *94*, 93-104; R. Kakkar, R. Garg, P. Chadha, *THEOCHEM* **2002**, *617*, 141-147; L. Radom, W. A. Lathan, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 141-147.
- [55] A. I. Chirko, K. I. Ivanov, I. G. Tishchenko, *J. Org. Chem. (Engl. Transl.)* **1975**, *11*, 2091-2095; A. E. Faworski, *J. Prakt. Chem.* **1888**, *37*, 382-395; W. Jegorowa, *Chem. Zentralbl. I* **1912**, *83*, 1010; J. M. Slobodin, *Chem. Zentralbl. II* **1935**, *106*, 1335; J. W. Wheeler, R. H. Chung, Y. N. Vaishnav, C. C. Shroff, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 545-549.
- [56] J. Klein, J. Y. Becker, *Tetrahedron* **1972**, *28*, 5385-5392; W. R. Roth, U. Kowalczyk, G. Maier, H. P. Reisenauer, R. Sustmann, W. Müller, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1330-1331; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1987**, *26*, 1285-1287.
- [57] A. Doutheau, J. Gore, M. Malacria, *Tetrahedron* **1977**, *33*, 2393-2398.
- [58] S. R. Abrams, B. V. Milborrow, *Phytochemistry* **1991**, *30*, 3189-3195.
- [59] V. B. Kobychiev, N. M. Vikovskaya, N. S. Klyba, B. A. Trofimov, *Russ. Chem. Bull.* **2002**, *51*, 774-782.
- [60] F. Ameer, S. E. Drewes, M. W. Drewes, G. H. P. Roos, M. C. Watson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1988**, 1425-1430; S. Braverman, Y. Duar, S. Segev, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 3181-3184; H. Hu, D. Smith, R. E. Cramer, M. A. Tius, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9895-9896; M. A. Tius, J.-B. Ousset, D. P. Astrab, A. H. Fauq, S. Trehan, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 923-924; P. E. van Rijn, R. H. Everhardus, J. van der Ven, L. Brandsma, *Recl. J. R. Neth. Chem. Soc.* **1981**, *100*, 372-375.
- [61] P. Kocienski, R. Whitby, *Synthesis* **1991**, 1029-1038.
- [62] F. M. Moghaddam, R. Emami, *Synth. Commun.* **1997**, *27*, 4073-4078; G. Pourcelot, P. Cadiot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1966**, 3016-3024; G. Pourcelot, P. Cadiot, C. Georgoulis, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 2123-2128.
- [63] K. Hayakawa, S. Ohsuki, K. Kanematsu, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 947-950; P. J. Parsons, P. Thommen, A. Taylor, T. Sparks, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 571-572; W. R. Roth, H. Hopf, C. Horn, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1781-1796.
- [64] A. T. Bottini, J. G. Maroski, V. Dev, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 1767-1769.
- [65] B. Capon, A. K. Siddhanta, C. Zucco, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3580-3584; M. A. Tius, H. Hu, J. K. Kawakami, J. Busch-Petersen, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5971-5976.
- [66] P. E. Harrington, T. Murai, C. Chu, M. A. Tius, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10091-10100; T. Ishikawa, T. Mizuta, K. Hagiwara, T. Aikawa, T. Kudo, S. Saito, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 3702-3705; E. R. H. Jones, P. R. Leeming, W. A. Remers, *J. Chem.*

- Soc.* **1960**, 2257-2263; H. J. Reich, M. J. Kelly, R. E. Olson, R. C. Holtan, *Tetrahedron* **1983**, 39, 949-960.
- [67] T.-L. Ho, M.-H. Chang, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 4819-4822; T.-L. Ho, M.-H. Chang, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 2479-2482; P. Rochet, J.-M. Vatéle, J. Goré, *Synthesis* **1994**, 795-799; M. Spada, R. S. Klein, B. A. Otter, *J. Heterocycl. Chem.* **1989**, 1851-1857; H.-J. Wu, S.-H. Lin, C.-C. Lin, *Heterocycles* **1994**, 38, 1507-1518.
- [68] C. Hollister, O. Sinanoglu, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 13-21; G. Nebbia, *J. Chem. Phys.* **1950**, 18, 1116-1117.
- [69] W. Oppolzer, C. Chapuis, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 4665-4668.
- [70] F. Fotiadu, A. Archavlis, G. Buono, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 4859-4862.
- [71] M. Fink, H. Gaier, H. Gerlach, *Helv. Chim. Acta* **1982**, 65, 2563-2569.
- [72] Für Übersichten über pharmakologisch wirksamen Aryl- und Alkylsulfonate, siehe: C. A. Strott, *Endocrine Rev.* **2002**, 23, 703-732; M. Runge-Morris, T. A. Kocarek, *Curr. Drug Metab.* **2005**, 6, 299-307; R. S. McElhinney, T. B. H. McMurphy, G. P. Margison, *Mini-Rev. Med. Chem.* **2003**, 3, 471-485; J. Wouters, F. Ooms, *Front. Med. Chem.* **2004**, 1, 595-606; K. L. Tran, P. A. Aronov, H. Tanaka, J. W. Newman, B. D. Hammock, C. Morisseau, *Biochemistry* **2005**, 44, 12179-12187.
- [73] K. Hayakawa, H. Nishiyama, K. Kanematsu, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 512-517.
- [74] E. Block, D. Putman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4072-4074.
- [75] G. Appendino, J. Hoflack, P. J. De Clercq, *Tetrahedron* **1988**, 44, 4605-4618.
- [76] S. Landor, *The Chemistry of Allenes, Vol. 2*, Academic Press, New York, **1982**; H. F. Schuster, G. M. Coppola, *Allenenes in Organic Synthesis*, Wiley, New York, **1984**.
- [77] Y. Tamura, T. Ztsugoshi, Y. Nakajima, Y. Kita, *Synthesis* **1984**, 930-933.
- [78] Y. Yamaguchi, K. Hayakawa, K. Kanematsu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 515-516.
- [79] J. P. Dulcère, V. Agati, R. Faure, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 270-271.
- [80] R. A. Gibbs, K. Bartels, R. W. K. Lee, W. H. Okamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3717-3725; N. Krause, *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 521-525.
- [81] Für frühe Beispiele der *Diels-Alder*-Reaktion, siehe: T. Zincke, H. Günther, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1892**, 272, 243-270; T. Zincke, F. Bergmann, B. Francke, W. Prenntzell, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1897**, 296, 135-158; W. Albrecht, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1906**, 348, 31-49; H. Wieland, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1906**, 39, 1492-1499; T. Zincke, K. H. Meyer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1909**, 367, 1-13; S. V.

- Lebedev, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **1910**, *42*, 949-952; H. Staudinger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1911**, *44*, 524-533; T. Zincke, W. Pfaffendorf, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1913**, *394*, 3-22; H. von Euler, K. O. Josephson, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1920**, *53*, 822-826; J. A. Berson, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 3-17; J. A. Berson, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, pp. 9-32.
- [82] O. Diels, K. Alder, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1928**, *460*, 98-122; Für die Biographie von *Otto Diels*, siehe: S. Olsen, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, v-vlxi; L. R. Walters, in *Nobel Laureates in Chemistry 1901-1992* (Ed.: L. K. James), American Chemical Society, Rahway, **1994**, pp. 332-337; Für die Biographie von *Kurt Alder*, siehe: F. Feher, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1-10; J. Sauer, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 11-39.
- [83] R. B. Woodward, F. Sondheimer, D. Taub, K. Heusler, W. M. McLamor, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 4223-4251.
- [84] K. Fukui, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 852-861; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1982**, *21*, 801-809.
- [85] Für Arbeiten über die Woodward-Hoffmann-Regeln, siehe: R. Hoffmann, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4388-4389; R. Hoffmann, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4389-4390; R. Hoffmann, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2046-2048; R. B. Woodward, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 395-397.
- [86] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 725-736; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1982**, *21*, 711-724.
- [87] K. Alder, G. Stein, F. von Buddenbrock, W. Eckardt, W. Frercks, S. Schneider, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1934**, *514*, 1-33; K. Alder, G. Stein, M. Liebmann, E. Rolland, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1934**, *514*, 197-221; K. Alder, G. Stein, E. Rolland, G. Schulze, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1934**, *514*, 211-227.
- [88] I. Fleming, in *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley, Chichester, **1978**, pp. 87-181.
- [89] W. Oppolzer, in *Comprehensive Organic Synthesis, Vol. 5* (Eds.: B. M. Trost, I. Fleming, L. A. Paquette), Pergamon, Oxford, **1991**, pp. 339-345.
- [90] P. Yates, P. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4436-4437.
- [91] W. Kreiser, W. Haumesser, A. F. Thomas, *Helv. Chim. Acta* **1974**, *57*, 164-167; T. A. Engler, R. Iyengar, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 1929-1934.
- [92] Y. Kishi, M. Aratani, T. Fukuyama, F. Nakatsubo, T. Goto, S. Inoue, S. Sugiura, H. Kakoi, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 9217-9219; Y. Kishi, T. Fukuyama, M. Aratani, F.

- Nakatsubo, T. Goto, S. Inoue, S. Sugiura, H. Kakoi, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 9219-9221.
- [93] Y. Kishi, F. Nakatsubo, M. Aratani, T. Goto, S. Inoue, H. Tanino, H. Kakoi, S. Sugiura, *Tetrahedron Lett.* **1970**, *59*, 5127-5128; Y. Kishi, F. Nakatsubo, M. Aratani, T. Goto, S. Inoue, H. Tanino, H. Kakoi, *Tetrahedron Lett.* **1970**, *59*, 5129-5132.
- [94] Für Übersichten über *Danishefskys* Diensystem, siehe: S. J. Danishefsky, T. Kitahara, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7807-7808; S. J. Danishefsky, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 400-406; S. J. Danishefsky, *Aldrichimica Acta* **1986**, 59-69.
- [95] S. J. Danishefsky, J. F. Kerwin, S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 358-360; S. J. Danishefsky, N. Kato, D. Askin, J. F. Kerwin, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 360-362.
- [96] S. J. Danishefsky, M. Hirama, N. Fritsch, J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7013-7018.
- [97] S. J. Danishefsky, C. Maring, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7762-7764; D. C. Myles, S. J. Danishefsky, G. Schulte, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1636-1648.
- [98] M. Y. Chu-Moyer, S. J. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8333-8334; M. Y. Chu-Moyer, S. J. Danishefsky, G. K. Schulte, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11213-11228.
- [99] S. M. Weinreb, in *Comprehensive Organic Synthesis, Vol. 5* (Eds.: B. M. Trost, I. Fleming, L. A. Paquette), Pergamon, Oxford, **1991**, pp. 401-449.
- [100] D. L. Boger, in *Comprehensive Organic Synthesis, Vol. 5* (Eds.: B. M. Trost, I. Fleming, L. A. Paquette), Pergamon, Oxford, **1991**, pp. 451-512.
- [101] K. Alder, in *Neuere Methoden der Präparativen Organischen Chemie*, Verlag Chemie, Berlin, **1943**, pp. 251-412.
- [102] S. M. Weinreb, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 16-21.
- [103] D. L. Boger, *Chemtracts: Org. Chem.* **1996**, 149-189.
- [104] D. L. Boger, *J. Heterocycl. Chem.* **1996**, *33*, 1519-1531; D. L. Boger, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 781-793; D. L. Boger, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 2869-2939.
- [105] Für Übersichten über Hetero-*Diels-Alder*-Reaktionen in der Heterocyclensynthese, siehe: S. Jayakumar, M. P. S. Ishar, M. P. Mahajan, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 379-471; M. Behforouz, M. Ahmadian, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 5259-5288; D. L. Boger, J. S. Panek, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5745-5754; D. L. Boger, J. Hong, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8515-8519.

- [106] D. L. Boger, C. M. Baldino, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11418-11425; H. H. Wasserman, R. W. DeSimone, D. L. Boger, C. M. Baldino, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8457-8458.
- [107] W. A. Carroll, P. A. Grieco, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1164-1165.
- [108] P. A. Grieco, A. Bahsas, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 5746-5749.
- [109] Für Übersichten über die intramolekulare *Diels-Alder*-Reaktion, siehe: D. F. Taber, *Intramolecular Diels-Alder and Alder Ene Reactions*, Springer, Berlin, **1984**; W. R. Roush, in *Advances in Cycloaddition, Vol. 2* (Ed.: D. P. Curran), JAI, Greenwich, **1990**, p. 91; W. R. Roush, in *Comprehensive Organic Synthesis, Vol. 5* (Eds.: B. M. Trost, I. Fleming, L. A. Paquette), Pergamon, Oxford, **1991**, p. 513.
- [110] B. R. Bear, S. M. Sparks, K. J. Shea, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 864-894; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 820-849.
- [111] J. Brecht, *J. Prakt. Chem.* **1937**, *148*, 221-224; J. Brecht, *J. Prakt. Chem.* **1936**, *147*, 22-28; J. Brecht, *Ann. acad. sci. Fennicae* **1927**, *29A*, 20; J. Brecht, H. Thouet, J. Schmitz, *Ann.* **1924**, *437*, 1-13.
- [112] P. M. Warner, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1067-1093.
- [113] K. J. Shea, S. Wise, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6519-6521.
- [114] K. J. Shea, S. Wise, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 1011-1014.
- [115] K. J. Shea, G. J. Stoddard, W. P. England, C. D. Haffner, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2635-2643; K. J. Shea, R. B. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3156-3162; K. J. Shea, R. B. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 654-655.
- [116] W. F. Maier, P. von Rague Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1891-1900; P. M. Warner, S. Peacock, *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 417-420.
- [117] K. J. Shea, S. Wise, L. D. Burke, P. D. Davis, J. W. Gilman, A. C. Greeley, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5708-5715.
- [118] K. J. Shea, J. W. Gilman, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 657-660.
- [119] K. J. Shea, A. C. Greeley, S. Nguyen, P. D. Beauchamp, D. H. Aue, J. S. Witzeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5901-5908.
- [120] K. J. Shea, D. K. Cooper, W. P. England, J. W. Ziller, T. G. Lease, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6843-6846.
- [121] M. Bols, T. Skrydstrup, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1253-1277; L. Fensterbank, M. Malacria, S. McN. Sieburth, *Synthesis* **1997**, 813-854.
- [122] D. R. Gauthier, Jr., K. S. Zandi, K. J. Shea, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 2289-2338.
- [123] K. J. Shea, A. J. Staab, K. S. Zandi, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2715-2718.



- [124] K. S. Zandi, Silicon based disposable tethers in the type 2 intramolecular Diels-Alder reaction. Application in the regio- and stereoselective synthesis of six-membered rings, Univ. California, Irvine, CA, USA **1992**; K. J. Shea, K. S. Zandi, A. J. Staab, R. Carr, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 5885-5888.
- [125] J. T. Link, L. E. Overman, in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions* (Eds.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, pp. 231-269.
- [126] M. Pal, K. Parasuraman, V. Subramanian, R. Dakarapu, K. R. Yeleswarapu, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 2305-2309; L. R. Pottier, J.-F. Peyrat, M. Alami, J.-D. Brion, *Synlett* **2004**, 1503-1508.
- [127] J. Noggle, R. E. Schirmer, *The Nuclear Overhauser Effect*, Academic Press, New York, **1971**.
- [128] M. R. Bendall, D. T. Pegg, *J. Magn. Reson.* **1983**, *53*, 144-148; D. M. Doddrell, D. T. Pegg, M. R. Bendall, *J. Magn. Reson.* **1982**, *48*, 323-327.
- [129] K. Nagayama, A. Kumar, K. Wuethrich, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **1980**, *40*, 321-334.
- [130] K. R. Williams, R. W. King, *J. Chem. Educ.* **1990**, *67*, 125-137.
- [131] T.-M. Chan, J. L. Markley, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4010-4011; W. M. Westler, G. Ortiz-Polo, J. L. Markley, *J. Magn. Reson.* **1984**, *58*, 354-357.
- [132] Für Übersichten über die Dichte Funktional Theorie, siehe: W. Kohn, *Prix Nobel* **1999**, 161-185; W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* **1999**, *71*, 1253-1266; W. Kohn, *Lecture Notes in Physics* **1998**, *500*, 1-7; W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12974-12980; W. Kohn, *NATO ASI Series, Series B: Physics* **1995**, *337*, 3-10; P. C. Hohenberg, W. Kohn, L. J. Sham, *Adv. Quantum Chem.* **1990**, *21*, 7-26.
- [133] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I.

- Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 03, Revision B.03 ed., Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [134] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart - New York, **1995**.
- [135] A. W. Williamson, in *Papers on etherification and on the constitution of salts, Vol. 16*, The Alembic Club of Edinburgh, Edinburgh, **1903**, p. 62; A. W. Williamson, in *Papers on etherification and the constitution of salts, Vol. 16*, The Alembic Club of Edinburgh, Edinburgh, **1902**; A. W. Williamson, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1851**, 77, 37-49.
- [136] M. Karplus, *J. Phys. Chem.* **1959**, 30, 11-15; J. A. Mc Cammon, B. R. Gelin, M. Karplus, *Nature* **1977**, 267, 585-590.
- [137] F. Vollmer, W. Rettig, E. Birckner, *J. Fluorescence* **1994**, 4, 65-69; V. Bonacic-Koutecký, J. Koutecký, J. Michl, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 216-236; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1987**, 26, 170-189; W. Rettig, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 969-986; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1986**, 11, 971-988.
- [138] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 2 ed., Kluwer Academic – Plenum Press, New York, **1999**; S. Dhimi, A. J. De Mello, G. Rumbles, S. M. Bishop, D. Phillips, A. Beeby, *Photochem. Photobiol.* **1995**, 61, 341-346; J. C. Scaiano, *Handbook of Organic Photochemistry, Vol. 1*, CRC Press Inc, **1989**; A. T. R. Williams, S. A. Winfield, J. N. Miller, *Analyst* **1983**, 108, 1067-1071.
- [139] W. A. Yee, S. J. Hug, D. S. Kliger, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2164-2169.
- [140] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 165-195.
- [141] M. Hagihara, M. Fukuda, T. Hasegawa, T. Morii, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12932-12940.
- [142] A. W. Burgstahler, L. K. Gibbons, I. C. Nordin, *J. Chem. Soc.* **1963**, 4986-4989; S. Raucher, A. S. T. Lui, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4902-4903; W. J. Noble, P. J. Crean, B. Gabrielsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 1649-1650; S. Raucher, D. S. Jones, R. E. Stenkamp, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 4523-4526.
- [143] M. Head-Gordon, J. A. Pople, M. J. Frisch, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 153, 503-506; M. J. Frisch, M. Head-Gordon, J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 166, 281-289; M. J. Frisch, M. Head-Gordon, J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 166, 275-280; M.

- Head-Gordon, T. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *220*, 122-128; S. Saebo, J. Almlöf, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *154*, 83-89.
- [144] Für Arbeiten zum B3LYP-Akronym, siehe: A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652; A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372-1377; Für Arbeiten zum 6-31+G(d,p)-Basissatz, siehe: W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257-2261; M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654-3665; W. J. Pietro, M. M. Francl, W. J. Hehre, D. J. DeFrees, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5039-5048; M. S. Gordon, J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Pietro, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2797-2803.
- [145] Für Arbeiten zum 6-311+G(2d,2p) Basissatz, siehe: R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650-654; J.-P. Blaudeau, M. P. McGrath, L. A. Curtiss, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5016-5021; T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. v. R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294-301.
- [146] D. H. Ess, K. N. Houk, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 9542-9553; T. P. M. Goumans, A. W. Ehlers, K. Lammertsma, E.-U. Wuerthwein, S. Grimme, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6468-6475; L. Deng, V. Branchadell, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10645-10656; B. G. Johnson, C. A. Gonzales, P. M. Gill, J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *221*, 100-108.
- [147] Für Übersichten über die Claisen-Umlagerung und verwandte [3,3]-sigmatrope Umlagerungen, siehe: A. M. M. Castro, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2939-3002; H. Ito, T. Taguchi, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *28*, 43-50; Y. Chai, S.-p. Hong, H. A. Lindsay, C. McFarland, M. C. McIntosh, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 2905-2928; B. Ganem, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1014-1023; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 936-945; F. E. Ziegler, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1423-1452; S. J. Rhoads, N. R. Raulins, *Org. React.* **1975**, *22*, 1-252; P. Wipf, in *Comprehensive Organic Synthesis, Vol. 5* (Eds.: B. M. Trost, I. Fleming, L. A. Paquette), Pergamon, Oxford, **1991**, p. 827.
- [148] L. Claisen, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, *45*, 3157-3166.
- [149] H. Takahashi, K. Oshima, H. Yamamoto, H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5803-5804.
- [150] K. Oshima, H. Takahashi, H. Yamamoto, H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2693-2694.
- [151] S. Jolidon, H. J. Hansen, *Chimia* **1977**, *31*, 46-49.

- [152] G. B. Bennett, *Synthesis* **1977**, 589-606.
- [153] Für Übersichten über die *Cope*-Umlagerung, siehe: A. C. Cope, E. M. Hardy, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 441-444; H. Levy, A. C. Cope, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1684-1688; A. C. Cope, C. M. Hofmann, E. M. Hardy, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 1852-1857; A. C. Cope, K. E. Hoyle, D. Heyl, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 1843-1852; E. Gordon Foster, A. C. Cope, F. Daniels, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1893-1896.
- [154] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 797-869; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1969**, *8*, 781-853.
- [155] T. H. Lowry, K. S. Richardson, in *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*, 3 ed., Harper & Row, New York, **1987**.
- [156] F. W. Schuler, G. W. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 3155-3159; P. Vittorelli, T. Winkler, H. J. Hansen, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1968**, *51*, 1457-1461; H. J. Hansen, H. Schmid, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 1959-1969.
- [157] K. R. Brower, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4370-4372.
- [158] R. W. Alder, R. Baker, J. M. Brown, in *Mechanism in Organic Chemistry*, Wiley, London, **1971**, p. 239; I. Flemming, in *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley, Chichester, **1978**, p. 32.
- [159] D. C. Wigfield, S. Feiner, *Can. J. Chem.* **1970**, *48*, 855-858; D. C. Berndt, *J. Chem. Eng. Data.* **1969**, *14*, 112-114.
- [160] P. Heimbach, W. Brenner, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 813-814; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1967**, *6*, 800-801; J. C. Trebellas, J. R. Olechowski, H. B. Jonassen, *J. Organomet. Chem.* **1966**, *6*, 412-420.
- [161] L. E. Overman, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 565-573; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1984**, *23*, 579-586; L. E. Overman, A. E. Renaldo, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3945-3949; R. Hamilton, T. R. B. Mitchell, J. J. Rooney, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 456-457.
- [162] R. P. Lutz, *Chem. Rev.* **1984**, *84*, 205-247.
- [163] Für Übersichten über Lösungsmittelabhängigkeiten der *Claisen*-Umlagerung, siehe: W. N. White, E. F. Wolfarth, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 3585; W. N. White, E. F. Wolfarth, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 2196-2199; W. N. White, E. F. Wolfarth, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 3509-3510; E. Brandes, P. A. Grieco, J. J. Gajewski, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 515-516; P. A. Grieco, E. B. Brandes, S. McCann, J. D. Clark, *J. Org.*

- Chem.* **1989**, *54*, 5849-5851; H. Hu, M. N. Kobrak, C. Xu, S. Hammes-Schiffer, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 8058-8066.
- [164] Für Übersichten über *Lewis*-säure katalysierte *Claisen*-Umlagerungen, siehe: J. Borgulya, R. Madeja, P. Fahrni, H. J. Hansen, H. Schmid, R. Barner, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 14-75; A. P. Kozikowski, K. Sugiyama, E. Huie, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3381-3384; F. M. Sonnenberg, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 3166-3167; K. Takai, I. Mori, K. Oshima, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 446-451; K. Takai, I. Mori, K. Oshima, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3985-3988; K. Maruoka, J. Sato, H. Banno, H. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 377-380; K. Nonoshita, H. Banno, K. Maruoka, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 316-322; K. Maruoka, H. Banno, K. Nonoshita, H. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1265-1266; L. A. Paquette, D. Friedrich, R. D. Rogers, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3841-3849.
- [165] J. L. Van der Baan, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 6267-6270; M. Hiersemann, *Synlett* **1999**, 1823-1825; D. J. Watson, P. N. Devine, A. I. Meyers, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 1363-1367.
- [166] C. J. Burrows, B. K. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6984-6986.
- [167] C. J. Burrows, B. K. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6983-6984.
- [168] J. J. Gajewski, K. R. Gee, J. Jurayj, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1813-1822.
- [169] V. Aviyente, K. N. Houk, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 383-391.
- [170] D. P. Curran, Y. G. Suh, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5002-5004; R. M. Coates, B. D. Rogers, S. J. Hobbs, D. P. Curran, D. R. Peck, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1160-1170.
- [171] M. F. Carroll, *J. Chem. Soc.* **1941**, 507-511; M. F. Carroll, *J. Chem. Soc.* **1940**, 1266-1268; M. F. Carroll, *J. Chem. Soc.* **1940**, 704-706.
- [172] W. Kimel, A. C. Cope, *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 1992-1998.
- [173] W. S. Johnson, L. Werthemann, W. R. Bartlett, T. J. Brockson, T. Li, D. J. Faulkner, M. R. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 741-743.
- [174] R. E. Ireland, R. H. Mueller, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5897-5898; R. E. Ireland, R. H. Mueller, A. K. Willard, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2868-2877.
- [175] H. Meerwein, W. Florian, N. Schön, G. Stopp, *Ann.* **1961**, *641*, 1-39.
- [176] D. Felix, K. Gschwend-Steen, A. E. Wick, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1969**, *52*, 1030-1042; A. E. Wick, D. Felix, K. Steen, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1964**, *47*, 2425-2429; P. R. Jenkins, R. Gut, H. Wetter, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 1922-1931.

- [177] B. Coates, D. Montgomery, P. J. Stevenson, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 4199-4202.
- [178] J. T. Welsh, S. Eswarakrishnan, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 5909-5910; J. T. Welsh, S. Eswarakrishnan, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6716-6719.
- [179] J. Ficini, C. Barbara, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 6425-6429; J. Ficini, *Tetrahedron* **1976**, 32, 1449-1486; P. A. Bartlett, W. F. Hahne, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 882-883.
- [180] R. J. Giguere, T. L. Bray, S. M. Duncan, G. Majetich, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 4945-4948; J. B. Daskiewicz, C. Bayet, D. Barron, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 7241-7244.
- [181] S. Kotha, N. Sreenivasachary, E. Brahmachary, *Tetrahedron* **2001**, 57, 6261-6265.
- [182] P. J. Parsons, P. Thomson, A. Taylor, T. Sparks, *Org. Lett.* **2000**, 2, 571-572.
- [183] J. E. Macor, O. D. Langer, J. Z. Gougoutas, M. F. Malley, L. A. M. Cornelius, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 3541-3545.
- [184] Zur Baldwin Regel, siehe: J. E. Baldwin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 734-736.
- [185] K. C. Majumdar, S. K. Samanta, *Tetrahedron* **2001**, 57, 4955-4958.
- [186] P. A. Jacobi, Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9307-9312.
- [187] C. B. de Koning, J. P. Michael, A. L. Rousseau, *Perkin 1* **2000**, 787-797.
- [188] H. Miyamoto, Y. Okawa, A. Nakazaki, S. Kobayashi, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 2332-2335; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 2274-2277.
- [189] Z. Mao, S. W. Baldwin, *Org. Lett.* **2004**, 6, 2425-2428.
- [190] S. Blechert, *Synthesis* **1989**, 71-82.
- [191] T. H. Lowry, K. S. Richardson, in *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*, 3 ed., Harper and Row, New York, **1987**, p. 162.
- [192] S. Blechert, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 1547-1550.
- [193] Y. Endo, S. Hizatate, K. Shudo, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 2803-2806; Y. Endo, T. Uchida, S. Hizatate, K. Shudo, *Synthesis* **1994**, 1096-1105; T. Uchida, Y. Endo, S. Hizatate, K. Shudo, *Chem. Pharm. Bull.* **1994**, 42, 419-421.
- [194] R. M. Coates, I. M. Said, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 2355-2357.
- [195] P. S. Almeida, S. Prabhakar, A. M. Lobo, M. J. Marcelo-Curto, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 2671-2674; A. M. Lobo, S. Prabhakar, *Pure Appl. Chem.* **1997**, 69, 547-552; P. F. Santos, P. S. Almeida, A. M. Lobo, S. Prabhakar, *Heterocycles* **2001**, 55, 1029-1043.
- [196] N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 8127-8134.

- [197] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098-3100; J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822 - 8824.
- [198] F. M. Elkobaisi, W. J. Hickinbottom, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1286-1292; F. M. Elkobaisi, W. J. Hickinbottom, *J. Chem. Soc.* **1959**, 1873-1876.
- [199] Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an: B. Achmatowicz, P. Raubo, J. Wicho, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 6593-6598.
- [200] S. M. Ng, C. M. Beaudry, D. Trauner, *Org. Lett.* **2003**, 5, 1701-1704; K. S. Khuong, C. M. Beaudry, D. Trauner, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3688-3689.
- [201] T. H. Fisher, A. W. Meierhoefer, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 224-228.
- [202] Für Übersichten über die basenkatalysierte *Michael*-Addition, siehe: E. D. Bergmann, D. Ginsburg, R. Pappo, *Org. React.* **1959**, 10, 179-555; Für eine Übersicht zur intramolekularen *Michael*-Addition, siehe: R. D. Little, M. R. Masjedizadeh, O. Wallquist, J. I. McLoughlin, *Org. React.* **1995**, 47, 315-552.
- [203] D. A. Oare, C. H. Heathcock, in *Topics in Stereochemistry, Vol. 19* (Eds.: E. L. Eliel, S. H. Wilen), Wiley-Interscience, New York, **1989**, pp. 227 – 407.
- [204] Für Übersichten über Übergangsmetall-katalysierte *Michael*-Additionen, siehe: J. Christoffers, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1997**, 3141-3149; J. Christoffers, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1259-1266.
- [205] P. Perlmutter, in *Conjugate Addition Reactions in Organic Synthesis, Tetrahedron Organic Chemistry Series, Vol. 9*, Pergamon, Oxford, **1992**, pp. 4-5.
- [206] M. Ihara, M. Toyota, K. Fukumoto, T. Kametani, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 2167-2170; M. Ihara, M. Toyota, M. Abe, Y. Ishida, K. Fukumoto, T. Kametani, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1986**, 1543-1549; M. Ihara, Y. Ishida, M. Abe, M. Toyota, K. Fukumoto, T. Kametani, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1988**, 1155- 1163.
- [207] T. Kametani, T. Honda, K. Fukumoto, M. Toyota, M. Ihara, *Heterocycles* **1981**, 16, 1673-1676.
- [208] N. Yamagiwa, S. Matsunaga, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 16178-16179; J. K. Myers, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8959-8960.
- [209] Y. Hamashima, H. Somei, Y. Shimura, T. Tamura, M. Sodeoka, *Org. Lett.* **2004**, 6, 1861-1864.
- [210] A. Michael, J. E. Bucher, *Chem. Ber.* **1896**, 29, 1792.
- [211] Z. A. Krasnaya, T. S. Stytsenko, S. S. Yufit, E. P. Prokofev, V. F. Kucherov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1969**, 416-420.

- [212] Für die Elemente C, H, N, O, P und Cl wurde der 6-31+G(d,p) Basissatz verwendet. Palladium wurde mit dem LANL2DZ Basissatz berechnet. Für Arbeiten zum LANL2DZ Basissatz, siehe: T. H. Dunning Jr., P. J. Hay, in *Methods of Electronic Structure, Theory, Vol. 2* (Ed.: H. F. Schaefer III), Plenum Press, New York, **1977**.
- [213] Für Übersichten über die Basizität von Enaminen, siehe: A. G. Cook, M. L. Absi, V. K. Bowden, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 3169-3171; T. Masamune, H. Hayashi, M. Takasugi, S. Fukuoka, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2343-2345; M. E. Kuehne, L. Foley, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 4280-4284.
- [214] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525-5534; F. Cozzi, M. Cinquini, R. Annuziata, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5330-5321; L. L. Miller, K. R. Mann, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 417-423; C. G. Claessens, J. F. Stoddart, *J. Phys. Org. Chem.* **1997**, *10*, 254-272.
- [215] M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 120-126; G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer-Verlag, Berlin, **1991**; M. D. Hollingsworth, M. E. Brown, A. C. Hillier, B. D. Santarsiero, J. D. Chaney, *Science* **1996**, *273*, 1355-1359; D. T. McQuade, S. L. McKay, D. R. Powell, S. H. Gellman, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8528-8532.
- [216] Für Übersichten über den *Dexter*-Energietransfer, siehe: C. B. Murphy, Y. Zhang, T. Troxler, V. Ferry, J. J. Martin, W. E. Jones, Jr., *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 1537-1543; F. B. Dias, M. Knaapila, A. P. Monkman, H. D. Burrows, *Macromolecules* **2006**, *39*, 1598-1606; A. L. Thompson, K. M. Gaab, J. Xu, C. J. Bardeen, T. J. Martinez, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 671-682; P. D. Laible, R. S. Knox, T. G. Owens, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1641-1648.
- [217] Für Übersichten zum *Förster*-Energietransfer, siehe: T. Ha, T. Enderle, D. F. Ogletree, D. S. Chemla, P. R. Selvin, S. Weiss, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1996**, *93*, 6264-6268; T. M. Jovin, G. Marriott, R. M. Clegg, D. J. Arndt-Jovin, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 387-391.
- [218] V. I. Minkin, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2751-2776; S. R. Trenor, A. R. Shultz, B. J. Love, T. E. Long, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3059-3077.
- [219] H. G. O. Becker, W. Berger, G. Domschke, in *Organikum*, 22 ed., Edition Deutscher Verlag der Wissenschaft, Leipzig-Heidelberg, **2004**.
- [220] M. Matsumoto, K. Kuroda, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 4021-4024.
- [221] T. J. J. M. C. S. Krämer, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *18*, 3534-3548.
- [222] J. A. John, J. M. Tour, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 15515-15534.



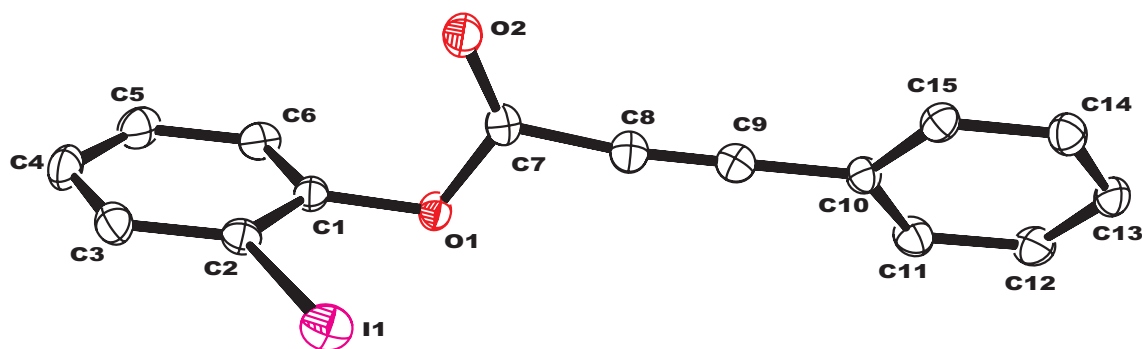
- [223] E. Arumugasamy, Y.-H. Wang, T.-I. Ho, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1841-1844.
- [224] E.-I. Negishi, M. M. Kitora, C. Xu, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8957-8960.
- [225] H. Stark, K. Purand, A. Huels, X. Lingneau, M. Garbarg, J.-C. Schwartz, W. Schunack, *J. Med. Chem.* **1996**, *39*, 1220-1226; G. Schröter, *Chem. Ber.* **1909**, *42*, 3359.
- [226] R. A. Aitken, M. C. Bibby, P. A. Cooper, J. A. Double, A. L. Laws, R. B. Ritchie, D. W. J. Wilson, *Arch. Pharm.* **2000**, *333*, 181-188.
- [227] L. Skattebol, E. R. H. Jones, M. C. Whiting, *Org. Synth.* **1959**, *39*, 56-59; E. R. H. Jones, L. Skattebol, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1956**, 4765-4768.
- [228] T. E. Nielsen, S. L. Quement, D. Tanner, *Synthesis* **2004**, 1381-1390.
- [229] B. R. Cho, J. H. Maeng, J. C. Yoon, T. R. Kim, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4752-4756.
- [230] Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an: G. M. Coppola, R. E. Damon, *Synth. Commun.* **1993**, *23*, 2003-2010.
- [231] Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an: M. E. Jung, K. R. Buszek, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3965-3969.
- [232] Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an: R. F. C. Brown, F. W. Eastwood, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4588-4590.
- [233] Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an: T. E. Nielsen, S. L. Quement, D. Tanner, *Synthesis* **2004**, *9*, 1381-1390.
- [234] Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an: M. Noro, T. Masuda, A. S. Ichimura, N. Koga, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6179-6190.
- [235] Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an: K. Brickmann, F. Hambloch, S. Suffert, R. Brückner, *Liebigs Ann. Org. Bioorg. Chem.* **1996**, *4*, 457-472.
- [236] Y. Takihana, M. Shiotsuki, F. Sanda, T. Masuda, *Macromolecules* **2004**, *37*, 7578-7583.



## 9 Anhang

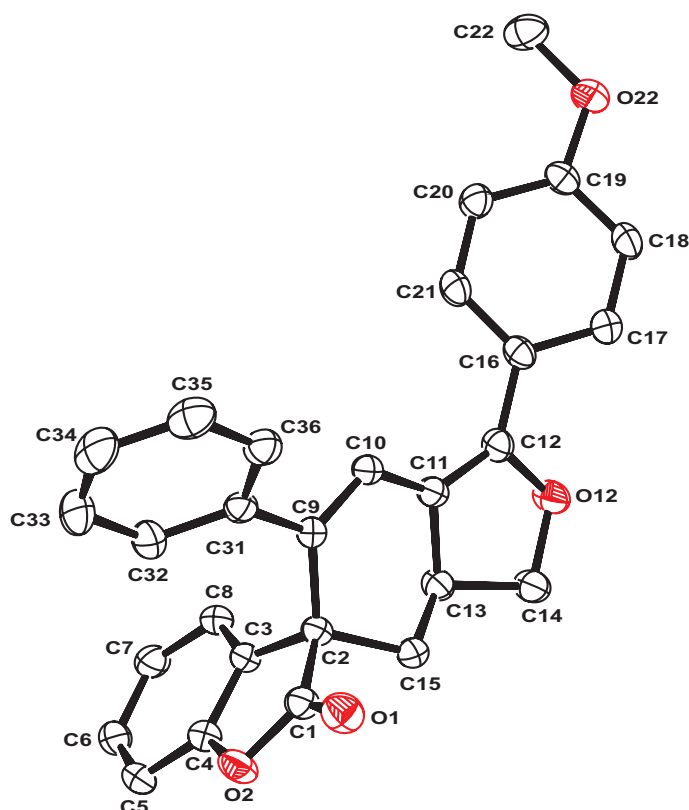
### 9.1 Röntgenstrukturverzeichnis

Tabelle 9.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Phenylpropinsäure-2-iodphenylester (3a)



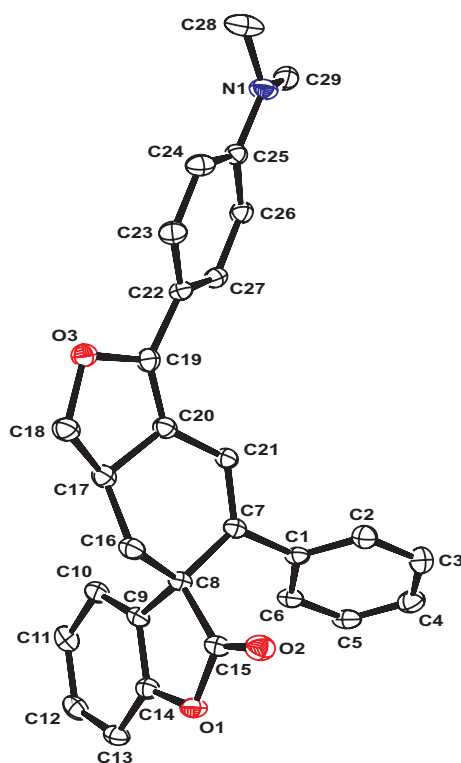
Summenformel	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> IO <sub>2</sub>	
Molmasse	348.12	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 7.6895(6) Å	α = 90.0 °
	b = 13.8910(10) Å	β = 94.781(2) °
	c = 12.1015(9) Å	γ = 90.0 °
Zellvolumen	1288.12(17) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.795 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	2.476 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	unregelmäßig	
Kristallgröße	0.32 x 0.30 x 0.28 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	farblos	
Gemessener Theta-Bereich	2.24 bis 28.33 °	
Indexgrenzen	-10 ≤ h ≤ 8, -18 ≤ k ≤ 18, -16 ≤ l ≤ 10	
Gemessene Reflexe	9372	
Unabhängige Reflexe	3202 (R(int) = 0.0271)	
Beobachtete Reflexe	3076 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.54 and 0.50	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	3202 / 0 / 199	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.07	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.019, wR2 = 0.047	
Max/min Restelektronendichte	0.48 und -0.56 eÅ <sup>-3</sup>	

Tabelle 9.2: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 3H-Benzofuran-2-on-3-spiro-6'-3'-(4'-methoxyphenyl)-5'-phenyl-1',6',7',7a'-tetrahydroisobenzofuran (9a)



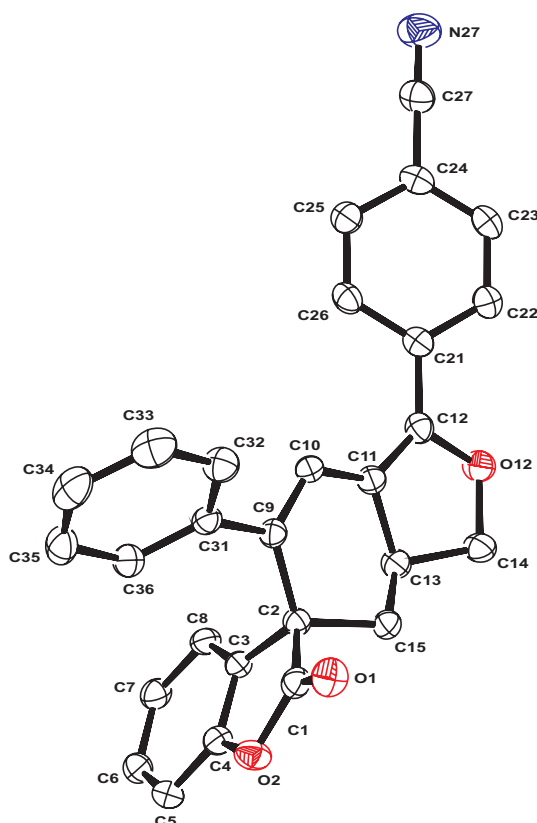
Summenformel	$C_{28}H_{22}O_4$	
Molmasse	422.46	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Z	4	
Gitterkonstanten	$a = 12.5638(3)$ Å	$\alpha = 90.0^\circ$
	$b = 11.8966(2)$ Å	$\beta = 92.121(1)^\circ$
	$c = 14.2975(3)$ Å	$\gamma = 90.0^\circ$
Zellvolumen	$2135.53(8)$ Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	$1.314$ g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	$0.087$ mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Polyeder	
Kristallgröße	$0.40 \times 0.30 \times 0.26$ mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	2.20 bis 27.47 °	
Indexgrenzen	$-16 \leq h \leq 16, -15 \leq k \leq 15, -18 \leq l \leq 18$	
Gemessene Reflexe	21703	
Unabhängige Reflexe	4877 ( $R(\text{int}) = 0.0264$ )	
Beobachtete Reflexe	4012 ( $I > 2\sigma(I)$ )	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.98 and 0.97	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Daten/Restraints/Parameter	4877 / 0 / 290	
Goodness-of-fit on $F^2$	1.02	
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0.037, wR2 = 0.088$	
Max/min Restelektronendichte	0.22 und -0.22 eÅ <sup>-3</sup>	

Tabelle 9.3: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 3H-Benzofuran-2-on-3-spiro-5'-dimethyl-[4'-(6'-phenyl-3',3a',4',5'-tetrahydroisobenzofuran-1'-yl)-phenyl]-amin (9c)



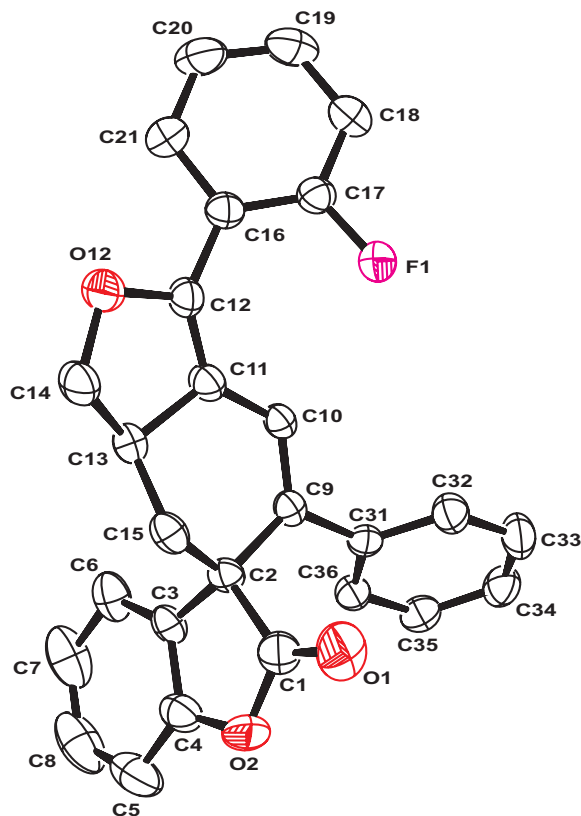
Summenformel	$C_{29}H_{25}NO_3$
Molmasse	435.50
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Z	4
Gitterkonstanten	$a = 12.2819(15)$ Å $\alpha = 90.0^\circ$ $b = 12.2233(15)$ Å $\beta = 92.821(2)^\circ$ $c = 15.0269(19)$ Å $\gamma = 90.0^\circ$
Zellvolumen	$2253.2(5)$ Å <sup>3</sup>
Dichte (berechnet)	$1.284$ g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient $\mu$	$0.083$ mm <sup>-1</sup>
Kristallform	Polyeder
Kristallgröße	$0.30 \times 0.30 \times 0.16$ mm <sup>3</sup>
Kristallfarbe	gelb
Gemessener Theta-Bereich	2.09 bis $28.33^\circ$
Indexgrenzen	$-16 \leq h \leq 13$ , $-14 \leq k \leq 16$ , $-19 \leq l \leq 20$
Gemessene Reflexe	16528
Unabhängige Reflexe	5596 ( $R(\text{int}) = 0.0316$ )
Beobachtete Reflexe	4548 ( $I > 2\sigma(I)$ )
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.99 and 0.98
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten/Restraints/Parameter	5596 / 0 / 398
Goodness-of-fit an $F^2$	1.03
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0.041$ , $wR2 = 0.108$
Max/min Restelektronendichte	$0.36$ und $-0.21$ eÅ <sup>-3</sup>

Tabelle 9.4: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 3*H*-Benzofuran-2-on-3-spiro-5'-4'-(6'-phenyl-3',3*a*',4',5'-tetrahydroisobenzofuran-1'-yl)-benzonnitril (9*d*)



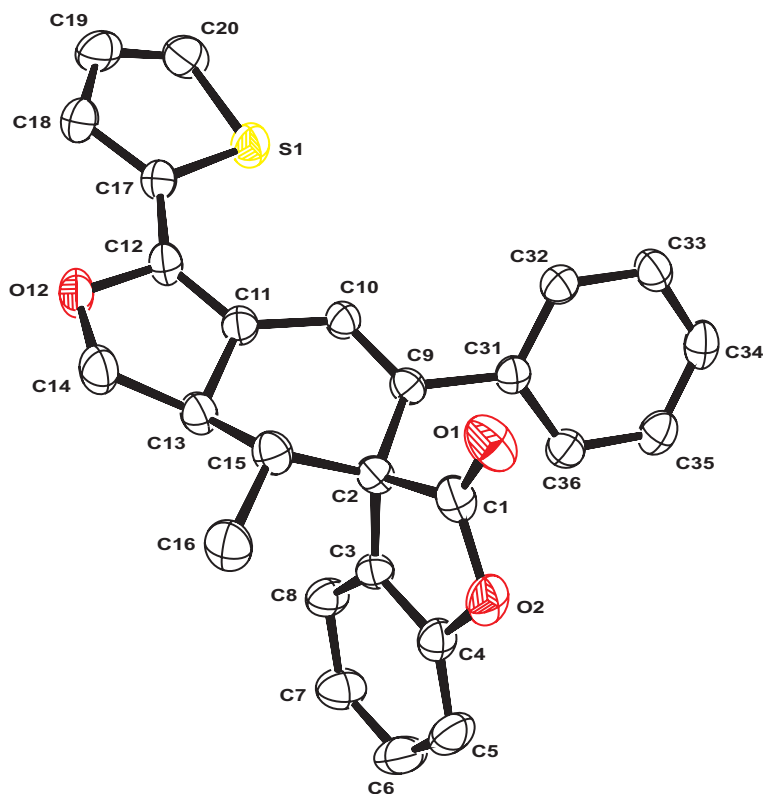
Summenformel	$C_{28}H_{19}NO_3$
Molmasse	417.44
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Z	4
Gitterkonstanten	$a = 12.1661(8)$ Å $\alpha = 90.0^\circ$ $b = 11.5630(7)$ Å $\beta = 92.381(1)^\circ$ $c = 14.5855(10)$ Å $\gamma = 90.0^\circ$
Zellvolumen	$2050.1(2)$ Å <sup>3</sup>
Dichte (berechnet)	$1.353$ g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient $\mu$	$0.088$ mm <sup>-1</sup>
Kristallform	Polyeder
Kristallgröße	$0.40 \times 0.34 \times 0.29$ mm <sup>3</sup>
Gemessener Theta-Bereich	2.14 bis 27.48 °
Indexgrenzen	$-11 \leq h \leq 15, -11 \leq k \leq 13, -14 \leq l \leq 18$
Gemessene Reflexe	6776
Unabhängige Reflexe	4418 ( $R(\text{int}) = 0.0192$ )
Beobachtete Reflexe	3200 ( $I > 2\sigma(I)$ )
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.97 and 0.97
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten/Restraints/Parameter	4418 / 0 / 289
Goodness-of-fit an $F^2$	1.03
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0.040, wR2 = 0.090$
Max/min Restelektronendichte	0.26 und $-0.18$ eÅ <sup>-3</sup>

Tabelle 9.5: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 3H-Benzofuran-2-on-3-spiro-6'-3'-(2'-fluorphenyl)-5'-phenyl-1',6',7',7a'-tetrahydroisobenzofuran (9e)



Summenformel	$C_{27}H_{19}FO_3$
Molmasse	410.42
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Z	4
Gitterkonstanten	$a = 11.9124(2)$ Å $\alpha = 90.0^\circ$ $b = 14.3534(2)$ Å $\beta = 112.350(1)^\circ$ $c = 12.6520(2)$ Å $\gamma = 90.0^\circ$
Zellvolumen	$2000.77(5)$ Å <sup>3</sup>
Dichte (berechnet)	1.363 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.094 mm <sup>-1</sup>
Kristallform	Polyeder
Kristallgröße	0.32 x 0.26 x 0.23 mm <sup>3</sup>
Gemessener Theta-Bereich	2.00 bis 27.48 °
Indexgrenzen	$-15 \leq h \leq 15, -18 \leq k \leq 18, -16 \leq l \leq 16$
Gemessene Reflexe	20352
Unabhängige Reflexe	4585 (R(int) = 0.0330)
Beobachtete Reflexe	3304 ( $I > 2\sigma(I)$ )
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.98 and 0.97
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten/Restraints/Parameter	4585 / 3 / 289
Goodness-of-fit an $F^2$	1.02
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0.043, wR2 = 0.098$
Max/min Restelektronendichte	0.28 und -0.24 eÅ <sup>-3</sup>

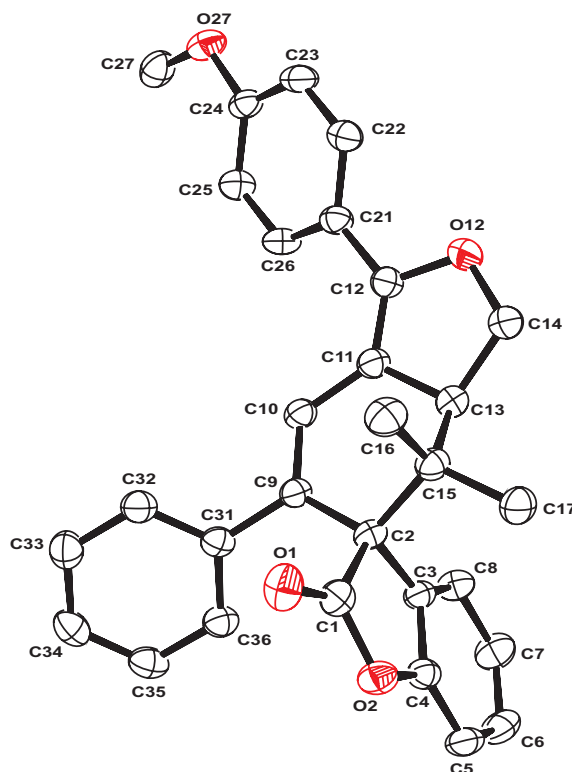
Tabelle 9.6: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 3*H*-Benzofuran-2-on-3-spiro-6'-7'-methyl-5'-phenyl-3'-thien-2'-yl-1',6',7',7*a*'-tetrahydroisobenzofuran (9*g*)



Summenformel	C <sub>26</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> S	
Molmasse	412.48	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 7.1809(2) Å	$\alpha = 101.732(1)^\circ$
	b = 8.2357(1) Å	$\beta = 91.208(1)^\circ$
	c = 17.7643(4) Å	$\gamma = 100.518(1)^\circ$
Zellvolumen	1009.50(4) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.357 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.186 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Polyeder	
Kristallgröße	0.50 x 0.42 x 0.20 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	2.35 bis 27.51 °	
Indexgrenzen	-9 ≤ h ≤ 9, -10 ≤ k ≤ 10, -23 ≤ l ≤ 23	
Gemessene Reflexe	10342	
Unabhängige Reflexe	4589 (R(int) = 0.0225)	
Beobachtete Reflexe	3838 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 and 0.91	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	4589 / 0 / 272	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.03	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.048, wR2 = 0.129	
Max/min Restelektronendichte	0.63 und -0.45 eÅ <sup>-3</sup>	

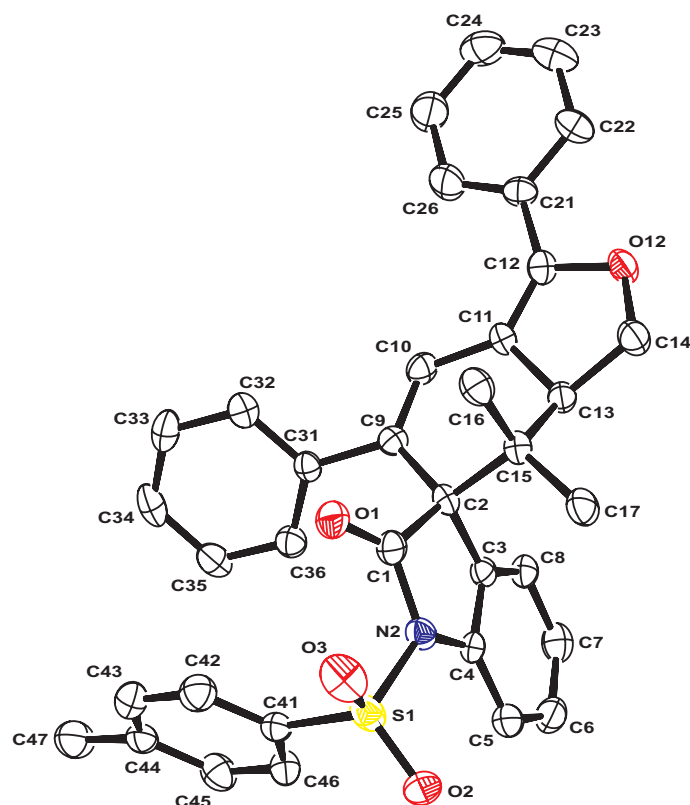


**Tabelle 9.7: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 3H-Benzofuran-2-on-3-spiro-6'-3'-(4'-methoxyphenyl)-7',7'-dimethyl-5'-phenyl-1',6',7',7a'-tetrahydroisobenzofuran (9h)**



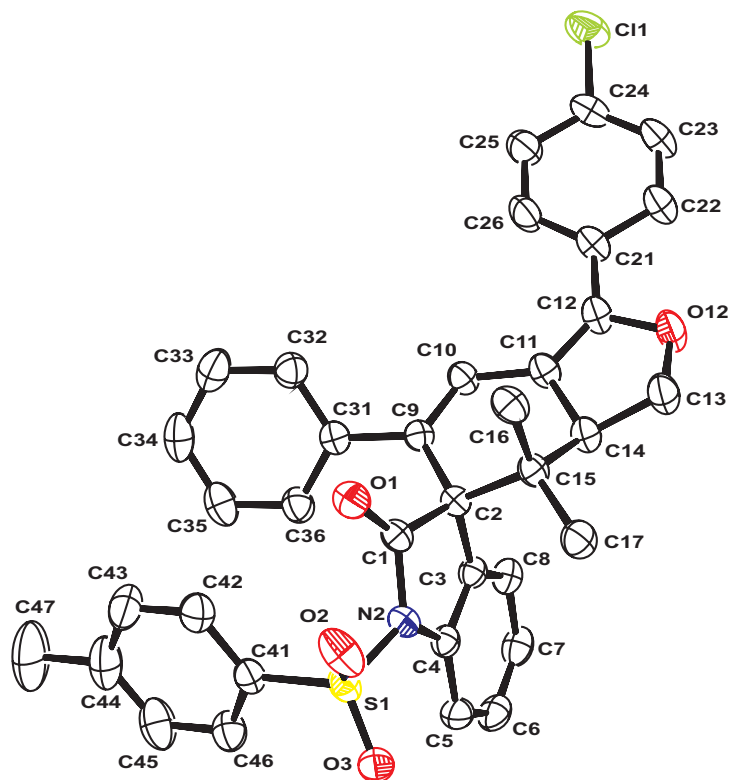
Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	
Molmasse	450.51	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 7.1775(1) Å	$\alpha = 81.414(1)^\circ$
	b = 8.0619(1) Å	$\beta = 84.705(1)^\circ$
	c = 20.0116(1) Å	$\gamma = 81.149(1)^\circ$
Zellvolumen	1128.49(2) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.326 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.087 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Polyeder	
Kristallgröße	0.50 x 0.24 x 0.22 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	1.03 bis 27.49 °	
Indexgrenzen	-9 ≤ h ≤ 9, -10 ≤ k ≤ 10, -25 ≤ l ≤ 25	
Gemessene Reflexe	10926	
Unabhängige Reflexe	5115 (R(int) = 0.0203)	
Beobachtete Reflexe	4140 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.98 and 0.96	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	5115 / 0 / 310	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.01	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.040, wR2 = 0.096	
Max/min Restelektronendichte	0.28 und -0.19 eÅ <sup>-3</sup>	

**Tabelle 9.8:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 1-(Toluol-4-sulfonyl)-1,3-dihydroindol-2-on-3-spiro-6'-7',7'-dimethyl-3',5'-diphenyl-1',6',7',7a'-tetrahydroisobenzofuran (10c)



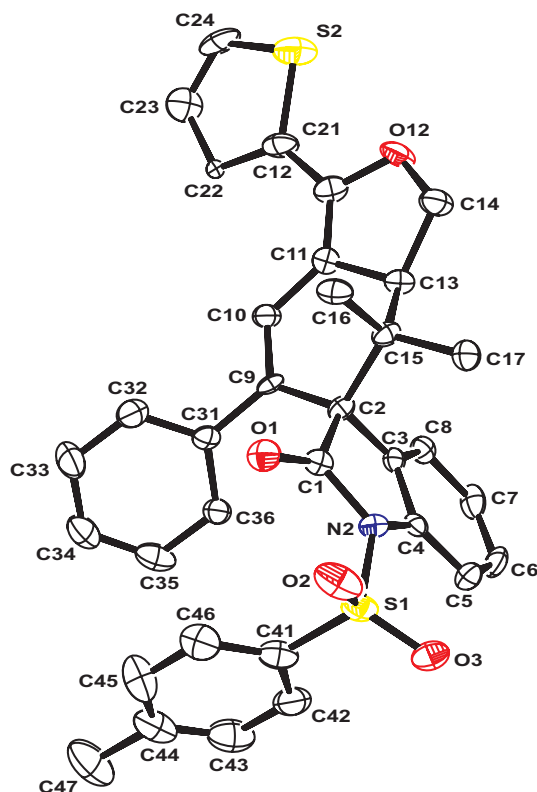
Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>4</sub> S	
Molmasse	573.68	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 13.3287(3) Å	α = 90.0 °
	b = 18.8416(6) Å	β = 103.575(2) °
	c = 11.5900(3) Å	γ = 90.0 °
Zellvolumen	2829.33(13) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.347 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	0.158 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Polyeder	
Kristallgröße	0.16 x 0.14 x 0.06 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	1.57 bis 20.83 °	
Indexgrenzen	-13 ≤ h ≤ 13, -18 ≤ k ≤ 18, -11 ≤ l ≤ 11	
Gemessene Reflexe	16125	
Unabhängige Reflexe	2963 (R(int) = 0.0856)	
Beobachtete Reflexe	2034 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.99 and 0.98	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	2963 / 0 / 382	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.01	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.042, wR2 = 0.084	
Max/min Restelektronendichte	0.16 und -0.25 eÅ <sup>-3</sup>	

**Tabelle 9.9: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 1-(Toluol-4-sulfonyl)-1,3-dihydroindol-2-on-3-spiro-6'-3'-(4'-chlorphenyl)-7',7'-dimethyl-5'-phenyl-1,'6',7',7a'-tetrahydroisobenzofuran (10e)**



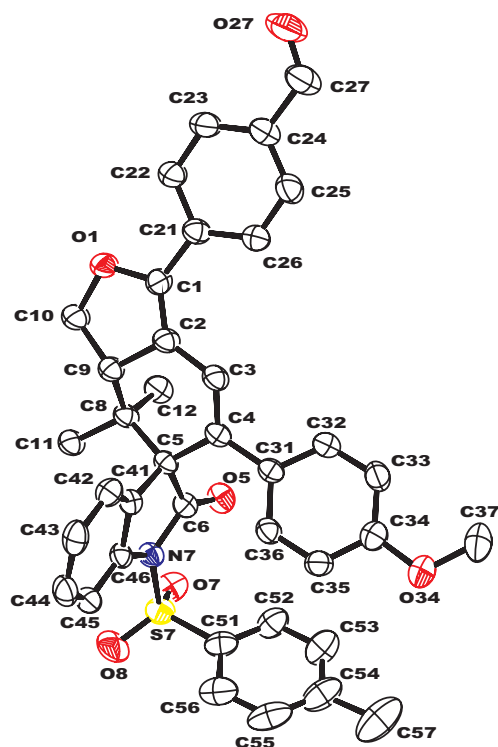
Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> ClNO <sub>4</sub> S	
Molmasse	608.12	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 11.2088(2) Å	α = 90.0 °
	b = 19.9746(3) Å	β = 99.168(1) °
	c = 13.8293(2) Å	γ = 90.0 °
Zellvolumen	3056.71(8) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.321 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	0.235 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Polyeder	
Kristallgröße	0.32 x 0.30 x 0.20 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	1.81 bis 27.48 °	
Indexgrenzen	-14 ≤ h ≤ 14, -25 ≤ k ≤ 25, -17 ≤ l ≤ 17	
Gemessene Reflexe	31600	
Unabhängige Reflexe	7008 (R(int) = 0.0379)	
Beobachtete Reflexe	5125 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.95 and 0.93	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	7008 / 0 / 391	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.01	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.038, wR2 = 0.094	
Max/min Restelektronendichte	0.25 und -0.38 eÅ <sup>-3</sup>	

**Tabelle 9.10: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 1-(Toluol-4-sulfonyl)-1,3-dihydroindol-2-on-3-spiro-6'-7',7'-dimethyl-5'-phenyl-3'-thien-2'-yl-1',6',7',7a'-tetrahydroisobenzofuran (10g)**



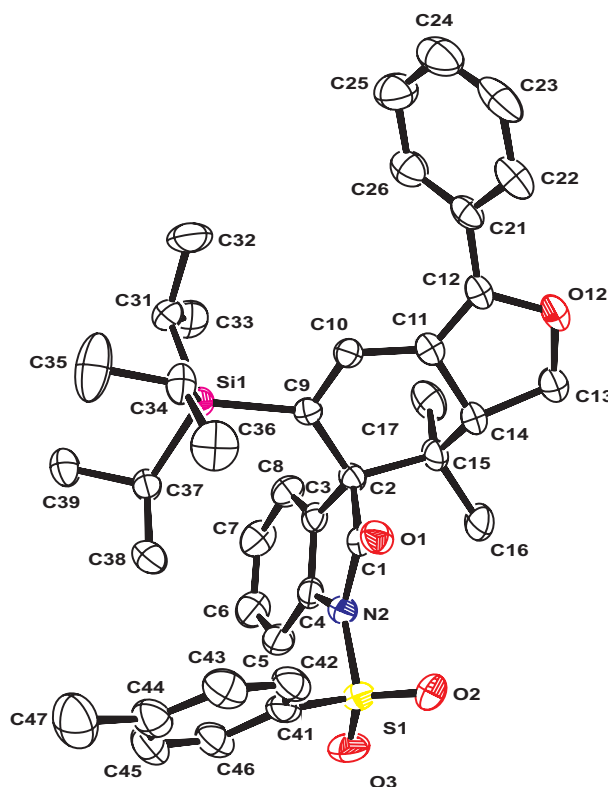
Summenformel	C <sub>34</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	
Molmasse	579.70	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 11.424(1) Å	α = 90.0 °
	b = 18.584(2) Å	β = 101.869(3) °
	c = 13.719(1) Å	γ = 90.0 °
Zellvolumen	2850.1(6) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.351 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	0.228 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Polyeder	
Kristallgröße	0.14 x 0.12 x 0.08 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	1.87 bis 23.26 °	
Indexgrenzen	-12 ≤ h ≤ 12, -20 ≤ k ≤ 20, -15 ≤ l ≤ 15	
Gemessene Reflexe	19052	
Unabhängige Reflexe	4057 (R(int) = 0.0807)	
Beobachtete Reflexe	3697 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.98 and 0.97	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	4057 / 0 / 368	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.34	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.112, wR2 = 0.199	
Max/min Restelektronendichte	0.68 und -0.50 eÅ <sup>-3</sup>	

**Tabelle 9.11** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 1-(Toluol-4-sulfonyl)-1,3-dihydroindol-2-on-3-spiro-6'-3'-(4'-chlorphenyl)-5'-(4'-methoxyphenyl)-7',7'-dimethyl-1',6',7',7a'-tetrahydroisobenzofuran (10j)



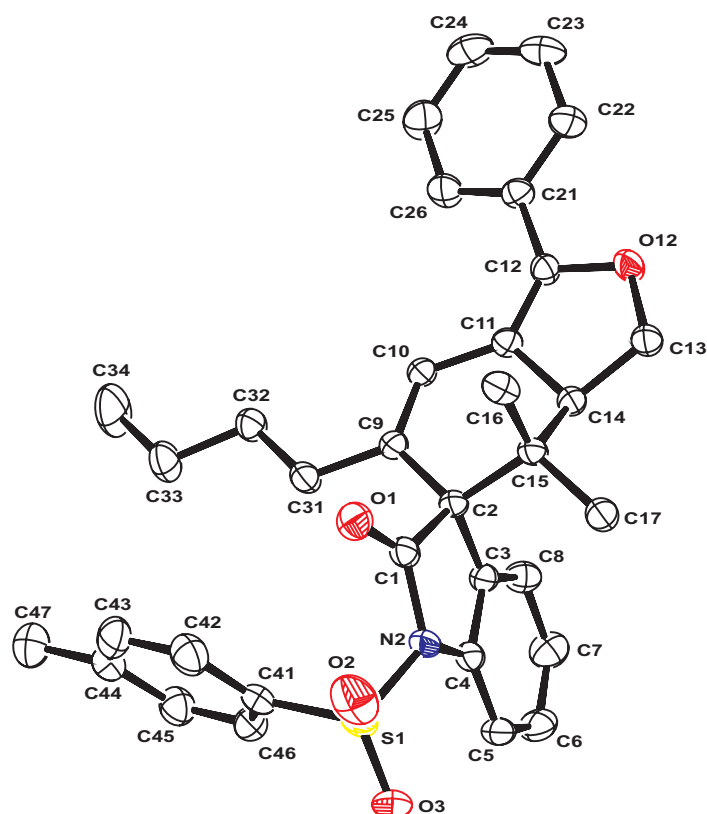
Summenformel	C <sub>38</sub> H <sub>33</sub> NO <sub>6</sub> S	
Molmasse	631.71	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 9.170(1) Å	$\alpha = 103.203(3)^\circ$
	b = 12.481(2) Å	$\beta = 93.917(3)^\circ$
	c = 14.435(2) Å	$\gamma = 98.107(3)^\circ$
Zellvolumen	1583.7(5) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.325 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.152 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	unregelmäßig	
Kristallgröße	0.31 x 0.15 x 0.12 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	1.46 bis 24.11 °	
Indexgrenzen	-10 ≤ h ≤ 10, -14 ≤ k ≤ 14, -16 ≤ l ≤ 16	
Gemessene Reflexe	11956	
Unabhängige Reflexe	5038 (R(int) = 0.0246)	
Beobachtete Reflexe	3861 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.98 and 0.95	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	5038 / 0 / 419	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.03	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.040, wR2 = 0.097	
Max/min Restelektronendichte	0.22 und -0.23 eÅ <sup>-3</sup>	

Tabelle 9.12: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 1-Methylsulfonyl-1,3-dihydroindol-2-on-3-spiro-6'-3',5'-bis-(4'-methoxyphenyl)-7',7'-dimethyl-1',6',7',7a'-tetrahydroisobenzofuran (10o)



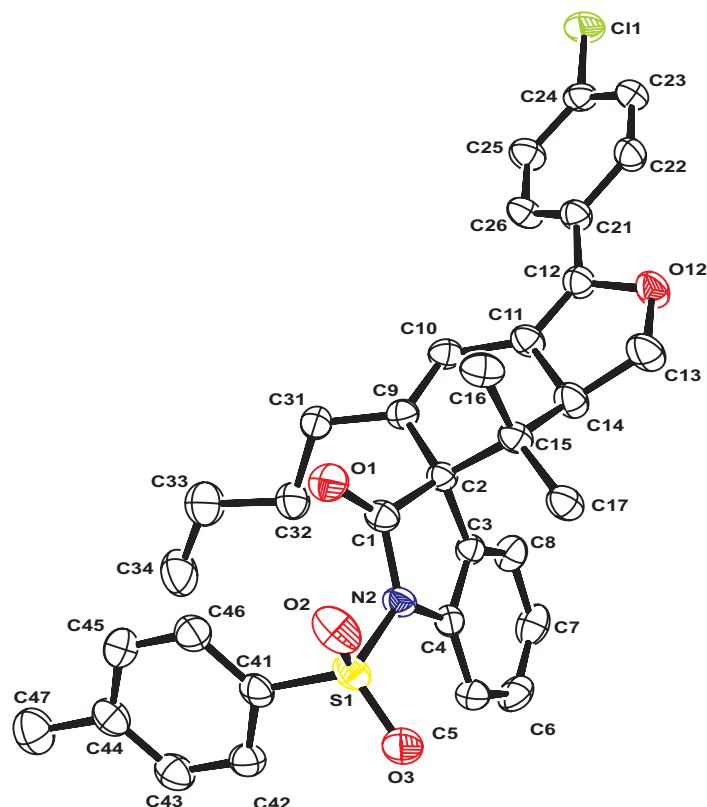
Summenformel	C <sub>32</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>6</sub> S	
Molmasse	557.64	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 10.1932(3) Å	α = 90.0 °
	b = 10.4287(3) Å	β = 95.436(1) °
	c = 25.6579(8) Å	γ = 90.0 °
Zellvolumen	2715.22(14) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.364 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	0.167 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Polyeder	
Kristallgröße	0.22 x 0.18 x 0.12 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	1.59 bis 25.35 °	
Indexgrenzen	-12 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 12, -30 ≤ l ≤ 30	
Gemessene Reflexe	23583	
Unabhängige Reflexe	4979 (R(int) = 0.0560)	
Beobachtete Reflexe	3401 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.98 and 0.96	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	4979 / 0 / 367	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.01	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.039, wR2 = 0.082	
Extinktionskoeffizient	0.0059(5)	
Max/min Restelektronendichte	0.22 und -0.27 eÅ <sup>-3</sup>	

**Tabelle 9.13: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 1-(Toluol-4-sulfonyl)-1,3-dihydroindol-2-on-3-spiro-6'-5'-butyl-7',7'-dimethyl-3'-phenyl-1',6',7',7a'-tetrahydroisobenzofuran (10p)**



Summenformel	C <sub>34</sub> H <sub>35</sub> NO <sub>4</sub> S	
Molmasse	553.69	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 9.8926(3) Å	$\alpha = 70.728(1)^\circ$
	b = 10.5896(3) Å	$\beta = 79.595(1)^\circ$
	c = 14.8590(4) Å	$\gamma = 73.190(1)^\circ$
Zellvolumen	1400.33(7) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.313 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.156 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Polyeder	
Kristallgröße	0.30 x 0.16 x 0.10 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	2.10 bis 27.47 °	
Indexgrenzen	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -19 ≤ l ≤ 19	
Gemessene Reflexe	14660	
Unabhängige Reflexe	6372 (R(int) = 0.0336)	
Beobachtete Reflexe	4392 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.98 and 0.95	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	6372 / 0 / 365	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.01	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.042, wR2 = 0.093	
Max/min Restelektronendichte	0.24 und -0.42 eÅ <sup>-3</sup>	

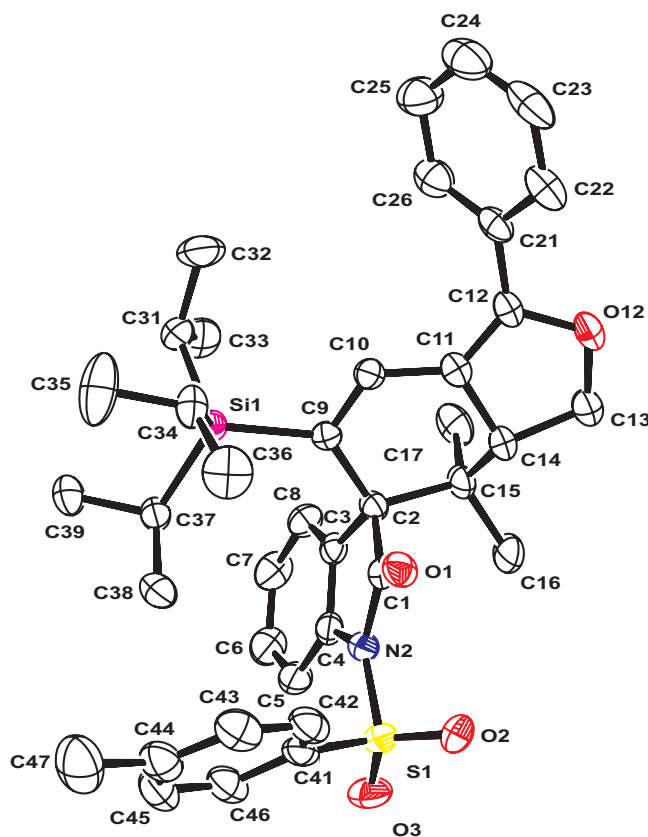
**Tabelle 9.14:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 1-(Toluol-4-sulfonyl)-1,3-dihydroindol-2-on-3-spiro-6'-5'-butyl-3'-(4'-chlorphenyl)-7',7'-dimethyl-1',6',7',7a'-tetrahydroisobenzofuran (10q)



Summenformel	C <sub>34</sub> H <sub>34</sub> ClNO <sub>4</sub> S	
Molmasse	588.13	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 9.1393(3) Å	$\alpha = 104.341(1)^\circ$
	b = 11.7505(4) Å	$\beta = 94.156(1)^\circ$
	c = 14.4395(4) Å	$\gamma = 94.205(1)^\circ$
Zellvolumen	1491.71(8) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.309 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.238 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Polyeder	
Kristallgröße	0.24 x 0.18 x 0.14 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	1.80 bis 27.48 °	
Indexgrenzen	-11 ≤ h ≤ 11, -15 ≤ k ≤ 15, -18 ≤ l ≤ 18	
Gemessene Reflexe	15673	
Unabhängige Reflexe	6786 (R(int) = 0.0406)	
Beobachtete Reflexe	4376 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.97 and 0.95	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	6786 / 2 / 383	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.00	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.044, wR2 = 0.094	
Max/min Restelektronendichte	0.35 und -0.36 eÅ <sup>-3</sup>	

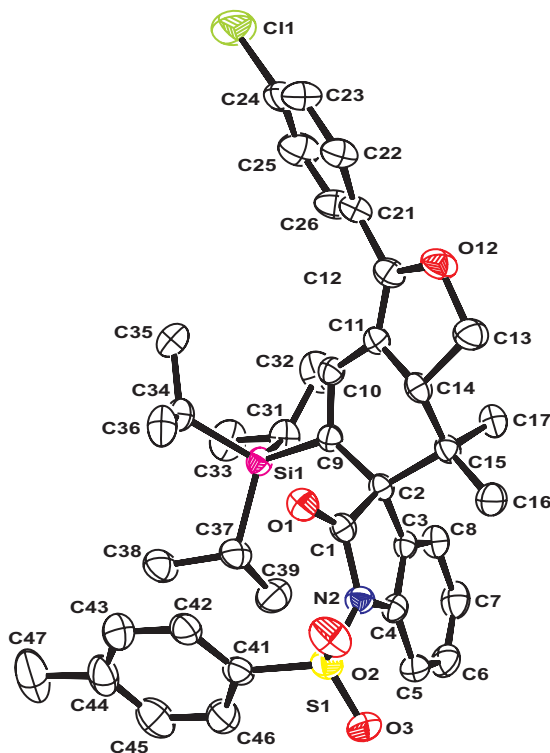


Tabelle 9.15: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 1-(Toluol-4-sulfonyl)-1,3-dihydroindol-2-on-3-spiro-6'-(7',7'-dimethyl-3'-phenyl-1',6',7',7a'-tetrahydroisobenzofuran-5'-yl)-triisopropylsilan (10s)



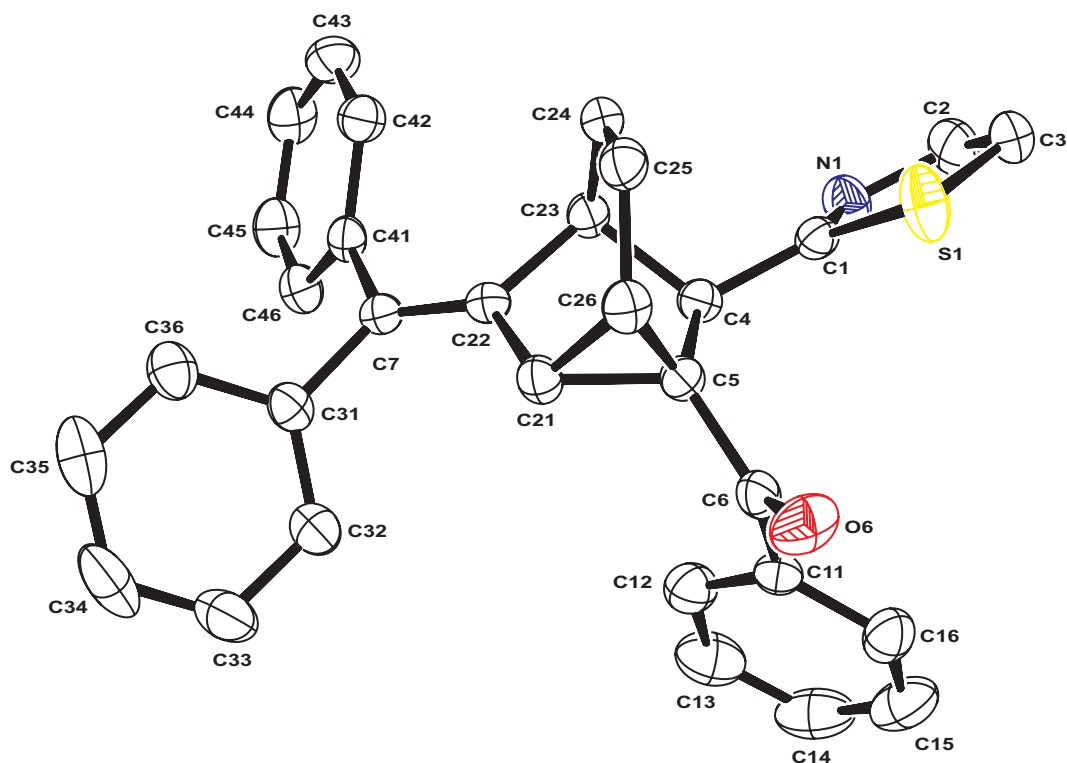
Summenformel	C <sub>39</sub> H <sub>47</sub> NO <sub>4</sub> SSi	
Molmasse	653.93	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 10.7040(3) Å	α = 90 °
	b = 11.8527(4) Å	β = 95.053(1) °
	c = 27.9972(9) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	3538.24(19) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.228 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	0.166 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Polyeder	
Kristallgröße	0.24 x 0.16 x 0.10 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	1.46 bis 24.41 °	
Indexgrenzen	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -32 ≤ l ≤ 32	
Gemessene Reflexe	28571	
Unabhängige Reflexe	5842 (R(int) = 0.0638)	
Beobachtete Reflexe	3955 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.98 and 0.96	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	5842 / 0 / 424	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.01	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.041, wR2 = 0.093	
Max/min Restelektronendichte	0.25 und -0.36 eÅ <sup>-3</sup>	

**Tabelle 9.16:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 1-(Toluol-4-sulfonyl)-1,3-dihydroindol-2-on-3-spiro-6'-[3'-(4'-chlorphenyl)-7',7'-dimethyl-1',6',7',7a'-tetrahydroisobenzofuran-5'-yl]-triisopropylsilan (10u)



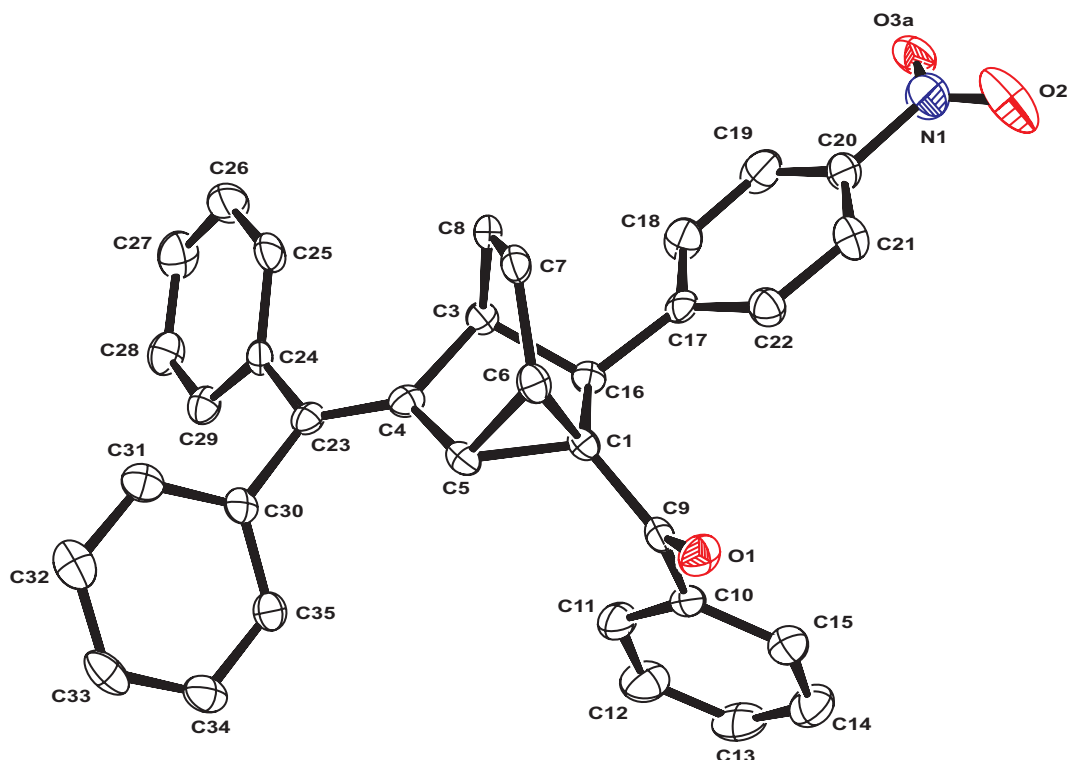
Summenformel	C <sub>39</sub> H <sub>46</sub> ClNO <sub>4</sub> SSi	
Molmasse	688.37	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 14.9926(3) Å	α = 90 °
	b = 11.0222(2) Å	β = 102.412(1) °
	c = 25.5321(3) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	4120.60(12) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.110 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	0.208 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Polyeder	
Kristallgröße	0.24 x 0.18 x 0.10 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	1.45 bis 23.27 °	
Indexgrenzen	-16 ≤ h ≤ 16, -12 ≤ k ≤ 12, -28 ≤ l ≤ 28	
Gemessene Reflexe	29802	
Unabhängige Reflexe	5934 (R(int) = 0.0652)	
Beobachtete Reflexe	4054 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.98 and 0.95	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	5934 / 15 / 498	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.04	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.052, wR2 = 0.139	
Extinktionskoeffizient	0.0098(10)	
Max/min Restelektronendichte	0.55 und -0.36 eÅ <sup>-3</sup>	

Tabelle 9.17: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für (6-Benzhydryliden-8-thiazol-2-yltricyclo-[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-1-yl)-phenylmethanon (35a)



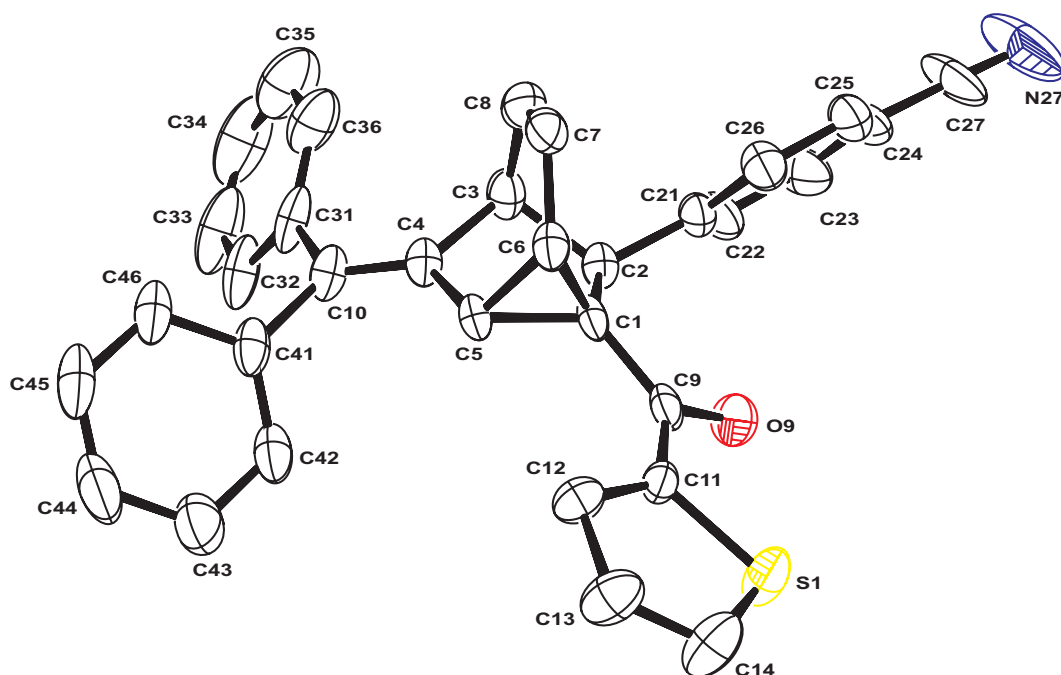
Summenformel	C <sub>34</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>2</sub> S	
Molmasse	515.64	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 10.7645(4) Å	$\alpha = 78.687(1)^\circ$
	b = 10.8448(3) Å	$\beta = 69.861(1)^\circ$
	c = 13.3319(5) Å	$\gamma = 68.875(1)^\circ$
Zellvolumen	1358.37(8) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.261 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.151 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Polyeder	
Kristallgröße	25 x .13 x .10 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	1.63 bis 25.68 °	
Indexgrenzen	-13 ≤ h ≤ 13, -13 ≤ k ≤ 13, -16 ≤ l ≤ 16	
Gemessene Reflexe	12447	
Unabhängige Reflexe	5133 (R(int) = 0.0416)	
Beobachtete Reflexe	3360 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	5133 / 0 / 369	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.01	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.045, wR2 = 0.096	
Max/min Restelektronendichte	0.17 und -0.32 eÅ <sup>-3</sup>	

Tabelle 9.18: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [6-Benzhydryliden-8-(4-nitrophenyl)-tricyclo-[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-1-yl]-phenylmethanon (35b)



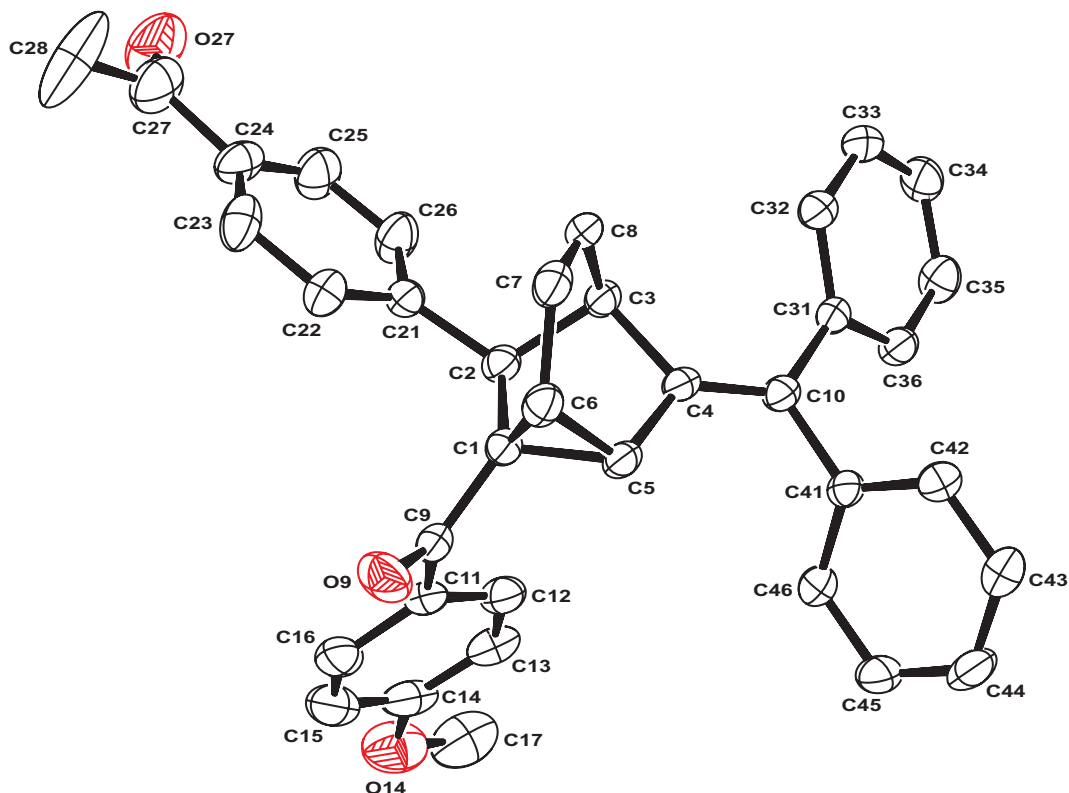
Summenformel	$C_{37}H_{31}NO_4$
Molmasse	553.63
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Z	4
Gitterkonstanten	$a = 15.348(2)$ Å $\alpha = 90.0^\circ$ $b = 8.806(1)$ Å $\beta = 109.831(3)^\circ$ $c = 22.612(4)$ Å $\gamma = 90.0^\circ$
Zellvolumen	$2874.9(7)$ Å <sup>3</sup>
Dichte (berechnet)	$1.279$ g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient $\mu$	$0.083$ mm <sup>-1</sup>
Kristallform	unregelmäßig
Kristallgröße	$0.43 \times 0.065 \times 0.04$ mm <sup>3</sup>
Gemessener Theta-Bereich	2.50 bis $21.96^\circ$
Indexgrenzen	$-16 \leq h \leq 16, -9 \leq k \leq 9, -23 \leq l \leq 23$
Gemessene Reflexe	16360
Unabhängige Reflexe	3488 ( $R(\text{int}) = 0.0536$ )
Beobachtete Reflexe	2697 ( $I > 2\sigma(I)$ )
Absorptionskorrektur	semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.99 and 0.98
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten/Restraints/Parameter	3488 / 0 / 509
Goodness-of-fit an $F^2$	1.04
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0.048, wR2 = 0.107$
Max/min Restelektronendichte	$0.54$ und $-0.59$ eÅ <sup>-3</sup>

Tabelle 9.19: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 4-[8-Benzhydrylid-7-(thienyl-2-carbonyl)-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-6-yl]-benzonnitril (35c)



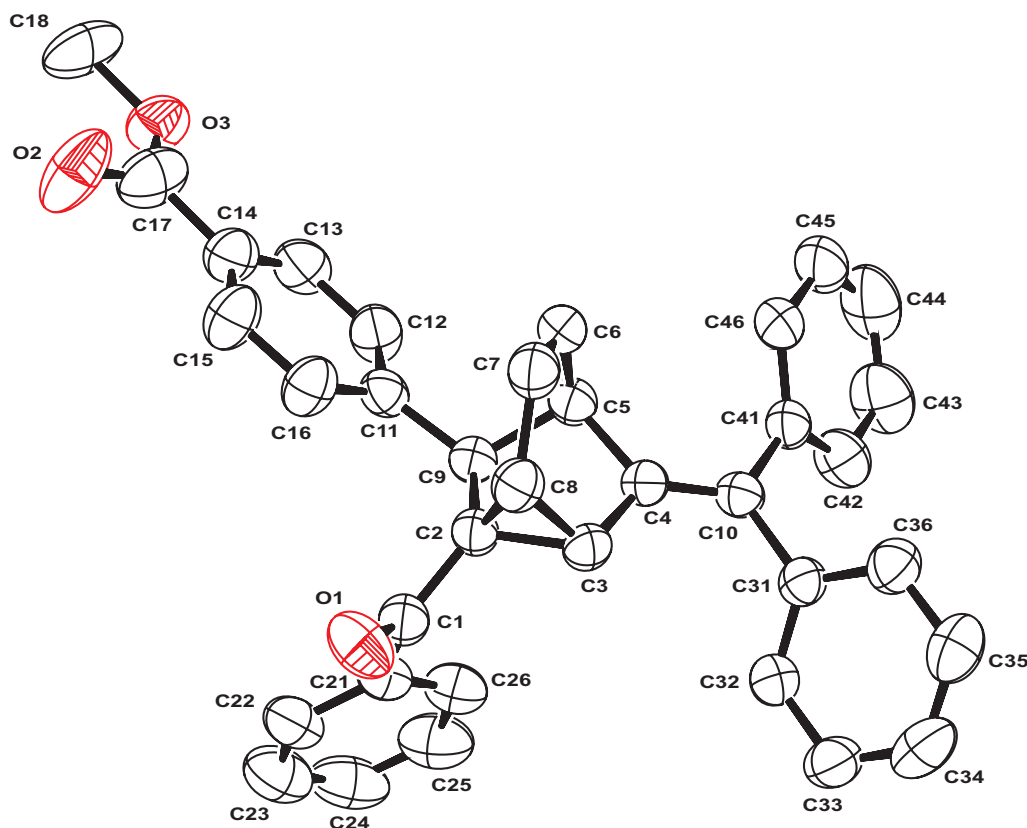
Summenformel	C <sub>35</sub> H <sub>28</sub> NO <sub>2</sub> S	
Molmasse	526.64	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 9.5110(1) Å	$\alpha = 78.625(1)^\circ$
	b = 15.7027(3) Å	$\beta = 85.533(1)^\circ$
	c = 20.8192(4) Å	$\gamma = 73.811(1)^\circ$
Zellvolumen	2926.50(9) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.195 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.142 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Polyeder	
Kristallgröße	0.30 x 0.24 x 0.20 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	1.00 bis 27.49 °	
Indexgrenzen	-12 ≤ h ≤ 12, -20 ≤ k ≤ 20, -27 ≤ l ≤ 27	
Gemessene Reflexe	30626	
Unabhängige Reflexe	13336 (R(int) = 0.0373)	
Beobachtete Reflexe	8443 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.97 and 0.96	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	13336 / 97 / 720	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.11	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.103, wR2 = 0.253	
Extinktionskoeffizient	0.0076(7)	
Max/min Restelektronendichte	0.45 und -0.62 eÅ <sup>-3</sup>	

Tabelle 9.20: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 1-{4-[8-Benzhydryliden-7-(4-methoxybenzoyl)-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-6-yl]-phenyl}-ethanon (35h)



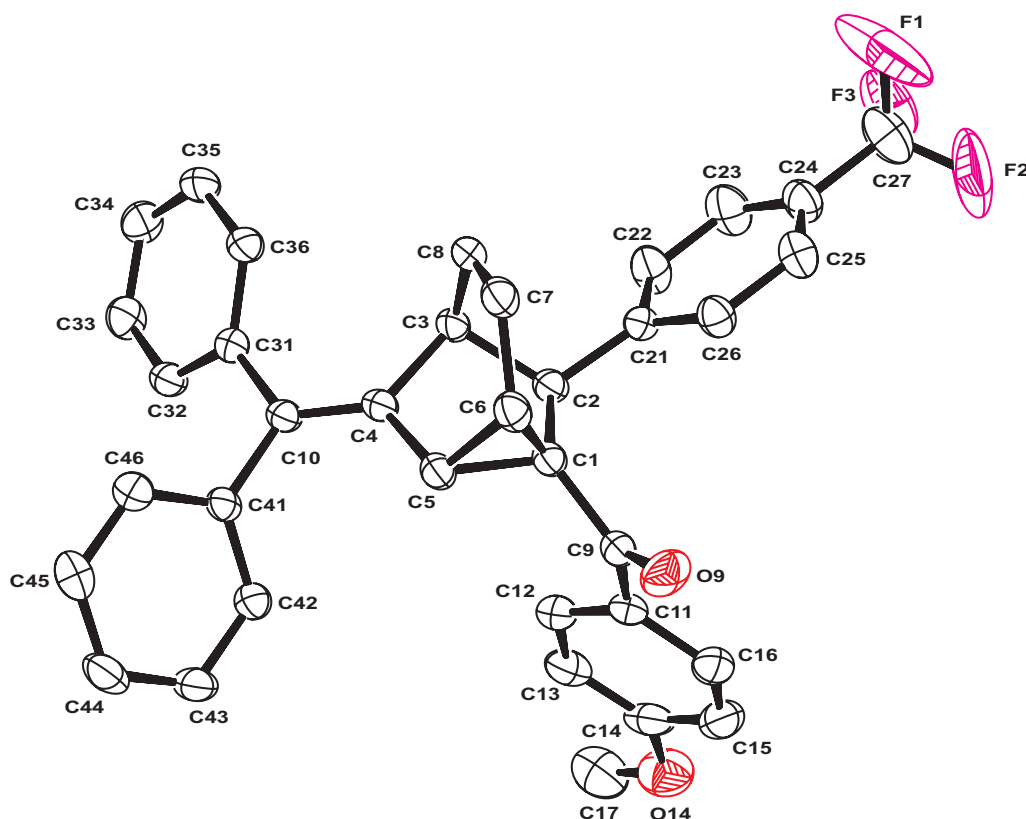
Summenformel	C <sub>37</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub>	
Molmasse	522.61	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 8.9975(1) Å	$\alpha = 99.662(1)^\circ$
	b = 11.3242(2) Å	$\beta = 98.163(1)^\circ$
	c = 13.7892(3) Å	$\gamma = 93.442(1)^\circ$
Zellvolumen	1365.94(4) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.271 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.079 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	unregelmäßig	
Kristallgröße	0.28 x 0.18 x 0.18 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	1.52 bis 22.72 °	
Indexgrenzen	-9 ≤ h ≤ 9, -12 ≤ k ≤ 12, -14 ≤ l ≤ 14	
Gemessene Reflexe	9676	
Unabhängige Reflexe	3678 (R(int) = 0.0285)	
Beobachtete Reflexe	2805 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.99 and 0.98	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	3678 / 0 / 459	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.02	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.044, wR2 = 0.107	
Max/min Restelektronendichte	0.48 und -0.27 eÅ <sup>-3</sup>	

Tabelle 9.21: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 4-(8-Benzhydryliden-7-benzoyltricyclo-[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-6-yl)-benzoesäuremethylester (35k)



Summenformel	$C_{36}H_{28}O_3$
Molmasse	508.58
Temperatur	296(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Z	4
Gitterkonstanten	$a = 13.8814(8)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 8.7588(5)$ Å $\beta = 92.339(2)^\circ$ $c = 22.9494(14)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$2788.0(3)$ Å <sup>3</sup>
Dichte (berechnet)	$1.212$ g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient $\mu$	$0.076$ mm <sup>-1</sup>
Kristallform	unregelmäßig
Kristallgröße	$0.22 \times 0.19 \times 0.10$ mm <sup>3</sup>
Gemessener Theta-Bereich	2.35 bis 20.82 °
Indexgrenzen	$-13 \leq h \leq 13, -8 \leq k \leq 8, -22 \leq l \leq 22$
Gemessene Reflexe	14518
Unabhängige Reflexe	2917 ( $R(\text{int}) = 0.0431$ )
Beobachtete Reflexe	2168 ( $I > 2\sigma(I)$ )
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.99 and 0.98
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten/Restraints/Parameter	2917 / 0 / 481
Goodness-of-fit an $F^2$	1.01
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0.035, wR2 = 0.081$
Max/min Restelektronendichte	0.10 und $-0.15$ eÅ <sup>-3</sup>

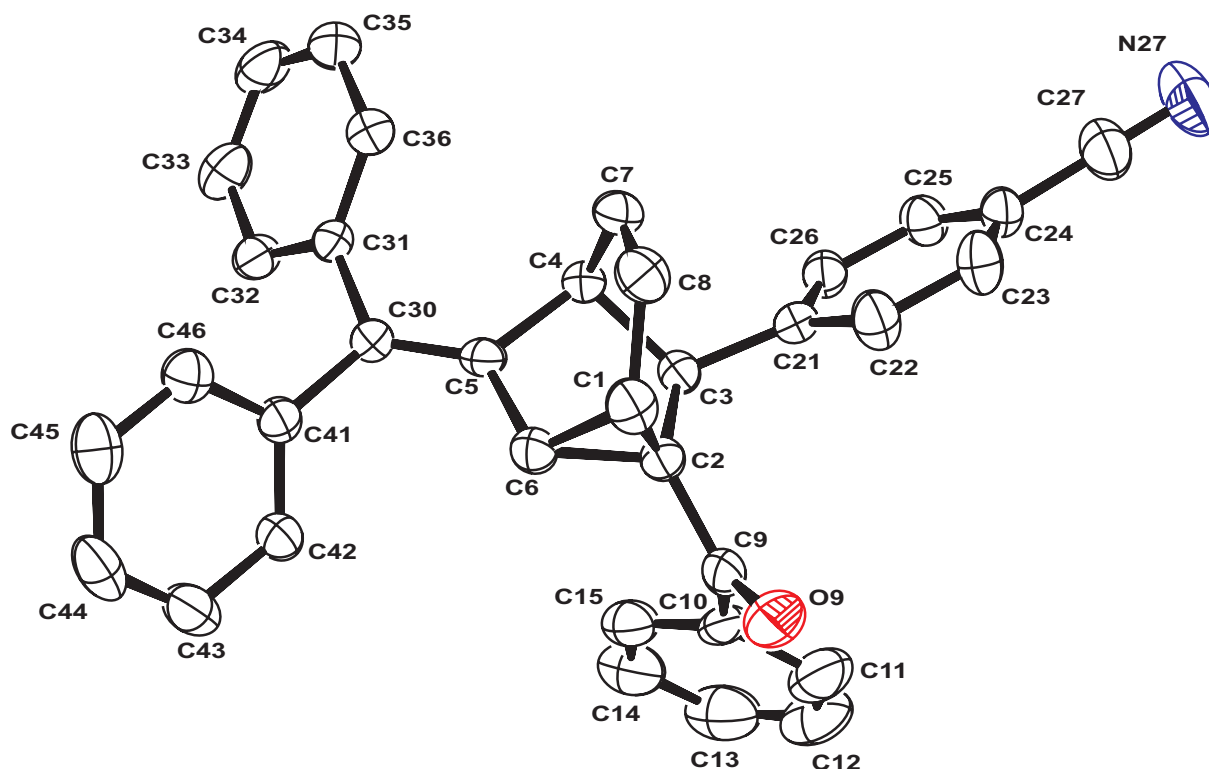
Tabelle 9.22: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [6-Benzhydryliden-8-(4-trifluoromethylphenyl)-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-1-yl]-(4-methoxyphenyl)-methanon (35r)



Summenformel	$C_{36}H_{27}F_3O_2$
Molmasse	548.58
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Z	2
Gitterkonstanten	$a = 8.8622(2)$ Å $\alpha = 101.155(1)^\circ$ $b = 11.4071(2)$ Å $\beta = 98.606(1)^\circ$ $c = 13.9177(4)$ Å $\gamma = 92.473(1)^\circ$
Zellvolumen	$1361.07(6)$ Å <sup>3</sup>
Dichte (berechnet)	$1.339$ g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient $\mu$	$0.096$ mm <sup>-1</sup>
Kristallform	Polyeder
Kristallgröße	$0.20 \times 0.18 \times 0.14$ mm <sup>3</sup>
Gemessener Theta-Bereich	$1.51$ bis $27.48^\circ$
Indexgrenzen	$-11 \leq h \leq 11, -14 \leq k \leq 14, -17 \leq l \leq 18$
Gemessene Reflexe	14269
Unabhängige Reflexe	6198 ( $R(\text{int}) = 0.0388$ )
Beobachtete Reflexe	3954 ( $I > 2\sigma(I)$ )
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.99 and 0.98
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten/Restraints/Parameter	6198 / 45 / 422
Goodness-of-fit an $F^2$	1.02
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0.046, wR2 = 0.100$
Max/min Restelektronendichte	$0.32$ und $-0.25$ eÅ <sup>-3</sup>

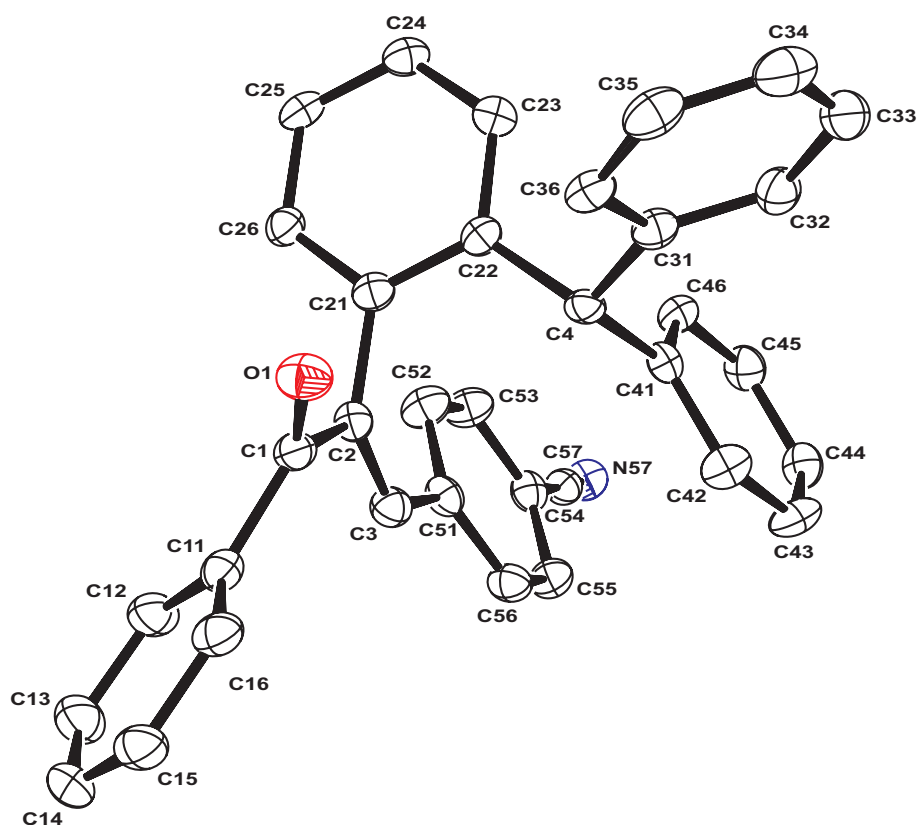


Tabelle 9.23: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 4-(8-Benzhydryliden-7-benzoyltricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-6-yl)-benzonitril (35s)



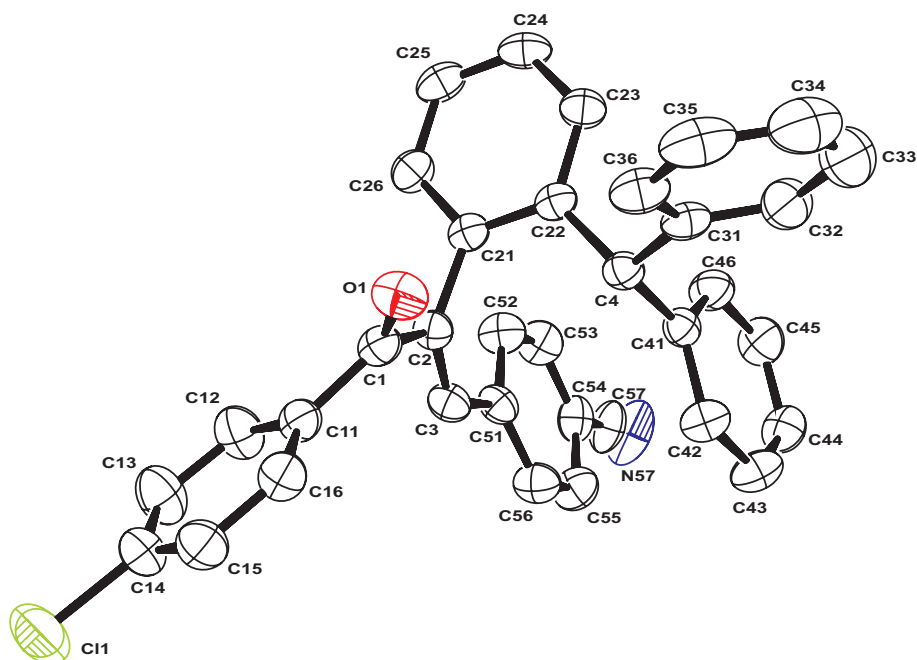
Summenformel	C <sub>35</sub> H <sub>25</sub> NO	
Molmasse	475.56	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	6	
Gitterkonstanten	a = 12.1762(2) Å	$\alpha = 80.239(1)^\circ$
	b = 17.4387(2) Å	$\beta = 73.766(1)^\circ$
	c = 20.1060(1) Å	$\gamma = 73.137(1)^\circ$
Zellvolumen	3904.56(8) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.213 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.072 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Plättchen	
Kristallgröße	0.40 x 0.24 x 0.08 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	1.70 bis 22.72 °	
Indexgrenzen	-13 ≤ h ≤ 13, -18 ≤ k ≤ 18, -21 ≤ l ≤ 21	
Gemessene Reflexe	26587	
Unabhängige Reflexe	10487 (R(int) = 0.0491)	
Beobachtete Reflexe	7415 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.99 and 0.97	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	10487 / 0 / 1000	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.03	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.049, wR2 = 0.107	
Max/min Restelektronendichte	0.37 und -0.23 eÅ <sup>-3</sup>	

Tabelle 9.24: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 4-[(E)-2-(2-Benzhydrylphenyl)-3-oxo-3-phenylpropenyl]-benzonitril (36a)



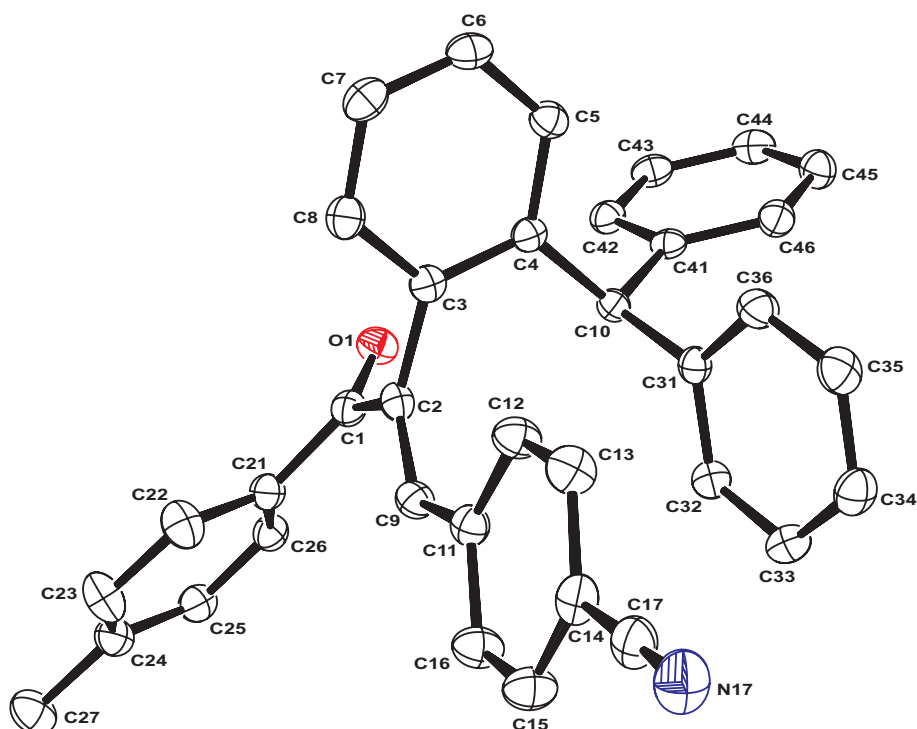
Summenformel	C <sub>35</sub> H <sub>25</sub> NO	
Molmasse	475.56	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 9.2669(14) Å	$\alpha = 75.169(3)^\circ$
	b = 10.8528(16) Å	$\beta = 83.730(3)^\circ$
	c = 13.378(2) Å	$\gamma = 76.942(3)^\circ$
Zellvolumen	1265.1(3) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.248 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.074 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Polyeder	
Kristallgröße	0.30 x 0.28 x 0.24 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	2.68 bis 28.37 °	
Indexgrenzen	-12 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 14, -17 ≤ l ≤ 17	
Gemessene Reflexe	13440	
Unabhängige Reflexe	6260 (R(int) = 0.0386)	
Beobachtete Reflexe	4427 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.98 and 0.98	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	6260 / 0 / 334	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.95	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.049, wR2 = 0.129	
Max/min Restelektronendichte	0.31 und -0.25 eÅ <sup>-3</sup>	

Tabelle 9.25: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 4-[*E*]-2-(2-Benzhydrylphenyl)3-(4-chlorphenyl)-3-oxopropenyl]-benzonitril (36b)



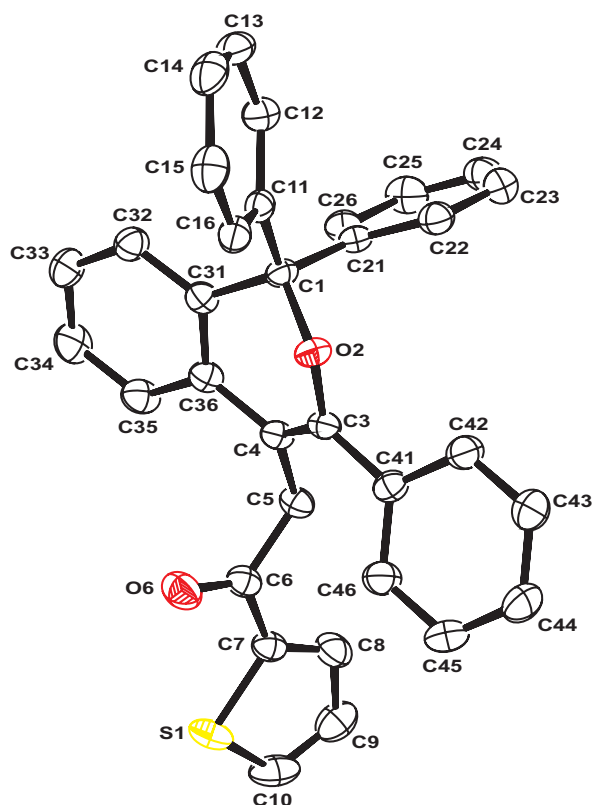
Summenformel	$C_{35}H_{24}ClNO$
Molmasse	510.00
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Z	2
Gitterkonstanten	$a = 9.1420(3)$ Å $\alpha = 71.900(1)^\circ$ $b = 11.3244(4)$ Å $\beta = 89.355(1)^\circ$ $c = 14.2565(5)$ Å $\gamma = 77.085(1)^\circ$
Zellvolumen	$1364.72(8)$ Å <sup>3</sup>
Dichte (berechnet)	$1.241$ g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient $\mu$	$0.168$ mm <sup>-1</sup>
Kristallform	Polyeder
Kristallgröße	$0.32 \times 0.22 \times 0.14$ mm <sup>3</sup>
Gemessener Theta-Bereich	1.94 bis $27.47^\circ$
Indexgrenzen	$-11 \leq h \leq 11, -14 \leq k \leq 14, -18 \leq l \leq 18$
Gemessene Reflexe	14158
Unabhängige Reflexe	6191 (R(int) = 0.0405)
Beobachtete Reflexe	3612 ( $I > 2\sigma(I)$ )
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.98 and 0.95
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten/Restraints/Parameter	6191 / 0 / 343
Goodness-of-fit an $F^2$	1.01
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0.049, wR2 = 0.107$
Max/min Restelektronendichte	$0.18$ und $-0.45$ eÅ <sup>-3</sup>

Tabelle 9.26: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 4-[(E)-2-(2-Benzhydrylphenyl)-3-oxo-3-p-tolylpropenyl]-benzonitril (36c)



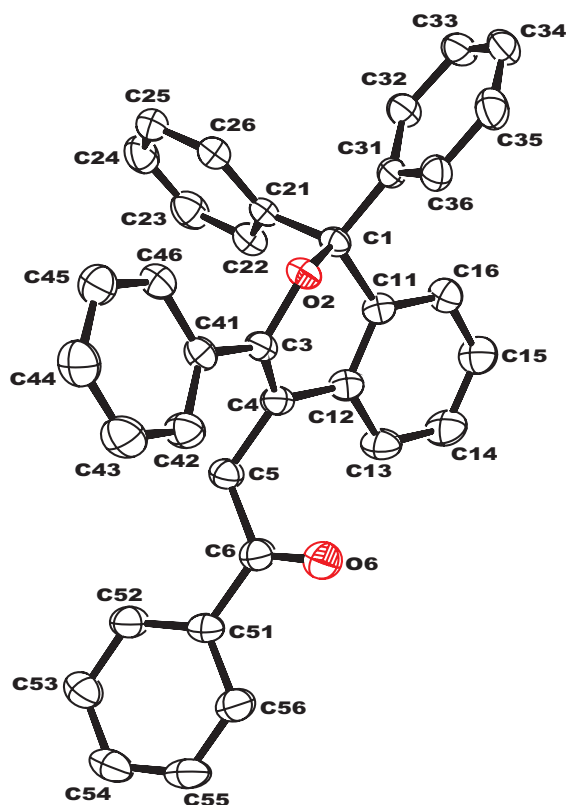
Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>27</sub> NO	
Molmasse	489.59	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 9.1322(8) Å	$\alpha = 80.374(2)^\circ$
	b = 11.534(1) Å	$\beta = 71.163(2)^\circ$
	c = 13.757(1) Å	$\gamma = 73.197(2)^\circ$
Zellvolumen	1308.5(2) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.243 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.074 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	unregelmäßig	
Kristallgröße	0.27 x 0.17 x 0.13 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	1.57 bis 28.36 °	
Indexgrenzen	-12 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 15, -18 ≤ l ≤ 18	
Gemessene Reflexe	14043	
Unabhängige Reflexe	6484 (R(int) = 0.0257)	
Beobachtete Reflexe	5027 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.99 and 0.98	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	6484 / 0 / 451	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.03	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.047, wR2 = 0.117	
Max/min Restelektronendichte	0.40 und -0.22 eÅ <sup>-3</sup>	

Tabelle 9.27: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 1-Thien-2-yl-2-(1,1,3-triphenyl-1H-isochromen-4-yl)-ethanon (37a)



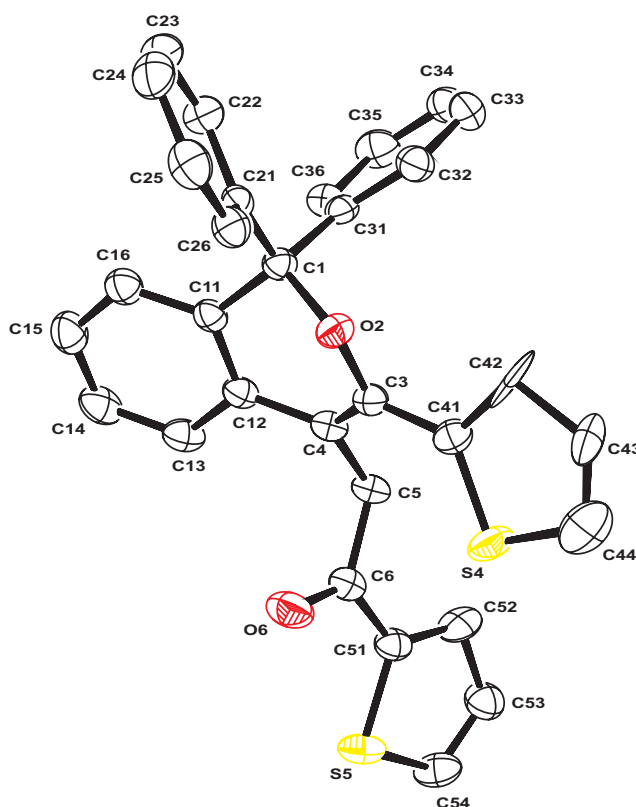
Summenformel	C <sub>34</sub> H <sub>25</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	
Molmasse	603.95	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 8.9794(3) Å	$\alpha = 87.793(1)^\circ$
	b = 11.1754(4) Å	$\beta = 74.637(1)^\circ$
	c = 14.8724(6) Å	$\gamma = 88.191(1)^\circ$
Zellvolumen	1437.67(9) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.395 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.423 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Polyeder	
Kristallgröße	0.30 x 0.22 x 0.08 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	1.42 bis 27.49 °	
Indexgrenzen	-11 ≤ h ≤ 11, -14 ≤ k ≤ 14, -19 ≤ l ≤ 19	
Gemessene Reflexe	15088	
Unabhängige Reflexe	6549 (R(int) = 0.0349)	
Beobachtete Reflexe	4397 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.97 and 0.88	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	6549 / 71 / 417	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.01	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.043, wR2 = 0.104	
Max/min Restelektronendichte	0.33 und -0.44 eÅ <sup>-3</sup>	

Tabelle 9.28: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 1-Phenyl-2-(1,1,3-triphenyl-1H-isochromen-4-yl)-ethanon (37b)



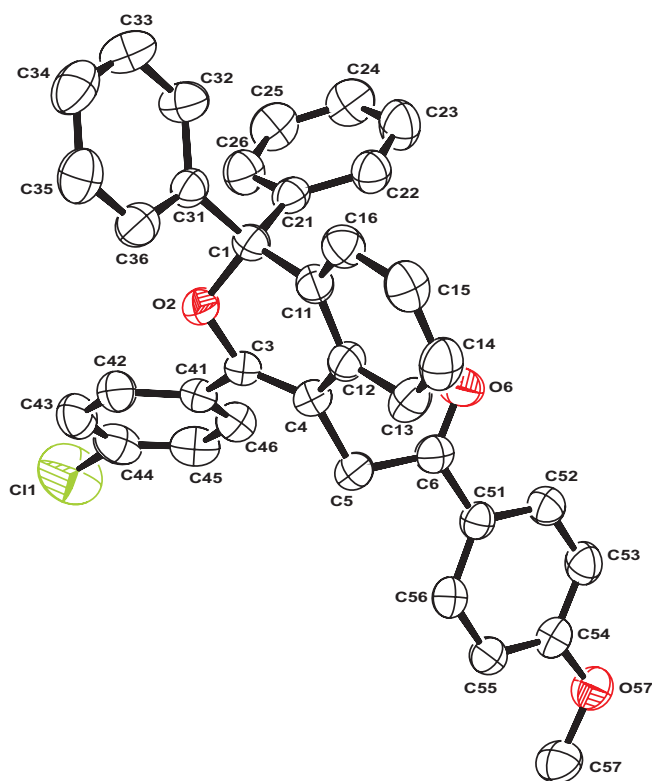
Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>27</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	
Molmasse	597.93	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 11.3639(1) Å	$\alpha = 107.822(1)^\circ$
	b = 15.2314(3) Å	$\beta = 90.432(1)^\circ$
	c = 17.9369(4) Å	$\gamma = 90.423(1)^\circ$
Zellvolumen	2955.44(9) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.344 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.342 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Polyeder	
Kristallgröße	0.46 x 0.19 x 0.18 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	1.19 bis 27.50 °	
Indexgrenzen	-14 ≤ h ≤ 14, -19 ≤ k ≤ 19, -23 ≤ l ≤ 23	
Gemessene Reflexe	31012	
Unabhängige Reflexe	13504 (R(int) = 0.0380)	
Beobachtete Reflexe	7675 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.94 and 0.86	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	13504 / 235 / 831	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.02	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.053, wR2 = 0.126	
Max/min Restelektronendichte	0.72 und -0.43 eÅ <sup>-3</sup>	

Tabelle 9.29: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 2-(1,1-Diphenyl-3-thien-2-yl-1H-isochromen-4-yl)-1-thien-2-yl-ethanon (37e)



Summenformel	$C_{32}H_{23}Cl_3O_2S_2$
Molmasse	609.97
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Z	2
Gitterkonstanten	$a = 8.8306(2)$ Å $\alpha = 87.697(1)^\circ$ $b = 11.0104(3)$ Å $\beta = 75.228(1)^\circ$ $c = 15.1171(5)$ Å $\gamma = 89.579(1)^\circ$
Zellvolumen	$1420.08(7)$ Å <sup>3</sup>
Dichte (berechnet)	$1.427$ g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient $\mu$	$0.499$ mm <sup>-1</sup>
Kristallform	Polyeder
Kristallgröße	$0.30 \times 0.20 \times 0.10$ mm <sup>3</sup>
Gemessener Theta-Bereich	$1.85$ bis $24.09^\circ$
Indexgrenzen	$-10 \leq h \leq 10, -12 \leq k \leq 12, -17 \leq l \leq 17$
Gemessene Reflexe	11156
Unabhängige Reflexe	4491 ( $R(\text{int}) = 0.0527$ )
Beobachtete Reflexe	2911 ( $I > 2\sigma(I)$ )
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.95 and 0.86
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten/Restraints/Parameter	4491 / 90 / 423
Goodness-of-fit an $F^2$	1.00
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0.047, wR2 = 0.101$
Max/min Restelektronendichte	$0.47$ und $-0.39$ eÅ <sup>-3</sup>

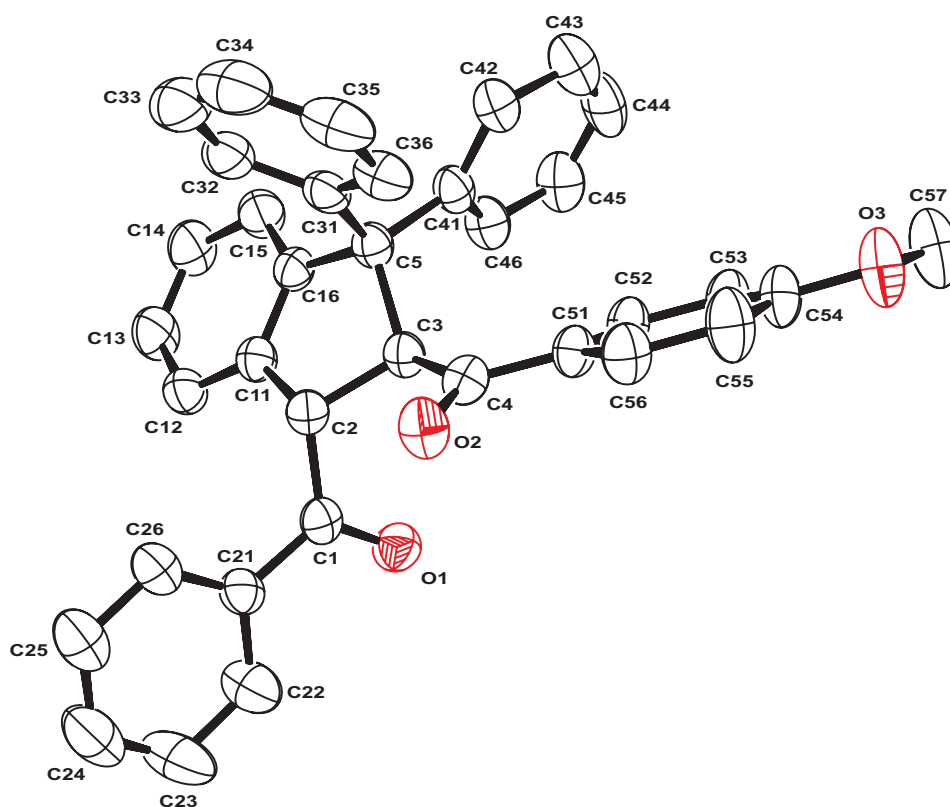
**Tabelle 9.30: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 2-[3-(4-Chlorphenyl)-1,1-diphenyl-1H-isochromen-4-yl]-1-(4-methoxyphenyl)-ethanon (37f)**



Summenformel	$C_{36}H_{27}ClO_3$	
Molmasse	543.03	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Z	4	
Gitterkonstanten	$a = 20.1217(1)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 7.7851(1)$ Å	$\beta = 97.503(1)^\circ$
	$c = 17.9050(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$2780.79(6)$ Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	$1.297$ g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	$0.174$ mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Polyeder	
Kristallgröße	$0.38 \times 0.34 \times 0.08$ mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	1.02 bis $24.12^\circ$	
Indexgrenzen	$-23 \leq h \leq 23$ , $-8 \leq k \leq 8$ , $-20 \leq l \leq 20$	
Gemessene Reflexe	21264	
Unabhängige Reflexe	4412 ( $R(\text{int}) = 0.0417$ )	
Beobachtete Reflexe	3157 ( $I > 2\sigma(I)$ )	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.99 and 0.94	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Daten/Restraints/Parameter	4412 / 0 / 363	
Goodness-of-fit on $F^2$	1.02	
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0.034$ , $wR2 = 0.074$	
Extinktionskoeffizient	$0.0057(5)$	
Max/min Restelektronendichte	$0.17$ und $-0.13$ eÅ <sup>-3</sup>	

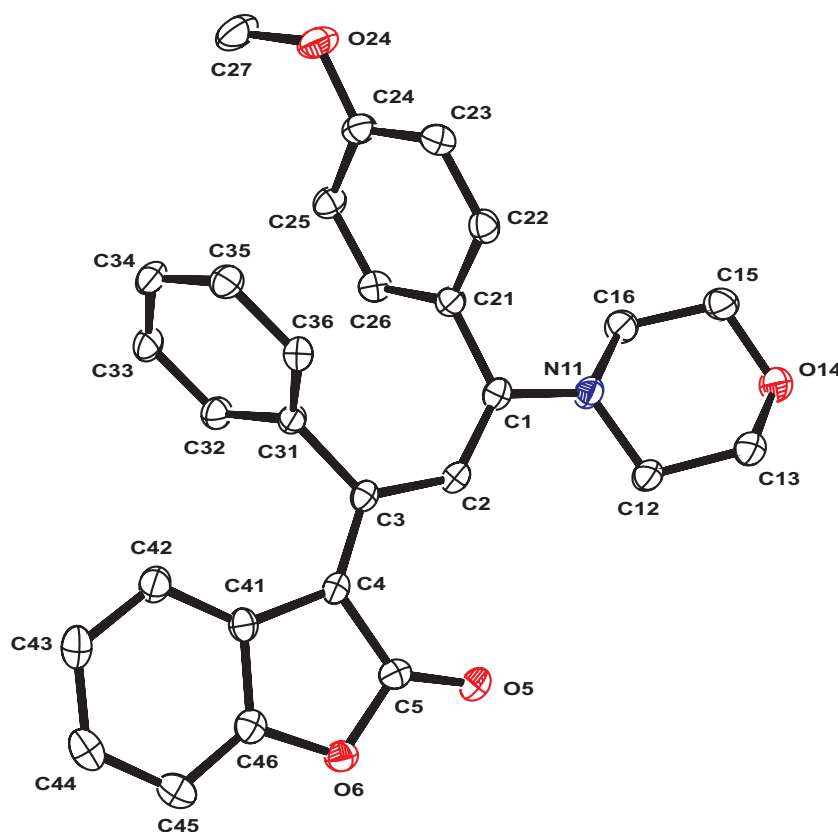


Tabelle 9.31: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [2-(4-Methoxybenzoyl)-3,3-diphenylindan-1-yl]-phenylmethanon (38a)



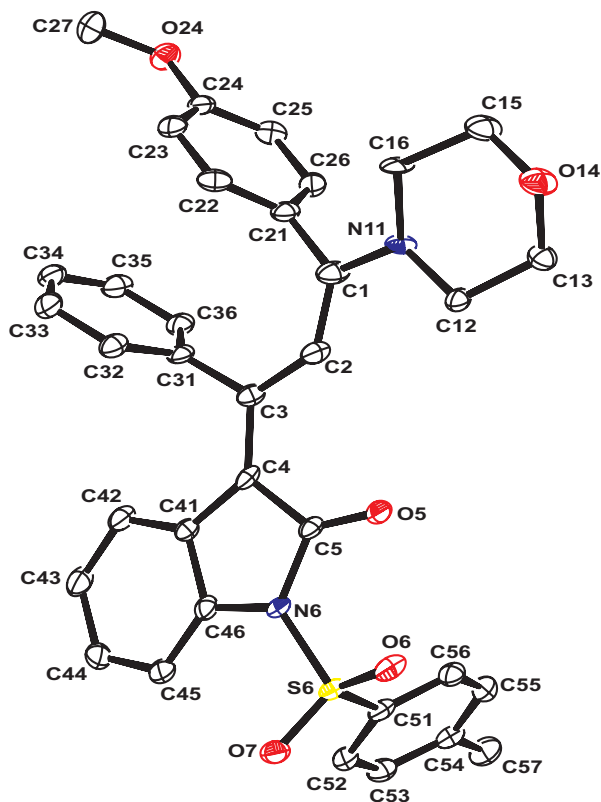
Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub>	
Molmasse	508.58	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 8.905(4) Å	α = 90.0 °
	b = 30.80(1) Å	β = 99.91(1) °
	c = 10.012(5) Å	γ = 90.0 °
Zellvolumen	2705(2) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.249 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	0.078 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	unregelmäßig	
Kristallgröße	0.24 x 0.14 x 0.10 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	2.45 bis 20.81 °	
Indexgrenzen	-8 ≤ h ≤ 8, -30 ≤ k ≤ 30, -9 ≤ l ≤ 9	
Gemessene Reflexe	14007	
Unabhängige Reflexe	2777 (R(int) = 0.1048)	
Beobachtete Reflexe	1933 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.99 and 0.98	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	2777 / 0 / 464	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.91	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.047, wR2 = 0.108	
Max/min Restelektronendichte	0.17 und -0.17 eÅ <sup>-3</sup>	

Tabelle 9.32: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 3-[*E*]-3-(4-Methoxyphenyl)-3-morpholin-4-yl-1-phenylprop-2-en-*E*)-yliden]-3*H*-benzofuran-2-on (47)



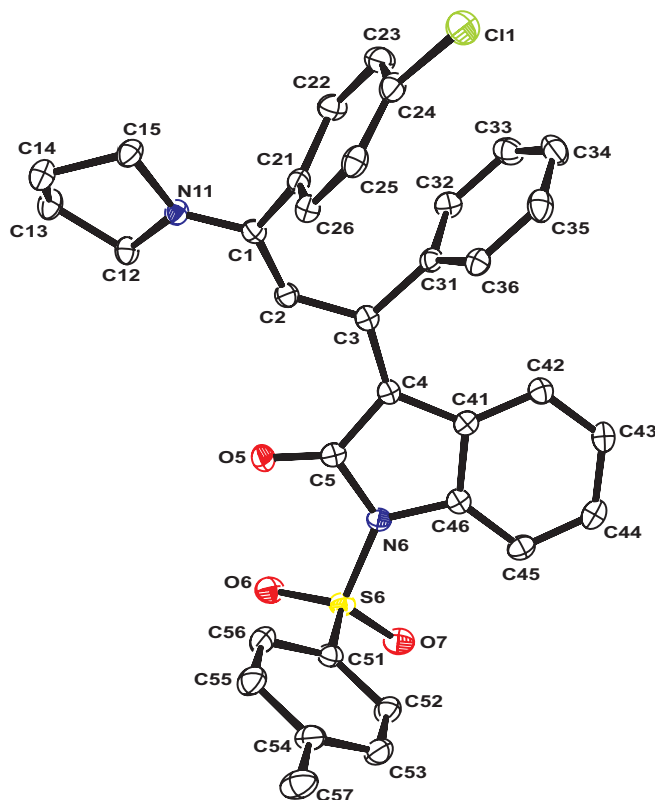
Summenformel	$C_{28}H_{25}NO_4$	
Molmasse	439.49	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Z	8	
Gitterkonstanten	$a = 8.9451(7)$ Å	$\alpha = 90.0^\circ$
	$b = 20.173(1)$ Å	$\beta = 98.321(2)^\circ$
	$c = 24.631(2)$ Å	$\gamma = 90.0^\circ$
Zellvolumen	$4397.9(6)$ Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.328 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.089 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	unregelmäßig	
Kristallgröße	0.33 x 0.19 x 0.14 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	1.31 bis 28.32 °	
Indexgrenzen	$-11 \leq h \leq 11, -26 \leq k \leq 26, -32 \leq l \leq 32$	
Gemessene Reflexe	46313	
Unabhängige Reflexe	10925 (R(int) = 0.0349)	
Beobachtete Reflexe	8556 ( $I > 2\sigma(I)$ )	
Absorptionskorrektur	semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.99 and 0.97	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Daten/Restraints/Parameter	10925 / 0 / 795	
Goodness-of-fit on $F^2$	1.01	
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0.042, wR2 = 0.101$	
Max/min Restelektronendichte	0.29 und -0.29 eÅ <sup>-3</sup>	

**Tabelle 9.33: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 3-[(E)-3-(4-Methoxyphenyl)-3-morpholin-4-yl-1-phenylprop-2-en-(Z)-yliden]-1-(toluol-4-sulfonyl)-1,3-dihydroindol-2-on (48a)**



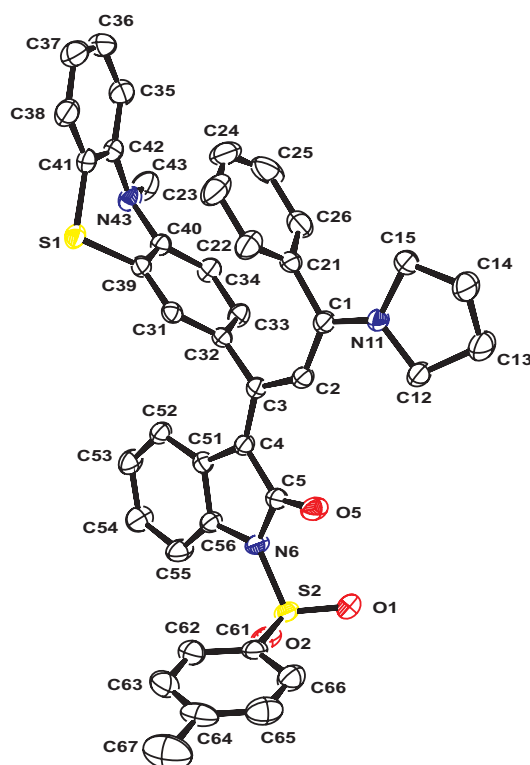
Summenformel	C <sub>35</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S	
Molmasse	592.69	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 10.812(3) Å	$\alpha = 108.795(5)^\circ$
	b = 11.210(3) Å	$\beta = 98.313(5)^\circ$
	c = 12.763(3) Å	$\gamma = 92.251(5)^\circ$
Zellvolumen	1443.0(6) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.364 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.160 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	unregelmäßig	
Kristallgröße	0.36 x 0.27 x 0.06 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	1.71 bis 24.37 °	
Indexgrenzen	-12 ≤ h ≤ 12, -9 ≤ k ≤ 13, -14 ≤ l ≤ 14	
Gemessene Reflexe	6800	
Unabhängige Reflexe	4608 (R(int) = 0.047)	
Beobachtete Reflexe	3556 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.99 and 0.94	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	4608 / 0 / 538	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.04	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.053, wR2 = 0.138	
Max/min Restelektronendichte	0.36 und -0.37 eÅ <sup>-3</sup>	

Tabelle 9.34: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 3-[(E)-3-(4-Chlorphenyl)-1-phenyl-3-pyrrolidin-1-yl-prop-2-en-(E)-yliden]-1-(toluol-4-sulfonyl)-1,3-dihydroindol-2-on (48b)



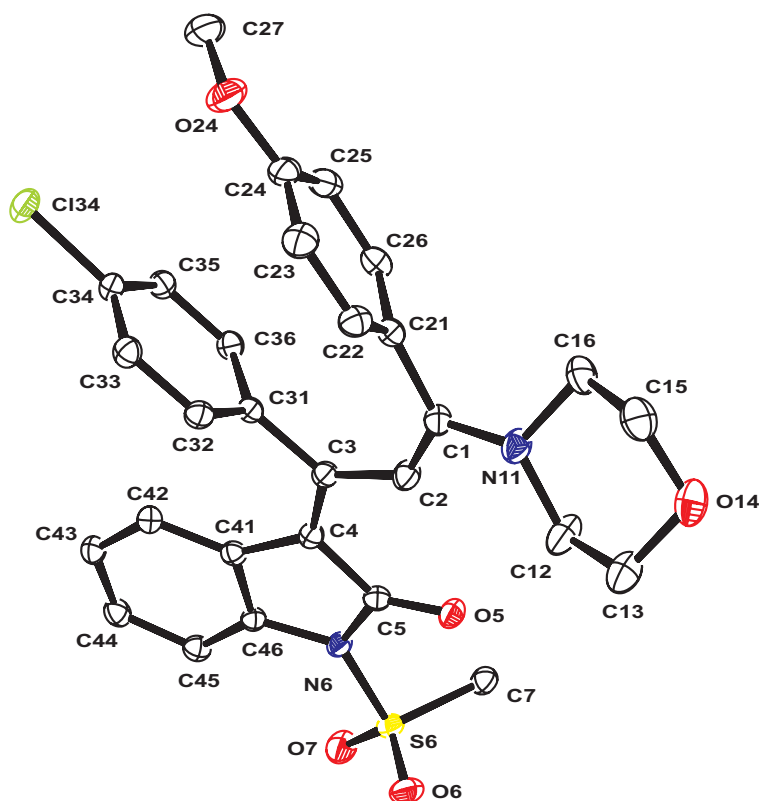
Summenformel	C <sub>34</sub> H <sub>29</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	
Molmasse	581.10	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 14.538(1) Å	α = 90.0 °
	b = 12.373(1) Å	β = 110.377(2) °
	c = 16.758(2) Å	γ = 90.0 °
Zellvolumen	2825.8(5) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.366 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	0.249 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Polyeder	
Kristallgröße	0.38 x 0.29 x 0.24 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	1.49 bis 28.34 °	
Indexgrenzen	-19 ≤ h ≤ 19, -16 ≤ k ≤ 16, -22 ≤ l ≤ 22	
Gemessene Reflexe	28820	
Unabhängige Reflexe	7028 (R(int) = 0.023)	
Beobachtete Reflexe	5922 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.94 and 0.91	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	7028 / 0 / 486	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.03	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.033, wR2 = 0.085	
Max/min Restelektronendichte	0.41 und -0.28 eÅ <sup>-3</sup>	

**Tabelle 9.35: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 3-[(E)-1-(10-Methyl-10H-phenothiazin-3-yl)-3-phenyl-3-pyrrolidin-1-ylprop-2-en-(E)-yliden]-1-(toluol-4-sulfonyl)-1,3-dihydroindol-2-on (48c)**



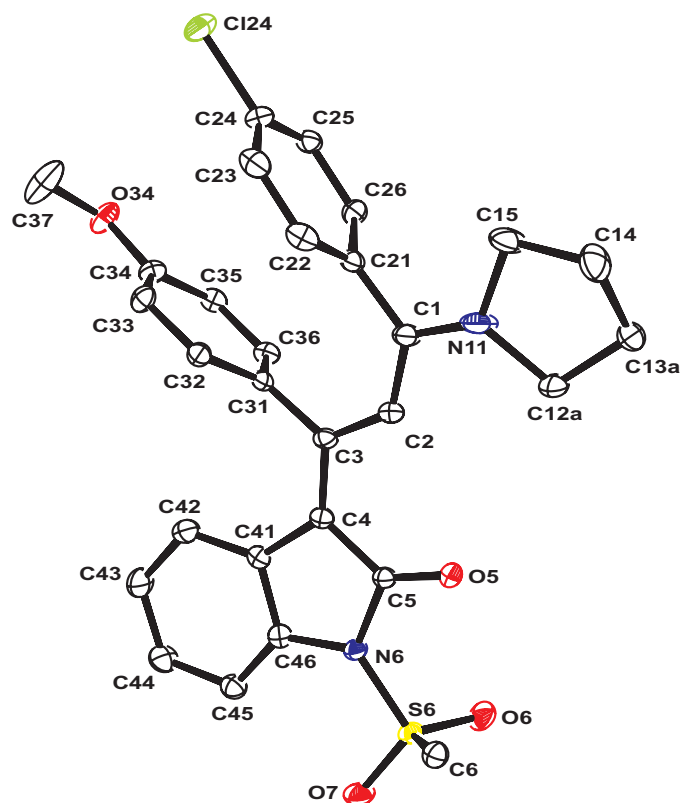
Summenformel	C <sub>43</sub> H <sub>37</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	
Molmasse	920.58	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 11.519(2) Å	$\alpha = 108.520(3)^\circ$
	b = 13.101(2) Å	$\beta = 96.892(3)^\circ$
	c = 16.583(3) Å	$\gamma = 112.716(3)^\circ$
Zellvolumen	2102.9(6) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.454 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.552 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	unregelmäßig	
Kristallgröße	0.28 x 0.13 x 0.10 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	orange	
Gemessener Theta-Bereich	1.35 bis 26.37°	
Indexgrenzen	-14 ≤ h ≤ 14, -16 ≤ k ≤ 16, -20 ≤ l ≤ 20	
Gemessene Reflexe	19316	
Unabhängige Reflexe	8547 (R(int) = 0.0313)	
Beobachtete Reflexe	6566 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.95 and 0.86	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	8547 / 6 / 689	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.03	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.046, wR2 = 0.115	
Max/min Restelektronendichte	0.63 und -0.43 eÅ <sup>-3</sup>	

Tabelle 9.36: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 3-[(E)-1-(4-Chlorphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-3-morpholin-4-yl-prop-2-en-(E)-yliden]-1-methansulfonyl-1,3-dihydroindol-2-on (48f)



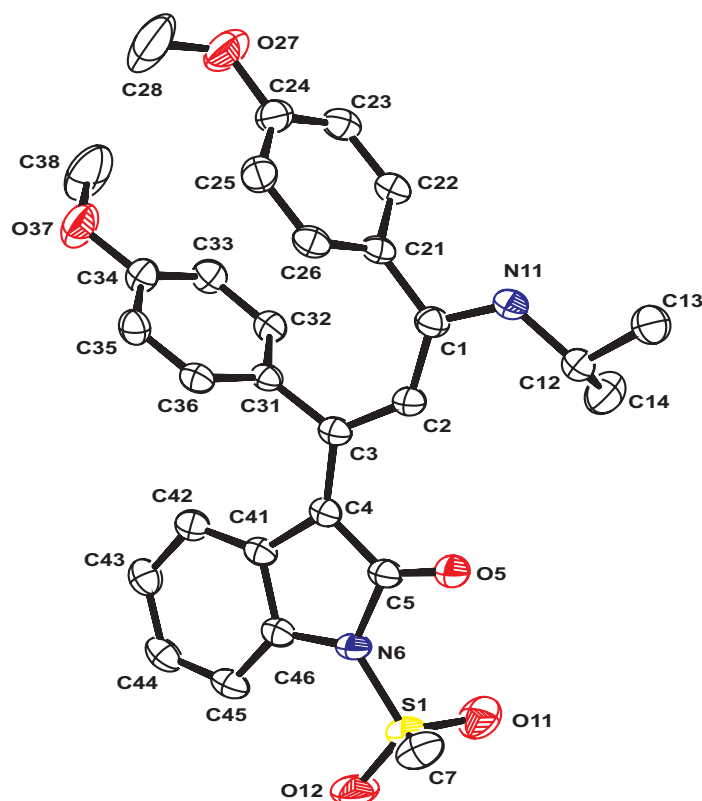
Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>29</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S	
Molmasse	635.96	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 9.8525(6) Å	$\alpha = 71.504(1)^\circ$
	b = 12.4298(8) Å	$\beta = 77.486(1)^\circ$
	c = 13.0648(9) Å	$\gamma = 75.275(1)^\circ$
Zellvolumen	1451.3(2) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.455 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.431 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Prisma	
Kristallgröße	0.24 x 0.22 x 0.13 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	1.66 bis 28.30 °	
Indexgrenzen	-13 ≤ h ≤ 13, -16 ≤ k ≤ 16, -17 ≤ l ≤ 17	
Gemessene Reflexe	15416	
Unabhängige Reflexe	7155 (R(int) = 0.015)	
Beobachtete Reflexe	6233 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.95 and 0.90	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	7155 / 0 / 495	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.01	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.033, wR2 = 0.088	
Max/min Restelektronendichte	0.38 und -0.32 eÅ <sup>-3</sup>	

Tabelle 9.37: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 3-[(E)-3-(4-Chlorphenyl)-1-(4-methoxyphenyl)-3-pyrrolidin-1-yl-prop-2-en-(E)-yliden]-1-methanesulfonyl-1,3-dihydroindol-2-on (48i)



Summenformel	C <sub>29,50</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	
Molmasse	577.50	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Z	8	
Gitterkonstanten	a = 23.462(3) Å	α = 90.0 °
	b = 9.335(1) Å	β = 107.725(2) °
	c = 25.876(4) Å	γ = 90.0 °
Zellvolumen	5398.3(13) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.421 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	0.358 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Säulen	
Kristallgröße	0.45 x 0.12 x 0.10 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	1.65 bis 28.45 °	
Indexgrenzen	-31 ≤ h ≤ 30, -12 ≤ k ≤ 12, -34 ≤ l ≤ 34	
Gemessene Reflexe	27010	
Unabhängige Reflexe	6752 (R(int) = 0.0400)	
Beobachtete Reflexe	6477 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.97 and 0.86	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	6752 / 0 / 457	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.28	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.112, wR2 = 0.264	
Max/min Restelektronendichte	0.74 und -0.70 eÅ <sup>-3</sup>	

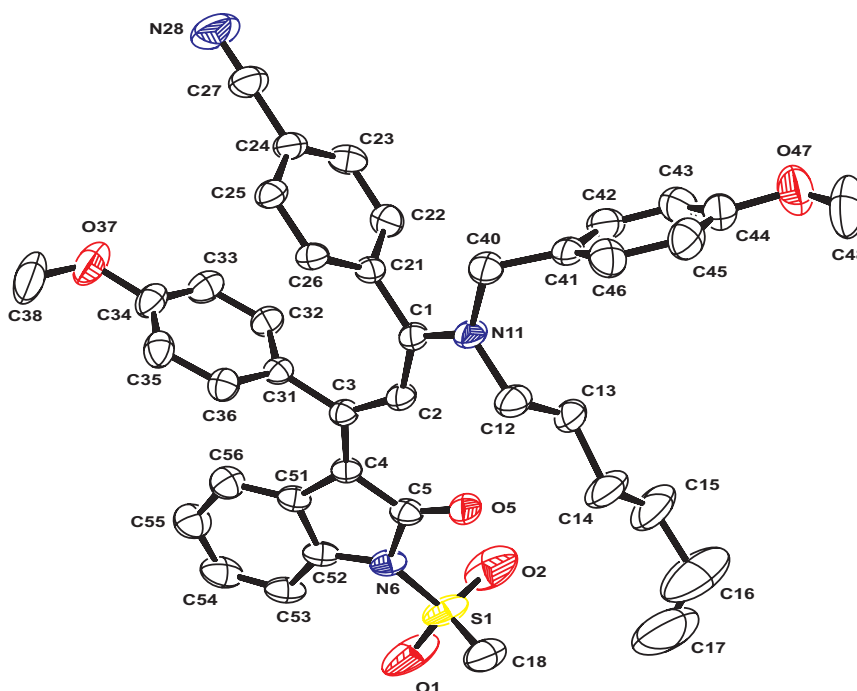
Tabelle 9.38: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 3-[(E)-3-Isopropylamino-1,3-bis-(4-methoxyphenyl)-prop-2-en-(E)-yliden]-1-methansulfonyl-1,3-dihydroindol-2-on (48j)



Summenformel	C <sub>31.50</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S	
Molmasse	554.68	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 9.9544(1) Å	α = 90 °
	b = 12.8319(2) Å	β = 100.346(1) °
	c = 23.2206(2) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	2917.83(6) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.263 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	0.153 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Polyeder	
Kristallgröße	0.36 x 0.32 x 0.10 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	1.78 bis 27.49 °	
Indexgrenzen	-12 ≤ h ≤ 12, -16 ≤ k ≤ 16, -30 ≤ l ≤ 29	
Gemessene Reflexe	29866	
Unabhängige Reflexe	6676 (R(int) = 0.0382)	
Beobachtete Reflexe	4755 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.98 and 0.95	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	6676 / 43 / 415	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.03	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.044, wR2 = 0.114	
Max/min Restelektronendichte	0.45 und -0.43 eÅ <sup>-3</sup>	

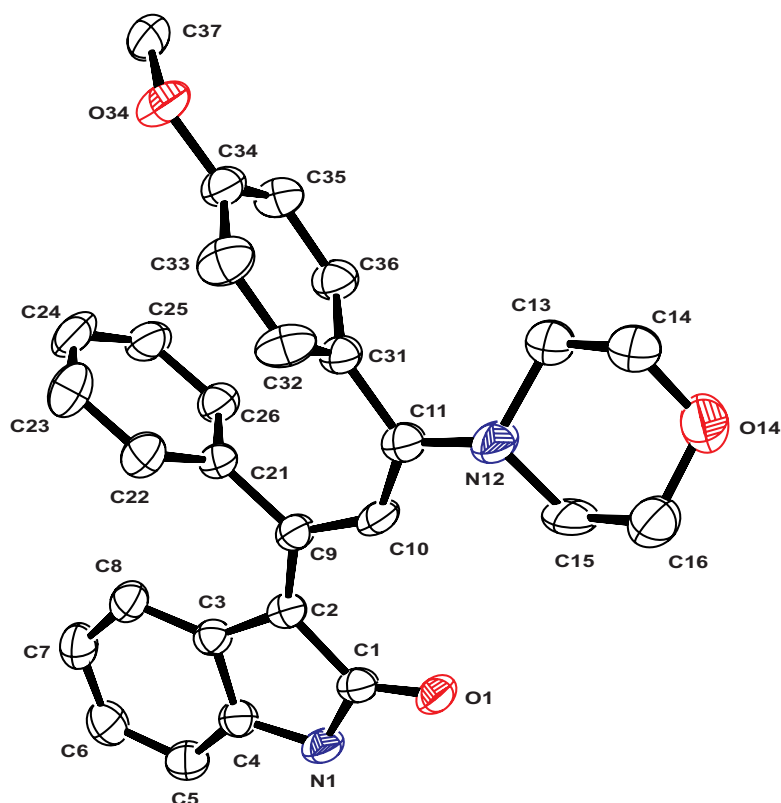


**Tabelle 9.39: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 4-[(E)-1-[Hexyl-(4-methoxybenzyl)-amino]-3-[1-methansulfonyl-2-oxo-1,2-dihydroindol-(3E)-yliden]-3-(4-methoxyphenyl)-propenyl]-benzonitril (48I)**



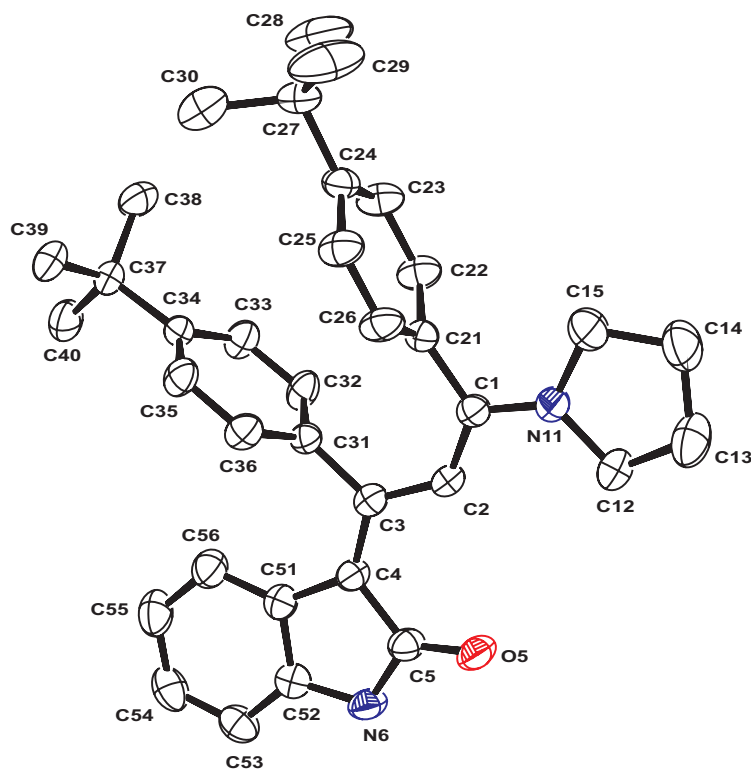
Summenformel	C <sub>40</sub> H <sub>41</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S	
Molmasse	675.82	
Temperatur	293(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 19.1627(7) Å	α = 90.0 °
	b = 9.8124(4) Å	β = 97.067(1) °
	c = 19.8246(8) Å	γ = 90.0 °
Zellvolumen	3699.3(3) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.213 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	0.134 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Polyeder	
Kristallgröße	0.34 x 0.30 x 0.10 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	rot	
Gemessener Theta-Bereich	1.58 bis 21.48 °	
Indexgrenzen	-19 ≤ h ≤ 19, -10 ≤ k ≤ 10, -20 ≤ l ≤ 20	
Gemessene Reflexe	22025	
Unabhängige Reflexe	4238 (R(int) = 0.0424)	
Beobachtete Reflexe	2871 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.99 and 0.96	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	4238 / 10 / 453	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.01	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.046, wR2 = 0.113	
Extinktionskoeffizient	0.0027(5)	
Max/min Restelektronendichte	0.22 und -0.21 eÅ <sup>-3</sup>	

Tabelle 9.40: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 3-[(E)-3-(4-Methoxyphenyl)-3-morpholin-4-yl-1-phenylprop-2-en-(E)-yliden]-1,3-dihydroindol-2-on (48m)



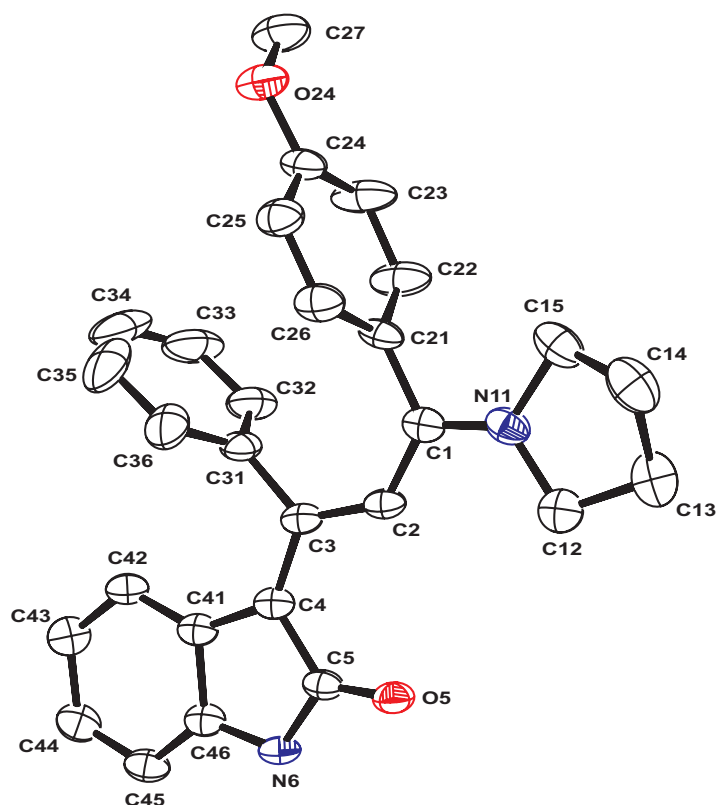
Summenformel	C <sub>29</sub> H <sub>27</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Molmasse	557.88	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 9.915(1) Å	$\alpha = 106.053(2)^\circ$
	b = 10.699(1) Å	$\beta = 95.022(2)^\circ$
	c = 13.915(1) Å	$\gamma = 102.593(2)^\circ$
Zellvolumen	1367.2(3) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.355 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.369 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	unregelmäßig	
Kristallgröße	0.30 x 0.10 x 0.05 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	1.54 bis 23.26 °	
Indexgrenzen	-11 ≤ h ≤ 10, -11 ≤ k ≤ 11, -15 ≤ l ≤ 15	
Gemessene Reflexe	9756	
Unabhängige Reflexe	3916 (R(int) = 0.0289)	
Beobachtete Reflexe	2966 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.98 and 0.90	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	3916 / 0 / 440	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.01	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.038, wR2 = 0.085	
Max/min Restelektronendichte	0.26 und -0.22 eÅ <sup>-3</sup>	

**Tabelle 9.41: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 3-[(E)-1,3-Bis-(4-tert-butylphenyl)-3-pyrrolidin-1-yl-prop-2-en-(E)-yliden]-1,3-dihydroindol-2-on (48n)**



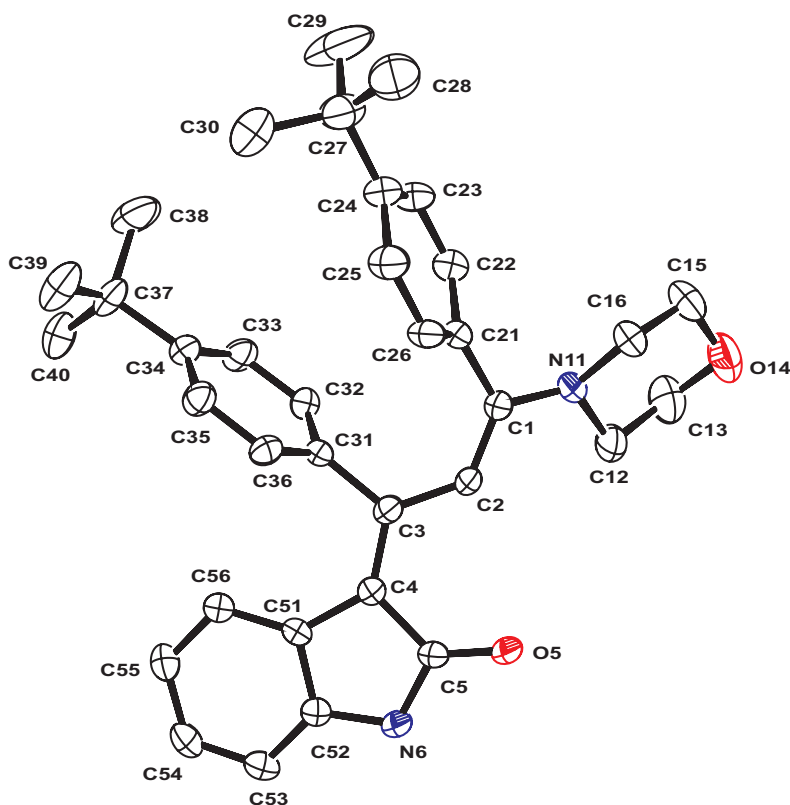
Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>41</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O	
Molmasse	624.06	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 10.1054(1) Å	α = 90 °
	b = 32.1238(5) Å	β = 112.545(1) °
	c = 11.3363(1) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	3398.80(7) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.220 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	0.300 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Polyeder	
Kristallgröße	0.32 x 0.28 x 0.16 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	2.05 bis 24.10 °	
Indexgrenzen	-11 ≤ h ≤ 11, -36 ≤ k ≤ 36, -13 ≤ l ≤ 13	
Gemessene Reflexe	26903	
Unabhängige Reflexe	5399 (R(int) = 0.0482)	
Beobachtete Reflexe	4090 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.95 and 0.91	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	5399 / 30 / 407	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.04	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.058, wR2 = 0.133	
Extinktionskoeffizient	0.0051(6)	
Max/min Restelektronendichte	0.56 und -0.64 eÅ <sup>-3</sup>	

Tabelle 9.42: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 3-[(E)-3-(4-Methoxyphenyl)-1-phenyl-3-pyrrolidin-1-yl-prop-2-en-(E)-yliden]-1,3-dihydroindol-2-on (48o)



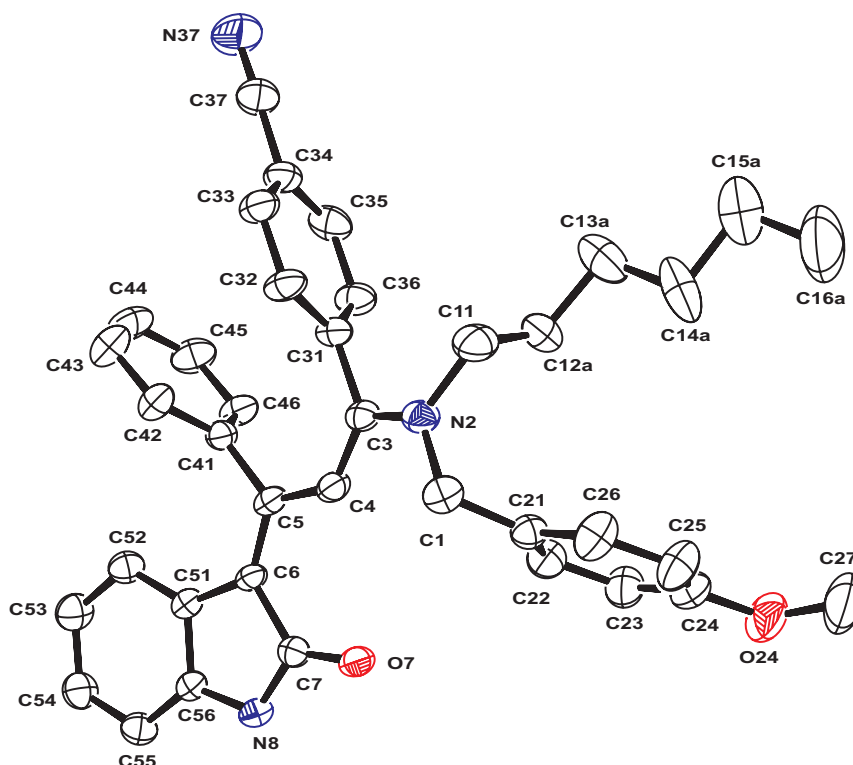
Summenformel	$C_{28}H_{26}N_2O_2 \cdot 2/3 CDCl_3 \cdot 1/3 CH_2Cl_2$	
Molmasse	530.33	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	$a = 9.706(1)$ Å	$\alpha = 92.632(2)^\circ$
	$b = 11.437(1)$ Å	$\beta = 108.562(2)^\circ$
	$c = 12.864(1)$ Å	$\gamma = 103.893(2)^\circ$
Zellvolumen	$1302.5(2)$ Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	$1.352$ g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	$0.347$ mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	flaches Stäbchen	
Kristallgröße	$0.34 \times 0.18 \times 0.08$ mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	1.68 bis $23.82^\circ$	
Indexgrenzen	$-11 \leq h \leq 11, -12 \leq k \leq 12, -14 \leq l \leq 14$	
Gemessene Reflexe	9638	
Unabhängige Reflexe	3977 (R(int) = 0.0227)	
Beobachtete Reflexe	3043 ( $I > 2\sigma(I)$ )	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.97 and 0.89	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Daten/Restraints/Parameter	3977 / 10 / 352	
Goodness-of-fit an $F^2$	1.03	
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	R1 = 0.052, wR2 = 0.138	
Max/min Restelektronendichte	0.22 und $-0.66$ eÅ <sup>-3</sup>	

Tabelle 9.43: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 3-[(E)-1,3-Bis-(4-tert-butyl-phenyl)-3-morpholin-4-yl-prop-2-en-(E)-ylidene]-1,3-dihydro-indol-2-one (48p)



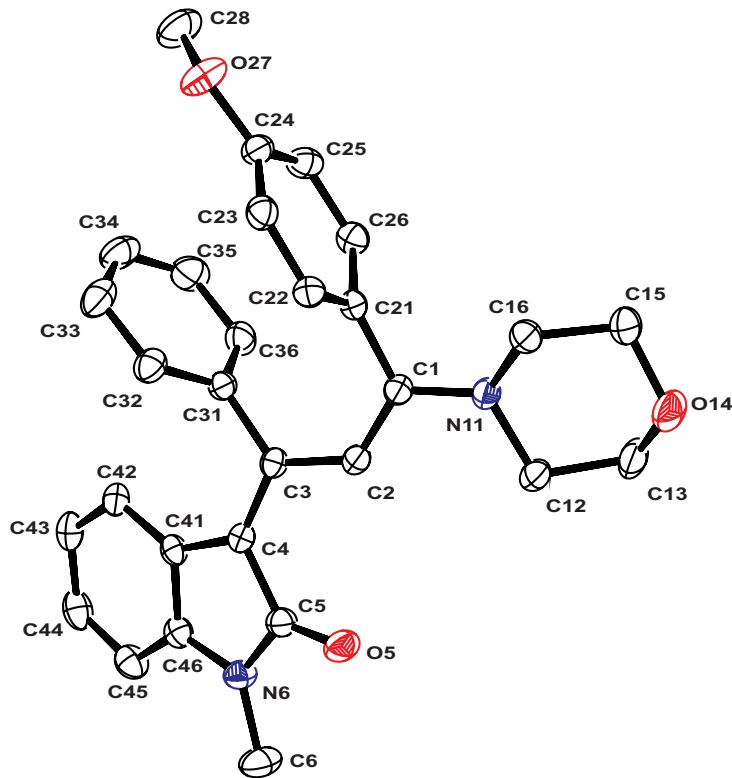
Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>41</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
Molmasse	640.06	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 9.8467(3) Å	$\alpha = 73.325(1)^\circ$
	b = 12.5474(2) Å	$\beta = 79.257(2)^\circ$
	c = 14.6354(4) Å	$\gamma = 79.341(1)^\circ$
Zellvolumen	1685.13(7) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.261 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.306 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Polyeder	
Kristallgröße	0.20 x 0.12 x 0.12 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	1.47 bis 23.27 °	
Indexgrenzen	-10 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 13, -16 ≤ l ≤ 16	
Gemessene Reflexe	12341	
Unabhängige Reflexe	4812 (R(int) = 0.0589)	
Beobachtete Reflexe	3215 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 and 0.94	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	4812 / 0 / 398	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.01	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.050, wR2 = 0.125	
Max/min Restelektronendichte	0.37 und -0.38 eÅ <sup>-3</sup>	

Tabelle 9.44: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 4-*{(E)-1-[Hexyl-(4-methoxybenzyl)-amino]-3-[2-oxo-1,2-dihydroindol-(3E)-yliden]-3-phenylpropenyl}-benzotrinitil (48r)*



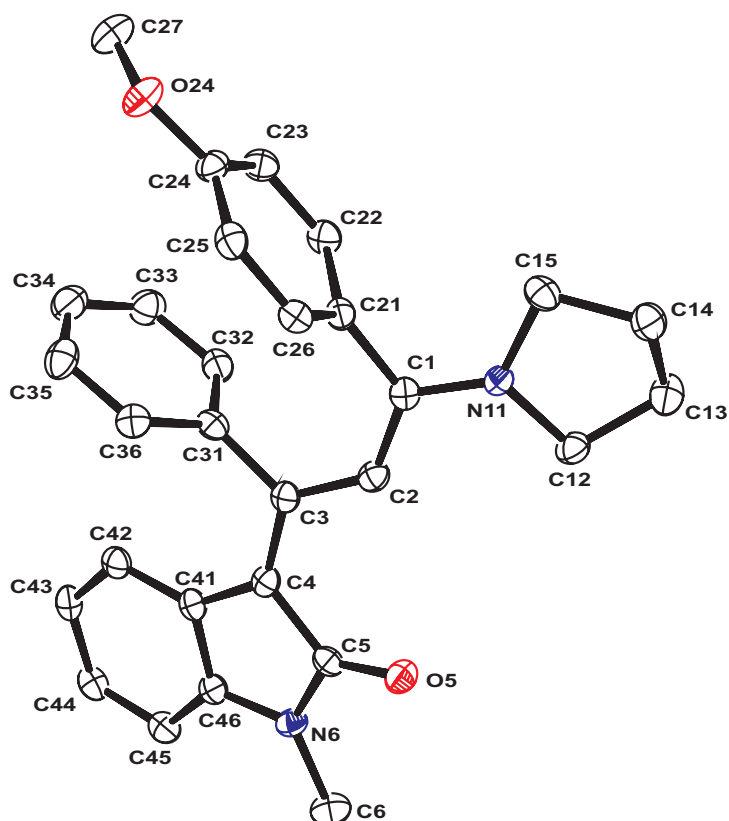
Summenformel	$C_{38}H_{37}N_3O_2$
Molmasse	567.71
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Z	4
Gitterkonstanten	$a = 12.750(10)$ Å $\alpha = 90.0^\circ$ $b = 8.409(6)$ Å $\beta = 93.826(15)^\circ$ $c = 29.87(2)$ Å $\gamma = 90.0^\circ$
Zellvolumen	$3196(4)$ Å <sup>3</sup>
Dichte (berechnet)	$1.180$ g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient $\mu$	$0.073$ mm <sup>-1</sup>
Kristallform	sehr flache Nadeln
Kristallgröße	$0.52 \times 0.10 \times 0.07$ mm <sup>3</sup>
Kristallfarbe	leuchtend rot-orange
Gemessener Theta-Bereich	1.37 bis $19.39^\circ$
Indexgrenzen	$-11 \leq h \leq 11, -7 \leq k \leq 7, -27 \leq l \leq 27$
Gemessene Reflexe	13472
Unabhängige Reflexe	2718 ( $R(\text{int}) = 0.0620$ )
Beobachtete Reflexe	1973 ( $I > 2\sigma(I)$ )
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.99 and 0.96
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten/Restraints/Parameter	2718 / 307 / 471
Goodness-of-fit an $F^2$	1.12
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0.055, wR2 = 0.107$
Max/min Restelektronendichte	0.13 und $-0.13$ eÅ <sup>-3</sup>

Tabelle 9.45: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 3-[*E*]-3-(4-Methoxyphenyl)-3-morpholin-4-yl-1-phenylprop-2-en-*E*-yliden]-1-methyl-1,3-dihydroindol-2-on (48s)



Summenformel	C <sub>29</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Molmasse	452.53	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub>	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 12.2877(2) Å	α = 90.0 °
	b = 8.0266(1) Å	β = 110.961(1) °
	c = 12.3804(1) Å	γ = 90.0 °
Zellvolumen	1140.25(3) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.318 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	0.086 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Polyeder	
Kristallgröße	0.44 x 0.42 x 0.40 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	1.76 bis 27.48 °	
Indexgrenzen	-15 ≤ h ≤ 15, -10 ≤ k ≤ 10, -16 ≤ l ≤ 16	
Gemessene Reflexe	11775	
Unabhängige Reflexe	5190 (R(int) = 0.0168)	
Beobachtete Reflexe	5021 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.97 and 0.96	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	5190 / 1 / 309	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.04	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.029, wR2 = 0.073	
Flack-Parameter	-0.3(7)	
Max/min Restelektronendichte	0.20 und -0.16 eÅ <sup>-3</sup>	

Tabelle 9.46: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 3-[(E)-3-(4-Methoxyphenyl)-1-phenyl-3-pyrrolidin-1-ylprop-2-en-(E)-yliden]-1-methyl-1,3-dihydroindol-2-on (48u)



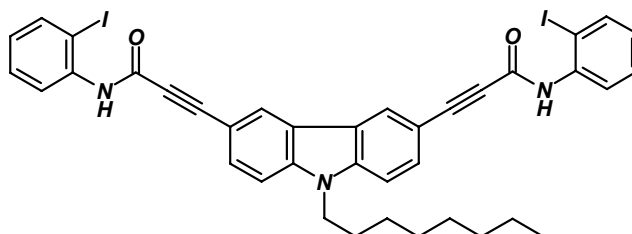
Summenformel	$C_{29}H_{28}N_2O_2$	
Molmasse	436.53	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1$	
Z	4	
Gitterkonstanten	$a = 13.434(1)$ Å	$\alpha = 90.0^\circ$
	$b = 8.2925(7)$ Å	$\beta = 92.301(2)^\circ$
	$c = 20.035(2)$ Å	$\gamma = 90.0^\circ$
Zellvolumen	$2230.2(3)$ Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	$1.300$ g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	$0.082$ mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Prismen / Stäbchen	
Kristallgröße	$0.18 \times 0.11 \times 0.09$ mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	$1.02$ bis $24.11^\circ$	
Indexgrenzen	$-15 \leq h \leq 15, -9 \leq k \leq 9, -23 \leq l \leq 23$	
Gemessene Reflexe	17217	
Unabhängige Reflexe	7095 ( $R(\text{int}) = 0.0394$ )	
Beobachtete Reflexe	5927 ( $I > 2\sigma(I)$ )	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.99 and 0.99	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Daten/Restraints/Parameter	7095 / 1 / 819	
Goodness-of-fit on $F^2$	1.01	
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0.039, wR2 = 0.077$	
Flack-Parameter	-0.1(10)	
Max/min Restelektronendichte	0.17 und -0.16 eÅ <sup>-3</sup>	



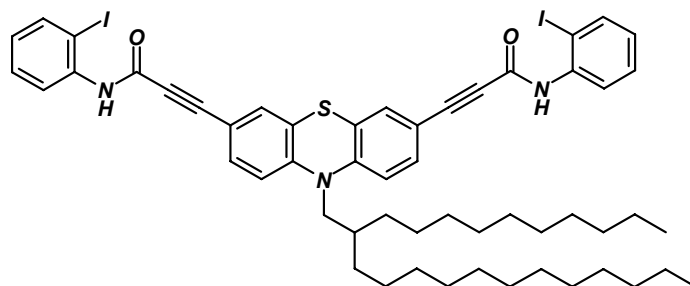
## 9.2 Zweifach funktionalisierte *N*-Iodphenylalkinylamide und Amine

### 9.2.1 Synthese zweifach funktionalisierter *N*-Iodphenylalkinylamide 2o und 2p

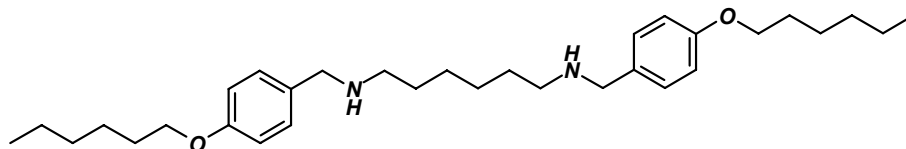
#### 3-{6-[(2-Iodphenylcarbamoyl)-ethynyl]-9-octyl-9*H*-carbazol-3-yl}-propinsäure (2-iodphenyl)-amid (2o)



In einem ausgeheizten und mit Stickstoff befülltem Schlenkkolben wurden 6.02 g (18.4 mmol) 3,6-Diethynyl-9-octyl-9*H*-carbazol<sup>[236]</sup> und 8.00 ml (54 mmol) TMEDA in 200 ml THF vorgelegt und mittels Trockeneis/Aceton auf  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 15.0 ml (36.8 mmol) *n*-BuLi (2.5 *M* in Hexan) injiziert. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionslösung 30 min lang bei dieser Temperatur gerührt und anschließend mit 9.02 g (36.8 mmol) 2-Iodphenylisocyanat gelöst in 30 ml THF versetzt. Die Reaktionslösung wurde innerhalb von einer Stunde auf rt. aufgetaut und mit 150 ml saturierter  $\text{NH}_4\text{Cl}$  versetzt. Die organische Phase wurde abdekantiert, die wässrige Phase dreimal mit jeweils 50 ml Ether extrahiert, die vereinten organischen Phasen mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, durch Filtration vom Trockenmittel befreit und im Vakuum eingengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 1:1) wurde **2o** als gelbes Harz in einer Ausbeute von 4.74 g (32 %) erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  0.86 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3 H), 1.24 (m, 6 H), 1.33 (m, 4 H), 1.86 (m, 2 H), 4.28 (t,  $J = 7.1$  Hz, 2 H), 6.88 (t,  $J = 7.6$  Hz, 2 H), 7.39 (m, 4 H), 7.73 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2 H), 7.81 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2 H), 7.89 (s, 2 H), 8.30 (m, 4 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$  14.0 ( $\text{CH}_3$ ), 22.5 ( $\text{CH}_2$ ), 27.2 ( $\text{CH}_2$ ), 28.9 ( $\text{CH}_2$ ), 29.1 ( $\text{CH}_2$ ), 29.2 ( $\text{CH}_2$ ), 31.7 ( $\text{CH}_2$ ), 43.5 ( $\text{CH}_2$ ), 82.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 88.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 89.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 109.5 (CH), 110.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 122.3 (CH), 125.9 (CH), 126.3 (CH), 126.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 129.3 (CH), 131.0 (CH), 138.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 138.9 (CH), 141.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 151.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). FAB MS ( $m/z$  (%)): 818 ( $\text{M}^+\text{+H}$ , 100), 817 ( $\text{M}^+$ , 19), 690 ( $\text{M}^+\text{-I}$ , 29). IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3371\text{ cm}^{-1}$  (m), 2925 (s), 2855 (m), 2200 (s), 1670 (s), 1654 (s), 1583 (m), 1573 (m), 1429 (s), 1292 (s), 1168 (s), 1149 (m), 750 (m). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 260 nm (40100), 286 (46200), 308 (60100), 338 (38500), 352 (44700). HR-FAB-MS: berechnet für  $\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{I}_2\text{N}_3\text{O}_2^+$ : 818.0735; gef.: 818.0723.

**3-{10-(2-Decyltetradecyl)-7-[(2-iodphenylcarbonyl)-ethinyl]-10*H*-phenothiazin-3-yl}-propinsäure(2-iodphenyl)-amid (2p)**


In einem ausgeheizten und mit Stickstoff befülltem Schlenkkolben wurden 10.5 g (18.0 mmol) 10-(2-Decyltetradecyl)-3,7-diethinyl-10*H*-phenothiazin und 8.0 ml (54 mmol) TMEDA in 200 ml THF vorgelegt und mittels Trockeneis/Aceton auf  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 22.5 ml (36.0 mmol) *n*-BuLi (1.6 *M* in Hexan) injiziert. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionslösung 30 min lang bei dieser Temperatur gerührt und anschließen mit 8.82 g (36.0 mmol) 2-Iodphenylisocyanat gelöst in 50 ml THF versetzt. Die Reaktionslösung wurde innerhalb von 3 h auf rt. aufgetaut und mit 300 ml saturierter  $\text{NH}_4\text{Cl}$  versetzt. Die organische Phase wurde abdekantiert, die wässrige Phase dreimal mit jeweils 100 ml Ether extrahiert, die vereinten organischen Phasen mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, durch Filtration vom Trockenmittel befreit und im Vakuum eingeeengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 3:1) wurde **2p** als dunkel rot fluoreszierendes Harz in einer Ausbeute von 15.6 g (81 %) erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  0.88 (m, 7 H), 1.24 (m, 40 H), 3.74 (d,  $J = 6.8$  Hz, 2 H), 6.85 (m, 4 H), 7.38 (m, 6 H), 7.80 (m, 4 H), 8.25 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$  14.1 ( $\text{CH}_3$ ), 14.1 ( $\text{CH}_3$ ), 22.7 ( $\text{CH}_2$ ), 22.7 ( $\text{CH}_2$ ), 26.1 ( $\text{CH}_2$ ), 26.1 ( $\text{CH}_2$ ), 29.3 ( $\text{CH}_2$ ), 29.3 ( $\text{CH}_2$ ), 29.4 ( $\text{CH}_2$ ), 29.4 ( $\text{CH}_2$ ), 29.6 ( $\text{CH}_2$ ), 29.6 ( $\text{CH}_2$ ), 29.6 ( $\text{CH}_2$ ), 29.6 ( $\text{CH}_2$ ), 29.6 ( $\text{CH}_2$ ), 29.7 ( $\text{CH}_2$ ), 29.9 ( $\text{CH}_2$ ), 29.9 ( $\text{CH}_2$ ), 31.4 ( $\text{CH}_2$ ), 31.4 ( $\text{CH}_2$ ), 31.9 ( $\text{CH}_2$ ), 31.9 ( $\text{CH}_2$ ), 34.6 (CH), 51.8 ( $\text{CH}_2$ ), 83.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 86.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 89.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 114.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 116.1 (CH), 122.2 (CH), 125.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 126.4 (CH), 129.3 (CH), 131.5 (CH), 132.5 (CH), 137.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 138.9 (CH), 146.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 150.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). FAB MS ( $m/z$  (%)): 1075 ( $\text{M}^+\text{+H}$ , 53), 1074 ( $\text{M}^+$ , 100), 1073 ( $\text{M}^+\text{-H}$ , 83), 947 ( $\text{M}^+\text{+H-I}$ , 10), 946 ( $\text{M}^+\text{-I}$ , 7), 855 ( $\text{M}^+\text{-NHC}_6\text{H}_4\text{I}$ , 42), 750 ( $\text{M}^+\text{-CH}(\text{C}_{10}\text{H}_{21})(\text{C}_{12}\text{H}_{25})$ , 45). IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3367\text{ cm}^{-1}$  (m), 2925 (s), 2853 (s), 2202 (s), 1671 (s), 1579 (m), 1514 (s), 1462 (s), 1430 (m), 1300 (m), 1172 (s), 753 (m). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 264 nm (28300), 294 (53700), 392 (18400). HR-FAB-MS: berechnet für  $\text{C}_{54}\text{H}_{65}\text{I}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ : 1073.2887; gef.: 1074.2944.

**9.2.2 Synthese eines zweifach funktionalisierten Benzylamins 46g*****N,N'*-Bis-(4-hexyloxybenzyl)-hexan-1,6-diamin (46g)**

In einem ausgeheizten und mit Stickstoff befülltem Zweihalskolben mit Tropftrichter und Wasserabscheider wurden 8.25 g (40.0 mmol) 4-Hexyloxybenzaldehyd in 30 ml Toluol vorgelegt und in der Siedehitze unter Rückfluss mit 2.32 g (20.0 mmol) Hexan-1,6-diamin versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 16 h wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der verbliebene Rückstand in 80 ml einer 1:1-Mischung aus Chloroform und Methanol aufgenommen und mittels Eis auf 0 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde die Reaktionslösung portionsweise mit 1.89 g (50.0 mmol) Natriumborhydrid versetzt und 2 h lang gerührt. Zur Aufarbeitung wurde der Reaktionsansatz auf Eiswasser gegossen, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase drei Mal mit jeweils 100 ml Chloroform extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit konzentrierter HCl behandelt, durch Filtration von den Ammoniumsalzen befreit und mit einer 10 %igen NaOH-Lösung deprotoniert. Nach Etherextraktion, trocknen mit MgSO<sub>4</sub> und Konzentrieren im Vakuum wurde **46g** als farbloses Wachs in einer Ausbeute von 9.84 g (99 %) erhalten. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.90 (t, *J* = 6.9 Hz, 6 H), 1.32 (m, 12 H), 1.46 (m, 8 H), 1.76 (m, 4 H), 1.92 (br, 2 H), 2.59 (t, *J* = 7.1 Hz, 4 H), 3.43 (s, 4 H), 3.70 (s, 4 H), 6.84 (d, *J* = 8.5 Hz, 4 H), 7.20 (d, *J* = 8.5 Hz, 4 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 14.0 (CH<sub>3</sub>), 22.6 (CH<sub>2</sub>), 25.7 (CH<sub>2</sub>), 27.2 (CH<sub>2</sub>), 29.2 (CH<sub>2</sub>), 29.9 (CH<sub>2</sub>), 31.5 (CH<sub>2</sub>), 49.2 (CH<sub>2</sub>), 53.3 (CH<sub>2</sub>), 68.0 (CH<sub>2</sub>), 114.3 (CH), 129.3 (CH), 132.1 (C<sub>quart.</sub>), 158.1 (C<sub>quart.</sub>).



Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel angefertigt habe.

Heidelberg, den 4. Mai 2007

A handwritten signature in black ink, reading "D. D'Souza". The first "D" is large and stylized, followed by a smaller "D" and "Souza".

Daniel D'Souza



## *Curriculum Vitae*

### *Persönliche Angaben*

---

*Daniel M. D'Souza*

*Braunsweg 46*

*D – 47807 Krefeld*

*Telefon: +49 02151 397257*

*E-Mail: daniel.dsouza@oci.uni-heidelberg.de  
ddsouza@web.de*

*Geburtsort: Krefeld, Deutschland*

*Geburtsdatum: 27.11.1976*

*Familienstand: ledig, keine Kinder*

*Nationalität: Deutsch*



### *Wissenschaftlicher Werdegang*

---

- 04/2007 Abschluss der Promotion mit der Disputation am 27. April 2007*
- Seit 04/2003 Doktorarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. Thomas J. J. Müller an der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg  
„Palladium und Kupfer-katalysierte Domino- und Multikomponentenreaktionen auf Basis der Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion“*
- 09/2002 – 03/2003 Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. Thomas J. J. Müller an der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg  
„Neue Domino-Sequenzen auf Basis der Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion“*
- 10/1999 – 08/2002 Studium an der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg im Fachbereich Chemie (Diplom)  
Abschluss: Diplom SS 2002*
- 10/1997 – 09/1999 Studium an der Gerhard-Mercator Universität Duisburg im Fachbereich Chemie (Diplom II)  
Abschluss: Vordiplom SS 1999*
- 04/2003 – 04/2006 DFG – Stipendiat des Graduierten Kollegs 850  
„Modellieren von Moleküleigenschaften“*
- 10/2000 – 04/2001 ERASMUS - Auslandsstudium an der University of Sheffield/UK*

## Curriculum Vitae

---

### **Schulischer Werdegang**

---

06/1996                      *Allgemeine Hochschulreife*  
08/1987 – 07/1996        *Maria Sybilla Merian Gymnasium, Krefeld*  
08/1983 – 07/1987        *Kath. Grundschule Königshof, Krefeld*

### **Zivildienst**

---

07/1996 – 08/1997        *Zivildiensten in der Herzchirurgie und Neurologie im Klinikum Krefeld*

### **Außeruniversitäre Tätigkeiten**

---

03/2003 – 03/2005        *Sprecher des GDCh – Jungchemikerforums Heidelberg*  
04/2004                      *Vorsitz und Organisation des GDCh – JCF Frühjahrssymposiums 2004*

### **Sprachkenntnisse**

---

*Deutsch*                      *Muttersprache*  
*Englisch*                      *fließend, in Schrift und Wort*  
*Französisch*                 *Grundkenntnisse*

### **Sonstige Qualifikationen**

---

*umfassende EDV-Kenntnisse in MS-Windows 95/98/NT/2000/XP, Linux, Unix, Mac-OS  
und alle gängigen Standardapplikationen*

### **Hobbys**

---

*Schach, Radsport, Aquaristik*

Heidelberg, 4. Mai 2007



Daniel D'Souza