

**Neue Platin-katalysierte C-C- und C-O
Verknüpfungsreaktionen**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
des Fachbereichs Chemie der Universität Dortmund

vorgelegt von
David Voigtländer
aus
Siegburg

2001

1. Berichterstatter: Professor Dr. Alois Fürstner

2. Berichterstatter: Professor Dr. Norbert Krause

Tag der mündlichen Prüfung: 18.05.2001

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Alois Fürstner in der Zeit von September 1998 bis Februar 2001 am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr angefertigt.

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Alois Fürstner, danke ich sehr herzlich für die Aufnahme in den Arbeitskreis, die interessante und herausfordernde Themenstellung, sein stetiges Interesse am Fortgang der Arbeit, seinen wissenschaftlichen Rat und die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen.

Herrn Prof. Dr. Norbert Krause, Universität Dortmund, sei für die Übernahme des Korreferats herzlichst gedankt.

Herrn Prof. Dr. Manfred T. Reetz, Dr. Wolfgang Schrader und Dr. Dirk Giebel danke ich herzlich für die erfolgreiche Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Friedel-Crafts-Acylierungen.

Den Leitern der analytischen Abteilungen des Max-Planck-Institutes und ihren Mitarbeitern, insbesondere Frau Rosentreter, Herr Mynott und Herr Klein, danke ich für die Durchführung und Auswertung zahlreicher Analysen.

Der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie e.V. danke ich für die Gewährung eines Kekulé-Stipendiums.

Ein besonderer Dank geht an meine Labor- und Bürokollegen Eva, Maribel, Jorge, Thomas, Frank, Hartwig und Oliver für die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre, die vielen Diskussionen und die präparativen Tips.

Allen übrigen Mitarbeitern des Arbeitskreises sei für das angenehme Arbeitsklima gedankt.

Ein ganz besonderer Dank geht an meine Eltern, Kay, Familie Geißler, Tillmann, Christoph, Carina, Christina, Tanja, Stefan, Sylvia und Martin.

Swetlana danke ich dafür, dass sie mich während meiner Promotion mit sehr viel Liebe, Geduld und Ruhe begleitet hat.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Ergebnisse und Diskussion	12
2.1	Allylierung von Carbonylverbindungen mit Allylsilanen	12
2.2	PtCl ₂ - oder AgOTf-katalysierte Addition von Allyldimethylchlorsilan an Aldehyde oder Acetale	16
2.3	Diastereoselektive Addition substituierter Allyldimethylchlorsilane an Aldehyde unter PtCl ₂ - oder AgOTf-Katalyse	26
2.4	Mechanistische Betrachtungen	30
2.5	Katalytische FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung mittels kationischer Platinkomplexe	37
2.6	Mechanistische Betrachtungen	46
2.7	FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung von Toluol unter Verwendung kationischer Platinkomplexe	53
2.8	Verwendung kationischer Platinkomplexe zu Furansynthesen	57
2.9	Mechanistische Untersuchungen	65
3	Zusammenfassung	68
4	Experimenteller Teil	72
4.1	Allgemeine Hinweise	72
4.2	Analytische Methoden	73
4.3	Ausgangsmaterialien	74
4.4	PtCl ₂ - oder AgOTf-katalysierte Allylierung von Aldehyden oder Acetalen	74
4.5	Katalytische FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung mäßig bis stark aktivierter Aromaten	89
4.6	Verwendung kationischer Platinkomplexe zu Furansynthesen	97
5	Literaturverzeichnis	109
6	Anhang	122

Abkürzungen

Abb.	Abbildung	HR-MS	hochauflösende
Ac	Acetat		Massenspektroskopie
acac	Acetylacetonat	inkl.	inklusive
Äq.	Äquivalente	IR	Infrarotspektroskopie
Ar	aromatischer Rest	J	Kopplungskonstante
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	kat.	katalytisch
Bed.	Bedingungen	Kat.	Katalysator
ber.	berechnet	kV	Kilovolt
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphin)-1,1- binaphthalin	konz.	konzentriert
Bn	Benzyl	l	Liter
bzw.	beziehungsweise	L	Ligand
CI	Chemische Ionisation	Lit.	Literatur
COD	1,5-Cyclooctadien	LS	Lewis-Säure
d	Dublett (NMR)	m	Multipllett (NMR)
δ	chemische Verschiebung	M	Molarität
DC	Dünnschichtchromatographie	[M]	Molekülpeak
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid	Me	Methyl
DMSO	Dimethylsulfoxid	MHz	Megahertz
dppe	1,2-Bis-(diphenylphosphino)-ethan	Min.	Minute(n)
DTBS	Di- <i>tert.</i> -butyl-2-hydroxybenzaldehyd	mg	Milligramm
ee	Enantiomerenüberschuß	ml	Milliliter
EI	Elektronenstoß-Ionisation	mm	Millimeter
ESI	Elektrospray-Ionisation	MS	Massenspektroskopie
Et	Ethyl	MTBE	Methyl- <i>tert.</i> -butylester
eV	Elektronenvolt	<i>m/z</i>	Masse/Ladung
GC	Gaschromatographie	NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernmagnetische Resonanz)
gef.	gefunden	OTf	Trifluormethansulfonat
ges.	gesättigt	Ph	Phenyl
h	Stunde(n)	ppm	parts per million

q	Quartett (NMR)
R	organischer Rest
R _f	Retentionsfaktor bei der Dünnschichtchromatographie
R _k	Reaktion
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
s.	siehe
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt
solv	Lösungsmittel (solvens)
t	Triplett (NMR)
T	Temperatur
Tol	<i>para</i> -Tolyl
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
<i>tert.</i>	tertiär
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
U	Spannung
ÜM	Übergangsmetall
V	Volumen

1 Einleitung

Die Verwendung kationischer Platin(II)- und Palladium(II)-Komplexe in der Organischen Synthese erlangte innerhalb der letzten 10 Jahre ein besonderes Interesse. Eine Vielzahl unterschiedlicher Methoden auf den Gebieten der C-C- und C-O-Bindungsknüpfung konnten entwickelt werden, darunter auch einige enantioselektive Reaktionen. Die kationischen Platin(II)- oder Palladium(II)-Verbindungen werden fast ausschließlich in katalytischen Mengen eingesetzt und sind meist leicht zu handhaben. Das breite Spektrum der Anwendungsmöglichkeiten beruht auf ihren Eigenschaften,

- (i) als Lewis-Säure zu agieren,
- (ii) in Form von Organoplatin- bzw. Organopalladiumverbindungen als reaktive Intermediate Reaktionen zu katalysieren,
- (iii) Mehrfachbindungen oder C-H-Bindungen zu aktivieren.

Quadratisch-planare Palladium(II)- und, zu einem geringeren Anteil, Platin(II)-Komplexe spielen eine zentrale Rolle in homogen katalysierten Reaktionen wie beispielsweise dem klassischen WACKER-Prozess¹ oder der Copolymerisation von Kohlenmonoxid und Olefinen.² In den letzten Jahren gelang es mehreren Forschergruppen, kationische Platin(II)- und Palladium(II)-Komplexe als Lewis-Säure erfolgreich in verschiedenen Reaktionen zu nutzen. Eine der bekanntesten Lewis-Säure-katalysierten Reaktionen ist die DIELS-ALDER-Reaktion, eine [4+2]-Cycloaddition zwischen einem Dien und einem Dienophil.³ Auf diesem Gebiet konnte eine Vielzahl enantioselektiver Methoden entwickelt werden, die gewöhnliche, mit chiralen Liganden komplexierte Lewis-Säuren (AlX₃, BX₃, SnX₄, etc. mit X = Halogenid)⁴ oder Übergangsmetallkomplexe verwenden.^{4b,5} OI verwendete den kationischen Palladium-Komplex [Pd(PPh₃)₂(MeCN)₂](BF₄)₂ (1 mol%) in DIELS-ALDER-Reaktionen α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen mit Dienen und erzielte hierbei gute Ausbeuten und *endo/exo*-Verhältnisse.⁶ Mit Hilfe der chiralen Komplexe [Pd(*S*-BINAP)(PhCN)₂]X₂ (X = BF₄, PF₆) gelangen ihm weiterhin katalytische, enantioselektive DIELS-ALDER-Cycloadditionen von *N*-Acryloyloxazolidinon **1** mit Cyclopentadien **2** oder 1,3-Cyclohexadien **3** in guten bis sehr guten Ausbeuten, exzellenten *endo/exo*-Verhältnissen und hervorragenden Enantioselektivitäten bei den *endo*-Addukten (Abb. 1).

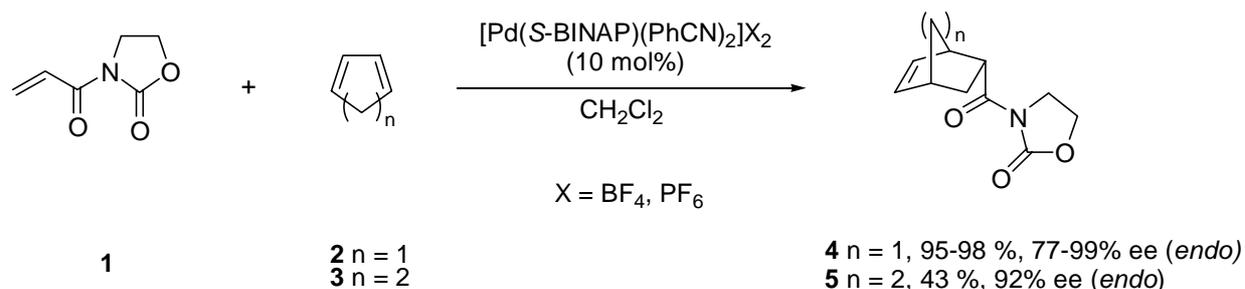


Abb. 1: Katalytische, enantioselektive DIELS-ALDER-Reaktion

GHOSH führte genauere Untersuchungen an dem System von OI durch; so setzte er substituierte *N*-Acryloyloxazolidinone mit Cyclopentadien um.⁷ Als Katalysatoren verwendete GHOSH PtCl₂(*R*-BINAP) und PdCl₂(*R*-BINAP) (10–20 mol%), die jeweils mit 2 Äq. eines Silber(I)-salzes (AgOTf, AgClO₄, AgSbF₆) in Dichlormethan umgesetzt wurden, wodurch *in situ* der betreffende kationische Pt- bzw. Pd-Komplex generiert wird. GHOSH erzielte in allen Fällen neben guten bis sehr guten Ausbeuten sowohl exzellente *endo/exo*-Selektivitäten als auch hohe Enantioselektivitäten bei den *endo*-Addukten (bis 99 % ee). Die Pt(II)- und Pd(II)-Komplexe mit den Gegenionen Perchlorat und Hexafluoroantimonat bilden die leistungsfähigsten Systeme. Für den Übergangszustand wurde von OI und GHOSH eine quadratisch planare Geometrie angenommen, bei der neben dem BINAP-Liganden das Acyloxazolidinon über seine zwei Carbonyl-Sauerstoff-Atome an die Pt(II)- bzw. Pd(II)-Atome koordiniert.

STRUKUL untersuchte kationische Pt(II)- und Pd(II)-Komplexe des Typs [(P-P)M(solvent)](Y)₂, [(P-P)M(η²-Y)](Y) und [(P-P)M(μ-Cl)]₂(Y)₂ (mit P-P: chirale und achirale Diphosphane; M = Pt, Pd; Y = OTf, ClO₄, BF₄).⁸ Spektroskopische Studien dieser Komplexe zeigten, dass in einigen Fällen in Lösung Gleichgewichte vorliegen, in denen das Gegenion (OTf[⊖], ClO₄[⊖], BF₄[⊖]) als η²-Donor Chloridionen in der Koordinationssphäre ersetzt. Alle Komplexe erweisen sich als exzellente Katalysatoren für die DIELS-ALDER-Reaktion zwischen Cyclopentadien oder 1,3-Cyclohexadien mit einfachen Dienophilen wie Acrolein, Methacrolein und Methylvinylketon. Einige der oben genannten Komplexe, modifiziert mit chiralen Diphosphinen, können als enantioselektive Katalysatoren eingesetzt werden und liefern moderate Enantioselektivitäten.

OI⁹ erweiterte den Anwendungsbereich chiraler Pt(II)- und Pd(II)-Katalysatoren auf enantioselektive Hetero-DIELS-ALDER-Reaktionen.¹⁰ Unter Verwendung katalytischer Mengen (2 mol%) der kationischen Komplexe [M(S-BINAP)(PhCN)₂](BF₄)₂ (M = Pt, Pd)

können nichtaktivierte, konjugierte Diene **6** selektiv mit Arylglyoxalen **7** in guten Ausbeuten und exzellenten Enantioselektivitäten (bis ≥ 99 % ee) zu den entsprechenden Dihydro-2H-pyranen **8** cyclisiert werden (Abb. 2).

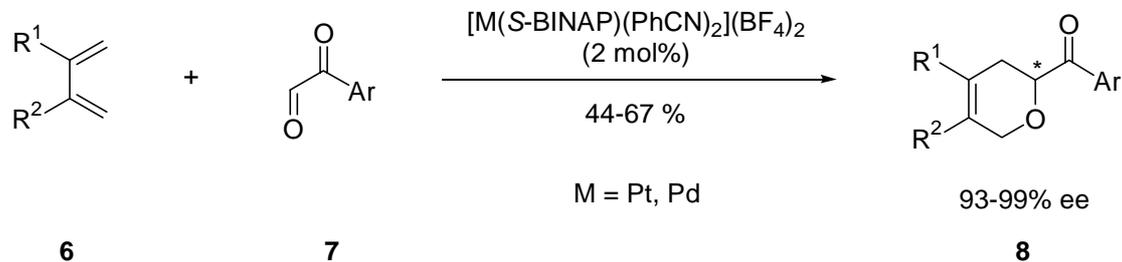


Abb. 2: Katalytische, enantioselective Hetero-DIELS-ALDER-Reaktion

S-BINAP erweist sich unter den getesteten chiralen Phosphanen als der leistungsfähigste Ligand. Die Reaktion lässt sich auch mit Glyoxylestern in guten Ausbeuten und exzellenten Enantioselektivitäten durchführen.

FURUKAWA¹¹ untersuchte die Verwendung kationischer, chiraler Phosphanpalladium(II)-Komplexe in enantioselectiven 1,3-dipolaren Cycloadditionen.¹² In Gegenwart katalytischer Mengen an $[\text{Pd}(S\text{-TolBINAP})(\text{MeCN})_2](\text{BF}_4)_2$ gelang die Cycloaddition verschiedener Nitrone **9** an Olefin **10** zu den entsprechenden Isoxazolidinen **11** und **12** in hervorragenden Ausbeuten und moderaten bis guten Enantioselektivitäten (Abb. 3).

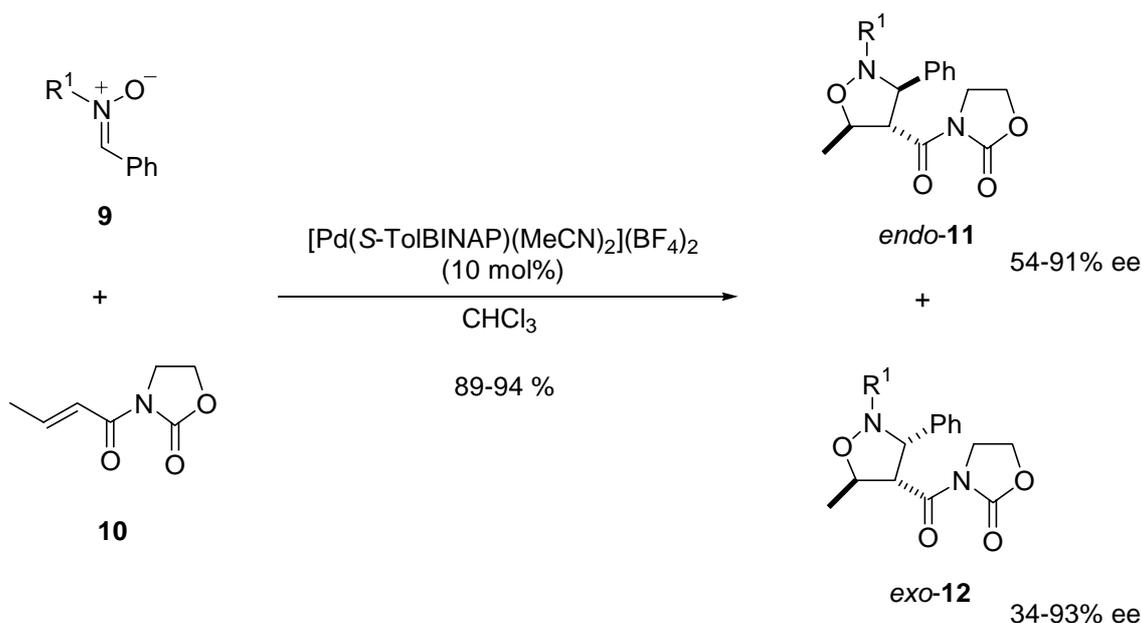


Abb. 3: Palladium(II)-katalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition

Die *endo/exo*-Selektivität hängt vom *N*-Substituenten des Nitrons ab und ist moderat bis gut. Andere chirale Phosphanliganden erweisen sich bei dieser Reaktion als weniger leistungsfähig. Mechanistische Untersuchungen ergaben, dass das Nitron **9** bei Raumtemperatur stärker an den kationischen Palladium-Komplex koordiniert (Abb. 4, **A**) als das Olefin **10**. Allerdings zeigt der Palladium-Komplex bei Raumtemperatur nahezu keine katalytische Aktivität. Die Cycloaddition des Nitrons **9** an das Olefin **10** findet erst bei erhöhter Temperatur statt. Ohne Hinweise auf eine mögliche Zwischenstufe nahm FURUKAWA an, dass sich bei erhöhter Temperatur das Gleichgewicht auf die Seite der aktivierten Spezies **B** verschiebt, bei der das Olefin mit den beiden Carbonyl-O-Atomen an das Palladium koordiniert, so dass sich zusammen mit dem zweizähligen Phosphanliganden eine quadratisch-planare Geometrie ergibt. Diese Spezies reagiert anschließend mit dem Nitron zum entsprechenden Isoxazolidin.

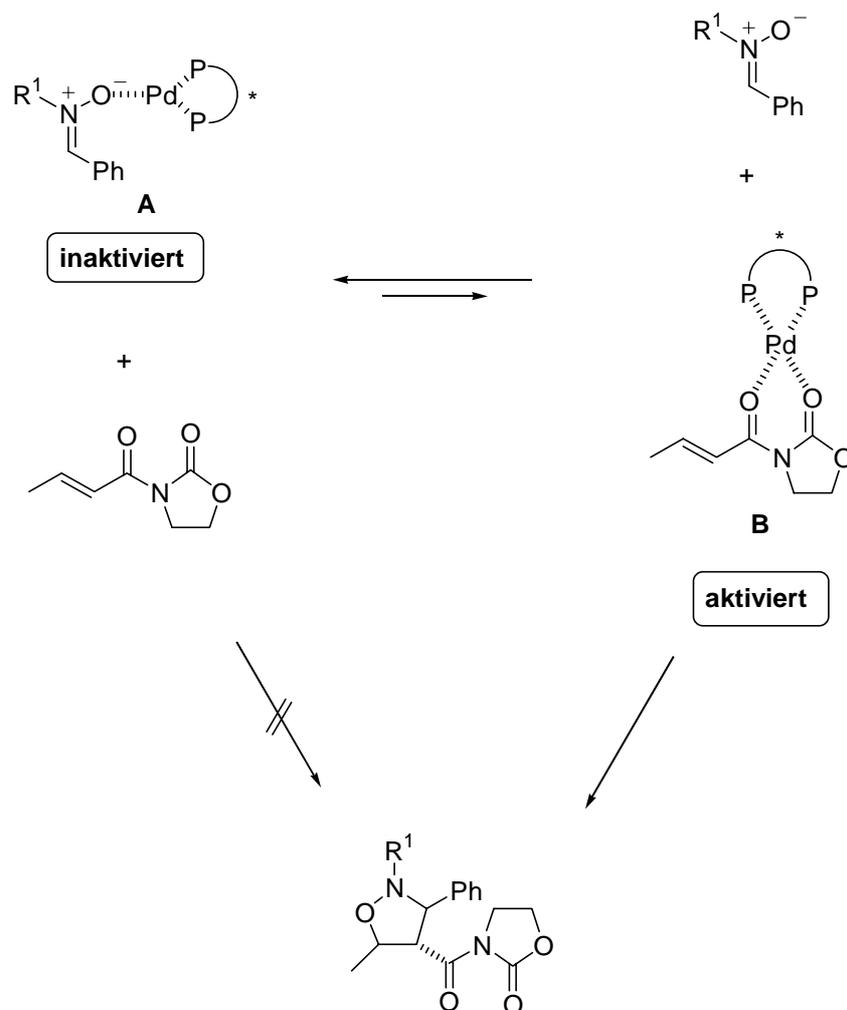


Abb. 4: Angenommener Mechanismus der diploaren 1,3-Cycloaddition

Die Lewis-sauren Eigenschaften kationischer Pt(II)- und Pd(II)-Komplexe nutzte VENANZI zur Acetalisierung von Aldehyden und Ketonen in Gegenwart von Alkoholen oder Glycolen.¹³ Eine Vielzahl unterschiedlicher Ketone und Aldehyde kann unter Verwendung der Aquo-Komplexe $[(dppe)M(H_2O)_2](BF_4)_2$ ($M = Pd, Pt$) erfolgreich acetalisiert werden. STRUKUL wies auf die Problematik hin, dass infolge der Acidität der kationischen Aquo-Komplexe eine Säure-Katalyse nicht ausgeschlossen werden kann, und verwendete daher Hydroxo-Komplexe des Typs $[(P-P)M(\mu-OH)]_2(BF_4)_2$ ($P-P =$ Diphosphane; $M = Pd, Pt$).¹⁴ Die Synthese der Komplexe erfolgt ausgehend von den Dichloriden $(P-P)MCl_2$ unter Zusatz von 2 Äq. $AgBF_4$ in einem Gemisch aus Dichlormethan und nicht getrocknetem Aceton. Nach Abfiltrieren des $AgCl$ können die Komplexe durch Zusatz von Diethylether gefällt werden. Auch diese Komplexe erweisen sich als sehr leistungsfähige Katalysatoren für die Acetalisierung von Aldehyden und Ketonen. Sogar α,β -ungesättigte Aldehyde können unter Verwendung kationischer Platin-Komplexe selektiv und in hohen Ausbeuten mit Ethylenglycol acetalisiert werden.¹⁵ Kationische Palladium-Komplexe waren im Vergleich zu Platin-Komplexen reaktiver, allerdings sind die letztgenannten bei höheren Temperaturen stabiler. Mechanistische Betrachtungen gehen von der Bildung des Intermediats **14** aus, das durch eine Verdrängung der Hydroxygruppen (als Wasser) durch die Carbonylverbindung und den Alkohol entsteht. Durch Koordination an das Metallatom wird die Elektrophilie des Carbonyl-C-Atoms erhöht, das nun gegenüber einem nucleophilen Angriff des Alkohols aktiviert ist (Abb. 5).

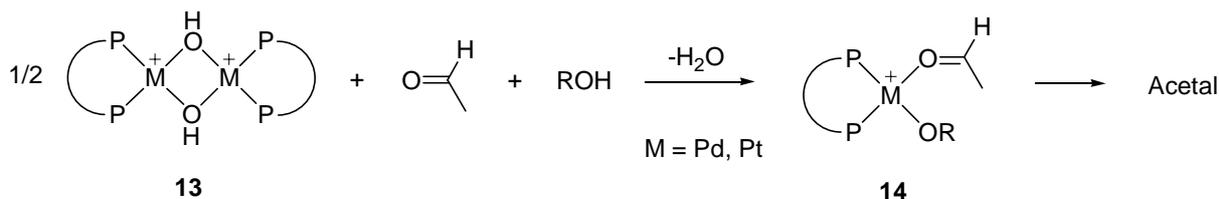


Abb. 5: Aktivierung eines Aldehyds und Alkohols mittels kationischer Pd- und Pt-Komplexe

Dieselben Komplexe setzte STRUKUL¹⁶ erfolgreich in der katalytischen BAEYER-VILLIGER-Oxidation von cyclischen und acyclischen Ketonen mit Wasserstoffperoxid ein.¹⁷ Er stellte bei seinen Untersuchungen fest, dass ein größerer Diphosphan-Metallatom-Ring zu einer höheren Aktivität des Katalysators führt und Pt-Komplexe den Pd-Komplexen überlegen sind. Detaillierte mechanistische Studien führten zu dem Ergebnis, dass die Fähigkeit der

Komplexe, sowohl die Elektrophilie des Carbonyl-C-Atoms als auch die Nucleophilie des Wasserstoffperoxids zu erhöhen, entscheidend für den Ablauf der Reaktion sind.

Unter Verwendung chiraler Pt(II)-Hydroxokomplexe des Typs $[(P-P)Pt(\mu-OH)]_2(BF_4)_2$ (mit P-P = chirale Phosphanliganden) gelangen auch enantioselektive BAEYER-VILLIGER-Oxidationen substituierter *meso*-Cyclohexanone mit 35 %igem Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel.¹⁸ Die Reaktionen werden bei 0°C durchgeführt und liefern moderate Ausbeuten und Enantiomerenüberschüsse > 50 %.¹⁹

SHIBASAKI synthetisierte die chiralen Diaquo-Palladium-Komplexe $[(P-P)Pd(H_2O)_2](BF_4)_2$ (P-P = *R*-BINAP, *R*-TolBINAP) ausgehend von den jeweiligen Dichloriden $(P-P)PdCl_2$ unter Zusatz von 2 Äq. $AgBF_4$ in einem Wasser/Aceton-Gemisch (0.5 v/v).²⁰ Diese luft- und feuchtigkeitsstabilen Komplexe erweisen sich als Katalysatoren für enantioselektive Additionen von Silylenolethern an Aldehyde.²¹ Sie werden in 1-5 mol% verwendet und liefern die Aldolprodukte in sehr guten Ausbeuten und Enantiomerenüberschüssen bis 89 %. Mechanistische Untersuchungen führten zu dem Ergebnis, dass in diesem Fall keine Carbonylaktivierung durch den kationischen Komplex vorliegt, sondern sich als reaktive Zwischenstufe ein chirales, über den *Sauerstoff* gebundenes Pd(II)-enolat bildet, das anschließend mit dem Aldehyd reagiert. SODEOKA erweiterte die Anwendungsbreite der chiralen Diaquo-Palladium-Komplexe auf enantioselektive Addition von Silylenolethern an Imine.²² Das entsprechende Acylalaninderivat konnte mit einer Ausbeute von 85 % und einem Enantiomerenüberschuss von 67 % isoliert werden. Auch er wies auf die Problematik hin, dass sich im Verlauf der Reaktion aus BF_4^- und dem Diaquo-Komplex Tetrafluoroborsäure bilden kann, die zur unerwünschten, racemischen Produktbildung führt. Im Folgenden verwendete SODEOKA daher die analogen Hydroxokomplexe $[(P-P)Pt(\mu-OH)]_2(BF_4)_2$ (P-P = *R*-BINAP, *R*-TolBINAP) (5 mol%) in der enantioselektiven Addition von Silylenolethern an Imine und erzielte gute bis sehr gute Ausbeuten sowie Enantiomerenüberschüsse bis 90 %.

FUJIMURA gelang die erste Platin-katalysierte enantioselektive Aldoladdition von Silylketenacetalen **16** an Aldehyde **15** (Abb. 6).²³

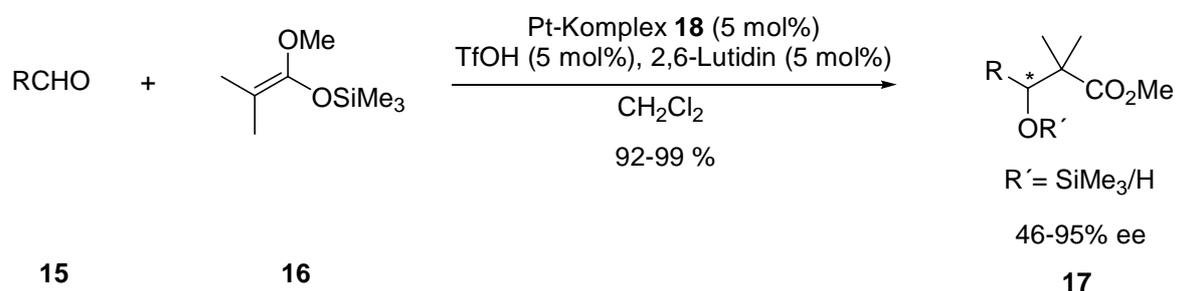


Abb. 6: Platin-katalysierte enantioselektive Aldoladdition

Als Platinverbindungen verwendete er chirale Bisphosphan-Platinacylkomplexe wie **18** (Abb. 7).

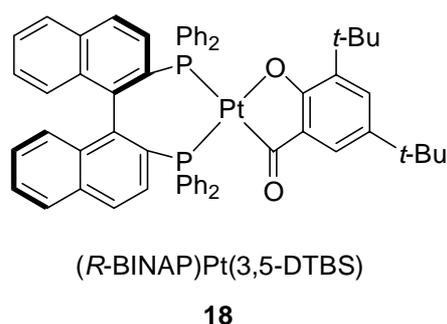


Abb. 7: Von FUJIMURA verwendeter chiraler Platinkomplex **18**²³

Die Addition der Silylketenacetale an aromatische und unverzweigte aliphatische Aldehyde gelingt mit exzellenten Ausbeuten und Enantiomerenüberschüssen bis 95 %. Verzweigte aliphatische Aldehyde hingegen zeigen keinerlei Reaktivität. Der eingesetzte Platinkomplex **18** muss allerdings durch Zugabe von 5 mol% TfOH, 10 mol% Wasser und 5 mol% 2,6-Lutidin vor der Reaktion aktiviert werden, wobei Aktivierung und Aldoladdition an Luft durchgeführt werden. Aufgrund detaillierter spektroskopischer Untersuchungen konnte ein in Abb. 8 dargestelltes Reaktionsschema für die Aktivierung des Pt-Komplexes aufgestellt werden. Durch die Reaktion des Platin-Komplexes **19** mit TfOH und Wasser bildet sich wahrscheinlich eine neue, kationische Platin-Hydroxo-Spezies (Abb. 8, Komplex **A**), die in der anschließenden Aldoladdition als Katalysator fungiert. Die genaue Struktur des Komplexes **A** ist nicht bekannt. Gezielte Synthesen analoger, kationischer Platin-

Hydroxokomplexe (z.B. $[(R\text{-BINAP})\text{Pt}(\mu\text{-OH})]_2(\text{BF}_4)_2$) und deren Verwendung in der Aldoladdition führten lediglich zu Enantiomerenüberschüssen $< 20\%$. 2,6-Lutidin dient in der Reaktion zum Abfangen nicht erwünschter Säurespuren, die Rolle des Sauerstoffs konnte nicht geklärt werden.

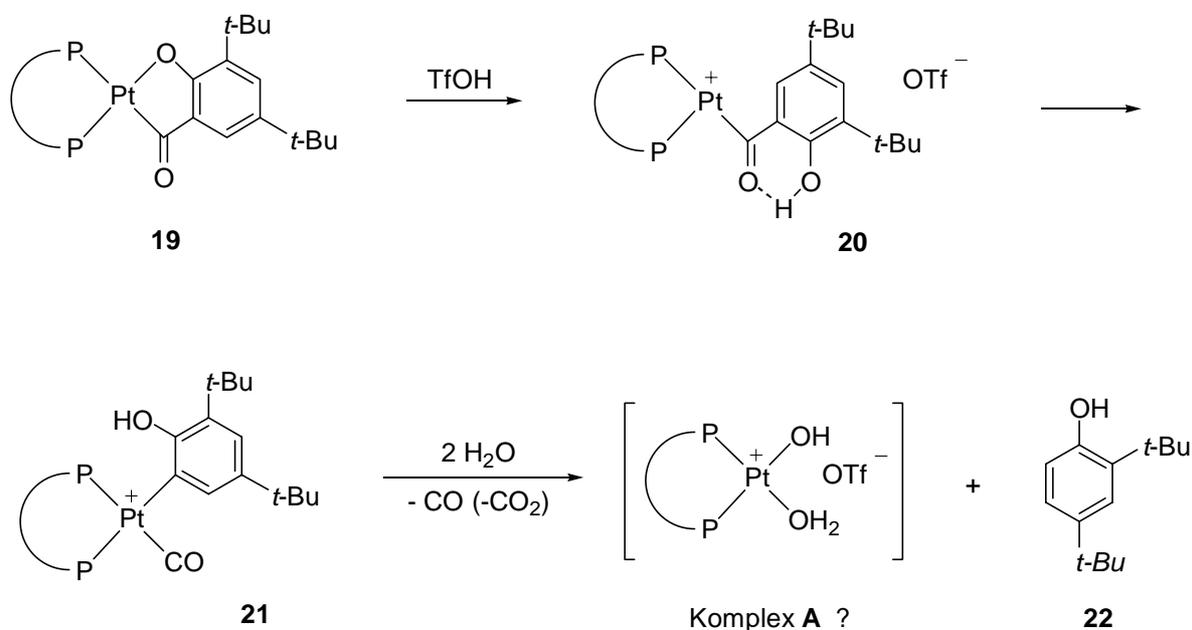


Abb. 8: Möglicher Verlauf der Katalysatoraktivierung

Weitere mechanistische Untersuchungen führten auch hier zu dem Ergebnis, dass keine Carbonylaktivierung durch den kationischen Platin-Komplex vorliegt, sondern sich als reaktive Zwischenstufe ein chirales, über den *Kohlenstoff* gebundenes Pt(II)-enolat bildet, das anschließend mit dem Aldehyd reagiert.

Die Eigenschaft kationischer Platin- bzw. Palladium-Komplexe, Alkine zu aktivieren, konnte anhand mehrerer Arbeiten gezeigt werden. TANI gelang unter Verwendung katalytischer Mengen kationischer Platin-Komplexe die Addition von Methanol an aktivierte und nichtaktivierte Alkine. Im Falle der aktivierten Alkine können auch kationische Palladium-Komplexe erfolgreich eingesetzt werden (Abb. 9).²⁴

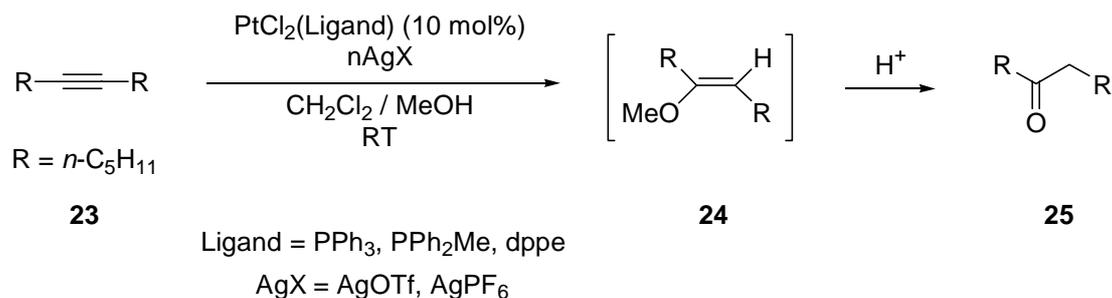


Abb. 9: Addition von Methanol an nichtaktivierte Alkine

Die kationischen Platinkomplexe werden durch Zugabe eines Silber(I)-salzes zu einer Lösung des Platindichlorid-Komplexes [PtCl₂(Ligand)] in CH₂Cl₂/MeOH generiert und anschließend mit dem Alkin versetzt. In den meisten Fällen können die Ketone in guten bis sehr guten Ausbeuten isoliert werden. Die katalytische Aktivität der kationischen Komplexe wird sowohl durch den Phosphanliganden als auch das Gegenion und das Verhältnis von Platindichlorid-Komplex zu Silber(I)-salz beeinflusst. Bei einigen Pt-Ag-Kombinationen stellte TANI allerdings eine sehr geringe Aktivität fest. Aussagen über die katalytisch aktive Spezies oder ein reaktives Intermediat konnten trotz spektroskopischer Untersuchungen nicht getroffen werden. Die Addition an unsymmetrische Alkine gelingt ebenfalls in sehr guten Ausbeuten, allerdings entstehen hierbei Isomergemische.

MURAI konnte zeigen, dass PtCl₂ bzw. [RuCl₂(CO)₃]₂ die Umwandlung von 1,6- und 1,7-Eninen zu 1-Vinylcycloalkenen katalysiert.^{25,26} Die Produkte können in guten bis sehr guten Ausbeuten isoliert werden. Als reaktive Zwischenstufen werden von ihm Carbenoide angenommen.²⁷ In einer neueren Arbeit gelang MURAI die Pt(II)- und Ru(II)-katalysierte Cycloisomerisierung von ω-Aryl-1-alkinen zu Dihydronaphthalenen oder Dihydrobenzocycloheptenen.²⁸ Als Schlüsselschritte in der Reaktion werden von ihm die Ausbildung eines Vinylkomplexes **28** angenommen, der eine positive Ladung in β-Position trägt, und die elektrophile Substitution am aromatischen Ringsystem (Abb. 10).

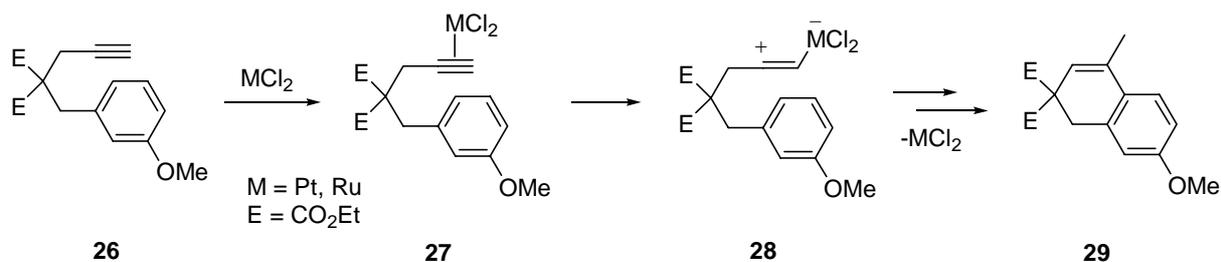


Abb. 10: Postulierter Mechanismus der Cycloisomerisierung von ω-Aryl-1-alkinen

Aufgrund mechanistischer Untersuchungen wird davon ausgegangen, dass sich im ersten Schritt eine kationische Pd(II)-Spezies **42** bildet, durch die die Bildung eines σ -Aryl-Pd-Komplexes **43** über eine elektrophile Metallierung der aromatischen C-H-Bindung erleichtert wird. Eine *trans*-Insertion der C-C-Dreifachbindung in die σ -Aryl-Pd-Bindung führt zu **45**, das anschließend zum Addukt **46** protoniert wird (Abb. 12).

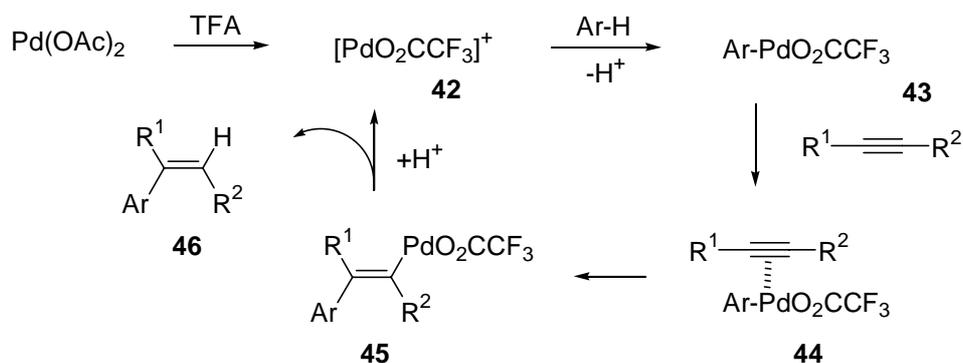


Abb. 12: Postulierter Mechanismus der Addition von Aromaten an Alkine

Die in der Einleitung skizzierten Arbeiten sollen die vielfältigen Verwendungsmöglichkeiten kationischer Platin- und Palladiumverbindungen als effektive Katalysatoren aufzeigen. Im Rahmen dieser Arbeit konnte mit drei neuen Platin-katalysierten Reaktionen ein zusätzlicher Beitrag zu diesem Forschungsgebiet geleistet werden. Hierbei gelang es, die von Platinverbindungen bzw. kationischen Platinkomplexen bekannten Eigenschaften gezielt in der Entwicklung organischer Reaktionen einzusetzen.

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Allylierung von Carbonylverbindungen mit Allylsilanen

Ein wesentliches Ziel der Organischen Chemie ist die Entwicklung effizienter und möglichst flexibel einsetzbarer Methoden für die Synthese immer komplexerer Strukturen. Die Allylierung von Aldehyden ist in diesem Zusammenhang von außerordentlicher Bedeutung für die Knüpfung von C-C-Bindungen. Auf diesem Gebiet ist es in den letzten Jahrzehnten gelungen, eine Vielzahl von Methoden zu entwickeln, die sich durch hohe Chemo- und Stereoselektivitäten auszeichnen.³¹ Zurückzuführen sind diese Ergebnisse auf die Entwicklung einer großen Anzahl flexibel einsetzbarer Allylverbindungen. Als wichtige Reagenzien werden u.a. neben klassischen Allylgrignardverbindungen oder Übergangsmetallorganischen Verbindungen vor allem Allylborane, -stannane und -silane verwendet. Eine besondere Bedeutung kommt im Falle der beiden letztgenannten Reagenzien dem Einsatz von Lewisäuren/Übergangsmetallen als Katalysatoren zu.

Auf dem Gebiet der Allylierung von Aldehyden mittels Allylstannanen wurde eine Vielzahl von Methoden entwickelt, in denen katalytische Mengen an Lewisäuren³² oder Übergangsmetallkomplexen³³ verwendet werden. Die Problematik beim Einsatz der Allylstannane liegt in ihrer hohen Toxizität für Mensch und Umwelt, so daß Allylsilane vorzuziehen sind.

Die Addition von Allylsilanen an Aldehyde oder Acetale erfordert die Verwendung von Katalysatoren oder Promotoren. Trotz der Vielseitigkeit der Reaktion haben sich im Laufe der Jahre nur vier unterschiedliche Wege zur Aktivierung der Reaktionspartner herauskristallisiert.

Die bekannteste und gleichzeitig klassische Methode ist die durch Lewis-Säuren katalysierte HOSOMI-SAKURAI-Reaktion.³⁴ Hierbei wird der Aldehyd durch Koordination einer Lewis-Säure (LS) an das Carbonyl-Sauerstoffatom aktiviert und anschließend durch ein Allyl-(Crotyl-)silan angegriffen. Hydrolyse des entstandenen Alkoxids liefert den entsprechenden Homoallylkohol in guten bis sehr guten Ausbeuten. Anhand einer Vielzahl von Beispielen konnte das breite Anwendungsprofil dieser Methode gezeigt werden, die jedoch in den meisten Fällen den Einsatz mindestens *stöchiometrischer Mengen* an Lewis-Säuren erfordert. Es konnten bis heute nur wenige Reaktionen des SAKURAI-Typs entwickelt werden, die katalytische Mengen an Lewis- oder Brønsted-Säuren verwenden.³⁵ Bei der Addition von

Crotylsilanen an Aldehyde entstehen infolge eines acyclischen Übergangszustandes ausschließlich die *syn*-konfigurierten Homoallylalkohole (Abb. 13).³⁶

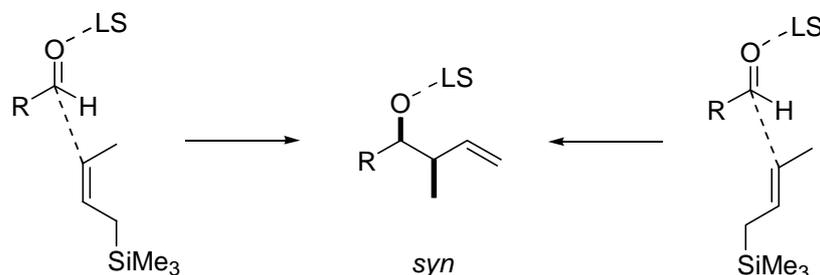


Abb. 13: Acyclische Übergangszustände bei der SAKURAI-Reaktion

Eine alternative Methode ohne diese stereochemische Einschränkung nutzt die Eigenschaft des Siliziums, seine Koordinationssphäre auf > 4 zu erweitern, wenn elektronenziehende Substituenten wie Fluorid, Chlorid oder Alkoxide an das Silizium gebunden sind.³⁷ Fünf- oder sechsfach koordinierte Siliziumspezies sind ausreichend reaktiv, um den Allyl-(Crotyl)-Substituenten über einen sechsgliedrigen, sesselartigen Übergangszustand auf den Aldehyd zu übertragen. Eine in diesem Zusammenhang hervorzuhebende Methode wurde von KOBAYASHI entwickelt, bei der die Addition von Allyltrichlorsilan an Aldehyde ohne externen Promotor in aprotisch, polaren Medien wie DMF erreicht wird.³⁸ In diesem Fall ist es das Lewis-basische Lösungsmittel DMF, das die Koordinationssphäre des Siliziums erweitert und somit die Übertragung des Allylsubstituenten ermöglicht (Abb. 14).

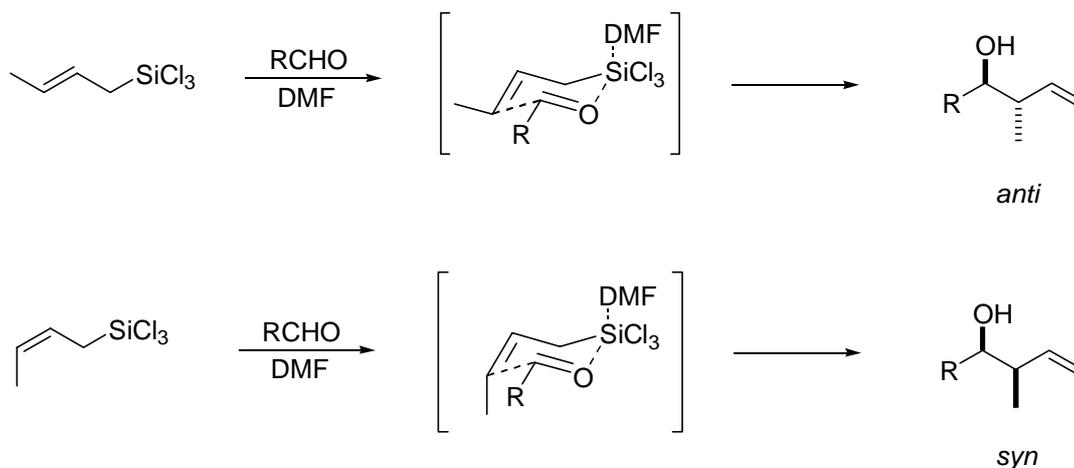


Abb. 14: Addition von Crotyltrichlorsilan an Aldehyde

Diese Methode zeichnet sich durch hohe Regio- und Stereoselektivität und gute bis sehr gute Ausbeuten aus. Aussagen über die Kompatibilität funktioneller Gruppen wurden nicht getroffen. Durch die Verwendung chiraler Basen konnten mittlerweile auch enantioselektive Varianten dieser Reaktion entwickelt werden.³⁹

Eine weitere Methode zur Allylierung nutzt katalytische Mengen an Fluorid-Ionen (Abb. 15).⁴⁰ Durch die Spaltung der Si-C-Bindung werden intermediär Allylanionen (**47**) gebildet, die eine ausreichende Nucleophilie zur Addition an Aldehyde aufweisen. Der dirigierende Einfluß des Siliziums auf die Regiochemie ist in diesem Fall nicht mehr gegeben. Daher ist diese Methode auf symmetrische Donoren und/oder intramolekulare Reaktionen beschränkt, bei denen die Regiochemie durch den Zyklisierungsprozess bestimmt wird.

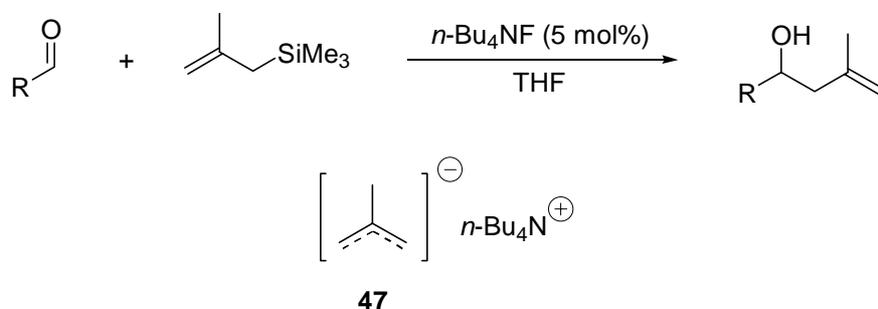


Abb. 15: Allylierung von Aldehyden unter Verwendung katalytischer Mengen an Fluorid-Ionen

Eine vierte Methode wurde von YAMAMOTO entwickelt, bei der TBAF in Kombination mit katalytischen Mengen des Palladium-Katalysators **48** verwendet wird (Abb. 16).⁴¹ Als katalytisch aktive Zwischenstufe wird die Bildung von Bis- π -allylpalladium **49** angenommen, das aufgrund seiner nucleophilen Eigenschaften die Allylgruppe auf die Carbonylfunktion überträgt. Die Anwendungsbreite dieser Reaktion ist jedoch gering und bedarf weiterer Untersuchungen.

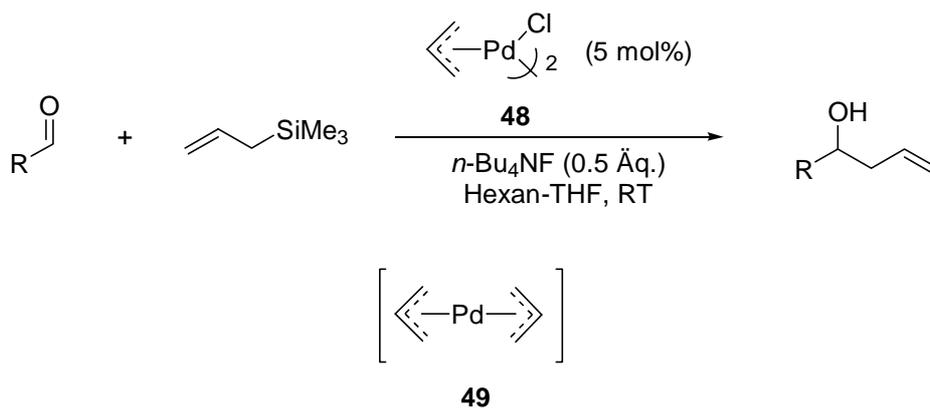


Abb. 16: Allylierung von Aldehyden nach YAMAMOTO⁴¹

Die Suche nach einer weiteren, effizienten Methode zur Allylierung von Aldehyden mit hoher Chemo-, Regio- und Stereoselektivität auf Basis von Allylsilanen ist somit erstrebenswert. Im Rahmen dieser Arbeit konnte ein völlig neuer Weg zur C-C-Bindungsknüpfung zwischen einem Allylsilan und einem Aldehyd oder Acetal unter Verwendung *katalytischer Mengen* einer Übergangsmetallverbindung gefunden werden, der den bisherigen Methoden bezüglich Effizienz, Chemo- und Diastereoselektivität und Praktikabilität gleichwertig bzw. überlegen ist.

Als Ausgangsmaterial diente das kommerziell erhältliche Allyldimethylchlorosilan. Obwohl dieses bezüglich seiner Nucleophilie drei Größenordnungen niedriger als Allyltrimethylsilan eingestuft wird,⁴² könnte eine produktive C-C-Bindungsknüpfung durch eine Erhöhung der Elektrophilie am Silizium erreicht werden. Das Chloratom bietet sich hier als Angriffspunkt an. Eine starke Wechselwirkung zwischen dem Chloratom und einem „halophilen“ Additiv sollte die Elektrophilie des Siliziums so erhöhen, dass es zu einer Übertragung der Allylgruppe auf ein reaktives Substrat, beispielsweise einen Aldehyd, kommt. Die ausgeprägte Eigenschaft von Platin(II), in Gegenwart von Halogenid(chlorid)-ionen (Chloro)-Platinate zu bilden,⁴³ führte zu der Überlegung, verschiedene Platinkomplexe für diesen Zweck zu erproben.

2.2 PtCl₂- oder AgOTf-katalysierte Addition von Allyldimethylchlorsilan an Aldehyde oder Acetale

Zunächst wurde anhand der Reaktion von Benzaldehyd **50** mit Allyldimethylchlorsilan **51** (1.2 Äq.) unter Verwendung von 5 mol% PtCl₂ dessen katalytische Aktivität in verschiedenen Lösungsmitteln getestet (Abb. 17).

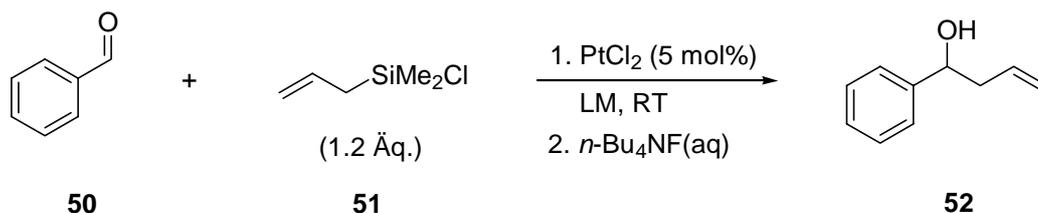


Abb. 17: Allylierung von Benzaldehyd mit Allyldimethylchlorsilan unter PtCl₂-Katalyse

Tab. 1: Einfluß verschiedener Lösungsmittel auf die Allylierungsreaktion in Abb. 17^a

Eintrag	Lösungsmittel	Zeit [h]	Ausbeute ^b (%)
1	CH ₃ CN	36	92 ^c
2	THF	16	80 ^c
3	CH ₂ Cl ₂	16	55 ^c
4	Dioxan	96	52 ^c
5	Toluol	72	48 ^c
6	Diethylether	48	41 ^d
7	DMF	96	27 ^d
8	DMSO	48	-

^a Alle Reaktionen wurden bei RT unter Verwendung von 1.2 Äq. Allyldimethylchlorsilan und 5 mol% PtCl₂ durchgeführt. ^b Isolierte Ausbeute an **52**. ^c Vollständiger Umsatz. ^d Unvollständiger Umsatz.

Acetonitril erweist sich bei der Allylierungsreaktion von Benzaldehyd mit Allyldimethylchlorsilan als das günstigste Lösungsmittel. Der entstandene Homoallylalkohol **52** kann in diesem Fall nach Behandlung des Rohproduktes mit wässrigem TBAF in einer Ausbeute von 92 % isoliert werden (Tab. 1, Eintrag 1). Zu Beginn der Reaktion liegt eine Suspension vor, das PtCl_2 löst sich jedoch im Verlauf der Reaktion vollständig auf. Im Gegensatz zu den anderen Lösungsmitteln, bei denen ebenfalls vollständiger Umsatz erfolgt, wird hier nahezu keine Nebenproduktbildung beobachtet. Die Selektivität zugunsten des Homoallylalkohols **52** ist in Acetonitril am höchsten. Wird die Reaktion in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel durchgeführt, so kann als Nebenprodukt 4-Chlor-4-phenyl-1-buten **53** mittels GC-MS nachgewiesen werden. Bei einer Verlängerung der Reaktionszeit auf 4 Tage kann 4-Chlor-4-phenyl-1-buten **53** mit einer Ausbeute von 75 % isoliert werden, während der Homoallylalkohol **52** nur noch in sehr geringen Mengen vorliegt. Eine genaue Betrachtung des Reaktionsverlaufes mittels Dünnschichtchromatographie zeigt, dass sich zunächst der Homoallylalkohol **52** bildet und dieser anschließend zum 4-Chlor-4-phenyl-1-buten weiterreagiert (Abb. 18).⁴⁴ Wird die Reaktion in CH_2Br_2 als Lösungsmittel durchgeführt, so kann wiederum Verbindung **53** in 77 %iger Ausbeute isoliert werden. Das Chlorid stammt somit nicht aus dem Lösungsmittel CH_2Cl_2 , sondern aus dem Chlorsilan.

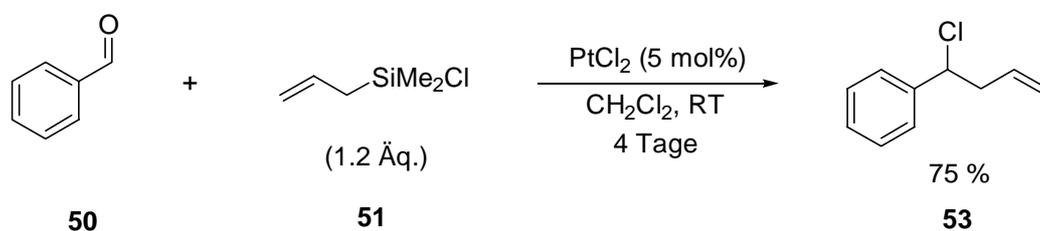
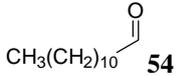
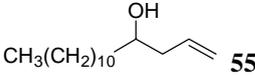
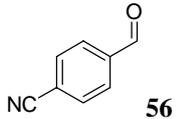
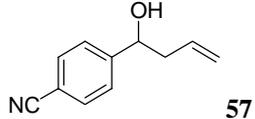


Abb. 18: Bildung von **53** bei der Allylierung von Benzaldehyd in CH_2Cl_2

Die geringe Eignung der Lösungsmittel DMF und DMSO in der Allylierungsreaktion kann über eine Koordination dieser Moleküle an das Platin erklärt werden, wodurch dieses nicht mehr in Wechselwirkung mit dem Allyldimethylchlorsilan treten kann.

Im Anschluss an die Optimierung des Lösungsmittels wurden weitere Platin- und Übergangsmetallverbindungen auf ihre Aktivität hin untersucht. Dies wurde anhand der Reaktionen von Laurinaldehyd **54** bzw. 4-Cyanobenzaldehyd **56** mit Allyldimethylchlorsilan **51** (1.2 Äq.) durchgeführt, da diese Aldehyde unter PtCl_2 -Katalyse kürzere Reaktionszeiten aufweisen (Tab. 2).

Tab. 2: Untersuchung der Aktivität verschiedener Übergangsmetallverbindungen^a

Eintrag	RCHO	Produkt	Katalysator (5 mol%)	Zeit [h]	Ausbeute ^b (%)
1	 54	 55	-	24	22 ^d
2			PtCl ₂	5	95 ^c
3			PtCl ₂ (CH ₃ CN) ₂	24	25 ^d
4			PtCl ₄	24	70 ^d
5	 56	 57	-	24	23 ^d
6			PtCl ₂	1	92 ^c
7			PtCl ₂ (CH ₃ CN) ₂	24	34 ^d
8			PtCl ₂ (PPh ₃) ₂	24	29 ^d
9			Pt(acac) ₂	24	21 ^d
10			Pt(η ³ -C ₃ H ₅) ₂	24	58 ^d
11			PtCl ₄	1	91 ^c
12			PdCl ₂	10	92 ^c
13			NiCl ₂	24	27 ^d

^a Alle Reaktionen wurden bei RT in Acetonitril durchgeführt. Allyldimethylchlorsilan wurde in 1.2 Äq. verwendet. ^b Isolierte Ausbeuten. ^c Vollständiger Umsatz. ^d Unvollständiger Umsatz.

Die Reaktion von Allyldimethylchlorsilan **51** mit Laurinaldehyd **54** bzw. 4-Cyanobenzaldehyd **56** ohne die Verwendung eines Katalysators führt zu einer Ausbeute von 22 % an **55** bzw. 23 % an **57** (Tab. 2, Einträge 1 und 5). Wahrscheinlich kommt es in diesen Fällen aufgrund geringer Wasserspuren in der Reaktionsmischung zu einer Hydrolyse des Allyldimethylchlorsilans und somit zur Bildung von HCl, das dann als Katalysator fungiert. In Gegenwart von 5 mol% PtCl₂ konnten die Allylalkohole **55** und **57** in Ausbeuten von 95 % bzw. 92 % isoliert werden (Tab. 2, Einträge 2 und 6). Auch hier liegt zu Beginn der Reaktion noch ungelöstes PtCl₂ vor, das sich jedoch im Verlauf der Reaktion vollständig auflöst.

Aufgrund dieser Beobachtung wurde angenommen, dass sich das in Acetonitril leicht lösliche $\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ ebenfalls als Katalysator für die Allylierungsreaktion eignen würde. Eine Verwendung von $\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ (5 mol%) in beiden Allylierungsreaktionen ergibt jedoch lediglich eine Ausbeute von 25 % an **55** bzw. 34 % an **57** (Tab. 2, Einträge 3 und 7). Weitere, in Acetonitril lösliche Platinkomplexe zeigen ebenfalls nur geringe katalytische Aktivität (Tab. 2, Einträge 8, 9 und 10). Hingegen können mit PtCl_4 und PdCl_2 sehr gute Ergebnisse erzielt werden (Tab. 2, Einträge 4, 11 und 12). Auch hier liegt zu Beginn der Reaktion eine Suspension vor, die Metallsalze lösen sich im Verlauf der Reaktion vollständig auf. PdCl_2 benötigt jedoch im Vergleich zu PtCl_2 eine deutlich längere Reaktionszeit (10 h, Tab. 2, Eintrag 12). Die katalytische Aktivität von PtCl_4 ist bei der Reaktion zum Homoallylalkohol **55** mit der von PtCl_2 identisch, im Falle der Addition von Allyldimethylchlorsilan **51** an Laurinaldehyd **54** liegt eine deutlich niedrigere Aktivität vor (Tab. 2, Einträge 4 und 11). Diese überraschenden Ergebnisse zeigen, dass Platinkomplexe, die sich erst im Verlauf der Reaktion auflösen, deutlich bessere katalytische Eigenschaften bei Addition von Allyldimethylchlorsilan an Aldehyde aufweisen als bereits vor der Reaktion gelöste Komplexe. Wahrscheinlich liegt in diesen Fällen eine besonders hohe katalytische Aktivität während oder kurz nach der Komplexbildung des Platin-/Palladiumchlorids durch das Acetonitril vor.

Im Gegensatz zu PtCl_2 und PdCl_2 eignet sich NiCl_2 in der Allylierungsreaktion nicht als Katalysator (Tab. 2, Eintrag 13).

PtCl_2 erweist sich somit unter allen bisher getesteten Übergangsmetallverbindungen aufgrund exzellenter Ausbeuten und Selektivitäten als sehr guter Katalysator für die Addition von Allyldimethylchlorsilan an Aldehyde.

Die oben beschriebenen Allylierungsreaktionen wurden jeweils mit 5 mol% PtCl_2 durchgeführt. Anhand weiterer Untersuchungen galt es nun zu testen, ob eine *niedrigere* Katalysatormenge ebenfalls zu vergleichbaren Ergebnissen führt (Abb. 19, Tab. 3).

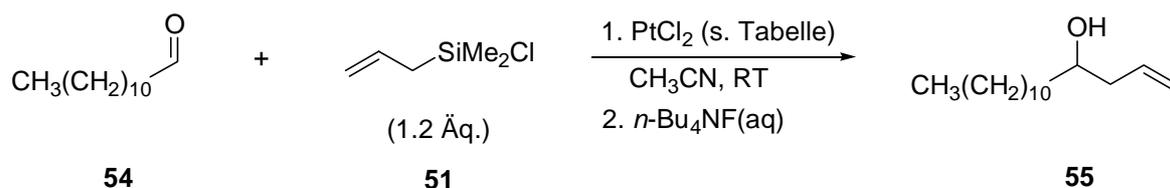


Abb. 19: Untersuchungen zur Katalysatormenge

Tab. 3: Untersuchungen zur Katalysatormenge

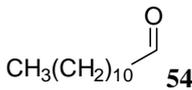
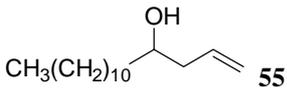
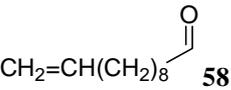
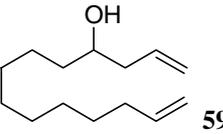
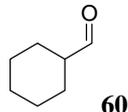
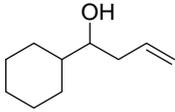
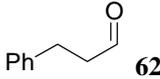
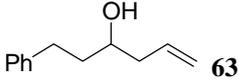
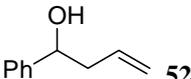
Eintrag	Menge an PtCl ₂	Zeit [h]	Ausbeute ^a (%)
1	5 mol%	5	95
2	2 mol%	20	92

^a Isolierte Ausbeute an **55**

Obwohl sich die Reaktionszeit bei der Verwendung von lediglich 2 mol% PtCl₂ (Abb. 3, Eintrag 2) signifikant erhöht, können bei beiden Reaktionen nahezu gleiche Ausbeuten isoliert werden.

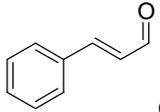
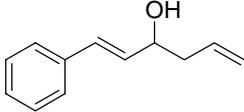
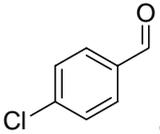
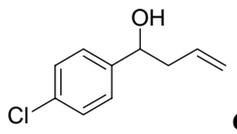
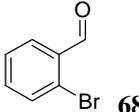
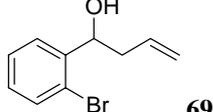
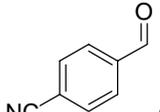
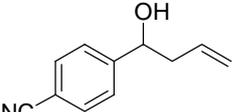
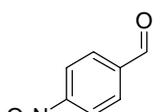
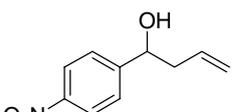
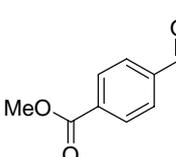
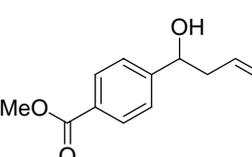
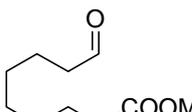
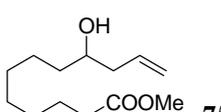
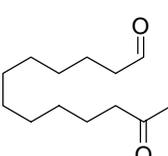
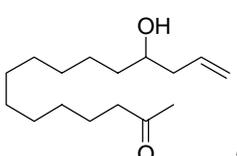
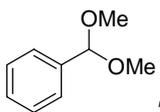
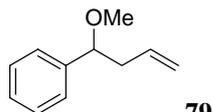
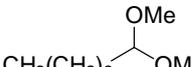
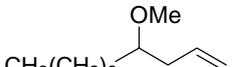
Um die Anwendungsbreite dieser neuen Methode unter Beweis zu stellen, wurden eine Vielzahl unterschiedlicher Aldehyde mit Allyldimethylchlorsilan **51** (1.2 Äq.) unter Verwendung von 5 mol% PtCl₂ umgesetzt (Tab. 4). Ziel war es, die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen zu untersuchen. Als weitere Substrate wurden Acetale auf ihre Reaktivität hin getestet.

Tab. 4: PtCl₂-katalysierte Addition von Allyldimethylchlorsilan an Aldehyde^a

Eintrag	RCHO	Produkt	Zeit [h]	Ausbeute ^b (%)
1	 54	 55	5	95
2	 58	 59	16	95
3	 60	 61	6	91
4	 62	 63	16	91
5	 50	 52	36	92

^a Alle Reaktionen wurden unter Verwendung von 1.2 Äq. Allyldimethylchlorsilan und 5 mol% PtCl₂ in Acetonitril bei RT durchgeführt. ^b Isolierte Ausbeuten.

Fortsetzung Tab. 4: PtCl₂-katalysierte Addition von Allyldimethylchlorsilan an Aldehyde^a

Eintrag	RCHO	Produkt	Zeit [h]	Ausbeute ^b (%)
6	 64	 65	16	35
7	 66	 67	16	90
8	 68	 69	3	90
9	 56	 57	1	92
10	 70	 71	3	91
11	 72	 73	4	89
12	 74	 75	36	87
13	 76	 77	5	83
14	 78	 79	12	95
15	 80	 81	12	78

^a Alle Reaktionen wurden unter Verwendung von 1.2 Äq. Allyldimethylchlorsilan und 5 mol% PtCl₂ in Acetonitril bei RT durchgeführt. ^b Isolierte Ausbeuten.

Sowohl aromatische als auch aliphatische Aldehyde lassen sich mit exzellenten Ausbeuten allylieren. Ester, Bromide, Chloride, Alkene, Cyano- und Nitro-Gruppen werden nicht angegriffen, die entstandenen Homoallylalkohole können jeweils in sehr guten Ausbeuten isoliert werden. Besonders bemerkenswert ist das Verhalten gegenüber Ketonen. Moleküle, die sowohl eine Aldehyd- als auch eine Keto-Funktion tragen, werden selektiv an der Aldehyd-Funktion allyliert (Tab. 4, Eintrag 13). Außerdem gelingt die Allylierung von Acetalen ebenfalls in sehr guten Ausbeuten, hierbei kommt es zur Bildung der entsprechenden Allylether (Tab. 4, Einträge 14 und 15). Einschränkungen in der Reaktivität und Selektivität werden bei Molekülen mit basischen Aminogruppen sowie bei α,β -ungesättigten Aldehyden beobachtet. Bei der erstgenannten Verbindungsklasse findet keine Umsetzung statt, wahrscheinlich bedingt durch eine Koordination des N-Atoms an das Platin und/oder eine mögliche Reaktion mit dem Chlorsilan. Bei der Umsetzung des Zimtaldehyds **64** kann lediglich das gewünschte Produkt **65** in einer Ausbeute von 35 % isoliert werden (Tab. 4, Eintrag 6). Die Reaktion ist sehr unselektiv, was zum Teil auf eine mögliche konjugate Addition des Allyldimethylchlorsilans an den Aldehyd zurückgeführt werden kann.

In weiteren Versuchen wurde die Diastereoselektivität der Allylierungsreaktion bei Verwendung chiraler Aldehyde (als Racemat) untersucht. Die Allylierung von 2-Phenylpropanal **82** zu 2-Phenyl-5-hexen-3-ol **83** und **84** liefert ein Cram:*anti*-Cram-Produktverhältnis von 2.4:1 (Abb. 20). Im Vergleich zu der Allylierungsreaktion von 2-Phenylpropanal mit Allyltrimethylsilan unter SnCl_4 - oder $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ -Katalyse liegt hier eine vergleichbare Diastereoselektivität vor (Verhältnis Cram:*anti*-Cram-Produkt 2.2:1 ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$), 2:1 (SnCl_4)).⁴⁵

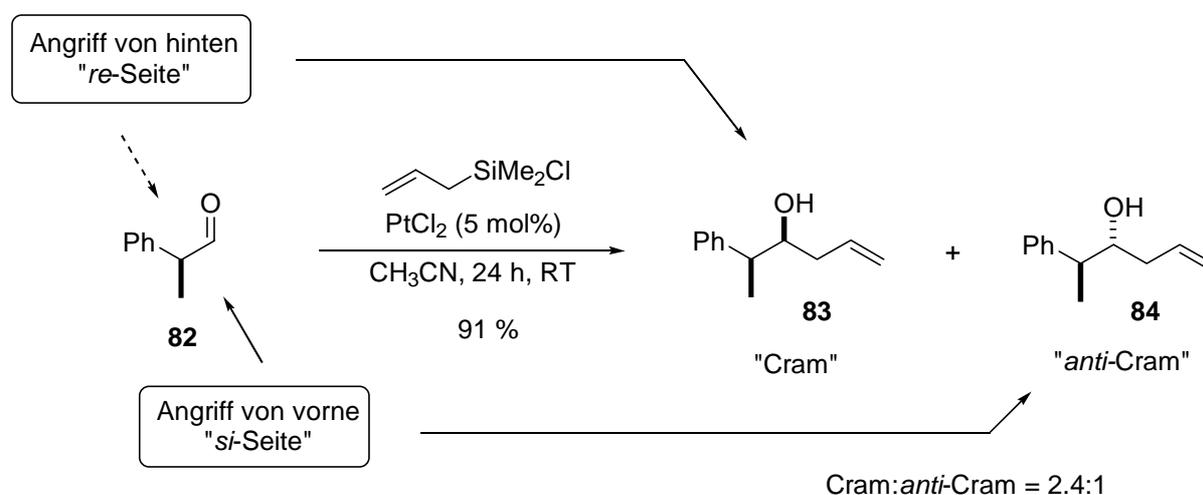


Abb. 20: Diastereoselektive Allylierung von 2-Phenylpropanal **82**

Die Allylierung von 2-(Benzyloxy)-propanal **85** zu 2-Benzyloxy-1-methyl-5-penten-2-ol **86** und **87** liefert das Cram- und *anti*-Cram-Produkt in einem Verhältnis von 1:1 (Abb. 21).

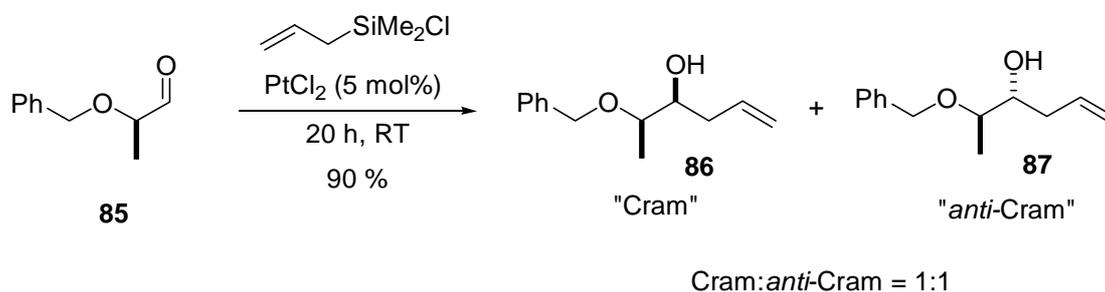


Abb. 21: Allylierung von 2-(Benzyloxy)-propanal **85**

Bei dieser Allylierungsreaktion könnte ein in Abb. 22 dargestelltes Gleichgewicht vorliegen. Auf der linken Seite des Gleichgewichtes erfolgt die Aktivierung des Chlorsilans, auf der rechten Seite liegt eine Chelatbildung mit gleichzeitiger Carbonylaktivierung (**88**) vor. Aufgrund der Chelatstruktur wäre ein Angriff des Allyldimethylchlorsilans von der sterisch weniger gehinderten (Rück-)Seite bevorzugt, was zu einer bevorzugten Bildung des *anti*-Cram-Produktes führen sollte. Dieser Fall tritt mit Lewis-Säuren wie beispielsweise SnCl_4 ein, was in einer hohen Diastereoselektivität zugunsten des *anti*-Cram-Produktes (35:1) resultiert.⁴⁵ Da das Cram:*anti*-Cram-Verhältnis bei dieser Reaktion jedoch 1:1 beträgt, dürfte der Chelatisierung des Aldehyds im Verlauf der Reaktion keine nennenswerte Rolle zukommen.

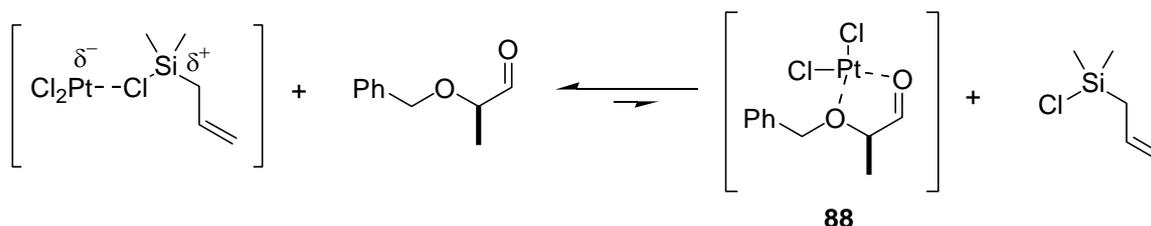


Abb. 22: Mögliches Gleichgewicht in der Allylierung von 2-(Benzyloxy)-propanal

Insgesamt zeichnet sich die neu entwickelte Methode zur Allylierung von Aldehyden durch eine exzellente Chemoselektivität aus. Eine Vielzahl unterschiedlicher funktioneller Gruppen wird toleriert, darunter auch Ketone und Ester. Weiterhin erweisen sich auch Acetale als geeignete Substrate.

Die oben angeführten Überlegungen zur Aktivierung des Allyldimethylchlorsilans über ein „halophiles“ Additiv ließen sich mit PtCl_2 effektiv verwirklichen. Aufgrund ihrer hohen Affinität zu Chloridionen kommen Silber(I)- und Quecksilber(II)-salze ebenfalls als mögliche Katalysatoren für die Addition von Allyldimethylchlorsilan an Aldehyde in Betracht. Daher wurden mehrere Silber(I)-salze und Quecksilber(II)-trifluoracetat auf ihre Fähigkeit untersucht, die Allylierung von Aldehyden zu katalysieren. Als Testreaktionen wurde die Addition von Allyldimethylchlorsilan **51** (1.2 Äq.) an Laurinaldehyd **54** in Acetonitril gewählt (Abb. 23, Tab. 5).

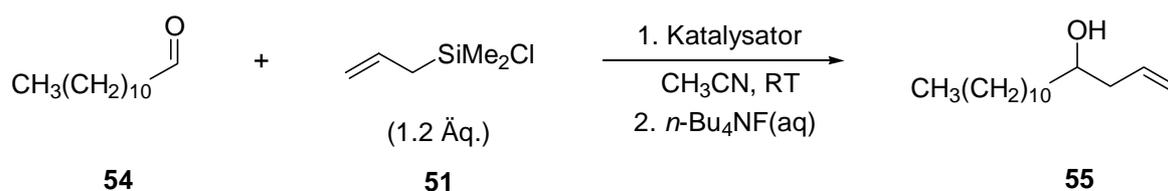


Abb. 23: Verwendung von Ag(I)- und Hg(II)-salzen in der Allylierungsreaktion

Die Allylierung von Laurinaldehyd **54** ist unter Verwendung von 5 mol% AgOTf bzw. AgSbF_6 bereits nach 10 Minuten vollständig abgeschlossen (Tab. 5, Einträge 1 und 4). Allerdings kann im Falle von AgSbF_6 infolge Nebenproduktbildung lediglich eine Ausbeute von 83 % isoliert werden. Die Verwendung von AgPF_6 (5 mol%) führt zu einer deutlich längeren Reaktionszeit (2 h), der Homoallylalkohol **55** kann in einer Ausbeute von 82 % isoliert werden (Tab. 5, Eintrag 5). AgClO_4 weist ebenfalls Katalysatoreigenschaften auf (Tab. 5, Eintrag 6), AgBF_4 hingegen ist als Katalysator ungeeignet (Tab. 5, Eintrag 7). AgOTf^{46} erweist sich somit aufgrund sehr hoher Aktivität und Selektivität als sehr guter Katalysator für die Allylierung von Aldehyden.

Tab. 5: Addition von Allyldimethylchlorsilan **51** an Laurinaldehyd unter Verwendung katalytischer Mengen an Ag(I)- und Hg(II)-salzen^a

Eintrag	Katalysator	mol%	Zeit	Ausbeute ^b (%)
1	AgOTf	5	10 Min.	92
2		2	1.5 h	91
3		1	26 h	93
4	AgSbF ₆	5	10 Min.	83
5	AgPF ₆	5	2 h	82
6	AgClO ₄	5	40 Min.	78
7	AgBF ₄	5	72 h	9
8	Hg(CF ₃ CO ₂) ₂	5	25 Min.	88

^a Alle Reaktionen wurden mit 1.2 Äq. Allyldimethylchlorsilan bei RT in Acetonitril durchgeführt. ^b Isolierte Ausbeute

In weiteren Experimenten wurden Untersuchungen zur Senkung der AgOTf-Menge durchgeführt (Tab. 5, Einträge 2 und 3). Es zeigt sich, dass unter Verwendung von 2 mol% AgOTf eine im Vergleich zur PtCl₂-Katalyse immer noch deutlich kürzere Reaktionszeit (1.5 h gegenüber 5 h) erreicht wird. Die isolierten Ausbeuten sind nahezu gleich. Allerdings erhöht sich die Reaktionszeit mit 1 mol% AgOTf als Katalysator signifikant auf 26 h (isolierte Ausbeute: 93 %). Für eine effiziente Durchführung dieser Allylierungsreaktion sind somit lediglich Katalysatormengen von 2 mol% AgOTf erforderlich.

Quecksilber(II)-trifluoracetat erweist sich in der Addition von Allyldimethylchlorsilan **51** an Laurinaldehyd **54** ebenfalls als geeigneter Katalysator (Tab. 5, Eintrag 8). Aufgrund der hohen Toxizität von Quecksilberverbindungen sollte jedoch AgOTf der Vorzug gegeben werden.

Somit konnte neben PtCl₂ mit AgOTf ein weiterer, sehr leistungsfähiger Katalysator für die Addition von Allyldimethylchlorsilan an Aldehyde gefunden werden.

2.3 Diastereoselektive Addition substituierter Allyldimethylchlorsilane an Aldehyde unter PtCl_2 - oder AgOTf -Katalyse

Im Anschluss an die Arbeiten zur Chemoselektivität der PtCl_2 - und AgOTf -katalysierten Allylierung von Aldehyden stellte sich die Frage nach der Diastereoselektivität der Reaktion bei Verwendung substituierter Allyldimethylchlorsilane. Genaue Untersuchungen zur Diastereoselektivität können zudem weitere Hinweise auf den Mechanismus liefern.

Zunächst galt es, die erforderlichen Chlorsilane zu synthetisieren. Mehrere substituierte Allyldimethylchlorsilane sind leicht zugänglich und lassen sich teilweise in großen Mengen herstellen. (*Z*)-Crotyldimethylchlorsilan **90** wird durch Hydrosilylierung von 1,3-Butadien **89** unter Verwendung von Nickel(II)-acetylacetonat synthetisiert (Abb. 24).⁴⁷

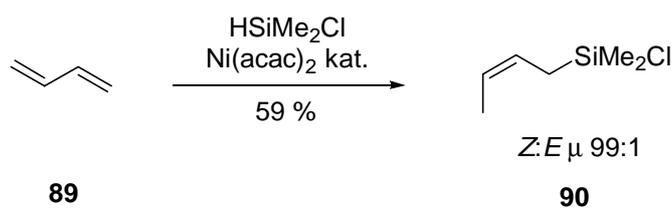


Abb. 24: Synthese von (*Z*)-Crotyldimethylchlorsilan **90** durch Hydrosilylierung

Die Synthese von (*E*)-Crotyldimethylchlorsilan **92** erfolgt durch Umsatz von (*E*)-Crotyltrichlorsilan **91** mit zwei Äquivalenten Methylolithium (Abb. 25).⁴⁸

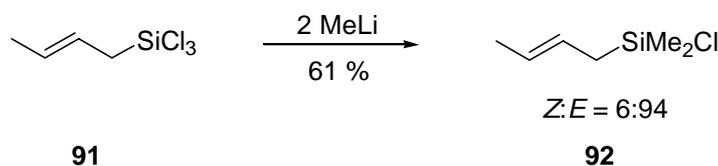
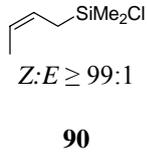
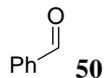
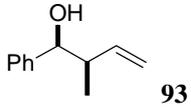
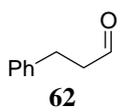
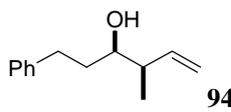
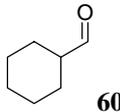
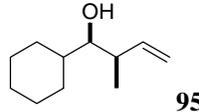
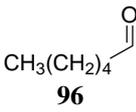
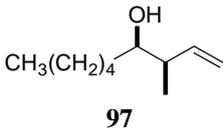
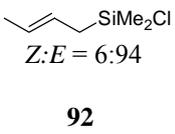
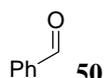
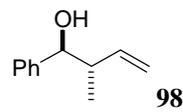
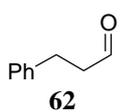
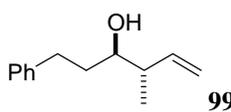
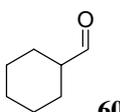
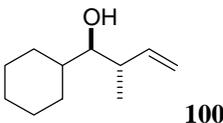
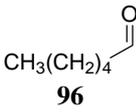
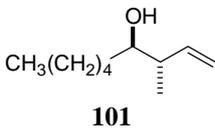


Abb. 25: Synthese von (*E*)-Crotyldimethylchlorsilan **92**

Die Crotylsilane **90** und **92** (1.2 Äq.) wurden nun mit aromatischen und aliphatischen Aldehyden unter Verwendung von 5 mol% PtCl_2 oder AgOTf umgesetzt (Tab. 6).

Tab. 6: Diastereoselektive Addition von (*Z*)- und (*E*)-Crotyldimethylchlorsilan an Aldehyde^a

Eintrag	Allylsilan	RCHO	Produkt	Kat.	<i>syn:anti</i> ^b	Ausbeute ^c (%)
1	 90 Z:E ≥ 99:1	 50	 93	PtCl ₂	99:1	92
2				AgOTf	99:1	92
3		 62	 94	PtCl ₂	98:2	92
4		 60	 95	PtCl ₂	97:3	91
5		 96	 97	PtCl ₂	98:2	93
6	 92 Z:E = 6:94	 50	 98	PtCl ₂	6:94	90
7				AgOTf	6:94	92
8		 62	 99	PtCl ₂	9:91	93
9		 60	 100	PtCl ₂	6:94	91
10		 96	 101	PtCl ₂	9:91	90

^a Alle Reaktionen wurden unter Verwendung von 1.2 Äq. des Chlorsilans und 5 mol% PtCl₂ oder AgOTf in Acetonitril bei RT durchgeführt. Reaktionszeiten: Einträge 1,6: 36 h; Einträge 2,7: 20 Min.; Einträge 3-5, 8-10: 16 h. ^b GC (Reaktionsmischung). ^c Isolierte Ausbeuten.

In allen Allylierungsreaktionen werden sehr gute Ausbeuten und gute bis exzellente *syn:anti*-Verhältnisse der entstandenen Homoallylalkohole beobachtet. Dabei ist festzuhalten, dass das (*Z*)-Crotylsilan **90** den Homoallylalkohol mit *syn*-Konfiguration liefert, während mit dem (*E*)-Crotylsilan **92** das *anti*-konfigurierte Produkt erhalten wird. Die Konfiguration der Doppelbindungen in den Crotylsilanen wird nahezu vollständig in die Stereochemie der Homoallylalkohole übertragen. Dieser stereospezifische Verlauf der Reaktion kann unter Annahme eines zyklischen, sesselartigen Übergangszustandes erklärt werden (siehe mechanistische Betrachtungen). AgOTf weist auch bei den hier durchgeführten Reaktionen im Vergleich zu PtCl₂ bessere katalytische Eigenschaften auf, da in diesen Fällen die Reaktionszeiten signifikant kürzer sind.

Die mit den Crotylsilanen beobachtete hohe Diastereoselektivität kann auch bei Allylierungsreaktionen mit weiteren substituierten Allyldimethylchlorsilanen beobachtet werden. Als Reagenzien wurden leicht zugängliche Chlorsilane ausgewählt, deren Herstellung auch hier in großem Maßstab möglich ist. Im Folgenden sind die Synthesen von Cyclohex-2-enyldimethylchlorsilan **103**⁴⁹, (*Z*)-(2-Methyl-2-butenyl)-dimethylchlorsilan **105**⁵⁰ und (2-Methyl-2-propenyl)-dimethylchlorsilan **108**⁵¹ dargestellt. Die beiden erstgenannten Chlorsilane **103** und **105** werden durch Hydrosilylierung der entsprechenden Diene unter Verwendung katalytischer Mengen eines Palladiumkomplexes synthetisiert, der Zugang zu Verbindung **108** gelingt mittels einer Grignardreaktion (Abb. 26).

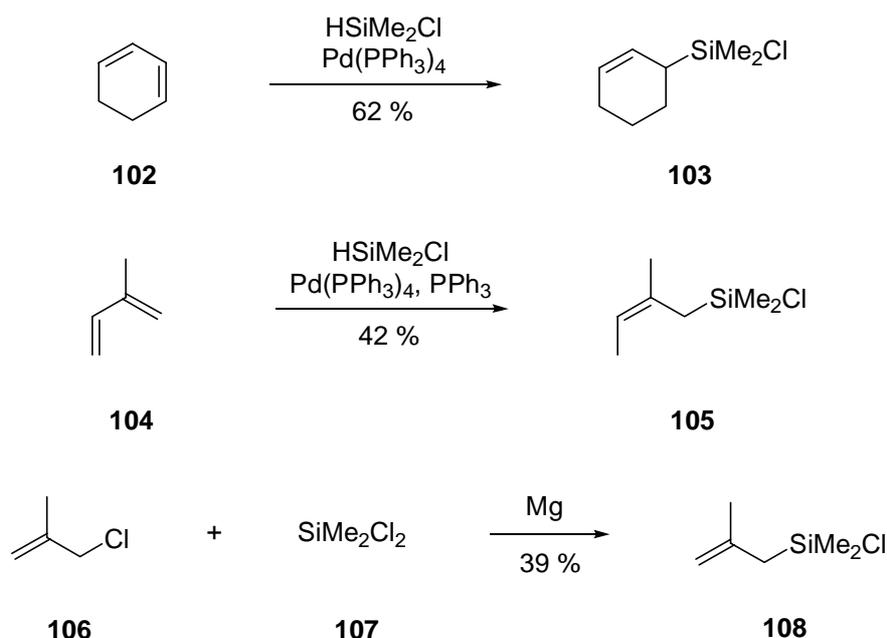
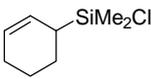
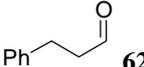
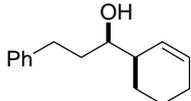
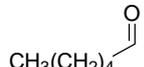
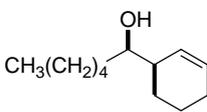
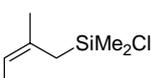
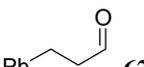
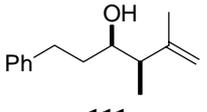
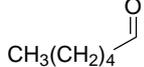
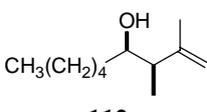
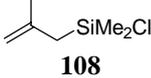
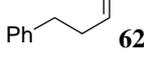
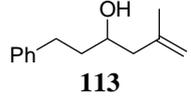
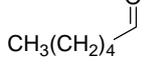
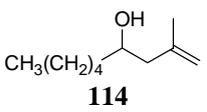


Abb. 26: Synthese der Chlorsilane **103**, **105** und **108**

Die synthetisierten Chlorsilane **103**, **105** und **108** (1.2 Äq.) wurden mit Aldehyden unter Verwendung katalytischer Mengen PtCl₂ bzw. AgOTf (jeweils 5 mol%) umgesetzt (Tab. 7).

Tab. 7: Diastereoselektive Addition substituierter Allyldimethylchlorsilane an Aldehyde^a

Eintrag	Allylsilan	RCHO	Produkt	Kat.	<i>syn:anti</i> ^b	Ausbeute ^c (%)
1	 103	 62	 109	PtCl ₂	99:1	90
2				AgOTf	99:1	90
3		 96	 110	PtCl ₂	99:1	87
4	 105	 62	 111	PtCl ₂	89:11	88
5		 96	 112	PtCl ₂	90:10	85
6	 108	 62	 113	PtCl ₂	-	88
7		 96	 114	PtCl ₂	-	86

^a Alle Reaktionen wurden unter Verwendung von 1.2 Äq. des Chlorsilans und 5 mol% PtCl₂ oder AgOTf in Acetonitril bei RT durchgeführt. Reaktionszeiten: Einträge 1,3-7: 16 h; Eintrag 2: 2 h. ^b GC (Reaktionsmischung). ^c Isolierte Ausbeuten.

Alle Reaktionen liefern die entsprechenden Homoallylalkohole in guten bis sehr guten Ausbeuten. Die *syn:anti*-Selektivität ist im Falle der Addition des Chlorsilans **103** an die Aldehyde **62** und **96** exzellent (Tab. 7, Einträge 1-3), bei der Allylierung von **62** und **96** durch das Silan **105** wird ein etwas niedrigeres *syn:anti*-Verhältnis beobachtet (Tab. 7, Einträge 4-5). Wird auch in diesem Fall ein zyklischer, 6-gliedriger Übergangszustand angenommen, so würden bei einer Sesselkonformation die beiden Methylsubstituenten des Chlorsilans **105**

eine pseudoaxiale Stellung einnehmen. Dies erhöht die transannulare Wechselwirkung zwischen den Substituenten, wodurch die Struktur des Übergangszustandes von der Sesselkonformation abweicht.

Insgesamt zeichnet sich die Addition substituierter Allyldimethylchlorsilane an Aldehyde sowohl unter PtCl_2 - als auch AgOTf -Katalyse durch hohe Diastereoselektivitäten aus. Die entstandenen Homoallylalkohole konnten in guten bis sehr guten Ausbeuten isoliert werden. AgOTf zeigt im Vergleich zu PtCl_2 kürzere Reaktionszeiten.

2.4 Mechanistische Betrachtungen

Aufgrund der angeführten Überlegungen zur „halophilen“ Aktivierung von Allyldimethylchlorsilan und der im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse kann der in Abb. 27 dargestellte katalytische Kreislauf der PtCl_2 -katalysierten Allylierungsreaktion angenommen werden.

Aufgrund der hohen Affinität von Platin(II) zu Chloridionen und der daraus folgenden Bildung von Platinaten koordiniert PtCl_2 an das Chloratom des Allyldimethylchlorsilans und erhöht damit die Elektrophilie am benachbartem Siliziumatom (Abb. 27, Intermediate **A** und **A'**).⁵² Diese Art der Aktivierung wurde auch von MUKAIYAMA für die Koordination der „halophilen“ Verbindungen SnCl_2 oder InCl_3 an das Chloratom von Trimethylchlorsilan diskutiert.⁵³ Bedingt durch den erhöhten Lewis-Säure-Charakter des Siliziumatoms kann nun der Aldehyd aktiviert und die Allylgruppe unter Annahme eines *Hetero-Cope*-artigen Übergangszustandes **B** auf den Aldehyd übertragen werden.⁵⁴ Im letzten Schritt wird das PtCl_2 unter Abgabe des Chloridions an den Silylether zurückgebildet und steht somit für ein weiteres Durchlaufen des katalytischen Kreislaufs zur Verfügung. Dieser Verlauf der Reaktion kombiniert die Grundlagen der Lewis-Säure katalysierten HOSOMI-SAKURAI-Reaktion mit dem Konzept des zyklischen, sesselartigen Übergangszustandes und benötigt hierzu lediglich katalytische Mengen an PtCl_2 . Der hier beschriebene katalytische Kreislauf ist auch auf andere „halophile“ Additive (PtCl_4 , PdCl_2) übertragbar.

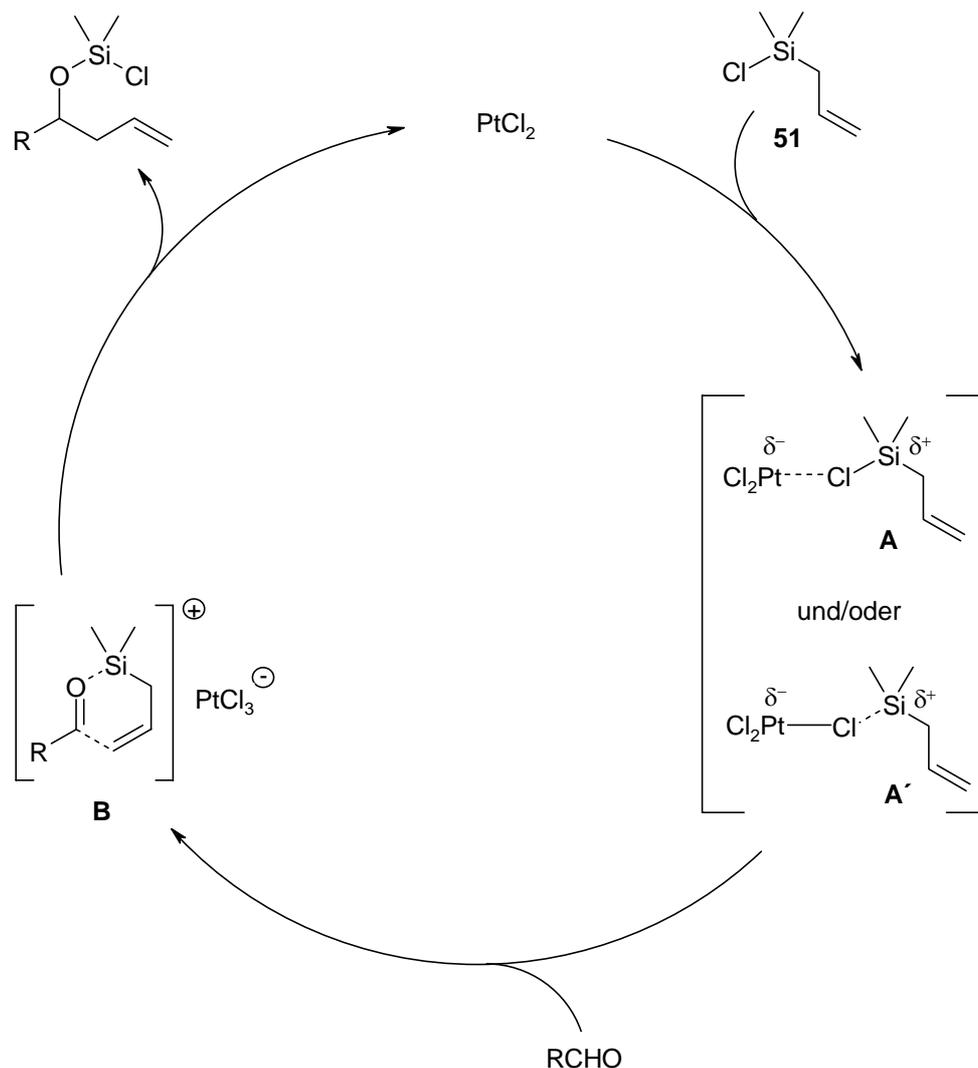


Abb. 27: Vermutlicher Reaktionsverlauf der PtCl_2 -katalysierten Allylierung von Aldehyden

Unter Annahme des 6-gliedrigen, sesselartigen Übergangszustandes lässt sich der stereospezifische Verlauf der Reaktion bei der Addition substituierter Allyldimethylchlorosilane an Aldehyde erklären. In Abb. 28 werden die stereochemischen Verhältnisse der Übergangszustände dargestellt.

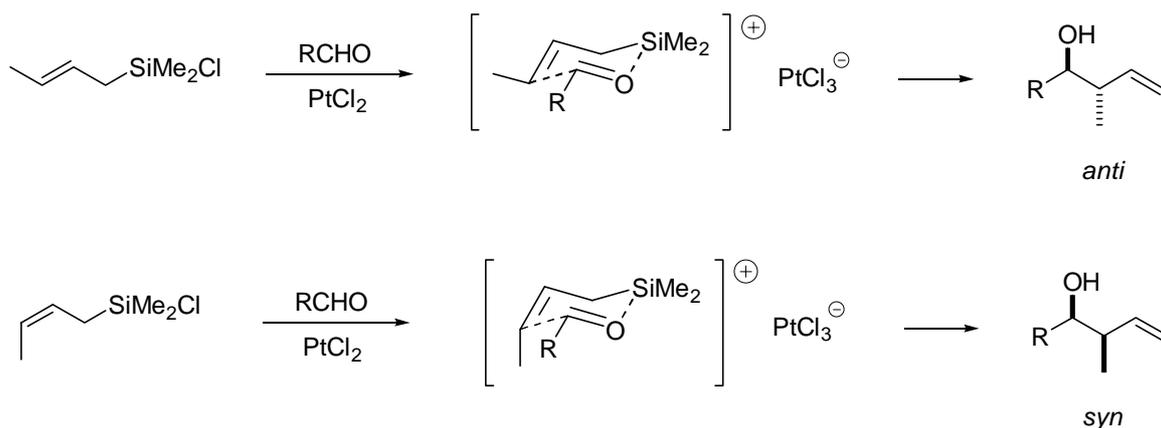


Abb. 28: Stereochemischer Verlauf der Addition von (*E*)- und (*Z*)-Crotylsilan an Aldehyde

Für die Addition von Allyldimethylchlorosilan an Aldehyde unter AgOTf-Katalyse kann folgender katalytischer Kreislauf angenommen werden (Abb. 29).

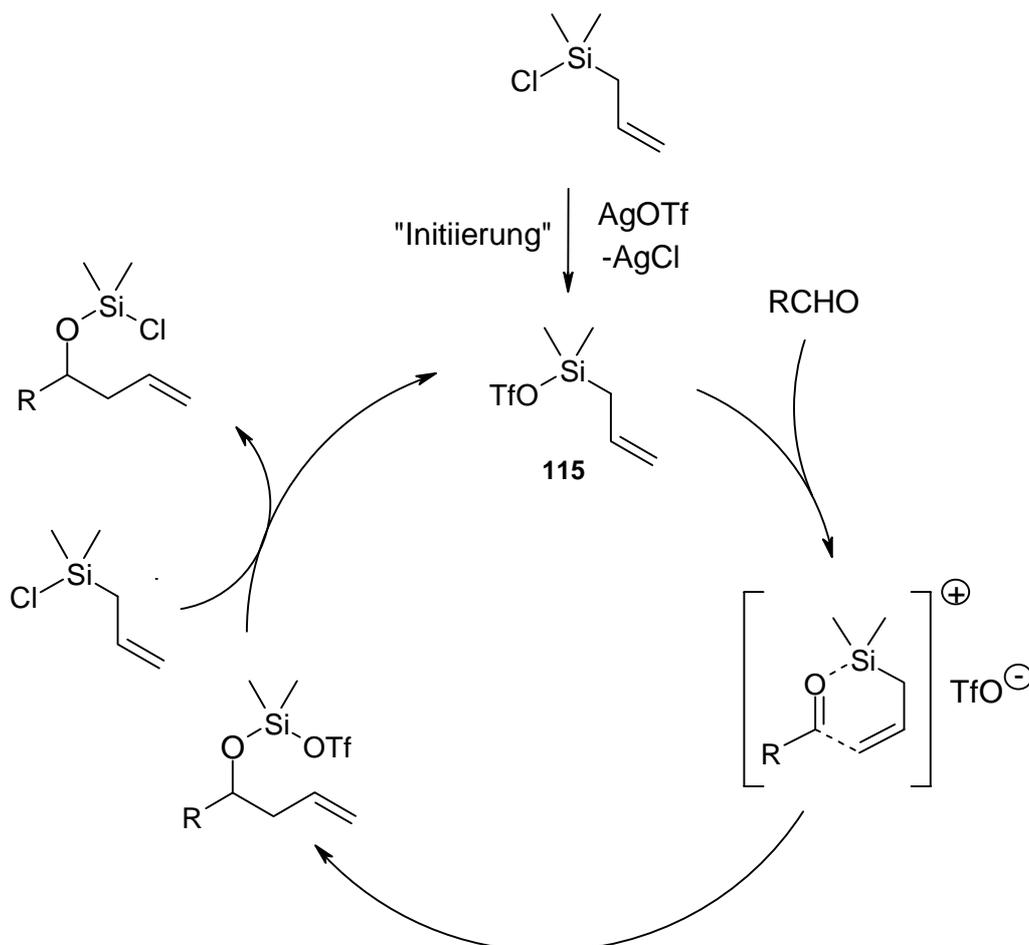


Abb. 29: Katalytischer Kreislauf der AgOTf-katalysierten Allylierung von Aldehyden

Bereits während der Zugabe des Allyldimethylchlorsilans zu einer Lösung von AgOTf in Acetonitril wird die Bildung von AgCl (bzw. HgCl₂ bei Hg(CF₃CO₂)₂) beobachtet. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf die Bildung von Allyldimethylsilyltriflat (bzw. -trifluoacetat), das anschließend als katalytisch relevantes Intermediat fungiert. Diese sehr reaktive Spezies muss allerdings während der Reaktion zurückgebildet werden, um den katalytischen Kreislauf aufrecht zu erhalten. Das Metallsalz übernimmt in diesem Fall somit eher die Funktion eines *Initiators* als die eines Katalysators.

Um die katalytische Aktivität von Allyldimethylsilyltriflat nachzuweisen, wurde dieses aus Allyldimethylchlorsilan und AgOTf hergestellt. Anschließend wurden katalytische Mengen an Allyldimethylsilyltriflat **115** (5 mol%) in der Addition von Allyldimethylchlorsilan **51** an Laurinaldehyd **54** eingesetzt (Abb. 30).

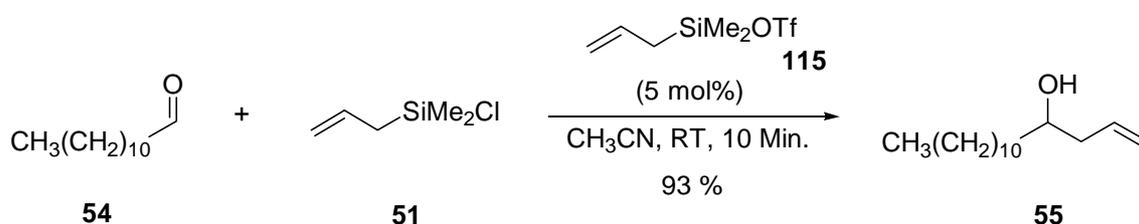


Abb. 30: Nachweis der katalytischen Aktivität von Allyldimethylsilyltriflat **115**

Der entsprechende Homoallylkohol **55** kann nach 10 Minuten in 93 %iger Ausbeute isoliert werden. Diese Beobachtungen stimmen mit den Ergebnissen der AgOTf-katalysierten Allylierung von Laurinaldehyd mit Allyldimethylchlorsilan überein. Es handelt sich also mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit bei der katalytisch relevanten Spezies um Allyldimethylsilyltriflat. BROOK verwendete Allyldimethylsilyltriflat in stöchiometrischen Mengen zur Allylierung von 4-Methoxybenzaldehyd.⁵⁵ Auch in diesem Fall wurde ein kationischer, 6-gliedriger Übergangszustand angenommen. Da es sich bei Allyldimethylsilyltriflat um eine sehr hygroskopische und somit schwierig zu handhabende Flüssigkeit handelt, ist die Verwendung von AgOTf in den Allylierungsreaktionen in jedem Fall vorzuziehen.

Wird das in der Allylierungsreaktion verwendete Allyldimethylchlorsilan durch Allyltrimethylsilan ersetzt, so findet sowohl unter PtCl₂- als auch AgOTf-Katalyse *keine Reaktion* statt. Der Chlorsubstituent am Silizium ist somit für eine Allylübertragung notwendig.

Neben den oben angeführten katalytischen Kreisläufen kommen jedoch noch weitere, mögliche Mechanismen der Allylübertragung in Betracht.

In Anlehnung an die von YAMAMOTO entwickelte Methode zur Allylierung von Aldehyden,⁴⁰ bei der die Bildung einer nucleophilen Bis- π -allylpalladium-Spezies angenommen wird, wäre eine analoge, intermediäre Bildung einer Bis- π -allylplatin-Spezies **116** aus Allyldimethylchlorosilan und PtCl_2 denkbar. Ein möglicher katalytischer Kreislauf ist in Abb. 31 dargestellt.

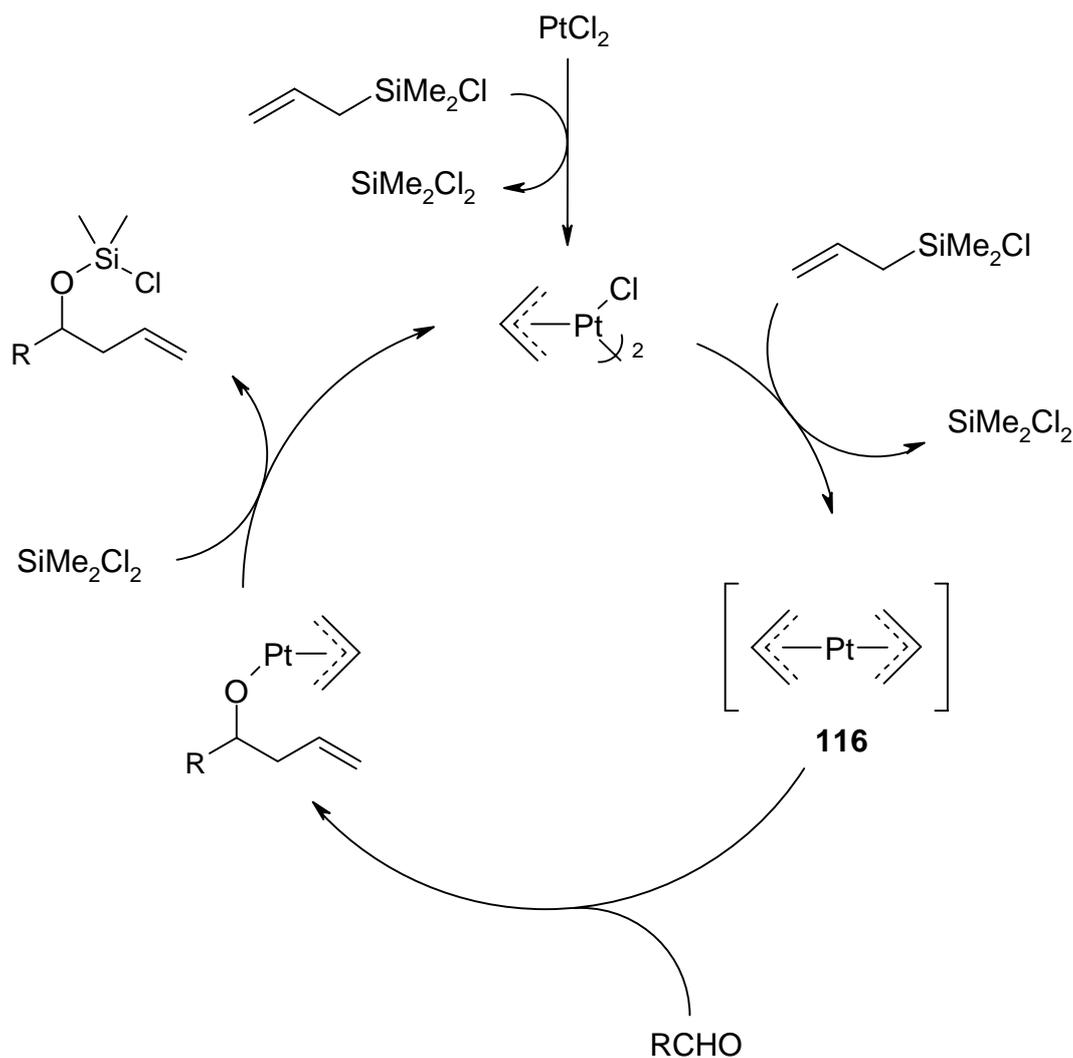


Abb. 31: Möglicher katalytischer Kreislauf in Anlehnung an YAMAMOTO⁴⁰

Die nucleophilen Eigenschaften des Bis- π -allylplatin **116** konnten durch eine gezielte Synthese dieses Komplexes aus PtCl_2 und Allylmagnesiumbromid⁵⁶ und anschließendem Umsatz mit Benzaldehyd zum entsprechenden Homoallylalkohol (Ausbeute: 42 %) nachgewiesen werden. Aufgrund dieses Ergebnisses käme Bis- π -allylplatin als reaktive Zwischenstufe in Frage. Um dies zu prüfen, wurde PtCl_2 mit 2 Äq. Allyldimethylchlorosilan in

deutertem Acetonitril vermischt. Mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie läßt sich jedoch eine Bis- π -allylplatin-Spezies nicht beobachten, es liegt nur unverändertes Allyldimethylchlorsilan vor. Diese Beobachtung schließt die Bildung eines solchen Intermediats während der Allylierungsreaktion zwar nicht aus, die Wahrscheinlichkeit hierfür ist allerdings gering. Zwei weitere Beobachtungen lassen einen solchen Reaktionsweg ebenfalls unwahrscheinlich erscheinen: Bis- π -allylplatin zeigt in der Addition von Allyldimethylchlorsilan an Aldehyde nur eine geringe katalytische Aktivität (Tab. 2, Eintrag 10). Diese sollte im Falle der Bildung einer solchen reaktiven Zwischenstufe signifikant höher liegen. Weiterhin läßt sich die hohe Diastereoselektivität bei der Addition substituierter Allyldimethylchlorsilan an Aldehyde über diesen Mechanismus nicht erklären. Ein stereospezifischer Verlauf der Reaktion wäre hier nicht gegeben.

Vorstellbar wäre auch eine Koordination des PtCl_2 an die Carbonylgruppe des Aldehyds und eine daraus folgende Aktivierung analog dem Verhalten konventioneller Lewis-Säuren. Dieser Fall würde der durch Lewis-Säuren katalysierten HOSOMI-SAKURAI-Reaktion³⁴ entsprechen. Hinweise über eine mögliche Koordination des PtCl_2 an die Carbonylgruppe lassen sich aus ^{13}C -NMR-Spektren erhalten. Allerdings kann aus ^{13}C -NMR-Spektren keine Tieffeldverschiebung des Carbonyl-C-Atoms festgestellt werden, die in Anwesenheit starker Lewis-Säuren (SnCl_4 , BF_3) beobachtet wird.^{44,57} Weiterhin spricht der stereospezifische Verlauf der Reaktion gegen einen Lewis-Säure-katalysierten Prozess vom HOSOMI-SAKURAI-Typ.

ESI-MS-Untersuchungen einer Lösung von Allyldimethylchlorsilan und PtCl_2 (1 Äq.) in Acetonitril ergaben keine Hinweise auf eine mögliche Zwischenstufe. In diesem Fall scheinen die extremen Bedingungen bei den ESI-Messungen ($T = 100^\circ\text{C}$, $U \sim 3 \text{ kV}$) eine Zersetzung des Chlorsilans zu bewirken.

Nach den bisher ausgeführten Überlegungen sollte eine Koordination des PtCl_2 an das Chloratom des Allyldimethylchlorsilans die Elektrophilie des Siliziums erhöhen (siehe hierzu Abb. 27, Intermediate **A** und **A'**). Hinweise für eine solche Pt-Cl-Wechselwirkung könnten ^{29}Si -NMR-spektroskopische Untersuchungen geben. Hierzu wurden äquimolare Mengen an PtCl_2 und Allyldimethylchlorsilan in deutertem Acetonitril gelöst und anschließend ein ^{29}Si -NMR-Spektrum aufgenommen. Dieses zeigte keinen Unterschied zu einem ^{29}Si -NMR-Spektrum von Allyldimethylchlorsilan in deutertem Acetonitril ohne PtCl_2 . Es konnten somit letztlich keine direkten spektroskopischen Hinweise auf eine mögliche Koordination des Platin(II)-zentrums an das Chloratom des Allyldimethylchlorsilans erhalten werden. Jedoch bedeutet diese Beobachtung wiederum nicht den Ausschluss dieser Wechselwirkung.

Insgesamt konnte im Rahmen dieser Arbeit eine neue Platin(II)- und Silber(I)-katalysierte Allylierungsreaktion von Aldehyden und Acetalen entwickelt werden. Diese Reaktion zeichnet sich durch niedrige Katalysatormengen, hohe Ausbeuten, exzellente Chemo-selektivitäten, gute bis sehr gute Diastereoselektivitäten und leichte Durchführbarkeit aus. Im Vergleich zu den in der Einleitung genannten Methoden ist die Allylierungsreaktion in Bezug auf Effizienz, Diastereoselektivität und Praktikabilität gleichwertig und in einigen Punkten sogar überlegen.

2.5 Katalytische FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung mittels kationischer Platinkomplexe

Die FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung aromatischer Verbindungen ist eine der fundamentalsten und gebräuchlichsten Reaktionen in der organischen Synthese und gleichzeitig auch von besonderer industrieller Bedeutung.⁵⁸ Die bei den Reaktionen benutzten Lewis-Säuren, beispielsweise AlCl_3 , BF_3 , TiCl_4 oder SnCl_4 , werden allerdings in mindestens *stöchiometrischen Mengen* benötigt. Die daraus resultierende Umweltproblematik infolge hoher Salzfrachten und die hohen Kosten führten zur Suche nach neuen, katalytischen Methoden zur FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung. In den letzten Jahren wurden erhebliche Fortschritte auf diesem Gebiet erreicht. Erwähnenswert ist hier die Einführung von Lanthanoid-Triflaten⁵⁹ und verwandten Komplexen⁶⁰ sowie die Verwendung einer aus zwei Lewis-Säuren bestehenden Katalysatorkombination.^{61,62} Diese Katalysatoren weisen teilweise eine große Anwendungsbreite in Acylierungsreaktionen auf, allerdings wird meist eine Katalysatormenge ≥ 10 mol% benötigt. Einige dieser Reagenzien, wie beispielsweise SiCl_4 , SbCl_5 , Ph_2BOTf oder $\text{TiCl}(\text{OTf})_3$, sind zudem sehr feuchtigkeitsempfindlich und erfordern daher eine aufwendige Arbeitstechnik.

Die Suche nach weiteren alternativen Methoden zur FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung, die *katalytische Mengen* einer aktiven Verbindung benötigt, ist somit von besonderem Interesse. Konventionelle FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren koordinieren aufgrund ihrer hohen Sauerstoff-Affinität an die gebildeten aromatischen Ketone und stehen somit für eine weitere Aktivierung der Carbonylverbindung (Anhydrid oder Säurechlorid) nicht mehr zur Verfügung. Den Ausgangspunkt für unsere Untersuchungen bildete die Überlegung, diese unerwünschte Produkt-Inhibierung durch die Verwendung später Übergangsmetalle als Katalysatoren zu verhindern: die Koordination eines „weichen“ *Metallzentrums* an das „harte“ *Carbonyl-Sauerstoffatom* sollte die Bildung kinetisch stabiler Produkt-Katalysator-Komplexe verhindern und somit das Durchlaufen katalytischer Kreisläufe ermöglichen. Späte Übergangsmetallsalze weisen *a priori* eine schwache Lewis-Säure-Aktivität auf. Diese kann jedoch durch Bildung kationischer Übergangsmetallkomplexe deutlich erhöht werden.^{6-9,11,13-16,18}

Aufgrund der Eigenschaft kationischer Platinkomplexe, Carbonylfunktionen^{6-9,11,13-16,18} und C-H-Bindungen²⁹ zu aktivieren, untersuchten wir zunächst verschiedene Platinsalze auf ihre Fähigkeit, die Acylierung von Anisol **117** mit Essigsäureanhydrid (Ac_2O) **118** (1.2 Äq.) zu 4-Methoxyacetophenon **119** in Dichlormethan (Abb. 32) zu katalysieren.

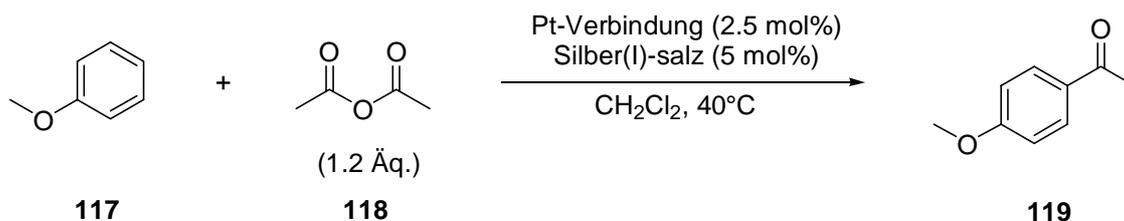


Abb. 32: Katalytische FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung von Anisol

Während PtCl₂, PtCl₄ und neutrale L₂PtCl_n-Komplexe (L = PhCN, PPh₃, P(C₆F₅)₃, PEt₃, COD) keine bzw. nur eine sehr geringe Aktivität zeigen (Tab. 8, Einträge 1, 3, 10, 12, 14, 16, 18), können durch den Zusatz verschiedener Silber(I)-salze exzellente Ergebnisse erzielt werden. Die Generierung der kationischen Pt-Komplexe erfolgt bei RT *in situ*, die anschließende Acylierung wird bei 40°C durchgeführt. Durch Verwendung der Kombination (PhCN)₂PtCl₂ (2.5 mol%)/AgSbF₆ (5 mol%) kann eine Ausbeute an 4-Methoxyacetophenon von 75 % erzielt werden, die Systeme (COD)PtCl₂ (2.5 mol%)/AgSbF₆ (5 mol%) und PtCl₄ (2.5 mol%)/AgSbF₆ (5 mol%) katalysierten die FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung sogar mit 80 %iger Ausbeute. Die etwas geringere Ausbeute (65 %) bei Verwendung von (PPh₃)₂PtCl₂ (2.5 mol%)/AgSbF₆ (5 mol%) ist wahrscheinlich auf den elektronenschiebenden Effekt der Phosphanliganden zurückzuführen, der eine höhere Elektronendichte am Platin und somit eine verminderte Lewis-Acidität zur Folge hat (Tab. 8, Eintrag 11). Der Austausch der Triphenylphosphanliganden gegen das weniger elektronenschiebende Tris-(pentafluorphenyl)-phosphan führt nur zu einer geringen Verbesserung der Ausbeute (68 %, Tab. 8, Eintrag 13). Hingegen wurde ein sehr deutlicher Einfluss des Gegenions auf die Ausbeute beobachtet (Tab. 8, Einträge 4-9), was mit einer sinkenden Lewis-Säure-Aktivität in der Reihenfolge SbF₆ > ClO₄ > OTf >> PF₆, BF₄, OAc erklärt werden kann. Die Silber(I)-salze AgSbF₆, AgClO₄, AgOTf und AgPF₆ alleine katalysieren die Acylierung von Anisol mit Essigsäureanhydrid nicht bzw. nur in sehr geringem Ausmaß (Tab. 8, Einträge 20-23). Bei allen Reaktionen wurde kein vollständiger Umsatz beobachtet. Die Selektivität zugunsten des gebildeten Ketons ist sehr hoch, es werden nur sehr wenige Nebenprodukte gebildet. Bemerkenswert ist weiterhin die nahezu ausschließliche Bildung des *para*-substituierten Produktes (*para:ortho* ≥ 99:1).

Tab. 8: Vergleich der katalytischen Aktivität von neutralen und kationischen Platinkomplexen in der Acylierung von Anisol **117** mit Essigsäureanhydrid **118** (1.2 Äq.)^{a,b}

Eintrag	Platin-Verbindung (2.5 mol%)	Silber(I)-salz (5 mol%)	Ausbeute ^c (%)
1	PtCl ₂	---	0
2		AgSbF ₆	47
3	(PhCN) ₂ PtCl ₂	---	0
4		AgSbF ₆	75
5		AgClO ₄	56
6		AgOTf	33
7		AgPF ₆	19
8		AgBF ₄	5
9		AgOAc	4
10	(PPh ₃) ₂ PtCl ₂	---	0
11		AgSbF ₆	65
12	[P(C ₆ F ₅) ₃] ₂ PtCl ₂	---	0
13		AgSbF ₆	68
14	(COD)PtCl ₂	---	0
15		AgSbF ₆	80
16	PtCl ₄	---	23
17		AgSbF ₆	80
18	(PEt ₃) ₄ PtCl ₄	---	0
19		AgSbF ₆	72
20	---	AgSbF ₆	20
21	---	AgClO ₄	0
22	---	AgOTf	0
23	---	AgPF ₆	0

^a Alle Reaktionen wurden bei 40°C in Dichlormethan als Lösungsmittel durchgeführt. Die Reaktionsdauer betrug 20 h. ^b In allen Fällen beträgt das Verhältnis *para*- : *ortho*-Substitution $\geq 99:1$ (GC). ^c Isolierte Ausbeuten an **119**.

Untersuchungen verschiedener Lösungsmittel in der Acylierung von Anisol **117** mit Ac₂O **118** unter Verwendung von (PhCN)₂PtCl₂ (2.5 mol%)/AgSbF₆ (5 mol%) als Katalysator ergaben folgende Ausbeuten an **119**: CH₂Cl₂ (75 %), CHCl₃ (56 %), CH₃NO₂ (63 %), MeCN (3 %), THF (0 %). CH₂Cl₂ erweist sich somit als das geeignetste Lösungsmittel.

Die Acylierung von Anisol mit Acetylchlorid anstelle von Essigsäureanhydrid (Ac₂O) ergibt unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen eine niedrigere Ausbeute an **119** (44 %). Wahrscheinlich wird der kationische Komplex durch die freiwerdenden Chlorid-Ionen inaktiviert (Platinatbildung). Anhydride haben bei dieser Reaktion bessere Acylierungseigenschaften.

Weiterhin wurden Untersuchungen zur Katalysatormenge durchgeführt (Tab. 9).

Tab. 9: Einfluss der Katalysatormenge auf die Acylierung von Anisol mit Ac₂O (1.2 Äq.)^{a,b}

Eintrag	(PhCN) ₂ PtCl ₂	AgSbF ₆	Rk-Bedingungen	Ausbeute ^c (%)
1	5 mol%	10 mol%	20 h, 40°C	74
2	2.5 mol%	5 mol%	20 h, 40°C	75
3	2.5 mol%	5 mol%	96 h, 40°C	77
4	2.5 mol%	5 mol%	120 h, RT	73
5	1 mol%	2 mol%	20 h, 40°C	65
6	1 mol%	2 mol%	96 h, 40°C	75
7	2.5 mol%	2.5 mol%	20 h, 40°C	67

^a Alle Reaktionen wurden in Dichlormethan durchgeführt. ^b In allen Fällen beträgt das Verhältnis *para*- : *ortho*-Substitution $\geq 99:1$ (GC). ^c Isolierte Ausbeuten an **119**.

Eine Erhöhung der Katalysatormenge auf 5 bzw. 10 mol% führt bei gleichen Reaktionsbedingungen nicht zu einer Steigerung der Ausbeute (74 %, Tab. 9, Eintrag 1). Auch kann bei längerer Reaktionszeit unter Verwendung von 2.5 mol% (PhCN)₂PtCl₂ und 5 mol% AgSbF₆ keine bessere Ausbeute erzielt werden (77 %, Tab. 9, Eintrag 3). Die Durchführung der Reaktion bei Raumtemperatur führt zum selben Ergebnis, allerdings erhöht sich hier die Reaktionsdauer auf 5 Tage (73 %, Tab. 9, Eintrag 4). Bemerkenswert sind die Resultate bei Verwendung von 1 bzw. 2 mol% der Katalysatoren. Nach einer Reaktionszeit von 20 h unter Rückflussbedingungen kann das Keton **119** in einer im Vergleich nur geringfügig niedrigeren

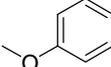
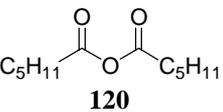
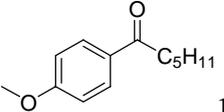
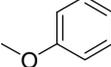
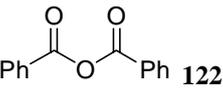
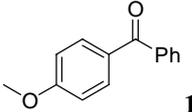
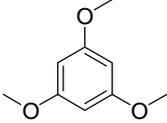
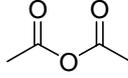
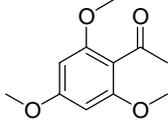
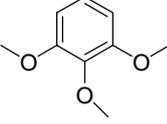
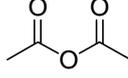
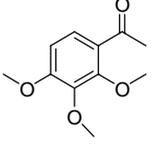
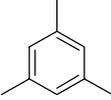
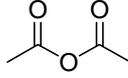
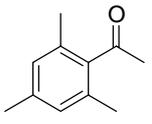
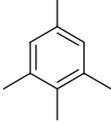
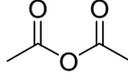
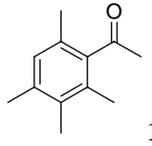
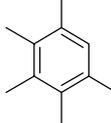
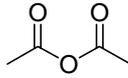
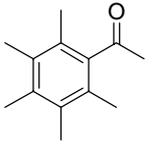
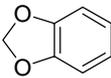
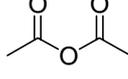
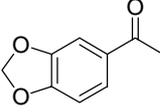
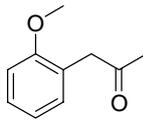
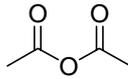
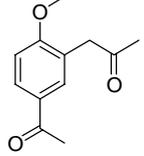
Ausbeute von 65 % isoliert werden (Tab. 9, Eintrag 5). Durch eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 3 Tage kann eine Ausbeute von 75 % erzielt werden (Tab. 9, Eintrag 6). Somit sind lediglich 1 mol% $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2$ und 2 mol% AgSbF_6 notwendig, um eine gute Ausbeute an FRIEDEL-CRAFTS-Produkt **119** zu erhalten. Die Reduzierung der AgSbF_6 -Menge auf 2.5 mol% führt immerhin zu einer nahezu vergleichbaren Ausbeute von 67 % (Tab. 9, Eintrag 7). Wie dieses Ergebnis zeigt, ist das Katalysatorsystem bereits bei äquimolaren Mengen an Platin- und Silberverbindung sehr aktiv.

Es lässt sich beobachten, dass sich die Reaktionsmischung während der Reaktion schwarz färbt. Dies deutet auf das Entstehen von kolloidalem, elementarem Platin hin. Die aktive Spezies wird wahrscheinlich im Verlauf der Reaktion deaktiviert, was den unvollständigen Umsatz erklären würde.

Bei der gefundenen Katalysatorkombination aus einem Platinkomplex und einem Silber(I)-salz handelt es sich somit um ein sehr aktives und selektives Katalysatorsystem, das die FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung von Anisol mit Essigsäureanhydrid zu 4-Methoxyacetophenon katalysiert.

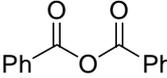
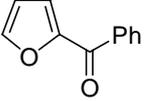
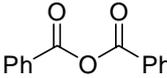
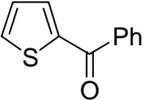
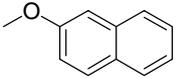
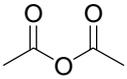
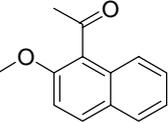
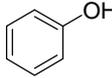
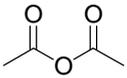
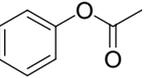
Die Bedeutung dieser neuen Methode lässt sich nur umfassend unter Beweis stellen, wenn sie sich auch zur Darstellung weiterer aromatischer Ketone eignet. Hierzu wurden eine Vielzahl weiterer Aromaten unter Verwendung des Katalysatorsystems $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2$ (2.5 mol%)/ AgSbF_6 (5 mol%) acyliert (Tab. 10). Neben Essigsäureanhydrid wurden weitere Carbonsäureanhydride (Hexansäureanhydrid **120**, Benzoesäureanhydrid **122**) auf ihre Reaktivität hin getestet.

Tab. 10: Katalytische FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung substituierter Aromaten mit verschiedenen Carbonsäureanhydriden (1.2 Äq.)^a

Eintrag	Aromat	Anhydrid	Produkt	Ausbeute ^b (%)
1	 117	 120	 121	77 ^c
2	 117	 122	 123	77 ^c
3	 124	 118	 125	70
4	 126	 118	 127	62
5	 128	 118	 129	76
6	 130	 118	 131	77
7	 132	 118	 133	70
8	 134	 118	 135	61
9	 136	 118	 137	61

^a Alle Reaktionen wurden in CH₂Cl₂ bei 40°C in Gegenwart von 2.5 mol% (PhCN)₂PtCl₂ und 5 mol% AgSbF₆ durchgeführt. Reaktionsdauer: 20 h. ^b Isolierte Ausbeuten. ^c Verhältnis *para*:*ortho*-Substitution ≥ 99:1 (GC)

Fortsetzung Tab. 10: Katalytische FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung substituierter Aromaten mit verschiedenen Carbonsäureanhydriden (1.2 Äq.)^a

Eintrag	Aromat	Anhydrid	Produkt	Ausbeute ^b (%)
10	 138	 122	 139	80
11	 140	 122	 141	92
12	 142	 118	 143	65 ^d
13	 144	 118	 145	76

^a Alle Reaktionen wurden in CH₂Cl₂ bei 40°C in Gegenwart von 2.5 mol% PtCl₂(PhCN)₂ und 5 mol% AgSbF₆ durchgeführt. Reaktionsdauer: 20h. ^b Isolierte Ausbeuten. ^d Verhältnis 1,2- : 6,2-Substitution = 92:8 (GC)

Wie aus Tab. 10 ersichtlich, können mäßig bis stark aktivierte Aromaten acyliert werden. Sogar das sterisch gehinderte Pentamethylbenzen **132** läßt sich mit einer Ausbeute von 70 % acylieren (Tab. 10, Eintrag 7). Die heterocyclischen Verbindungen Furan **138** und Thiophen **140** liefern sehr gute Ausbeuten unter Verwendung von Benzoesäureanhydrid **122** als Acylierungsmittel (Tab. 10, Einträge 10 und 11). Die Acylierung von Anisol **117** mit Hexan-**120** oder Benzoesäureanhydrid **122** erfolgt im Vergleich zu Essigsäureanhydrid **118** mit vergleichbarer Effizienz (Tab. 10, Einträge 1 und 2). Phenol **144** hingegen wird ausschließlich an der Alkoholfunktion acyliert (Tab. 10, Eintrag 13). Die aktivierten aromatischen Verbindungen *N,N*-Dimethylanilin, Indol und Thioanisol lassen sich nicht acylieren. In diesen Fällen wird die katalytisch relevante Platin-Spezies wahrscheinlich durch eine Koordination mit dem N- bzw. S-Atom inaktiviert.

Die Acylierung nicht und schwach aktivierter aromatischer Verbindungen mit Essigsäureanhydrid liefert nur geringe Ausbeuten. Toluol wird unter den in Tab. 10 angeführten Bedingungen in sehr geringem Maße acyliert. So wurde bei Durchführung der Reaktion in Toluol als Lösungsmittel bei 80°C 4-Methylacetophenon nach 2 Tagen in nur

5 %iger Ausbeute isoliert. In diesem Falle führt auch eine Verwendung von den in Tab. 8 angeführten Pt-Ag-Katalysatorsystemen zu keiner Verbesserung der Ausbeute. Die Acylierung von 2-Brom- und 2-Iodanisol gelingt lediglich mit einer Ausbeute von 14 %, 2-Methoxybenzoesäuremethylester läßt sich mit 28 %iger Ausbeute acylieren. Eine Acylierung von 4-Nitroanisol gelang nicht. In diesen Fällen wird das aromatische System bereits durch einen elektronenziehenden Substituenten so stark deaktiviert, dass eine Acylierung nur in geringem Maße erreicht werden kann.

Deutliche Hinweise auf den Verlauf einer Acylierungsreaktion gibt die Färbung der Reaktionsmischung. Kann das gebildete aromatische Keton in guten bis sehr guten Ausbeuten isoliert werden, färbt sich die Reaktionsmischung im Verlauf der Reaktion schwarz (Bildung von kolloidalem, elementarem Platin). Entsteht bei der Acylierung dagegen nur eine geringe Menge des Ketons, so ist die Mischung schwach braun gefärbt. Bleibt die Reaktion vollständig aus, so liegt eine farblose Reaktionsmischung vor.

Insgesamt konnte mit Hilfe des Katalysatorsystems $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2/\text{AgSbF}_6$ eine neue und effektive Methode zur Acylierung mäßig bis stark aktivierter aromatischer Verbindungen gefunden werden. Die Reaktion wird mehr durch elektronische als durch sterische Effekte beeinflusst.

Um die Anwendungsbreite des Konzeptes der Wechselwirkung „weiches“ Metallzentrum – „hartes“ Carbonyl-Sauerstoffatom zu zeigen, wurden weitere Übergangsmetallverbindungen auf ihre katalytischen Eigenschaften hin in der Acylierung von Anisol **117** mit Essigsäureanhydrid **118** untersucht (Abb. 33, Tab. 11).

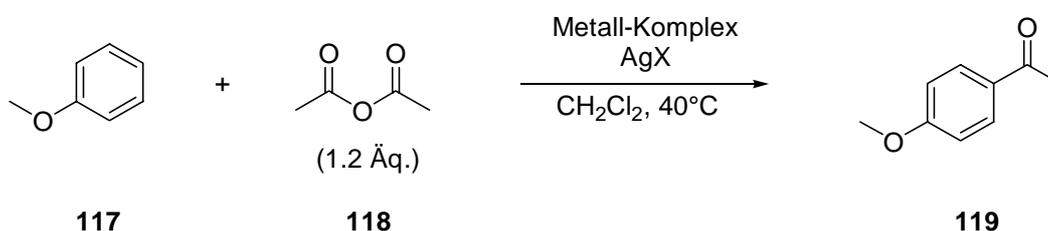


Abb. 33: Verwendung verschiedener kationischer Metallkomplexe in der Acylierung von Anisol

Tab. 11: Untersuchung verschiedener Metallsalze in der Acylierung von Anisol **117** mit Essigsäureanhydrid **118** (1.2 Äq.)^{a,b}

Eintrag	Metallkomplex	AgX	Zeit [h]	Ausbeute ^c (%)
1	(MeCN) ₂ PdCl ₂	AgSbF ₆	72	75
2	[Pd(<i>S</i> -TolBINAP)(H ₂ O) ₂](BF ₄) ₂	---	20	-
3	(COD)CuCl	AgSbF ₆	20	58
4	CuCl ₂ ·2[P(C ₆ F ₅) ₃]	AgSbF ₆	20	78
5	RhCl(CO)(PPh ₃) ₂	AgSbF ₆ ^e	20	2
6	[RuCl ₂ (CO) ₃] ₂ ^d	AgSbF ₆ ^e	72	79
7	RuCl ₃ ·(H ₂ O) _n	AgSbF ₆	20	81

^a Alle Reaktionen wurden in CH₂Cl₂ bei 40°C in Gegenwart von 2.5 mol% der Übergangsmetallverbindung und 5 mol% AgSbF₆ durchgeführt. ^b In allen Fällen beträgt das Verhältnis *para*- : *ortho*-Substitution ≥ 99:1 (GC). ^c Isolierte Ausbeuten an **119**. ^d 1.25 mol%. ^e 2.5 mol%.

Alle in der Tab. 11 angeführten neutralen Metallkomplexe weisen keine oder nur eine sehr geringe katalytische Aktivität in der Acylierungsreaktion von Anisol mit Essigsäureanhydrid auf. Die Verwendung der Kombination (MeCN)₂PdCl₂ (2.5 mol%)/AgSbF₆ (5 mol%) führt zu einer Ausbeute von 75 % an **119**, allerdings ist die Reaktionszeit (72 h) im Vergleich zum entsprechenden Platinsystem signifikant länger (Tab. 11, Eintrag 1). Dieses Ergebnis ist mit dem geringeren Lewis-Säure-Charakter kationischer Palladium-Komplexe erklärbar. Der von SHIBASAKI²⁰ entwickelte Aquo-Komplex [Pd(*S*-TolBINAP)(H₂O)₂](BF₄)₂ zeigt keinerlei Aktivität (Tab. 11, Eintrag 2). Dies ist auf die Besetzung der freien Koordinationsstellen am Palladium durch zwei Wassermoleküle und die damit einhergehende Abschwächung des Lewis-Säure-Charakters zurückzuführen. Eine sehr geringe Ausbeute wird bei Verwendung des Systems RhCl(CO)(PPh₃)₂/AgSbF₆ erhalten. Hier scheint die Lewis-Acidität aufgrund des wahrscheinlich vorliegenden einfach positiv geladenen Rhodiums und der elektronenschiebenden Phosphanliganden zu gering zu sein. Gute Ergebnisse können mit den Komplexen CuCl₂·2[P(C₆F₅)₃] und [RuCl₂(CO)₃]₂ in Kombination mit AgSbF₆ erzielt werden (Tab. 11, Einträge 4 und 6). Ein geringfügig besseres Resultat kann durch das System RuCl₃·(H₂O)_n/AgSbF₆ erreicht werden (Tab. 11, Eintrag 7). Die Verwendung der Übergangsmetallverbindung RuCl₃·(H₂O)_n wurde in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von

Prof. M. T. REETZ untersucht. In diesem Fall kann 4-Methoxyacetophenon in 81 %iger Ausbeute isoliert werden. Da es sich jedoch bei der eingesetzten Rutheniumverbindung um das Hydrat handelt, kann eine intermediäre Bildung von HSbF_6 ,⁶³ das ebenfalls katalytisch aktiv sein kann, nicht ausgeschlossen werden. $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ erweist sich somit aufgrund seiner niedrigen Kosten und der Verwendung nicht getrockneter Lösungsmittel als sehr geeigneter Präkatalysator für FRIEDEL-CRAFTS-Acylierungen.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte eine neue Methode zur katalytischen FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung mäßig bis stark aktivierter aromatischer Verbindungen unter Verwendung kationischer Übergangsmetallkomplexe entwickelt werden. Diese Methode kann mit luftstabilen Verbindungen durchgeführt werden und zeichnet sich durch ihre Praktikabilität, niedrige Katalysatormengen (bis zu 1 mol%) und eine große Anwendungsbreite aus. Durch erfolgreiche Anwendung des Konzeptes der Wechselwirkung „weiches“ Metallzentrum – „hartes“ Carbonylsauerstoffatom können die bei der klassischen FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung in stöchiometrischen Mengen eingesetzten Lewis-Säuren durch *katalytische Mengen* kationischer Platin-Komplexe ersetzt werden.

2.6 Mechanistische Betrachtungen

Detaillierte mechanistische Untersuchungen zu Reaktionen, die durch kationische Platin-komplexe katalysiert werden, wurden bisher nur in sehr geringem Umfang durchgeführt. In einigen Publikationen wurde die Aktivierung der Carbonylgruppe durch eine kationische Spezies angenommen, wodurch ein nucleophiler Angriff erleichtert wird.^{6,7,9} Lediglich FUJIMURA unternahm NMR-Untersuchungen an 3-Phenylpropanal, das er mit einem kationischen Platin-Hydroxo-Komplex (die Struktur dieses Komplexes ist nicht genau bekannt; siehe hierzu: Einleitung, Abb. 8) umsetzte; die entsprechenden ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren lieferten jedoch keinerlei Hinweise auf eine Carbonylaktivierung.²³ STRUKUL charakterisierte kationische Platin- und Palladium-Phosphinkomplexe IR- und NMR-spektroskopisch.⁸

Im Rahmen dieser Arbeit wurden genauere spektroskopische Untersuchungen der katalytisch aktiven Spezies und ihre Wechselwirkung mit den Ausgangsverbindungen durchgeführt, um Einblicke in die Wirkungsweise kationischer Platinkomplexe zu erhalten.

Zunächst wurde die Wechselwirkung zwischen Essigsäureanhydrid **118** und den in der Acylierungsreaktion verwendeten Katalysatoren IR- und NMR-spektroskopisch untersucht (Tab. 12). Hierzu werden jeweils äquimolare Mengen an Essigsäureanhydrid **118** (Ac_2O) mit den in Tab. 12 angeführten Komplexen in CH_2Cl_2 (IR) bzw. CD_2Cl_2 (^{13}C -NMR) umgesetzt. Der gebildete Niederschlag (AgCl) wird vor der Messung unter Schutzgasatmosphäre abfiltriert. Angegeben sind jeweils die charakteristischen Veränderungen im IR ($\Delta\nu$, cm^{-1})- und ^{13}C -NMR ($\Delta\delta$, ppm)-Spektrum gegenüber freiem Essigsäureanhydrid (Ac_2O). Die Daten der entsprechenden ^1H -NMR-Spektren sind nicht angegeben, da die Veränderungen in den chemischen Verschiebungen nicht signifikant sind.

Tab. 12: Charakteristische Veränderungen im IR ($\Delta\nu$,^a cm^{-1})- und ^{13}C -NMR ($\Delta\delta$,^b ppm)-Spektrum von Essigsäureanhydrid **118** in Gegenwart verschiedener Komplexe^c

	$(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2$	AgSbF_6	$(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2/2\text{AgSbF}_6$
$\Delta\delta^b$ (C=O)	-0.03	+3.4	+2.4
$\Delta\nu^c$ (C=O)	± 0	-30 / -44	-31 / -44

^a $\Delta\nu = \nu(\text{Komplex}+\text{Ac}_2\text{O})-\nu(\text{Ac}_2\text{O})$. ^b $\Delta\delta = \delta(\text{Komplex}+\text{Ac}_2\text{O})-\delta(\text{Ac}_2\text{O})$. ^c Die Reaktionen wurden unter Verwendung von 1 Äq. Essigsäureanhydrid und 1 Äq. $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2$, AgSbF_6 oder $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2/2\text{AgSbF}_6$ in CH_2Cl_2 (IR) bzw. CD_2Cl_2 (^{13}C -NMR) bei RT durchgeführt.

Zugabe von $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2$ führt zu keiner signifikanten Veränderung sowohl im IR- als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum von Essigsäureanhydrid. Eine Wechselwirkung zwischen beiden Verbindungen ist mittels IR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie nicht nachweisbar. Diese Beobachtung steht auch mit dem experimentellen Befund im Einklang, dass $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2$ die FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung von Anisol mit Essigsäureanhydrid nicht katalysiert. Hingegen kann eine bedeutende Veränderung in den IR- und ^{13}C -NMR-Spektren bei Verwendung von AgSbF_6 und der Kombination $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2/2\text{AgSbF}_6$ beobachtet werden. Sowohl das Auftreten von zwei neuen, nach *kleineren Wellenzahlen* verschobenen Schwingungsbanden (symmetrische und asymmetrische C=O-Valenzschwingung) im IR-Spektrum als auch die Verschiebung des Carbonyl-C-Atoms im ^{13}C -NMR-Spektrum nach *tieferem Feld* geben deutliche Hinweise auf eine Koordination kationischer Metallzentren mit dem Carbonyl-Sauerstoffatom im Sinne eines Lewis-Säure- Lewis-Base-Komplexes.^{44,57,64} Dies deutet wiederum auf eine Aktivierung der Carbonylfunktion(en) durch AgSbF_6 bzw. den kationischen Pt-Komplex hin, wodurch ein nucleophiler Angriff erleichtert ist.

Versuche, einen sich möglicherweise bildenden Komplex aus der kationischen Platin(II)-spezies und Essigsäureanhydrid zu kristallisieren, schlugen fehl.

In weiteren Experimenten wurden die Wechselwirkungen der Komplexe $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2$, AgSbF_6 und $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2/2\text{AgSbF}_6$ mit Anisol NMR-spektroskopisch untersucht. Auch hier wurde jeweils ein Äquivalent des Komplexes mit einem Äquivalent Anisol in CD_2Cl_2 umgesetzt. Tab. 13 gibt die Veränderungen in den chemischen Verschiebungen der jeweiligen C-Atome gegenüber freiem Anisol an. Die Daten der entsprechenden ^1H -NMR-Spektren sind nicht angegeben, da die Veränderungen in den chemischen Verschiebungen nicht signifikant sind.

Tab. 13: Veränderungen ($\Delta\delta^a$, ppm) der ^{13}C -Verschiebungen von Anisol in Gegenwart verschiedener Komplexe^b

	$(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2$	AgSbF_6	$(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2/2\text{AgSbF}_6$
C(ipso)	-0.06	+2.3	+1.7
C(ortho)	-0.05	+0.5	+0.4
C(meta)	+0.08	-1.5	-1.2
C(para)	-0.04	-8.4	-5.9
OMe	-0.02	+0.5	+0.5

^a $\Delta\delta = \delta(\text{Komplex}+\text{Anisol})-\delta(\text{Anisol})$. ^b Die Reaktionen wurden unter Verwendung von 1 Äq. Anisol und 1 Äq. $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2$, AgSbF_6 oder $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2/2\text{AgSbF}_6$ in CD_2Cl_2 bei RT durchgeführt.

Auch hier zeigt sich, dass $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2$ zu keiner signifikanten Veränderung in der ^{13}C -Verschiebung von Anisol führt. Eine Wechselwirkung zwischen beiden Verbindungen ist mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie somit nicht nachweisbar. Auch dies steht mit dem experimentellen Befund im Einklang, dass $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2$ die FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung von Ac_2O mit Anisol nicht katalysiert. Bedeutende Veränderungen können jedoch in Gegenwart von AgSbF_6 oder $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2/2\text{AgSbF}_6$ beobachtet werden. Hier tritt eine *signifikante Hochfeldverschiebung* für das *para*-C-Atom von Anisol ein ($\Delta\delta = -8.4$ ppm bzw. -5.9 ppm), was auf eine *erhöhte* Elektronendichte an dieser Position, an der die Acylierung mit sehr hoher Selektivität stattfindet, hinweist. Das Signal des sich an dieser Position befindlichen Protons ist im ^1H -NMR vollständig erhalten.

Die Beobachtungen aus den ^{13}C -NMR-Spektren lassen sich am besten mit einer bevorzugten Koordination des Metallzentrums an das π -System des aromatischen Ringes interpretieren. Genauere Aussagen über die Haptizität lassen sich jedoch nicht machen. Es ist denkbar, dass das primär entstehende Intermediat eine reversible, elektrophile Substitution unter Bildung eines *para*-substituierten Pt- oder Ag-Komplexes **146** eingeht.^{65,66} Diese Spezies, nur in sehr geringer Konzentration in der Reaktionsmischung enthalten und somit nicht detektierbar, könnte ausreichende Reaktivität gegenüber dem aktivierten acylierenden Reagenz besitzen, dass eine *ipso*-Substitution stattfindet. Folgender katalytischer Kreislauf könnte bei der FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung von Anisol durchlaufen werden (Abb. 34).

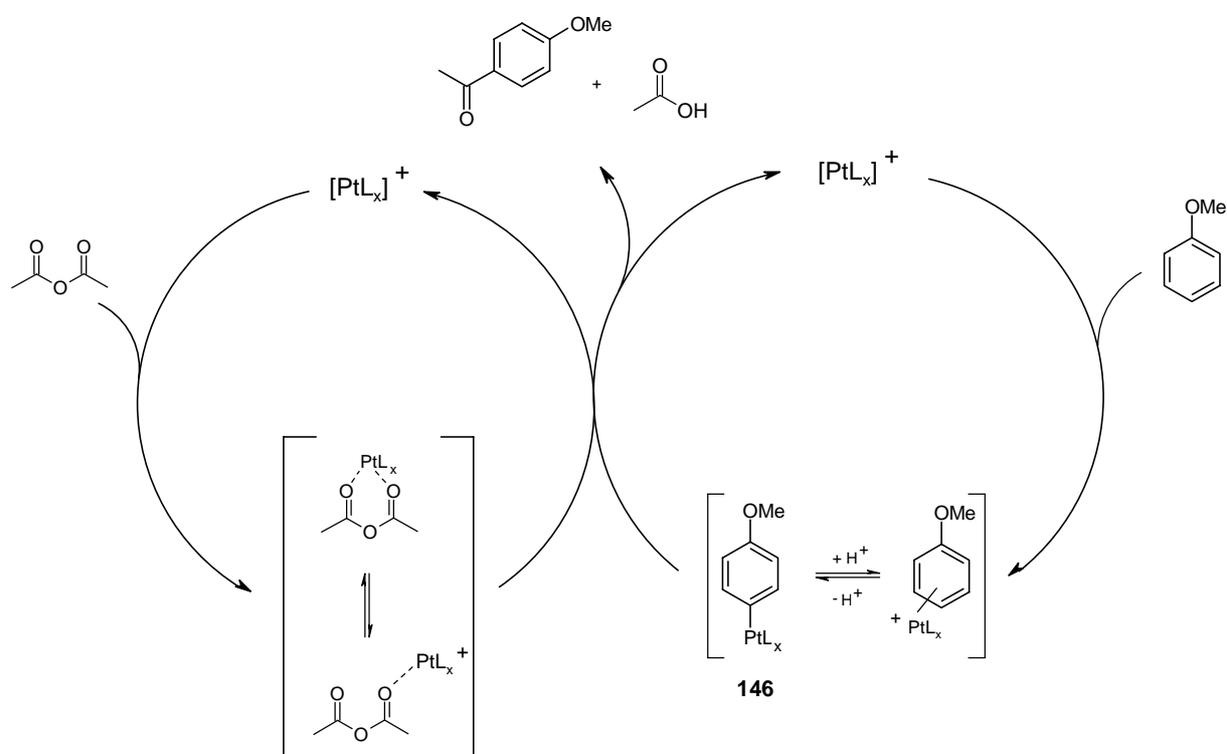


Abb. 34: Möglicher katalytischer Kreislauf bei der Acylierung von Anisol

Dieser Vorschlag zum Mechanismus der Acylierung von Anisol stellt jedoch nur eine von mehreren Möglichkeiten dar und sollte daher kritisch betrachtet werden.

AgSbF_6 und $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2/2\text{AgSbF}_6$ zeigen in den spektroskopischen Untersuchungen sowohl bei Essigsäureanhydrid als auch bei Anisol ein sehr ähnliches Verhalten. Diesem steht jedoch eine erheblich unterschiedliche katalytische Aktivität bei der Acylierung von Anisol mit Essigsäureanhydrid gegenüber (Tab. 8, Einträge 4 und 20). Beide Verbindungen vermögen aufgrund der spektroskopischen Beobachtungen die Ausgangsverbindungen

Essigsäureanhydrid und Anisol zu aktivieren. Es können jedoch auch noch zusätzlich Effekte hinzukommen, die mit Hilfe der IR- und NMR-Spektroskopie nicht erfasst werden können.

Um genauere Aussagen über die katalytisch aktive Spezies zu machen, wurden ESI-MS-Untersuchungen durchgeführt. Hierzu wird eine Mischung aus 1 Äq. $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2$ und 2 Äq. AgSbF_6 in CH_2Cl_2 angesetzt und nach 30 Min. der Niederschlag (AgCl) abfiltriert. Mittels ESI-MS-Untersuchung der Lösung können folgende kationische Platin(II)-Komplexe identifiziert werden (siehe Abb. 35; siehe auch Anhang): $[(\text{PhCN})_2\text{PtCl}]^+$ (**I**), $[(\text{PhCN})_3\text{PtCl}]^+$ (**II**), $[(\text{PhCN})_3\text{PtCl}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ (**III**) und $[(\text{PhCN})_2\text{PtCl}(\text{AgCl})]^+$ (**IV**).

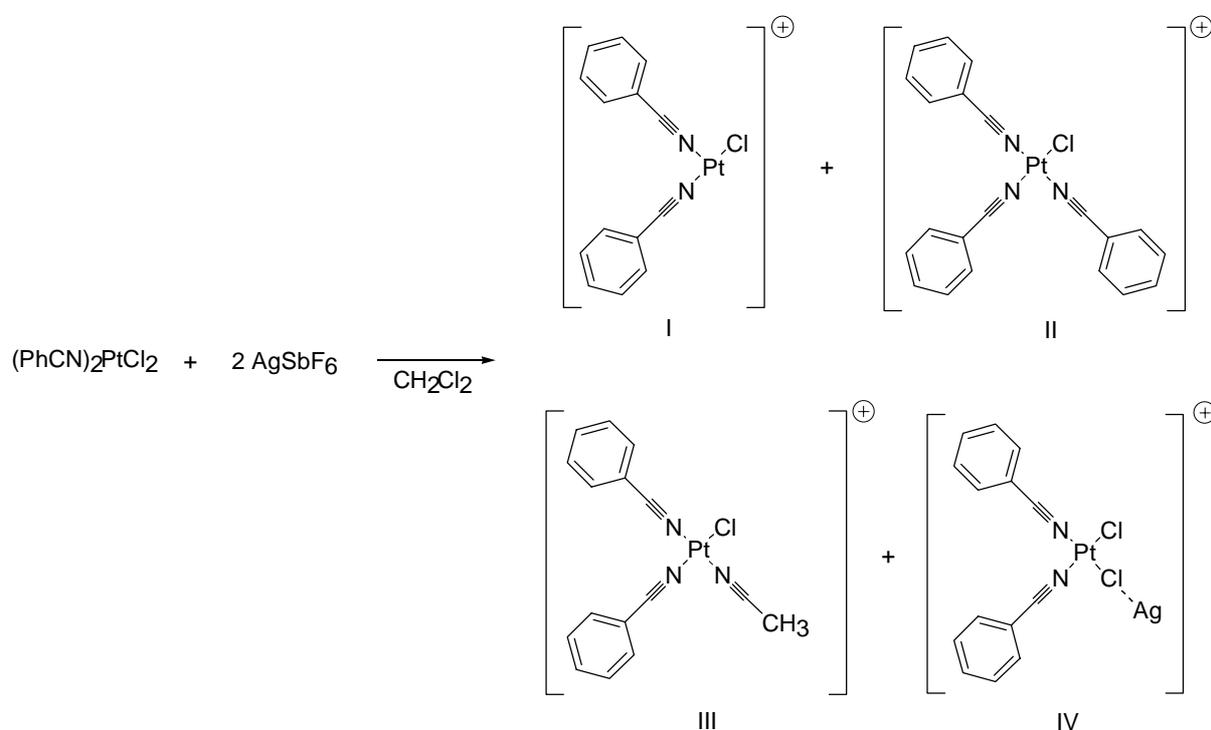


Abb. 35: Mittels ESI-MS nachweisbare kationische Platin-Spezies

Das im Komplex **III** an das Platin gebundene Acetonitril stammt aus dem bei der ESI-Messung zugesetztem Lösungsmittel Acetonitril.

Der erwartete, kationische Pt-Komplex, dem beide Chloratome mit Hilfe des Silbersalzes entzogen werden ($[(\text{PhCN})_2\text{Pt}]^{2+}$), kann hingegen nicht nachgewiesen werden. Daraus kann jedoch nicht geschlossen werden, dass diese Spezies nicht vorliegt, wahrscheinlich steht diese Spezies im Gleichgewicht mit Komplex **I**. Mit Hilfe von ESI-MS ist es somit gelungen, mehrere kationische Pt-Komplexe in Lösung nachzuweisen, die für die katalytische Aktivität in FRIEDEL-CRAFTS-Acylierungen verantwortlich sein könnten.

Weiterhin wurde eine Lösung des Katalysatorsystems $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2/2\text{AgSbF}_6$ mit Anisol (1 Äq.) versetzt und durch eine ESI-MS-Untersuchung charakterisiert. Es kann der Chloridfreie Pt(II)-Komplex $[(\text{PhCN})_2\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{OMe-H})]^+$ (**V**) identifiziert werden, der aus der Kombination von Komplex **I** und Anisol unter Abspaltung von HCl entsteht (siehe Abb. 36).

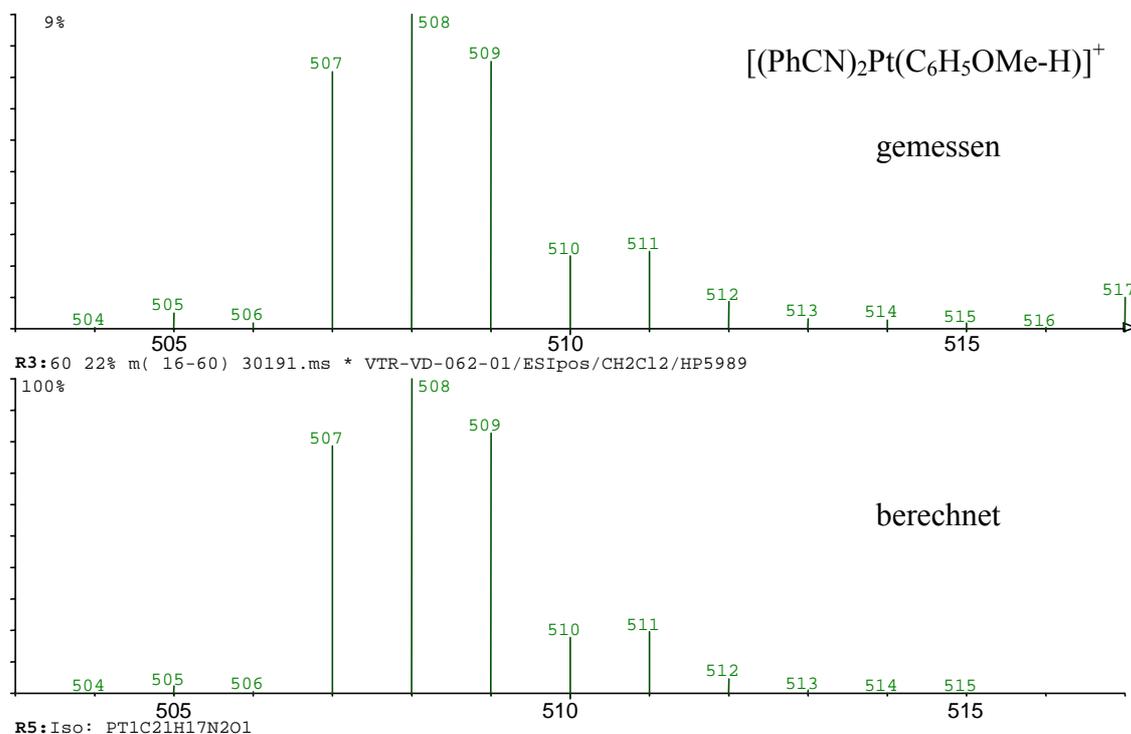


Abb. 36: Gemessenes und berechnetes Isotopenmuster von $[(\text{PhCN})_2\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{OMe-H})]^+$ (**V**)

Führt man das Experiment mit selektiv an der *para*-Position monodeuteriertem Anisol **147** (Deuterierungsgrad >98 %) durch, so kann ausschließlich derselbe Komplex $[(\text{PhCN})_2\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_4\text{DOMe-D})]^+$ (**V**) beobachtet werden. In diesem Fall wird somit selektiv das Deuterium an der *para*-Position des 4*D*-Anisols (als DCl) abgespalten. Dies zeigt, dass das Proton an der *para*-Position von Anisol, an der auch die Acylierung in Gegenwart von Ac_2O stattfindet, durch eine Wechselwirkung mit dem Lewis-sauren Pt-Komplex für eine Abspaltung aktiviert wird. Dieser Versuch gibt lediglich Hinweise auf eine mögliche Wechselwirkung zwischen dem kationischen Platinkomplex und der *para*-Position im Anisol, die jedoch keine Rückschlüsse auf die Vorgänge während der Friedel-Crafts-Acylierung zulassen. Die Bedingungen während der ESI-MS-Messung ($T = 200^\circ\text{C}$, $U \sim 3\text{kV}$) sind nicht mit denen der FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung vergleichbar.

ESI-MS-Messungen einer Lösung von $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2/2\text{AgSbF}_6$ und Essigsäureanhydrid (1 Äq.) in CH_2Cl_2 führten lediglich zum Nachweis der bereits oben genannten kationischen Pt(II)-Spezies **I-IV**. Eine im IR- und ^{13}C -NMR-Spektrum erkennbare Adduktbildung zwischen einem kationischen Pt-Komplex und Essigsäureanhydrid kann nicht nachgewiesen werden.

Mit Hilfe spektroskopischer Methoden konnten Hinweise auf die katalytisch aktive Spezies und deren Wechselwirkung mit den Ausgangsverbindungen erhalten werden. IR-, NMR- und ESI-MS-Untersuchungen zeigen, dass kationische Pt(II)-Komplexe sowohl die Carbonylfunktion in Essigsäureanhydrid als auch die *para*-C-H-Bindung in Anisol aktivieren.

Abschließend soll noch auf einen weiteren, denkbaren Mechanismus hingewiesen werden: Während der FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung unter Verwendung des Katalysatorsystems Übergangsmetallchlorid/ AgSbF_6 könnte es intermediär auch zur Bildung von Antimonpentafluorid (SbF_5) kommen. Antimonpentafluorid ist eine der stärksten Lewis-Säuren und kann daher auch die FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung aromatischer Verbindungen katalysieren.⁶⁷ Aus ^{19}F -NMR-Untersuchungen können keinerlei Aussagen über das Vorliegen oder Nichtvorliegen von SbF_5 gemacht werden. Eine Acylierung von Anisol mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 5 mol% SbF_5 ergibt nach 20 h bei 40°C eine isolierte Ausbeute von 54 % an 4-Methoxyacetophenon (*para*- : *ortho*-substituiertem Produkt $\geq 99:1$). Dieses Ergebnis spricht für eine katalytische Aktivität während der Reaktion. Sollte es jedoch zu einer intermediären Bildung von SbF_5 bei den Acylierungsreaktionen kommen, so müssen noch weitere Effekte zur katalytischen Aktivität der Pt-Ag-Systeme beitragen, da die Ausbeuten hier unter sonst gleichen Bedingungen zwischen 70 und 80 % liegen.

2.7 FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung von Toluol unter Verwendung kationischer Platinkomplexe

Das oben beschriebene Katalysatorsystem $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2/\text{AgSbF}_6$ führt zu guten Ergebnissen bei der katalytischen FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung mäßig bis stark aktivierter aromatischer Verbindungen. Eine Acylierung schwach aktivierter Aromaten gelingt lediglich in geringen Ausbeuten. Aufgrund der sehr guten Ergebnisse mit den Katalysatorkombinationen $\text{CuCl}_2 \cdot 2[\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]/2\text{AgSbF}_6$ und $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2/2\text{AgSbF}_6$ bei der Acylierung von Anisol wurden diese auch in der Acylierung von Toluol mit Essigsäureanhydrid getestet. Leider können nur Ausbeuten von 3 % bzw. 2 % an 4-Methylacetophenon erreicht werden. Auch die Acylierung von Toluol mit Benzoesäureanhydrid anstelle von Essigsäureanhydrid gelang unter Verwendung der Kombination $(\text{PEt}_3)_2\text{PtCl}_4/2\text{AgSbF}_6$ lediglich mit einer Ausbeute von 4 %. In allen Fällen wurde Toluol als Lösungsmittel verwendet und die Reaktionen bei 80°C durchgeführt.

Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen bildete die Überlegung, dass kationische Übergangsmetallkomplexe in verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedliche Aktivitäten zeigen. Der Wahl des Gegenions und somit auch des Silber(I)-salzes kommt in diesem Zusammenhang eine besondere Bedeutung zu, da sich hierüber die Aktivität der Komplexe beeinflussen lässt.

Das Hauptaugenmerk richtete sich zunächst auf die Variation des Silber(I)-salzes. Untersucht wurde die Acylierung von Toluol **148** mit Benzoesäureanhydrid **122** zu Methylbenzophenon **149** (Abb. 37, Tab. 14).

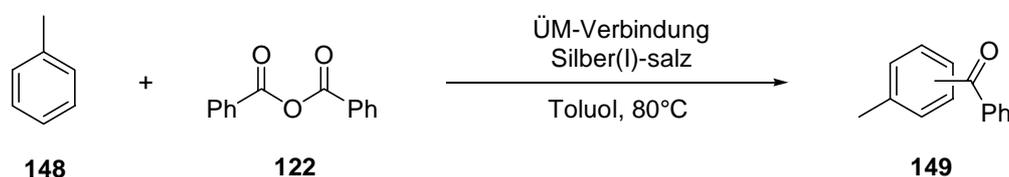


Abb. 37: Katalytische FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung von Toluol mit Benzoesäureanhydrid

Tab. 14: Vergleich der Aktivität verschiedener ÜM-Verbindungen in der Acylierung von Toluol **148** mit Benzoessäureanhydrid **122**^a

Eintrag	ÜM-Verbindung	AgX	Zeit [h]	Ausbeute ^b (%)
1	(PhCN) ₂ PtCl ₂ (2.5 mol%)	AgOTf (5 mol%)	48	31 (65:3:32) ^c
2		AgPF ₆ (5 mol%)	48	-
3		AgBF ₄ (5 mol%)	48	-
4	---	AgOTf (5 mol%)	48	-
5	(COD)PtCl ₂ (2.5 mol%)	AgOTf (5 mol%)	48	52 (68:3:29) ^c
6	(PEt ₃) ₂ PtCl ₄ (2.5 mol%)	---	48	-
7		AgOTf (5 mol%)	48	51 (67:3:30) ^c
8		AgOTf (10 mol%)	48	61 (68:2:30) ^c
9	PtCl ₄ (2.5 mol%)	---	48	-
10		AgOTf (5 mol%)	48	59 (66:3:31) ^c
11		AgOTf (10 mol%)	48	71 (67:2:31) ^c
12	RuCl ₃ ·(H ₂ O) _n (2.5 mol%)	---	48	-
13		AgOTf (5 mol%)	48	60 (66:3:31) ^c
14		AgOTf (7.5 mol%)	72	73 (68:2:30) ^c
15	RhCl ₃ ·(H ₂ O) _n (2.5 mol%)	---	48	-
16		AgOTf (7.5 mol%)	96	71 (66:3:31) ^c
17	CuCl ₂ ·2P(C ₆ F ₅) ₃ (2.5 mol%)	AgOTf (5 mol%)	48	-

^a Alle Reaktionen wurden in Toluol bei 80°C durchgeführt. ^b Isolierte Ausbeuten an 2-,3- und 4-Methylbenzophenon bezogen auf Benzoessäureanhydrid. ^c Verhältnis *para*-: *meta*-: *ortho*-Substitution (GC, Reaktionsmischung).

Da (PhCN)₂PtCl₂ in Kombination mit AgSbF₆ zu sehr schlechten Ausbeuten in der FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung von Toluol führt, wurden die Silbersalze AgOTf, AgPF₆ und AgBF₄ getestet. Die Systeme (PhCN)₂PtCl₂ (2.5 mol%)/AgPF₆ (5 mol%) und (PhCN)₂PtCl₂ (2.5 mol%)/AgBF₄ (5 mol%) zeigen keine Aktivität (Tab. 14, Einträge 2 und 3), jedoch kann unter Verwendung von AgOTf eine Gesamtausbeute von 31 % an *para*-, *meta*- und *ortho*-

substituiertem Produkt isoliert werden (Tab. 14, Eintrag 1). Die mittels GC-MS bestimmte Produktverteilung *para:meta:ortho* = 65:3:32 zeigt eine nur geringe Selektivität der Reaktion zugunsten des 4-Methylbenzophenons. Eine katalytische Aktivität von AgOTf in Abwesenheit von $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2$ wird nicht beobachtet (Tab. 14, Eintrag 4). Während der Generierung des kationischen Komplexes wurde die Beobachtung gemacht, dass sich nach der Zugabe des AgOTf zu einer Lösung von $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2$ in Toluol allmählich ein farbloser Niederschlag bildet, bei dem es sich um AgCl handelt. Im Gegensatz hierzu kann diese Niederschlagsbildung bei der Kombination $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2/2\text{AgSbF}_6$ nicht beobachtet werden, es scheidet sich jedoch ein Niederschlag an den Wänden des Kolbens ab. Dies deutet darauf hin, dass im Falle der Kombination $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2/2\text{AgSbF}_6$ wahrscheinlich keine ausreichende Bildung der kationischen Spezies stattfindet und somit auch die Ausgangsverbindungen nicht in ausreichendem Maße aktiviert werden.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurden weitere Platin-Komplexe in Kombination mit AgOTf untersucht. Unter Verwendung des Systems $(\text{COD})\text{PtCl}_2$ (2.5 mol%)/AgOTf (5 mol%) kann eine Ausbeute von 52 % an **149** isoliert werden (Tab. 14, Eintrag 5). Wahrscheinlich ist hier die Lewis-Acidität durch den im Vergleich zu PhCN weniger elektronenschiebenden Liganden COD erhöht. Die Untersuchung der Platin(IV)-Verbindungen $(\text{PEt}_3)_2\text{PtCl}_4$ und PtCl_4 führte nur in Gegenwart von 10 mol% AgOTf zu einer Steigerung der Ausbeute auf 61 % bzw. 71 % an **149** (Tab. 14, Einträge 8 und 11). In diesen Fällen können sich wahrscheinlich durch die Verwendung von 4 Äq. AgOTf katalytisch wirksame Spezies ausbilden, die eine höhere positive Ladung am Metallatom und somit einen stärkeren Lewis-Säure-Charakter aufweisen.

Als weitere Übergangsmetallverbindungen wurden die Komplexe $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ und $\text{RhCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ in Kombination mit AgOTf getestet. Auch hier zeigt sich, dass in Gegenwart von 3 Äq. AgOTf die höchsten Ausbeuten erzielt werden können (73 % bei $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ (2.5 mol%)/AgOTf (7.5 mol%), 71 % bei $\text{RhCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ (2.5 mol%)/AgOTf (7.5 mol%)). Die mögliche Bildung von Trifluormethansulfonsäure, deren katalytische Aktivität bei FRIEDEL-CRAFTS-Acylierungen bereits von EFFENBERGER nachgewiesen wurde,^{62b,c,d} kann auch hier nicht ausgeschlossen werden. Das System $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (2.5 mol%)/AgOTf (5 mol%) erweist sich bei dieser Reaktion als inaktiv (Tab. 14, Eintrag 17).

Das Verhältnis der Produktverteilung *para-: meta-: ortho*-Methylbenzophenon ist bei allen Reaktionen nahezu identisch; leider ist die Selektivität zugunsten des *para*-Methylbenzophenons nur moderat.

Weiterhin wurde durch den Zusatz von Tris-(pentafluorphenyl)-phosphan ($\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, 2 Äq. bezogen auf die ÜM-Verbindung) versucht, die Löslichkeit der ÜM-Verbindung in Toluol zu erhöhen und somit eine leichtere Bildung der kationischen ÜM-Komplexe zu ermöglichen. Die isolierten Ausbeuten an **149** sind jedoch identisch oder liegen leicht unter denen, die in den Reaktionen ohne Zusatz von Tris-(pentafluorphenyl)-phosphan erzielt werden.

Essigsäureanhydrid erweist sich in der Acylierung von Toluol unter Verwendung der in Tab. 14 genannten Katalysatorkombinationen als unreaktiv. Eine Erklärung für dieses Verhalten kann nicht gegeben werden.

Zusammenfassend konnten durch Variation des Silbersalzes (des Gegenions) katalytisch wirksame Systeme gefunden werden, die die FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung von Toluol mit Benzoessäureanhydrid ermöglichen. Somit konnte das Prinzip der Wechselwirkung „weiches“ Metallatom – „hartes“ Carbonylsauerstoffatom auch auf die Acylierung schwach aktivierter Aromaten erweitert werden.

2.8 Verwendung kationischer Platinkomplexe zu Furansynthesen

Furane gehören zu den wichtigsten heterozyklischen Verbindungen und treten in einer Vielzahl von Naturstoffen auf.⁶⁸ Aufgrund ihrer vielseitigen biologischen Aktivität werden sie als Pharmazeutika, Insektizide sowie als Aroma- und Duftstoffe verwendet.⁶⁹ In der organischen Synthese dienen sie als variable Synthesebausteine für den Aufbau zyklischer und nicht-zyklischer Verbindungen.⁷⁰ Daher wurden viele Anstrengungen zur Entwicklung neuer Synthesemethoden für Furane unternommen. Im Laufe der Jahre konnten eine Vielzahl unterschiedlicher Strategien entwickelt werden, von denen die bedeutendsten im Folgenden genannt seien.

Die ältesten und wohl bekanntesten Methoden zur Synthese von Furanen sind die unter Säurekatalyse verlaufende Cyclokondensation von 1,4-Dicarbonylverbindungen (PAAL-KNORR-Synthese)⁷¹ und die FEIST-BENARY-Reaktion.⁷² Neben diesen klassischen Verfahren konnten eine Vielzahl neuer Methoden zur regioselektiven Synthese substituierter Furane ausgehend von acyclischen Vorläufern entwickelt werden.^{70c} Bedeutende Strategien verwenden funktionalisierte Alkinderivate als Ausgangssubstanzen. Eine bemerkenswerte Methode basiert auf der Cycloisomerisierung⁷³ von 2-Alken-4-in-1-olen **150** (Abb. 38).

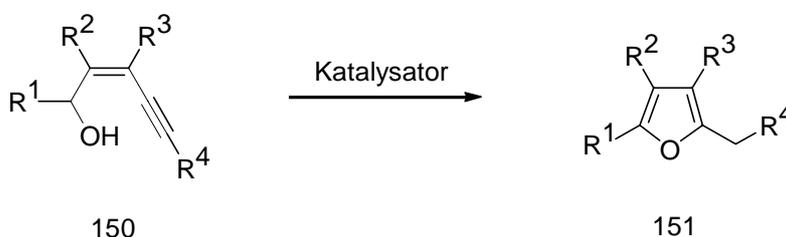


Abb. 38: Furansynthese mittels Cycloisomerisierung von 2-Alken-4-in-1-olen **150**

MARSHALL gelang die Synthese von Furanen unter basischen Bedingungen,⁷⁴ die Cycloisomerisierung kann jedoch auch unter Verwendung von Ruthenium-⁷⁵ und Palladium-Katalysatoren^{75b,76} erreicht werden.

Ein Meilenstein auf dem Gebiet der Übergangsmetallkatalysierten Furansynthesen ist die Entdeckung MARSHALLS, dass Allenylketone **152** durch Rh(I)- oder Ag(I)-Katalysatoren selektiv zu Furanen isomerisiert werden können (Abb. 39).⁷⁷

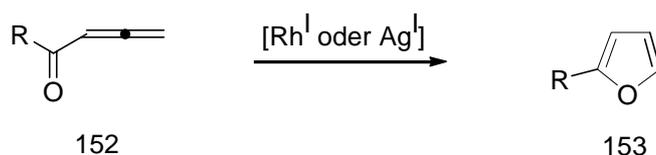


Abb. 39: Isomerisierung von Allenylketonen **152** zu Furanen **153**

Die Cyclisierung von Allenylketonen zu Furanen konnte auch mit Pd(0)-,⁷⁸ Pd(II)-⁷⁹ und Au(III)-Verbindungen⁸⁰ erreicht werden.

Eine weitere Methode verwendet funktionalisierte γ,δ -Alkinone als acyclische Ausgangssubstanzen, die unter Säurekatalyse⁸¹ oder Einsatz von Basen⁸² zu den jeweiligen Furanen cyclisiert werden können. Palladiumverbindungen katalysieren die Furanbildung ebenfalls, jedoch ist in diesen Fällen die Anwesenheit von Vinyl- oder Aryltriflaten bzw. -halogeniden erforderlich.⁸³ UTIMOTO gelang die Bildung von Furanen aus β,γ -Alkinonen unter Pd(II)-Katalyse, auch hier müssen Protonen oder Allylchloride zum Abfangen der intermediär gebildeten Organopalladium-Spezies anwesend sein.⁸⁴

In einer neueren Arbeit synthetisierte ARCADI Furane aus β -Dicarbonylverbindungen in Gegenwart von Propargylbromid, DBU und katalytischen Mengen an CuI.⁸⁵

Als weitere Pd(II)-katalysierte Zugangswege zu Furanen seien die von TROST⁸⁶ entwickelte Kupplung von terminalen Alkinen und γ -Hydroxyalkinoaten und die von UTIMOTO⁸⁷ beschriebene Umsetzung von substituierten 3-Alkin-1,2-diole zu 2,4-disubstituierten Furanen erwähnt.⁸⁸

Über die Synthese von Furanen mittels Platin-Komplexen ist bis dato nichts bekannt. Es erschien uns daher von Interesse, das Verhalten von Platin-Komplexen in Furansynthesen zu untersuchen.

Ausgangspunkt für unsere Überlegungen war die Eigenschaft kationischer Platinverbindungen, sowohl Carbonylfunktionen^{6-9,11,13-16,18} als auch Alkine²⁴⁻²⁸ zu aktivieren. Es sollte somit möglich sein, Moleküle, die eine Carbonyl- und eine Alkin-Funktion tragen, mit Hilfe von kationischen Platin(II)-komplexen in Furane umzuwandeln (Abb. 40). Als Ausgangsverbindungen schienen uns γ,δ -substituierte Alkinone **154** besonders geeignet.

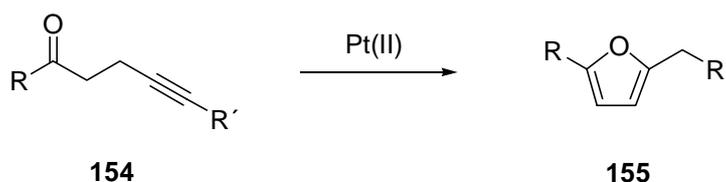


Abb. 40: Furansynthese mittels kationischer Pt(II)-Komplexe

Diese Überlegungen zur Synthese von Furanen sollten nun anhand einiger Reaktionen getestet werden. Als Substrate wurden die aliphatischen und aromatischen Alkinone **156**, **158** und **160** verwendet, die in Gegenwart der Katalysatorkombinationen $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2$ (2.5 mol%)/ AgSbF_6 (5 mol%), $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2$ (2.5 mol%)/ AgOTf (5 mol%) und $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2$ (2.5 mol%)/ AgPF_6 (5 mol%) umgesetzt wurden. Die kationischen Platin-Komplexe werden *in situ* durch Zugabe des Silber(I)-salzes zu einer Lösung von $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2$ in Dichlormethan generiert. Aufgrund der guten Erfahrungen bei der katalytischen FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung wurde auch hier Dichlormethan als Lösungsmittel verwendet (Abb. 41).

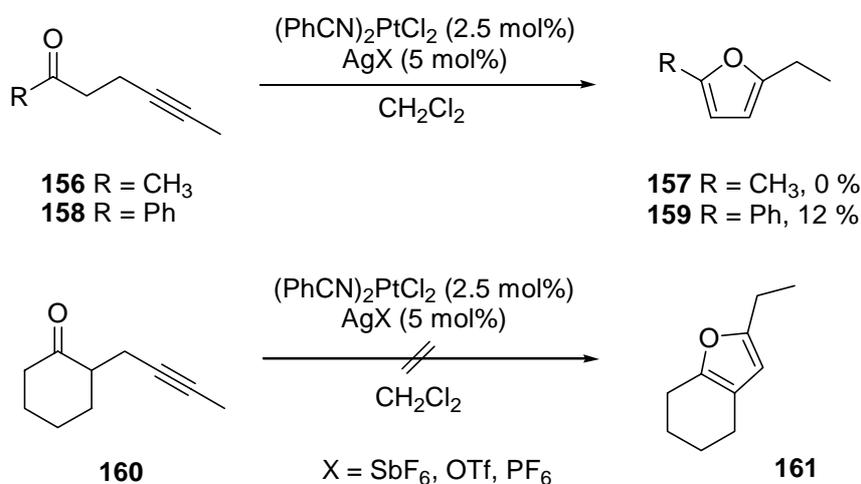


Abb. 41: Reaktion der Alkinone **156**, **158**, und **160** in Gegenwart kationischer Pt-Komplexe

Die Reaktionen wurden sowohl bei RT als auch bei 40°C durchgeführt. Leider konnten in keinem Fall die entsprechenden Furane nachgewiesen werden, es liegen nach 24 h Reaktionszeit lediglich die Ausgangsverbindungen unverändert vor. Nur das Furan **159** kann in Gegenwart der Katalysatorkombination $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2$ (2.5 mol%)/ AgOTf (5 mol%) nach drei Tagen bei 40°C in 12 %iger Ausbeute isoliert werden. Bei Verwendung der Übergangsmetallverbindungen $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$ (2.5 mol%) und $(\text{PEt}_3)_2\text{PtCl}_4$ (2.5 mol%) in

Kombination mit AgOTf (5 mol%) bzw. AgSbF₆ (5 mol%) kann das Furan **161** ebenfalls nicht nachgewiesen werden.

Als weitere Ausgangsverbindung wurde das Alkinon **162** synthetisiert und dessen Verhalten in Gegenwart einer Katalysatorkombination von 2.5 mol% (PhCN)₂PtCl₂ und verschiedener Silber(I)-salze (5 mol%) untersucht (Abb. 42, Tab 15).

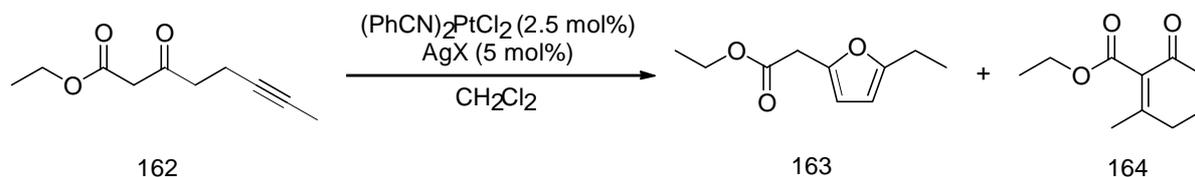
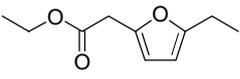
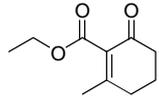


Abb. 42: Umsetzung des Alkinons **162** mit kationischen Platinkomplexen

Tab. 15: Einfluss des Silber(I)-salzes auf die Produktverteilung^a

Eintrag	AgX (5 mol%)	Bedingungen	 163	 164
1	AgOTf	16 h, RT	34 % (GC)	44 % (GC)
2	AgOTf	16 h, -5°C	87 %	<1 % (GC)
3	AgSbF ₆	10 h, RT	<1 % (GC)	66 %
4	AgBF ₄	96 h, RT	-	47 %
5	AgPF ₆	72 h, RT	14 %	30 %
6	AgClO ₄	72 h, RT	19 %	23 %

^a Alle Reaktionen wurden unter Verwendung von 2.5 mol% (PhCN)₂PtCl₂ in Dichlormethan durchgeführt.

Unter Verwendung der Katalysatorkombination (PhCN)₂PtCl₂ (2.5 mol%)/AgOTf (5 mol%) und Durchführung der Reaktion bei RT kann das Furan **163** in 33 % und das Cyclohexenon **164** in 42 % mittels GC-MS nachgewiesen werden (Tab. 15, Eintrag 1). Wird die Reaktionstemperatur auf -5°C gesenkt, so entsteht das Furan **163** als Hauptprodukt und kann mit einer Ausbeute von 87 % erhalten werden (Tab. 15, Eintrag 2). Die Reaktion zeichnet sich durch hohe Selektivität aus, das Cyclohexenon **164** kann mittels GC-MS in nur sehr geringen Mengen beobachtet werden. Wird die Reaktion jedoch in Gegenwart der Katalysatoren (PhCN)₂PtCl₂ (2.5 mol%)/AgSbF₆ (5 mol%) durchgeführt, so kann als Hauptprodukt

überraschenderweise das Cyclohexenon **164** in 66 %iger Ausbeute isoliert werden (Tab. 15, Eintrag 3). Allerdings entstehen neben dem genannten Hauptprodukt viele Nebenprodukte in sehr geringen Mengen, unter anderen das Furan **163**. Eine Senkung der Reaktionstemperatur auf -5°C führt zu keinem Umsatz, bei dieser Temperatur ist der Katalysator nicht aktiv. Von besonderer Wichtigkeit ist in diesem Zusammenhang, dass die Umsetzungen *nur* in Gegenwart des Platin(II)-komplexes *und* der Silber(I)-verbindung ablaufen, die Komplexe alleine zeigen keine katalytische Aktivität. Im Falle der Kombination $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2$ (2.5 mol%)/ AgBF_4 (5 mol%) kann das Cyclohexenon **164** als Hauptprodukt in 47 %iger Ausbeute erhalten werden. Die Selektivität ist bei dieser Reaktion infolge Nebenproduktbildung moderat (Tab. 15, Eintrag 4). Das Furan **163** kann auch hier nicht beobachtet werden. Unter Verwendung der Systeme $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2$ (2.5 mol%)/ AgPF_6 (5 mol%) und $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2$ (2.5 mol%)/ AgClO_4 (5 mol%) können sowohl das Furan **163** als auch das Cyclohexenon **164** isoliert werden (Tab. 15, Einträge 5 und 6). Auch hier erhält man bei einer Reaktionstemperatur von -5°C keinem Umsatz.

Aufgrund dieser Ergebnisse ist es somit möglich, den Reaktionsweg durch Wahl des Gegenions (Silber(I)-salz) gezielt in eine Richtung zu beeinflussen. Die Ausbeuten für die Synthese des Furans **163** sind sehr gut und auch das Cyclohexenon **164** lässt sich in guten Ausbeuten isolieren. Die Ergebnisse zeigen, dass die Anwesenheit einer zweiten Carbonyl-Gruppe (hier Ester-Gruppe) in Nachbarschaft zur Ketogruppe zur Bildung der Furane und Cyclohexenone notwendig ist.

Als nächstes wurde die Stabilität des Furans **163** und des Cyclohexenons **164** in Gegenwart von $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2/\text{AgSbF}_6$ bzw. $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2/\text{AgOTf}$ überprüft (Abb. 43). Es ist möglich, dass sich bei dem System $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2/\text{AgSbF}_6$ aus **162** zuerst das Furan **163** bildet und dieses anschließend zum Cyclohexenon **164** weiterreagiert. Dieselbe Überlegung gilt umgekehrt für das System $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2/\text{AgOTf}$.

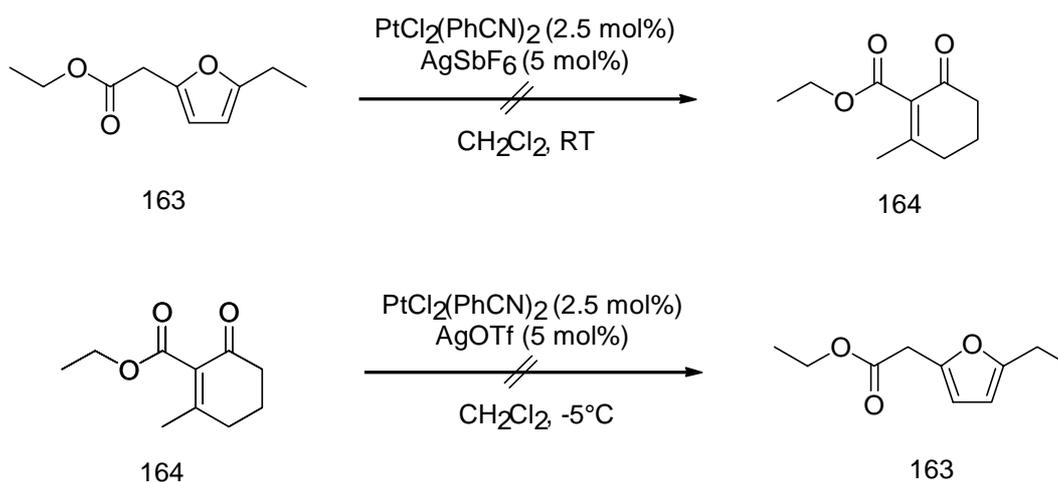


Abb. 43: Untersuchungen zur Stabilität des Furans **163** und des Cyclohexenons **164**

In beiden Reaktionen findet kein Umsatz statt. Diese Experimente zeigen, dass das Alkinon **162** jeweils direkt zu den Verbindungen **163** und **164** reagiert.

Eine weitere Untersuchung wurde bezüglich der Bildung des Cyclohexenons **164** durchgeführt. Es sollte geklärt werden, ob die Keto-Carbonylfunktion zur Bildung des Carbozyklus notwendig ist. Hierzu wurde der Ester **165** synthetisiert und anschließend mit verschiedenen Katalysatorkombinationen umgesetzt (Abb. 44).

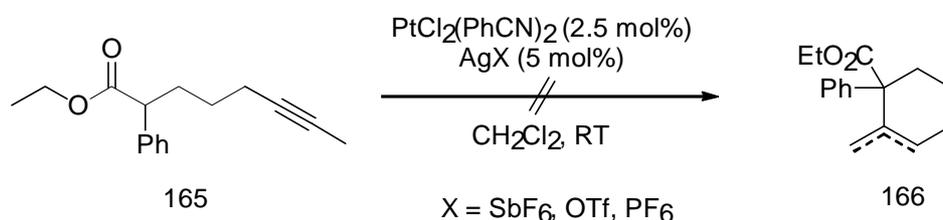
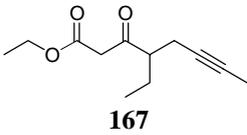
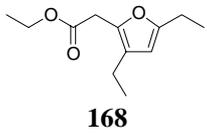
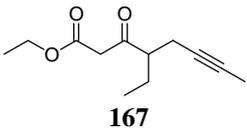
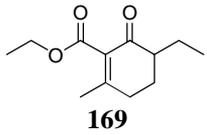
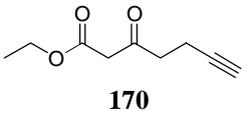
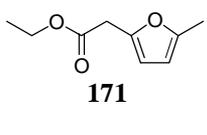
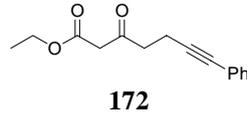
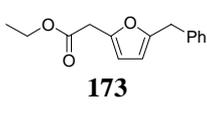
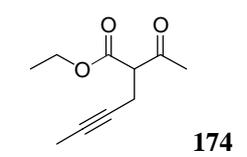
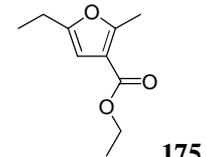
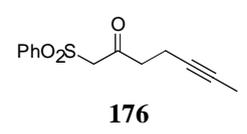
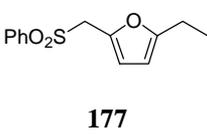
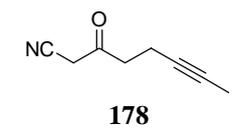


Abb. 44: Umsatz von **165** mit kationischen Platin-Komplexen

In allen Fällen liegt die Ausgangsverbindung **165** unverändert vor. Somit ist zur Bildung des Carbozyklus die Keto-Carbonylfunktion notwendig.

Anhand weiterer Testsubstrate sollte die Anwendungsbreite dieser neu entwickelten Methode untersucht werden. Hierzu wurden eine Reihe weiterer Alkinone synthetisiert und anschließend mit Katalysatorkombinationen aus $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2$ (2.5 mol%) und verschiedenen Silber(I)-salzen (5 mol%) umgesetzt (Tab. 16).

Tab. 16: Umsetzung verschiedener Alkinone mit kationischen Pt-Komplexen^a

Eintrag	Alkinon	Produkt	AgX (5 mol%)	T	Ausbeute ^b (%)
1	 167	 168	AgOTf	-5°C	90
2	 167	 169	AgSbF ₆	RT	65
3	 170	 171	AgOTf	-5°C	82
4	 172	 173	AgOTf	-5°C	88
5	 174	 175	AgOTf	-5°C	89
6	 176	 177	AgOTf	-5°C	88
7	 178	-	AgOTf	-5°C	-

^a Alle Reaktionen wurden unter Verwendung von 2.5 mol% (PhCN)₂PtCl₂ in Dichlormethan durchgeführt. Reaktionsdauer: 16 h. ^b Isolierte Ausbeuten.

Es wurden zunächst Substrate gewählt, die in Nachbarschaft zur Ketofunktion eine Ester-Gruppierung tragen. Alle in Tab. 16 aufgeführten Alkinone lassen sich unter Verwendung des Katalysatorsystems (PhCN)₂PtCl₂ (2.5 mol%)/AgOTf (5 mol%) in sehr guten Ausbeuten zu den entsprechenden Furanen umsetzen (Tab. 16, Einträge 1, 3-5). Die Reaktionen sind auch in diesen Fällen sehr selektiv. In Gegenwart der Katalysatorkombination (PhCN)₂PtCl₂ (2.5 mol%)/AgSbF₆ (5 mol%) lässt sich jedoch lediglich das Alkinon **167** zum entsprechenden Cyclohexenon **169** zyklisieren (Tab. 16, Eintrag 2). Unter diesen

Bedingungen führten die Umsetzungen der Alkinone **170** und **172** zu sehr komplexen Produktgemischen, in denen mittels GC-MS die entsprechenden Furane und Cyclohexenone nur in geringen Mengen nachgewiesen wurden. Leider läßt sich die Richtung der Reaktion nur im Falle des Alkinons **167** durch die Wahl des Gegenions gezielt beeinflussen. Auch eine Änderung des Katalysatorsystems und der Reaktionsbedingungen führen bei den Verbindungen **170** und **172** nicht zum Erfolg.

Als weitere Testsubstrate wurden das Sulfon **176** und das Nitril **178** gewählt. Im Falle des Phenylsulfonyl-substituierten Alkinons **176** kann das entsprechende Furan **177** unter Verwendung des bereits bewährten Katalysatorsystems $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2$ (2.5 mol%)/AgOTf (5 mol%) in 88 %iger Ausbeute isoliert werden (Tab. 16, Eintrag 6). Die Reaktion ist auch hier sehr selektiv. Leider führt die Umsetzung des Sulfons **176** mit den Katalysatorsystemen $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2$ (2.5 mol%)/AgSbF₆ (5 mol%) und $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2$ (2.5 mol%)/AgPF₆ (5 mol%) zur Bildung eines sehr komplexen Produktgemisches. Das Nitril **178** zeigt in Gegenwart des Katalysatorsystems $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2$ (2.5 mol%)/AgOTf (5 mol%) keinerlei Reaktivität, es kann lediglich die Ausgangsverbindung beobachtet werden (Tab. 16, Eintrag 7). Auch eine Änderung der Reaktionsbedingungen führt zu keiner Produktbildung. Die in Gegenwart der Kombination $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2$ (2.5 mol%)/AgSbF₆ (5 mol%) erwartete Bildung des entsprechenden Cyclohexenons tritt ebenfalls nicht ein, auch hier kommt es nur zu einem sehr geringen Umsatz. Unter Verwendung des Katalysatorsystems $\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2$ (2.5 mol%)/AgPF₆ (5 mol%) kann das entsprechende Furan mittels GC-MS in sehr geringen Mengen nachgewiesen werden; da es sich jedoch um ein sehr komplexes Produktgemisch handelt, war eine Isolierung nicht lohnenswert. Das Nitril **178** kann somit in Gegenwart kationischer Platinkomplexe nicht erfolgreich umgesetzt werden. Wahrscheinlich ist dieses Ergebnis auf eine Koordination des N-Atoms der Cyano-Funktion an den kationischen Platin-Komplex zurückzuführen, wodurch dessen katalytische Aktivität stark herabgesetzt wird.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte somit ein neues, auf kationischen Platinkomplexen basierendes System zur Synthese von Furanen entwickelt werden. Voraussetzung hierfür ist jedoch, dass die eingesetzten γ,δ -Alkinone in Nachbarschaft zur Ketofunktion eine elektronenziehende Gruppe tragen, in diesem Fall eine Ester- oder Sulfonyl-Gruppe. Die Wahl des Gegenions bestimmt die Richtung der Reaktion: Im Falle des Trifluormethansulfonat-Ions tritt die erwartete Bildung des Furans ein, während bei Verwendung des Hexafluoroantimonat-Ions das Cyclohexenon beobachtet wurde (2 Beispiele).

2.9 Mechanistische Untersuchungen

Die hohe Selektivität bei der Bildung der Furane und die Beeinflussung der Reaktion über die Wahl des Gegenions werfen die Frage nach dem Mechanismus auf. Im Folgenden sind einige spektroskopische Untersuchungen aufgeführt, die Hinweise auf die Aktivierung der Ausgangssubstanzen und somit auch auf den möglichen Mechanismus geben.

Hierzu wurde 3-Oxo-6-octinsäureethylester **162** mit den Katalysatorkombinationen $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2/2\text{AgSbF}_6$ (1 Äq.) bzw. $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2/2\text{AgOTf}$ (1 Äq.) in CD_2Cl_2 NMR-spektroskopisch bei tiefen Temperaturen untersucht. Die tiefen Temperaturen sind notwendig, da bei RT nur die jeweiligen Produkte beobachtet werden können. Im Falle der Kombination $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2/2\text{AgSbF}_6$ wird eine Temperatur von -20°C gewählt, bei dem System $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2/2\text{AgOTf}$ sogar -80°C , da die Reaktion bei -20°C immer noch so schnell verläuft, dass nur das Furan beobachtet wird. Tab. 17 gibt die Veränderungen in den chemischen Verschiebungen ($\Delta\delta$ in ppm) der Carbonyl-C-Atome (Ester- und Ketofunktion) gegenüber unkomplexiertem 3-Oxo-6-octinsäureethylester **162** an. Die Daten der entsprechenden ^1H -NMR-Spektren sind nicht angegeben, da die Veränderungen nicht signifikant sind.

Eine *signifikante Tieffeldverschiebung* von 6.8 ppm wird für das Carbonyl-C-Atom der Keto-Funktion in Gegenwart der Kombination $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2/2\text{AgSbF}_6$ beobachtet. Dieses ist ein deutlicher Hinweis für eine Koordination kationischer Metallzentren an das Carbonyl-Sauerstoffatom im Sinne einer Lewis-Säure- Lewis-Base-Wechselwirkung.^{44,57} Die Änderungen in den ^{13}C -Verschiebungen aller weiteren Kohlenstoffatome sind nicht signifikant und lassen keine Rückschlüsse auf eine mögliche Wechselwirkung mit den kationischen Pt-Spezies zu. Auch die Signale der Alkin-C-Atome sind gegenüber freiem 3-Oxo-6-octinsäureethylester nur sehr gering verschoben und geben keinen Hinweis auf eine Koordination.

Im Falle der Kombination $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2/2\text{AgOTf}$ sind die Änderungen in den ^{13}C -Verschiebungen aller Kohlenstoffatome sehr gering und nicht signifikant. Hier kann auch eine mögliche Wechselwirkung der kationischen Pt-Spezies mit einer Carbonylgruppe nicht beobachtet werden.

Tab. 17: Veränderungen ($\Delta\delta^a$, ppm) der ^{13}C -Verschiebungen von 3-Oxo-6-octinsäureethylester **162** in Gegenwart verschiedener Komplexe^b

	$(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2/2\text{AgSbF}_6^c$	$(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2/2\text{AgOTf}^d$
C=O (Esterfunktion)	+1.3	± 0
C=O (Ketofunktion)	+6.8	+0.8

^a $\Delta\delta = \delta(\text{Komplex}+3\text{-Oxo-6-octinsäureethylester}) - \delta(3\text{-Oxo-6-octinsäureethylester})$. ^b Die Reaktionen wurden unter Verwendung von 1 Äq. 3-Oxo-6-octinsäureethylester und 1 Äq. $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2/2\text{AgSbF}_6$ oder $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2/2\text{AgOTf}$ in CD_2Cl_2 durchgeführt. ^c -20°C . ^d -80°C .

Weiterhin lässt sich aus den Spektren des 3-Oxo-6-octinsäureethylesters **162** in Kombination mit den Systemen $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2/2\text{AgSbF}_6$ (1 Äq.) und $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2/2\text{AgOTf}$ (1 Äq.) keine Enolbildung beobachten.

Aufgrund der NMR-Beobachtungen wurden in weiteren Experimenten die Wechselwirkung von $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2/2\text{AgSbF}_6$ mit 3-Oxo-6-octinsäureethylester IR-spektroskopisch untersucht. Auch hierzu wurde 3-Oxo-6-octinsäureethylester mit $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2/2\text{AgSbF}_6$ (1 Äq.) in CH_2Cl_2 bei -20°C umgesetzt. Das IR-Spektrum des 3-Oxo-6-octinsäureethylesters in CH_2Cl_2 zeigt 2 Carbonylschwingungsbanden: eine $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingungsbande der Carbonylgruppe des Esters bei 1743 cm^{-1} und eine weitere $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingungsbande bei 1718 cm^{-1} , hervorgerufen durch die Ketogruppe. In Gegenwart von $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2/2\text{AgSbF}_6$ kann nur noch eine Carbonylschwingungsbande bei 1723 cm^{-1} beobachtet werden. Eine Erklärung dieser Beobachtung kann nicht gegeben werden. Eine mögliche Enolbildung kann dem IR-Spektrum nicht entnommen werden. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie konnten somit keine weiteren Hinweise auf einen möglichen Mechanismus erhalten werden.

Die bei den FRIEDEL-CRAFTS-Acylierungen erfolgreich angewendete ESI-MS-Messung wurde auch an diesem System durchgeführt. Hierzu wurde 3-Oxo-6-octinsäureethylester **162** mit der Katalysatorkombination $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2/2\text{AgSbF}_6$ (1 Äq.) in CH_2Cl_2 bei -20°C umgesetzt und anschließend das AgCl abfiltriert. Leider konnten mittels ESI-Untersuchung fast ausschließlich Silbersalze nachgewiesen werden. Es treten weiterhin zwei sehr schwache Signale auf, von denen das erste dem kationische Pt-Komplex $[(\text{PhCN})_2\text{PtCl}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ entspricht und das zweite keiner Spezies zugeordnet werden kann.

Insgesamt konnte mit Hilfe spektroskopischer Methoden lediglich eine Aktivierung der Keto-Funktion (NMR) und das Nichtvorhandensein eines Enols (NMR, IR) beobachtet werden. Diese wenigen spektroskopischen Hinweise lassen keine Aussagen über einen möglichen Mechanismus der Furan- oder Cyclohexenonsynthese zu. Eine Erklärung der bei der Reaktion beobachteten Gegenion- und Temperatureffekte als auch die für die Furan- und Cyclohexenonbildung notwendige Anwesenheit einer elektronenziehenden Gruppe in Nachbarschaft zur Ketofunktion bedürfen weiterer, detaillierter Untersuchungen.

3 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden drei neue Platin-katalysierte C-C- bzw. C-O-Verknüpfungsreaktionen entwickelt. Hierbei konnten die von Platinverbindungen bzw. kationischen Platinkomplexen bekannten Eigenschaften gezielt umgesetzt werden und führten bei folgenden Reaktionen zum Erfolg:

- (1) Allylierung von Aldehyden und Acetalen mit Allyldimethylchlorsilan
- (2) Katalytische FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung
- (3) Furansynthesen

Im Falle der klassisch durch Lewis-Säuren katalysierten Allylierung (HOSOMI-SAKURAI-Reaktion) und FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung gelang es, die in *stöchiometrischen* Mengen verwendeten Lewis-Säuren durch *katalytische* Mengen an Platin-Verbindungen zu ersetzen. Gleichzeitig können die im Falle der HOSOMI-SKURAI-Reaktion auftretenden Nachteile bei der Addition substituierter Allylsilane an Aldehyde (ausschließliche Bildung des *syn*-Homoallylalkohols) überwunden werden. Die Furansynthesen erfolgen ebenfalls unter Verwendung katalytischer Mengen an kationischen Platin-Komplexen.

Bei der erstgenannten Reaktion handelt es sich um eine durch PtCl_2 - bzw. AgOTf -katalysierte Allylierung von Aldehyden oder Acetalen mit Allyldimethylchlorsilan. Die Eigenschaft von Platin(II), in chloridhaltiger Umgebung Platinat auszubilden, wurde gezielt für die Aktivierung des Allyldimethylchlorsilans eingesetzt. Die Koordination des PtCl_2 an das Chloratom des Allyldimethylchlorsilans erhöht die Elektrophilie des Siliziums und führt somit zur Übertragung der Allylgruppe auf einen Aldehyd oder ein Acetal. Weitere „halophile“ Verbindungen wie AgOTf oder $\text{Hg}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$ können ebenfalls in der Allylierungsreaktion verwendet werden. In diesen Fällen wird die reaktive Spezies allerdings durch den vollständigen Ersatz des Chloratoms im Allyldimethylchlorsilan durch das jeweilige Gegenion (Trifluormethansulfonat oder Trifluoracetat) gebildet. Die katalytisch aktiven Verbindungen werden in 1-5 mol% eingesetzt. Die Allylierungsreaktion weist eine hohe Selektivität gegenüber Aldehyden auf; Ketone, Ester, Alkene, Arylhalogenide, Ether und Nitro-Gruppen werden toleriert. Die entsprechenden Homoallylalkohole können in guten bis sehr guten Ausbeuten (bis 95 %) isoliert werden. Die Addition substituierter Allyldimethylchlorsilane an Aldehyde erfolgt mit guter bis exzellenter Diastereoselektivität.

Das *syn:anti*-Verhältnis der Produkte spiegelt das *E:Z*-Verhältnis der verwendeten Allylsilane wider. Dieses Ergebnis läßt sich mit der Annahme eines cyclischen, sesselartigen Übergangszustandes erklären (Abb. 45).

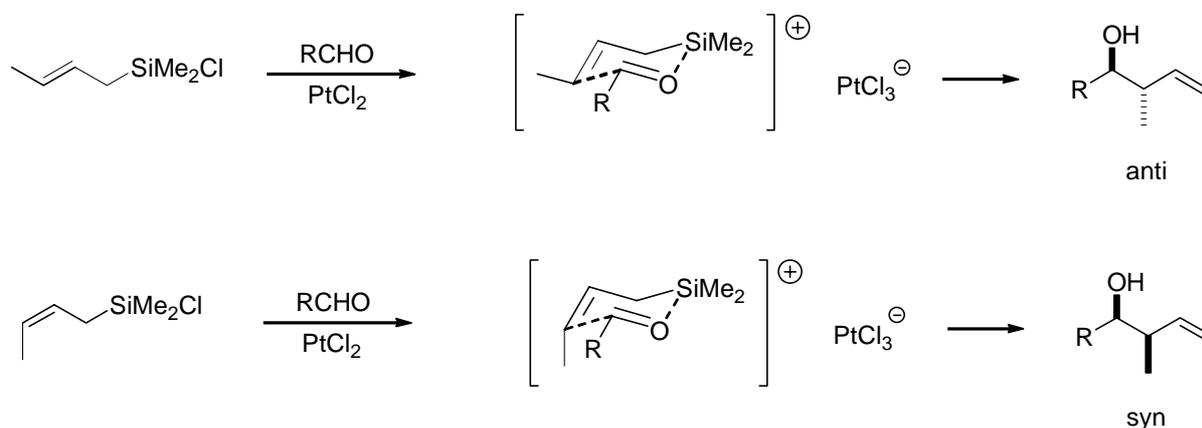


Abb. 45: Stereochemischer Verlauf der Addition von (*E*)- und (*Z*)-Crotylsilan an Aldehyde

Im Übergangszustand wird der Aldehyd wahrscheinlich durch den erhöhten Lewis-Säure-Charakter des Siliziumatoms aktiviert, infolgedessen die Allylgruppe in einem *Hetero-Cope*-artigen Prozess auf den Aldehyd übertragen wird.

Insgesamt zeichnet sich die Reaktion durch hohe Effizienz, leichte Durchführbarkeit und eine große Anwendungsbreite aus.

In der katalytischen FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung konnten die Eigenschaften kationischer Platinkomplexe, Carbonylgruppen und C-H-Bindungen zu aktivieren, erfolgreich angewendet werden. Die bei konventionellen Lewis-Säuren (z.B. AlCl₃, TiCl₄) zu beobachtende Produktinhibierung während der FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung konnte durch das Konzept der Wechselwirkung „hartes“ Carbonylsauerstoffatom – „weiches“ Metallzentrum verhindert werden. Unter den getesteten kationischen Platinkomplexen erweisen sich (PhCN)₂PtCl₂, (COD)PtCl₂ und PtCl₄ (jeweils 2.5 mol%) in Kombination mit AgSbF₆ (5 mol%) als die effektivsten in der Acylierung moderat bis stark aktivierter Aromaten. Die aromatischen Ketone können in Ausbeuten von 60-92 % isoliert werden. Neben Essigsäureanhydrid als Acylierungsmittel können ebenfalls Benzoesäure- und Hexansäureanhydrid erfolgreich eingesetzt werden (Abb. 46).

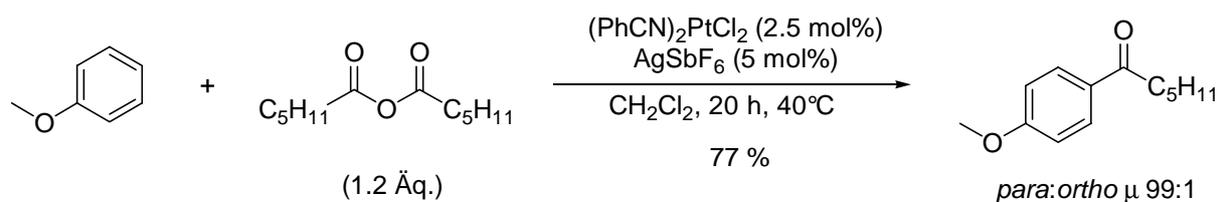


Abb. 46: Katalytische FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung von Anisol

Die Aktivität der kationischen Platin-Komplexe ist stark von der Art des Gegenions (Silber(I)-salz) abhängig. Die Generierung der kationischen Platin-Komplexe erfolgt *in situ* durch Zugabe des Silber(I)-salzes zu einer Lösung des Platinkomplexes in Dichlormethan. Die Katalysatormenge kann sogar auf 1 mol% der Platinverbindung und 2 mol% des Silber(I)-salzes gesenkt werden, jedoch einhergehend mit einer Verlängerung der Reaktionszeit. Eine Vielzahl weiterer Übergangsmetallverbindungen wurde in der katalytischen FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung getestet. Die Kombination $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ (2.5 mol%)/ AgOTf (5 mol%) erweist sich als geringfügig effektiver als das oben genannte Pt-Ag-System. Mit dem System $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2/2\text{AgOTf}$ gelingt sogar die Acylierung von Toluol mit Benzoesäureanhydrid (Lösungsmittel: Toluol), allerdings treten hier alle drei möglichen Substitutionsprodukte auf, wobei eine moderate Selektivität zugunsten des *para*-substituierten Produktes festgestellt werden kann.

Spektroskopische Untersuchungen geben Hinweise auf eine Aktivierung sowohl der Carbonylfunktion des Anhydrids als auch der aromatischen C-H-Bindung des Arens. Mittels ESI-MS-Experimenten konnten jene kationische Platin-Spezies charakterisiert werden, die wahrscheinlich die entscheidende Rolle im katalytischen Prozess spielen.

Die katalytische FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung zeichnet sich insgesamt durch leichte Durchführbarkeit, hohe Effizienz und Selektivität und eine große Anwendungsbreite aus.

Mit Hilfe kationischer Platinkomplexe gelingt ebenfalls die Synthese von Furanen aus γ,δ -Alkinonen. In diesem Falle sollten die Eigenschaften kationischer Platinkomplexe, sowohl Carbonylfunktionen als auch Alkine zu aktivieren, genutzt werden. In Gegenwart der Katalysatorkombination $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2$ (2.5 mol%)/ AgOTf (5 mol%) gelingt die Bildung der Furane, allerdings muss das γ,δ -Alkinon in Nachbarschaft zur Ketofunktion eine elektronenziehende Gruppe (Ester, Sulfon) besitzen (Abb. 47).

Die Reaktion mit unterschiedlich substituierten γ,δ -Alkinonen ist sehr selektiv und liefert die Furane in sehr guten Ausbeuten. Unter Verwendung der Katalysatorkombination $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2$ (2.5 mol%)/ AgSbF_6 (5 mol%) wurde in zwei Fällen das entsprechende Cyclohexenon in guten Ausbeuten isoliert (Abb. 47).

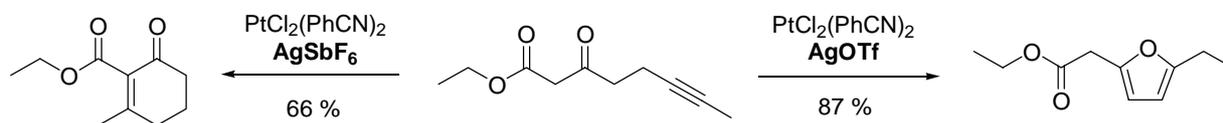


Abb. 47: Beeinflussung der Richtung der Reaktion über die Wahl des Silber(I)-salzes

Die Richtung der Reaktion lässt sich über die Wahl des Gegenions gezielt beeinflussen. Spektroskopische Untersuchungen geben bei der Katalysatorkombination $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2/2\text{AgSbF}_6$ deutliche Hinweise auf eine Aktivierung der Ketogruppe. Eine derartige Aktivierung lässt sich im Falle des Systems $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2/2\text{AgOTf}$ jedoch nicht beobachten. Eine Aktivierung der C-C-Dreifachbindung ist aus NMR- und IR-Messungen bei beiden Systemen nicht ersichtlich. Für die Formulierung eines Mechanismus bedarf es weiterer, detaillierter Untersuchungen.

Teile der vorliegenden Arbeit sind in mehreren Publikationen zusammengefasst worden.⁸⁹

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Hinweise

Feuchtigkeits- und oxidationsempfindliche Reaktionen wurden in ausgeheizten Glasgefäßen unter Argonatmosphäre durchgeführt. Die dabei verwendeten Lösungsmittel wurden durch Destillation über folgenden Reagenzien getrocknet⁹⁰ und unter Argon aufbewahrt : THF, Et₂O (Mg-Anthracen); CH₂Cl₂, CHCl₃ (P₄O₁₀); DMF (Desmodur[®],⁹¹ Dibutylzinndilaurat); Triethylamin (KOH); Toluol (Na/K); DMSO (Vortrocknung MS 4Å, dann CaH₂); CH₃CN, d₃-CH₃CN, d₂-CH₂Cl₂ (CaH₂).

Die verwendeten Aldehyde und das Allyldimethylchlorsilan wurden destillativ gereinigt. Anisol wurde über Na getrocknet. PtCl₂ wurde 12 Stunden bei 60°C und 10⁻³ mbar getrocknet. Die Trocknung der übrigen Übergangsmetallverbindungen erfolgte im Hochvakuum bei RT.

Die Reaktionen wurden durch Dünnschichtchromatographie verfolgt. Dazu wurden Kieselgel-Fertigfolien (Polygram SIL G/UV der Firma Macherey-Nagel, Darmstadt) und ein Gemisch aus Hexan/Essigsäureethylester oder Hexan/MTBE als Laufmittel verwendet. Die Detektion der Substanzen wurde über UV (254 und 366nm) oder durch Ansprühen mit Molybdätophosphorsäure-Cer(IV)sulfat⁹² vorgenommen.

Säulenchromatographische Reinigungen wurden bei leicht erhöhtem Druck (Flash-Chromatographie) mit Kieselgel (Merck, Typ 9385, 230-400 mesh, 60Å Porendurchmesser) als stationäre Phase durchgeführt.⁹³ Als mobile Phase wurde eine Mischung von Hexan/Essigsäureethylester bzw. bei flüchtigeren Verbindungen ein Gemisch aus Hexan/MTBE verwendet.

4.2 Analytische Methoden

4.2.1 NMR-Spektroskopie

NMR-spektroskopische Untersuchungen wurden in 5 mm NMR-Röhrchen an folgenden Bruker-Geräten mit den dazugehörigen Meßfrequenzen vorgenommen: AM 200 and AC 200: 200.1 MHz (^1H), 50.3 MHz (^{13}C); AMX 300 und DPX 300: 300.1 MHz (^1H), 75.5 MHz (^{13}C); AMX 400: 400.1 MHz (^1H), 100.6 MHz (^{13}C), 79.5 MHz (^{29}Si). ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -Spektren wurden über TMS geeicht. Chemische Verschiebungen (δ) werden in ppm, Kopplungskonstanten (J) in Hz angegeben. Die Spektren wurden nach den Regeln für Spektren „erster Ordnung“ ausgewertet.

4.2.2 Infrarotspektroskopie

Für infrarotspektroskopische Untersuchungen wurde ein Nicolet FT-7199-Spektrometer verwendet. Charakteristische Absorptionsbanden wurden über die Wellenzahl in cm^{-1} angegeben.

4.2.3 Massenspektroskopie

Zur Aufnahme der Massenspektren wurde ein Finnigan MAT 8200 (EI, FD) und MAT 95 (HR-MS) verwendet. ESI-Messungen erfolgten an einem HP MS Engine und Ion Spec Ultima FTMS (HR-ESI). GC/MS-Kopplungen wurden mit einem Finnigan MAT SSQ 7000 gemessen.

4.2.4 Analytische Gaschromatographie

Zur quantitativen Analyse von Substanzen wurden die Geräte Siemens Sichromat 1 und Hewlett Packard 5890 (Serie II) unter Verwendung einer „fused silica“-Säule mit Polysiloxanfüllung ($l = 15 \text{ m}$, $\text{Ø} = 0.25 \text{ mm}$) verwendet. Der quantitativen Auswertung lag die Integration über die Substanzpeaks ohne Berücksichtigung von Responsefaktoren zugrunde.

4.2.5 Schmelzpunktbestimmungen

Die Schmelzpunkte der Verbindungen wurden an einem Gallenkamp-Gerät ermittelt und sind nicht korrigiert.

4.2.6 Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden bei Dornis & Kolbe, Mülheim an der Ruhr, in Auftrag gegeben.

4.3 Ausgangsmaterialien

Nach Literaturvorschriften synthetisierte Chemikalien

Aceton-1,1-dimethylhydrazon,⁹⁴ 2-(Benzyloxy)-propanal,⁹⁵ Bis- π -allylplatin,⁵⁶ (*E*)-Crotyl-trichlorsilan,⁴⁸ *N*-Cyclohexylidencyclohexylamin,⁹⁶ 1,1-Dimethoxyoctan,⁹⁷ 8-Formyloctansäuremethylester,⁹⁸ *N,N*-Dimethyl-*N*-(1-phenylethyliden)-hydrazin,⁹⁹ 6-Iod-2-hexin,¹⁰⁰ 1-Iod-2-butin,^{100b} 1-Iod-3-phenyl-2-propin,¹⁰¹ 12-Oxotridecanal,¹⁰² 1-(Phenylsulfonyl)-2-propanon,¹⁰³ *trans*-Bis-(tri-ethylphosphan)-platin(IV)-chlorid,¹⁰⁴ *trans*-Dichlorobis-[tris-(pentafluorphenyl)-phosphan]-platin(II)¹⁰⁵

Alle anderen verwendeten Chemikalien sind kommerziell erhältlich.

4.4 PtCl₂- oder AgOTf-katalysierte Allylierung von Aldehyden oder Acetalen

4.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur PtCl₂-katalysierten Allylierung von Aldehyden oder Acetalen

Platindichlorid (27 mg, 0.1 mmol) wird unter Argon-Atmosphäre in getrocknetem Acetonitril (10 ml) suspendiert, mit dem Aldehyd oder Acetal (2 mmol) und tropfenweise mit dem Chlorsilan (2.4 mmol) versetzt. Es wird bei Raumtemperatur gerührt bis der Aldehyd oder das Acetal vollständig umgesetzt ist.

Die Reaktionsmischung wird mit MTBE (80 ml) verdünnt, je einmal mit ges. NaHCO₃-Lösung (50 ml) und ges. NaCl-Lösung (50 ml) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel werden anschließend unter vermindertem Druck vollständig abdestilliert. Das Rohprodukt wird mit THF (10 ml) und Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat (0.8 g) versetzt und 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Hexan/MTBE) gereinigt.

4.4.1.1 1-Phenyl-3-buten-1-ol^{38b} (52)

Nach 4.4.1 aus Benzaldehyd (212 mg, 2 mmol) und Allyldimethylchlorsilan (323 mg, 2.4 mmol); Reaktionszeit: 36 h; Ausbeute: 272 mg (92 %); farbloses Öl; R_f 0.28 (Hexan/MTBE 8:1); ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.24-7.08 (m, 5H), 5.65 (ddt, *J* = 17.2, 10.2, 7.1 Hz, 1H), 5.04-4.98 (m, 1H), 4.98-4.94 (m, 1H), 4.53 (t, *J* = 6.4 Hz, 1H), 2.41 (br s, 1H), 2.38-2.31 (m, 2H). ¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz) δ 143.8, 134.4, 128.2, 127.3, 125.7, 118.0, 73.2, 43.6. IR (Film) ν = 3378, 3076, 3030, 2978, 2932, 2908, 1641, 1603, 1493, 1454, 1433, 1417, 1315, 1257, 1198, 1049, 997, 916, 871, 758, 700 cm⁻¹. MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 148 ([M⁺], <1), 130 (2), 108 (7), 107 (100), 79 (68), 77 (40), 51 (11), 39 (7). HR-MS (CI) (C₁₀H₁₂O+Na) ber. 171.0785, gef. 171.0788.

4.4.1.2 1-Pentadecen-4-ol¹⁰⁶ (55)

Nach 4.4.1 aus Dodecanal (369 mg, 2mmol) und Allyldimethylchlorsilan (323 mg, 2.4 mmol); Reaktionszeit: 5 h; Ausbeute: 430 mg (95 %); farbloses Öl; R_f 0.18 (Hexan/MTBE 10:1); ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 5.89-5.70 (m, 1H), 5.12-5.07 (m, 1H), 5.06-5.03 (m, 1H), 3.64-3.52 (m, 1H), 2.30-2.18 (m, 1H), 2.16-2.12 (m, 1H), 1.87 (br s, 1H), 1.45-1.15 (m, 20H), 0.88-0.80 (m, 3H). ¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz) δ 134.9, 117.8, 70.6, 41.9, 36.7, 31.9, 29.6, 29.5, 29.3, 25.6, 22.6, 14.0. IR (Film) ν = 3352, 3077, 2956, 2925, 2854, 1641, 1466, 1437, 1378, 1257, 1127, 994, 912 cm⁻¹. MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 208 (<1), 185 (57), 125 (12), 111 (64), 97 (87), 85 (19), 83 (73), 71 (22), 69 (100), 67 (12), 57 (45), 55 (79), 43 (49), 41 (39), 29 (16). HR-MS (CI) (C₁₅H₃₀O+H) ber. 227.2374, gef. 227.2366.

4.4.1.3 1-(4-Cyanophenyl)-3-buten-1-ol¹⁰⁷ (57)

Nach 4.4.1 aus 4-Cyanobenzaldehyd (262 mg, 2 mmol) und Allyldimethylchlorsilan (323 mg, 2.4 mmol); Reaktionszeit: 1 h; Ausbeute: 319 mg (92 %); farbloses Öl; R_f 0.30

(Hexan/MTBE 5:1); **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.55-7.50 (m, 2H), 7.42-7.36 (m, 2H), 5.77-5.61 (m, 1H), 5.09-5.07 (m, 1H), 5.05-5.01 (m, 1H), 4.71 (dd, *J* = 7.4, 5.3 Hz, 1H), 2.92 (br s, 1H), 2.50-2.31 (m, 2H). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75.5 MHz) δ 149.2, 133.2, 131.8, 126.3, 118.7, 118.6, 110.5, 72.2, 43.4. **IR** (Film) ν = 3435, 3077, 3007, 2980, 2934, 2907, 2229, 1641, 1609, 1504, 1432, 1413, 1303, 1259, 1199, 1057, 1001, 920, 873, 840, 567 cm⁻¹. **MS** (EI) *m/z* (rel. Intensität) 173 ([M⁺], <1), 133 (10), 132 (100), 104 (49), 102 (9), 77 (22), 51 (7), 39 (7).

4.4.1.4 Tetradeca-1,13-dien-4-ol¹⁰⁸ (59)

Nach 4.4.1 aus 10-Undecenal (337 mg, 2 mmol) und Allyldimethylchlorsilan (323 mg, 2.4 mmol); Reaktionszeit: 16 h; Ausbeute: 400 mg (95 %); farbloses Öl; R_f 0.32 (Hexan/MTBE 15:1); **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz) δ 5.87-5.69 (m, 2H), 5.13-5.03 (m, 2H), 4.99-4.85 (m, 2H), 3.64-3.54 (m, 1H), 2.30-2.20 (m, 1H), 2.15-2.06 (m, 1H), 2.05-1.94 (m, 1H), 1.85 (br s, 1H), 1.46-1.20 (m, 14H). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75.5 MHz) δ 139.0, 134.8, 117.8, 114.0, 70.6, 41.8, 36.7, 33.7, 29.5, 29.4, 29.3, 29.0, 28.8, 25.5. **IR** (Film) ν = 3367, 3077, 2977, 2926, 2855, 1641, 1465, 1438, 1415, 1258, 1070, 994, 911 cm⁻¹. **MS** (EI) *m/z* (rel. Intensität) 210 ([M⁺], <1), 169 (12), 151 (23), 109 (34), 96 (10), 95 (100), 83 (32), 81 (49), 71 (12), 69 (43), 67 (39), 57 (24), 55 (56), 43 (31), 41 (49), 29 (15).

4.4.1.5 1-Cyclohexyl-3-buten-1-ol¹⁰⁹ (61)

Nach 4.4.1 aus Cyclohexylcarbaldehyd (224 mg, 2 mmol) und Allyldimethylchlorsilan (323 mg, 2.4 mmol); Reaktionszeit: 6 h; Ausbeute: 279 mg (91 %); farbloses Öl; R_f 0.30 (Hexan/MTBE 8:1); **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz) δ 5.87-5.71 (m, 1H), 5.13-5.08 (m, 1H), 5.07-5.04 (m, 1H), 3.38-3.30 (m, 1H), 2.33-2.22 (m, 1H), 2.14-2.02 (m, 1H), 1.86-1.56 (m, 6H), 1.38-0.88 (m, 6H). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75.5 MHz) δ 135.4, 117.7, 74.7, 42.9, 38.7, 28.9, 28.0, 26.4, 26.1, 26.0. **IR** (Film) ν = 3392, 3076, 2976, 2925, 2853, 1641, 1450, 1260, 1085, 1061, 1037, 986, 911, 803 cm⁻¹. **MS** (EI) *m/z* (rel. Intensität) 137 (1), 113 (27), 95 (100), 83 (5), 69 (11), 67 (20), 57 (5), 55 (22), 53 (5), 43 (9), 41 (25), 39 (10). **HR-MS** (CI) (C₁₀H₁₈O+H) ber. 155.1436, gef. 155.1435.

4.4.1.6 1-Phenyl-5-hexen-3-ol^{38b} (63)

Nach 4.4.1 aus 3-Phenylpropanal (268 mg, 2 mmol) und Allyldimethylchlorsilan (323 mg, 2.4 mmol); Reaktionszeit: 16 h; Ausbeute: 321 mg (91 %); farbloses Öl; R_f 0.30 (Hexan/MTBE 8:1); **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.18-7.00 (m, 5H), 5.76-5.60 (m, 1H),

5.04-4.99 (m, 1H), 4.98-4.95 (m, 1H), 3.58-3.47 (m, 1H), 2.75-2.47 (m, 2H), 2.22-2.00 (m, 3H), 1.70-1.59 (m, 2H), $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ 141.9, 134.5, 128.2, 128.1, 125.6, 117.8, 69.7, 41.8, 38.2, 31.8. **IR** (Film) ν = 3562, 3378, 3077, 3064, 3027, 2929, 2861, 1641, 1603, 1496, 1454, 1436, 1257, 1119, 1049, 994, 916, 747, 699 cm^{-1} . **MS** (EI) m/z (rel. Intensität) 176 ($[\text{M}^+]$, <1), 158 (2), 135 (16), 117 (25), 105 (4), 104 (3), 92 (13), 91 (100), 78 (4), 77 (5), 65 (9), 51 (3), 43 (3), 41(5), 39 (5). **HR-MS** (CI) ($\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}+\text{H}$) ber. 177.1279, gef. 177.1289.

4.4.1.7 (*E*)-3-Hydroxy-1-phenyl-1,5-hexadien^{38b} (65)

Nach 4.4.1 aus Zimtaldehyd (264 mg, 2 mmol) und Allyldimethylchlorsilan (323 mg, 2.4 mmol); Reaktionszeit: 16 h; Ausbeute: 122 mg (35 %); farbloses Öl; R_f 0.29 (Hexan/MTBE 8:1); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 7.31-7.09 (m, 5H), 6.50 (d, J = 15.9 Hz, 1H), 6.13 (dd, J = 15.9, 6.4 Hz, 1H), 5.75 (ddt, J = 17.3, 10.0, 7.2 Hz, 1H), 5.13-5.02 (m, 2H), 4.29-4.20 (m, 1H), 2.40-2.20 (m, 2H), 1.87 (br s, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ 136.6, 134.0, 131.5, 130.3, 128.5, 127.6, 126.4, 118.4, 71.7, 41.9. **IR** (Film) ν = 3373, 3079, 3026, 2978, 2929, 2906, 2863, 1641, 1599, 1578, 1494, 1433, 1415, 1309, 1265, 1202, 1070, 1030, 996, 967, 917, 749, 693 cm^{-1} . **MS** (EI) m/z (rel. Intensität) 174 ($[\text{M}^+]$, <1), 156 (25), 141 (14), 134 (11), 133 (100), 128 (12), 115 (46), 105 (12), 103 (15), 91 (39), 78 (11), 77 (26), 65 (6), 55 (42), 51 (10), 39 (9), 27 (5). **HR-MS** (CI) ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$) ber. 174.1044, gef. 174.1046.

4.4.1.8 1-(4-Chlorphenyl)-3-buten-1-ol¹¹⁰ (67)

Nach 4.4.1 aus 4-Chlorbenzaldehyd (281 mg, 2 mmol) und Allyldimethylchlorsilan (323 mg, 2.4 mmol); Reaktionszeit: 16 h; Ausbeute: 330 mg (90 %); farbloses Öl; R_f 0.30 (Hexan/MTBE 8:1); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 7.23-7.12 (m, 4H), 5.73-5.57 (m, 1H), 5.08-5.04 (m, 1H), 5.03-4.99 (m, 1H), 4.56 (dd, J = 7.3, 5.6 Hz, 1H), 2.39-2.31 (m, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ 142.2, 133.8, 132.9, 128.3, 127.1, 118.6, 72.4, 43.6. **IR** (Film) ν = 3379, 3078, 2979, 2931, 2909, 1641, 1597, 1493, 1432, 1411, 1313, 1258, 1194, 1092, 1053, 1014, 919, 871, 830, 783, 537 cm^{-1} . **MS** (EI) m/z (rel. Intensität) 184 (<1), 182 ($[\text{M}^+]$, <1), 143 (31), 142 (8), 141 (100), 115 (7), 113 (29), 78 (6), 77 (61), 75 (12), 51 (9), 41 (5), 39 (6). **HR-MS** (CI) ($\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClO}$) ber. 182.0498, gef. 182.0495.

4.4.1.9 1-(2-Bromphenyl)-3-buten-1-ol¹¹¹ (69)

Nach 4.4.1 aus 2-Brombenzaldehyd (370 mg, 2 mmol) und Allyldimethylchlorsilan (323 mg, 2.4 mmol); Reaktionszeit: 3 h; Ausbeute: 408 mg (90 %); farbloses Öl; R_f 0.28

(Hexan/MTBE 12:1); **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.54-7.46 (m, 2H), 7.33-7.26 (m, 1H), 7.13-7.06 (m, 1H), 5.92-5.77 (m, 1H), 5.20-5.15 (m, 1H), 5.14-5.11 (m, 1H), 5.06 (dd, *J* = 8.3, 3.8 Hz, 1H), 2.64-2.55 (m, 1H), 2.54 (br s, 1H), 2.39-2.26 (m, 1H). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75.5 MHz) δ 142.6, 134.1, 132.4, 128.6, 127.5, 127.2, 121.6, 118.4, 71.7, 41.9. **IR** (Film) ν = 3395, 3073, 3009, 2979, 2910, 1640, 1591, 1568, 1468, 1440, 1351, 1311, 1259, 1195, 1127, 1045, 1023, 988, 917, 873, 755 cm⁻¹. **MS** (EI) *m/z* (rel. Intensität) 228 (2), 226 ([M⁺], 2), 187 (94), 185 (100), 159 (12), 157 (14), 105, (6), 78 (24), 77 (70), 51 (15), 39 (7). **HR-MS** (CI) (C₁₀H₁₁BrO) ber. 225.9993, gef. 225.9986.

4.4.1.10 1-(4-Nitrophenyl)-3-buten-1-ol¹¹⁰ (71)

Nach 4.4.1 aus 4-Nitrobenzaldehyd (302 mg, 2 mmol) und Allyldimethylchlorsilan (323 mg, 2.4 mmol); Reaktionszeit: 3 h; Ausbeute: 351 mg (91 %); farbloses Öl; R_f 0.28 (Hexan/MTBE 6:1); **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz) δ 8.15-8.09 (m, 2H), 7.50-7.44 (m, 2H), 5.81-5.65 (m, 1H), 5.15-5.13 (m, 1H), 5.12-5.07 (m, 1H), 4.81 (dd, *J* = 7.8, 4.9 Hz, 1H), 2.55 (br s, 1H), 2.52-2.35 (m, 2H). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75.5 MHz) δ 151.2, 147.0, 133.1, 126.5, 123.5, 119.3, 72.1, 43.7. **IR** (Film) ν = 3425, 3079, 2980, 2910, 2855, 1642, 1605, 1520, 1347, 1315, 1109, 1056, 1013, 921, 855, 753, 700 cm⁻¹. **MS** (EI) *m/z* (rel. Intensität) 193 ([M⁺], 1), 153 (8), 152 (100), 122 (8), 106 (11), 105 (9), 94 (11), 78 (14), 77 (13), 51 (5). **HR-MS** (CI) (C₁₀H₁₁NO₃+H) ber. 194.0817, gef. 194.0812.

4.4.1.11 1-(4-Carbomethoxyphenyl)-3-buten-1-ol¹¹⁰ (73)

Nach 4.4.1 aus 4-Carbomethoxybenzaldehyd (382 mg, 2 mmol) und Allyldimethylchlorsilan (323 mg, 2.4 mmol); Reaktionszeit: 4 h; Ausbeute: 368 mg (89 %); farbloses Öl; R_f 0.31 (Hexan/MTBE 5:1); **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.91-7.85 (m, 2H), 7.33-7.28 (m, 2H), 5.77-5.61 (m, 1H), 5.09-4.99 (m, 2H), 4.70-4.65 (m, 1H), 3.80 (s, 3H), 3.01 (br s, 1H), 2.45-2.37 (m, 2H). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75.5 MHz) δ 166.8, 149.1, 133.7, 129.4, 128.8, 125.6, 118.2, 72.7, 51.8, 43.4. **IR** (Film) ν = 3460, 3077, 3003, 2980, 2952, 2905, 1724, 1642, 1612, 1577, 1437, 1416, 1311, 1286, 1193, 1178, 1114, 1056, 1019, 1012, 967, 918, 858, 771, 708 cm⁻¹. **MS** (EI) *m/z* (rel. Intensität) 206 ([M⁺], <1), 166 (10), 165 (100), 133 (5), 121 (5), 105 (10), 91 (9), 77 (18), 59 (19), 51 (3). **HR-MS** (CI) (C₁₂H₁₄O₃+H) ber. 207.10211, gef. 207.1014.

4.4.1.12 9-Hydroxy-11-dodecensäuremethylester (75)

Nach **4.4.1** aus 8-Formyloctansäuremethylester⁹⁸ (344 mg, 2 mmol) und Allyldimethylchlorsilan (323 mg, 2.4 mmol); Reaktionszeit: 36 h; Ausbeute: 366 mg (87 %); farbloses Öl; R_f 0.31 (Hexan/MTBE 8:1); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 5.85-5.68 (m, 1H), 5.10-5.00 (m, 2H), 3.62-3.51 (m, 1H), 3.59 (s, 3H), 2.30-2.16 (m, 3H), 2.13-2.00 (m, 1H), 1.90-1.78 (m, 1H), 1.62-1.47 (m, 2H), 1.44-1.20 (m, 10H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ 174.2, 134.8, 117.7, 70.5, 51.3, 41.8, 36.6, 33.9, 29.3, 29.1, 28.9, 25.4, 24.8. **IR** (Film) ν = 3463, 3076, 2931, 2856, 1741, 1641, 1640, 1437, 1363, 1250, 1200, 1173, 1107, 1027, 997, 913 cm^{-1} . **MS** (EI) m/z (rel. Intensität) 229 ($[\text{M}^+]$, <1), 187 (15), 156 (19), 155 (100), 109 (34), 83 (11), 67 (26), 59 (11), 57 (14), 55 (24), 43 (17), 41 (22). **HR-MS** (CI) ($\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_3+\text{H}$) ber. 229.1804, gef. 229.1798. **EA** $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_3$ (228.33) ber. C 68.38, H 10.59, gef. C 68.19, H 10.48.

4.4.1.13 15-Oxo-1-hexadecen-4-ol¹⁰² (77)

Nach **4.4.1** aus 12-Oxotridecanal¹⁰² (424 mg, 2 mmol) und Allyldimethylchlorsilan (323 mg, 2.4 mmol); Reaktionszeit: 5 h; Ausbeute: 422 mg (83 %); farbloser Feststoff; R_f 0.29 (Hexan/MTBE 8:1); Smp. 43-44°C; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 5.81-5.65 (m, 1H), 5.05-4.95 (m, 2H), 3.58-3.46 (m, 1H), 2.30 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 2.24-2.12 (m, 1H), 2.09 (br s, 1H), 2.02 (s, 3H), 1.51-1.10 (m, 19H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ 209.2, 134.9, 117.4, 70.4, 43.5, 41.7, 36.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 29.2, 29.1, 28.8, 25.4, 23.6. **IR** (KBr) ν = 3377, 3068, 2913, 2849, 1708, 1673, 1644, 1466, 1408, 1378, 1168, 1082, 988, 916 cm^{-1} . **MS** (EI) m/z (rel. Intensität) 254 ($[\text{M}^+]$, <1), 214 (13), 213 (88), 109 (11), 95 (35), 83 (16), 81 (27), 71 (22), 69 (21), 67 (18), 58 (23), 57 (12), 55 (33), 43 (100), 41 (26). **HR-MS** (CI) ($\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2+\text{H}$) ber. 255.2324, gef. 255.2334.

4.4.1.14 4-Methoxy-4-phenyl-1-buten¹¹³ (79)

Nach **4.4.1** aus Dimethoxybenzaldehyd (304 mg, 2 mmol) und Allyldimethylchlorsilan (323 mg, 2.4 mmol); Reaktionszeit: 12 h; Ausbeute: 309 mg (95 %); farbloses Öl; R_f 0.32 (Hexan/MTBE 50:1); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 7.39-7.25 (m, 5H), 5.86-5.70 (m, 1H), 5.11-5.00 (m, 2H), 4.17 (dd, J = 7.5, 5.9 Hz, 1H), 3.23 (s, 3H), 2.65-2.52 (m, 1H), 2.48-2.36 (m, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ 141.6, 134.7, 128.3, 127.5, 126.6, 116.8, 83.6, 56.6, 42.5. **IR** (Film) ν = 3077, 3029, 2980, 2935, 2905, 2821, 1641, 1602, 1493, 1454, 1440, 1357, 1339, 1307, 1198, 1101, 1073, 999, 975, 915, 758, 701 cm^{-1} . **MS** (EI) m/z (rel. Intensität) 161 ($[\text{M}^+]$, <1), 128 (2), 122 (9), 121 (100), 105 (4), 91 (17), 78 (3), 77 (23), 65 (2), 51 (5), 39 (3).

4.4.1.15 4-Methoxy-1-undecen¹¹⁴ (81)

Nach 4.4.1 aus 1,1-Dimethoxyoctan⁹⁷ (349 mg, 2 mmol) und Allyldimethylchlorsilan (323 mg, 2.4 mmol); Reaktionszeit: 12 h; Ausbeute: 287 mg (78 %); farbloses Öl; R_f 0.31 (Hexan/MTBE 200:1); ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 5.78 (ddt, *J* = 17.1, 10.2, 7.0 Hz, 1H), 5.08-4.98 (m, 2H), 3.31 (s, 3H), 3.21-3.12 (m, 1H), 2.26-2.19 (m, 2H), 1.50-1.20 (m, 12H), 0.85 (t, *J* = 6.7 Hz, 3H). ¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz) δ 134.9, 116.6, 80.5, 56.5, 37.3, 33.3, 31.8, 29.7, 29.3, 25.2, 22.6, 14.0. IR (Film) ν = 3077, 2956, 2928, 2856, 2821, 1730, 1641, 1465, 1378, 1358, 1146, 1099, 995, 912, 723 cm⁻¹. MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 184 ([M⁺], <1), 143 (48), 111 (22), 85 (14), 69 (100), 55 (31), 45 (22), 43 (10), 41 (16), 19 (6).

4.4.1.16 2-Phenyl-5-hexen-3-ol⁴⁵ (83, 84)

Nach 4.4.1 aus 2-Phenylpropanal (268 mg, 2 mmol) und Allyldimethylchlorsilan (323 mg, 2.4 mmol); Reaktionszeit: 24 h; Ausbeute: 320 mg (91 %); farbloses Öl; R_f 0.31 (Hexan/MTBE 12:1); Cram:*anti*-Cram = 2.4:1 (¹H-NMR); **Cram-Produkt (83):** ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.35-7.17 (m, 5H), 5.97-5.70 (m, 1H), 5.17-5.04 (m, 2H), 3.79-3.65 (m, 1H), 2.86-2.71 (m, 1H), 2.25-2.13 (m, 1H), 2.12-1.95 (m, 1H), 1.73 (br s, 1H), 1.34 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H). ¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz) δ 144.4, 135.1, 128.5, 127.8, 126.5, 118.1, 75.0, 45.4, 39.5, 16.4. IR (Film) ν = 3558, 3430, 3077, 3027, 2975, 2932, 2904, 1640, 1602, 1494, 1452, 1382, 1080, 1011, 997, 913, 762, 701 cm⁻¹. MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 176 ([M⁺], <1), 158 (<1), 135 (15), 117 (8), 106 (100), 105 (35), 91 (78), 79 (14), 78 (11), 77 (21), 71 (6), 65 (5), 57 (12), 51 (9), 43 (40), 27 (12). Sichtbare Signale von ***anti*-Cram-Produkt (84):** ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 2.43-2.33 (m, 1H), 1.29 (d, *J* = 7.1 Hz, 3H). ¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz) δ 143.3, 135.0, 128.2, 127.8, 126.7, 117.7, 75.0, 45.3, 39.0, 17.7.

4.4.1.17 2-Benzyloxy-1-methyl-5-penten-2-ol⁴⁵ (86, 87)

Nach 4.4.1 aus 2-(Benzyloxy)-propanal⁹⁵ (328 mg, 2 mmol) und Allyldimethylchlorsilan (323 mg, 2.4 mmol); Reaktionszeit: 20 h; Ausbeute: 370 mg (90 %); farbloses Öl; R_f 0.32 (Hexan/MTBE 6:1); Isomerenverhältnis Cram:*anti*-Cram = 1:1 (¹H-NMR); **Cram-Produkt (86):** ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.36-7.25 (m, 5H), 5.96-5.76 (m, 1H), 5.17-5.05 (m, 2H), 4.66 (d, *J* = 11.5 Hz, 1H), 4.43 (d, *J* = 11.5 Hz, 1H), 3.80-3.40 (m, 2H), 2.45 (br s, 1H), 2.40-2.14 (m, 2H), 1.21 (d, *J* = 2.5 Hz, 3H). ¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz) δ 138.2, 134.7, 128.3, 127.7, 127.6, 127.5, 77.4, 74.1, 70.9, 37.4, 15.3. MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 206 ([M⁺], <1), 165 (2), 135 (11), 118 (4), 107 (5), 92 (27), 91 (100), 82 (10), 71 (11), 65 (7), 43 (10), 29 (2). Sichtbare Signale von ***anti*-Cram-Produkt (87):** ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz)

δ 4.61 (d, $J = 11.5$ Hz, 1H), 4.49 (d, $J = 11.7$ Hz, 1H), 1.19 (d, $J = 2.7$ Hz, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ 138.4, 134.9, 128.2, 127.7, 127.6, 127.5, 77.1, 72.5, 70.6, 36.9, 13.7.

4.4.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur AgOTf- oder $\text{Hg}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$ -katalysierten Allylierung von Aldehyden

AgOTf (26 mg, 0.1 mmol) oder $\text{Hg}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$ (43 mg, 0.1 mmol) wird unter Argon-Atmosphäre in getrocknetem Acetonitril (10 ml) gelöst, mit dem Aldehyd (2 mmol) und tropfenweise mit dem Chlorsilan (2.4 mmol) versetzt. Es wird bei Raumtemperatur gerührt bis der Aldehyd vollständig umgesetzt ist.

Die Aufarbeitung ist unter 4.4.1 beschrieben.

4.4.3 Diastereoselektive Addition substituierter Allyldimethylchlorsilane an Aldehyde

4.4.3.1 (Z)-Crotyldimethylchlorsilan⁴⁷ (90)

1,3-Butadien (6.20 g, 115 mmol), Dimethylchlorsilan (7.84 g, 83 mmol) und Nickel(II)-acetylacetonat (1.0 g, 3.9 mmol) werden in einem Autoklaven ($V=200$ ml) 3 h bei 95°C erhitzt. Das Rohprodukt wird unter vermindertem Druck destilliert. (Z)-Crotyldimethylchlorsilan fällt als farblose Flüssigkeit an (7.27 g, 59 %); Sdp. $43^\circ\text{C}/15$ mmHg (Lit.: $56^\circ\text{C}/43$ mmHg)^{47b}. Isomerenverhältnis $E:Z = >99:1$ (GC); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 5.54-5.34 (m, 2H), 1.82-1.76 (m, 2H), 1.60-1.55 (m, 3H), 0.39 (s, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3) δ 124.0, 123.2, 20.1, 12.7, 1.3. IR (Film) $\nu = 3020, 2965, 2920, 1650, 1397, 1363, 1255, 1156, 1070, 990, 847, 852, 808, 687, 625, 491$ cm^{-1} . MS (EI) m/z (rel. Intensität) 150 (5), 148 ($[\text{M}^+]$, 13), 113 (3), 105 (3), 97 (3), 95 (35), 93 (100), 79 (5), 65 (6), 63 (6), 59 (3), 43 (4).

4.4.3.2 (E)-Crotyldimethylchlorsilan (92)

Methylolithium (1.6 mol/l⁻¹ in Et_2O , 39.9 ml, 63.9 mmol) wird bei -20°C zu einer Lösung von (E)-Crotyltrichlorsilan⁴⁸ (6.05 g, 31.9 mmol) in Et_2O (200 ml) hinzugetropft. Anschließend wird langsam auf RT erwärmt und 16 h gerührt. Die Reaktionsmischung wird filtriert, das Filtrat unter vermindertem Druck eingeeengt und der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert. (E)-Crotyldimethylchlorsilan fällt als farblose Flüssigkeit an (2.91 g, 61 %);

Sdp. 132-133°C. Isomerenverhältnis *E*:*Z* = 94:6 (GC); **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 5.40-5.34 (m, 2H), 1.72-1.68 (m, 2H), 1.66-1.62 (m, 3H), 0.38 (s, 6H). **¹³C-NMR** (75.5 MHz, CDCl₃) δ 126.0, 123.9, 24.6, 18.0, 1.1. **IR** (Film) ν = 3017, 2963, 2936, 2920, 2887, 2858, 1663, 1453, 1439, 1401, 1379, 1255, 1164, 1043, 965, 849, 829, 634, 438 cm⁻¹. **MS** (EI) *m/z* (rel. Intensität) 150 (6), 148 ([M⁺], 17), 113 (5), 105 (5), 97 (6), 95 (42), 94 (9), 93 (100), 79 (6), 65 (12), 63 (8), 43 (5).

4.4.3.3 Cyclohex-2-enyldimethylchlorsilan⁴⁹ (103)

1,3-Cyclohexadien (8.74 g, 109 mmol), Dimethylchlorsilan (6.79 g, 74 mmol) and Tetrakis-(triphenylphosphan)-palladium(0) (100 mg, 0.087 mmol) werden in einem Autoklaven (V=200 ml) 6 h bei 100°C erhitzt. Destillation des Rohprodukts unter vermindertem Druck liefert Cyclohex-2-enyldimethylchlorsilan als farblose Flüssigkeit (7.98 g, 62 %); Sdp. 60°C/15 mmHg (Lit.: 60°C/15 mmHg)⁴⁹. **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 5.80-5.70 (m, 1H), 5.69-5.60 (m, 1H), 2.04-1.94 (m, 2H), 1.93-1.68 (m, 3H), 1.63-1.43 (m, 2H), 0.39 (s, 6H). **¹³C-NMR** (75.5 MHz, CDCl₃) δ 127.5, 124.9, 28.0, 24.8, 22.8, 22.1, 0.0. **IR** (Film) ν = 3019, 2933, 2858, 2838, 1641, 1445, 1434, 1406, 1254, 1122, 1032, 892, 851, 831, 807, 789, 712, 676, 612, 484 cm⁻¹. **MS** (EI) *m/z* (rel. Intensität) 176 (3), 174 ([M⁺], 9), 159 (1), 139 (1), 95 (30), 93 (80), 81 (14), 80 (100), 79 (31), 77 (7), 41 (4), 27 (3).

4.4.3.4 (Z)-(2-Methyl-2-butenyl)-dimethylchlorsilan⁵⁰ (105)

2-Methyl-1,3-butadien (4.09 g, 60 mmol), Dimethylchlorsilan (6.24 g, 60 mmol), Triphenylphosphan (80 mg, 0.3 mmol) und Bis-(acetonitril)-palladium(II)-chlorid (45 mg, 0.17 mmol) werden in einem Autoklaven (V=200 ml) 12 h bei 100°C erhitzt. Das Rohprodukt wird unter vermindertem Druck destilliert. (Z)-(2-Methyl-2-butenyl)-dimethylchlorsilan fällt als farblose Flüssigkeit an (6.21 g, 42 %); Sdp. 43-44°C/15 mmHg (Lit.: 87°C/77 mmHg)⁵⁰. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 5.22 (qqt, *J* = 6.7, 1.5, 0.8 Hz, 1H), 1.86 (m, 2H), 1.73 (m, 3H), 1.54 (dqt, *J* = 6.7, 1.5, 0.7 Hz, 3H), 0.44 (s, 6H). **¹³C-NMR** (75.5 MHz, CDCl₃) δ 131.0, 118.3, 26.0, 25.0, 14.1, 2.8. **IR** (Film) ν = 3025, 2969, 2917, 2887, 2863, 1665, 1453, 1443, 1408, 1377, 1339, 1255, 1168, 1024, 955, 849, 813, 790, 639, 507 cm⁻¹. **MS** (EI) *m/z* (rel. Intensität) 164 (5), 162 ([M⁺], 15), 127 (1), 95 (38), 94 (7), 93 (100), 68 (8), 67 (6), 65 (7), 63 (5), 53 (3), 41 (12), 27 (2).

4.4.3.5 (2-Methyl-2-propenyl)-dimethylchlorsilan⁵¹ (108)

Eine Lösung von Dimethyldichlorsilan (12.9 g, 100 mmol) und 3-Chlor-2-methyl-1-propen (13.6 g, 150 mmol) in Et₂O (20 ml) wird tropfenweise zu einer Suspension von Magnesium-Pulver (4.86 g, 200 mmol) in Et₂O (250 ml) gegeben, so daß die Mischung siedet. Die Suspension wird 24 h bei RT gerührt, anschließend filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck eingengt. Der Rückstand wird unter vermindertem Druck destilliert, man erhält (2-Methyl-2-propenyl)-dimethylchlorsilan als farblose Flüssigkeit (5.80 g, 39 %); Sdp. 57°C/15 mmHg (Lit.: 133-134°C/741 mmHg)⁵¹. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 4.72-4.68 (m, 1H), 4.60-4.56 (m, 1H), 1.85-1.82 (m, 2H), 1.78-1.74 (m, 3H), 0.43 (s, 6H). **¹³C-NMR** (75.5 MHz, CDCl₃) δ 140.9, 110.5, 30.5, 25.0, 1.6. **IR** (Film) ν = 3078, 2971, 2939, 2916, 1641, 1449, 1405, 1375, 1280, 1255, 1169, 1000, 974, 879, 849, 821, 805, 507 cm⁻¹. **MS** (EI) *m/z* (rel. Intensität) 150 (4), 148 ([M⁺], 12), 133 (1), 113 (3), 97 (5), 95 (36), 94 (7), 93 (100), 85 (2), 79 (5), 65 (9), 63 (8), 53 (2), 43 (4), 29 (2), 27 (3).

4.4.3.6 *syn*-2-Methyl-1-phenyl-3-buten-1-ol^{38b} (93)

Nach 4.4.1 aus Benzaldehyd (212 mg, 2 mmol) und (*Z*)-Crotyldimethylchlorsilan (**90**, 357 mg, 2.4 mmol); Reaktionszeit: 36 h; Ausbeute: 298 mg (92 %); farbloses Öl; R_f 0.31 (Hexan/MTBE 8:1); Isomerenverhältnis *syn:anti* = >99:1 (GC, Reaktionsmischung); **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.37-7.22 (m, 5H), 5.72 (ddd, *J* = 17.7, 10.0, 7.0 Hz, 1H), 5.08-5.05 (m, 1H), 5.01-5.04 (m, 1H), 4.60 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H), 2.65-2.51 (m, 1H), 1.96 (br s, 1H), 1.01 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75.5 MHz) δ 142.5, 140.3, 128.0, 127.3, 126.5, 115.6, 77.3, 44.6, 14.0. **IR** (Film) ν = 3419, 3065, 3030, 2968, 2932, 2877, 1639, 1603, 1493, 1453, 1417, 1373, 1324, 1261, 1101, 1076, 1019, 913, 808, 763, 752, 701 cm⁻¹. **MS** (EI) *m/z* (rel. Intensität) 162 ([M⁺], <1), 129 (2), 115 (1), 108 (8), 107 (100), 91 (2), 79 (59), 77 (28), 63 (1), 56 (3), 55 (3), 53 (2), 51 (7), 39 (4), 29 (4), 27 (4).

4.4.3.7 *syn*-4-Methyl-1-phenyl-5-hexen-3-ol^{38b} (94)

Nach 4.4.1 aus 3-Phenylpropanal (268 mg, 2 mmol) und (*Z*)-Crotyldimethylchlorsilan (**90**, 357 mg, 2.4 mmol); Reaktionszeit: 16 h; Ausbeute: 350 mg (92 %); farbloses Öl; R_f 0.31 (Hexan/MTBE 8:1); Isomerenverhältnis *syn:anti* = 98:2 (GC, Reaktionsmischung); **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.32-7.14 (m, 5H), 5.77 (ddd, *J* = 17.6, 10.0, 7.5 Hz, 1H), 5.12-5.08 (m, 1H), 5.07-5.04 (m, 1H), 3.55-3.47 (m, 1H), 2.85 (ddd, *J* = 13.7, 9.8, 5.3 Hz, 1H), 2.65 (ddd, *J* = 13.7, 9.8, 6.7 Hz, 1H), 2.36-2.22 (m, 1H), 1.88-1.75 (m, 1H), 1.75-1.63 (m, 1H), 1.61 (br s, 1H), 1.03 (d, *J* = 6.7 Hz, 3H). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75.5 MHz) δ 142.4, 140.8, 128.4,

128.3, 125.8, 115.5, 74.0, 43.9, 35.8, 32.4, 14.3. **IR** (Film) $\nu = 3560, 3083, 3064, 3027, 2945, 2867, 1639, 1603, 1496, 1454, 1418, 1374, 1258, 1039, 997, 939, 914, 748, 699 \text{ cm}^{-1}$. **MS** (EI) m/z (rel. Intensität) 190 ($[M^+]$, <1), 135 (9), 134 (25), 117 (16), 105 (6), 92 (29), 91 (100), 78 (6), 65 (8), 56 (5), 39 (5), 39 (4), 29 (3).

4.4.3.8 *syn*-1-Cyclohexyl-2-methyl-3-buten-1-ol^{38b} (95)

Nach 4.4.1 aus Cyclohexylcarbaldehyd (224 mg, 2 mmol) und (*Z*)-Crotyldimethylchlorsilan (90, 357 mg, 2.4 mmol); Reaktionszeit: 16 h; Ausbeute: 304 mg (91 %); farbloses Öl; R_f 0.29 (Hexan/MTBE 8:1); Isomerenverhältnis *syn:anti* = 96:4 (GC, Reaktionsmischung); **¹H-NMR** (CDCl_3 , 300 MHz) δ 5.77 (ddd, $J = 17.8, 10.0, 7.0 \text{ Hz}$, 1H), 5.08-5.04 (m, 1H), 5.03-5.00 (m, 1H), 3.19-3.13 (m, 1H), 2.43-2.31 (m, 1H), 1.94-1.84 (m, 1H), 1.78-1.67 (m, 2H), 1.66-1.56 (m, 1H), 1.55-1.49 (m, 1H), 1.46-1.33 (m, 1H), 1.26-1.00 (m, 5H), 0.97 (d, $J = 7.0 \text{ Hz}$, 3H). **¹³C-NMR** (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ 12.9, 26.0, 26.2, 26.4, 27.9, 29.6, 39.7, 40.2, 78.6, 114.6, 142.0. **IR** (Film) $\nu = 3387, 3076, 2926, 2853, 2669, 1641, 1450, 1418, 1397, 1372, 1260, 1085, 997, 985, 911, 892, 808, 679 \text{ cm}^{-1}$. **MS** (EI) m/z (rel. Intensität) 168 ($[M^+]$, <1), 113 (18), 95 (100), 83 (13), 69 (9), 67 (19), 56 (25), 55 (26), 41 (20), 29 (8).

4.4.3.9 *syn*-3-Methyl-1-nonen-4-ol¹¹⁵ (97)

Nach 4.4.1 aus Hexanal (200 mg, 2 mmol) und (*Z*)-Crotyldimethylchlorsilan (90, 357 mg, 2.4 mmol); Reaktionszeit: 16 h; Ausbeute: 290 mg (93 %); farbloses Öl; R_f 0.31 (Hexan/MTBE 12:1); Isomerenverhältnis *syn:anti* = 97:3 (GC, Reaktionsmischung); **¹H-NMR** (CDCl_3 , 300 MHz) δ 5.76 (ddd, $J = 17.9, 9.7, 7.4 \text{ Hz}$, 1H), 5.06-5.01 (m, 1H), 5.00-4.97 (m, 1H), 3.47-3.37 (m, 1H), 2.28-2.12 (m, 1H), 1.79 (br s, 1H), 1.50-1.38 (m, 2H), 1.34-1.15 (m, 6H), 0.97 (d, $J = 6.9 \text{ Hz}$, 3H), 0.84 (t, $J = 6.7 \text{ Hz}$, 3H). **¹³C-NMR** (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ 141.1, 114.9, 74.6, 43.4, 33.9, 31.8, 25.4, 22.6, 14.0, 13.9. **IR** (Film) $\nu = 3361, 3078, 2959, 2932, 2860, 1640, 1460, 1418, 1378, 1261, 1081, 1021, 996, 912, 809 \text{ cm}^{-1}$. **MS** (EI) m/z (rel. Intensität) 156 ($[M^+]$, <1), 101 (14), 83 (59), 71 (4), 57 (16), 56 (100), 55 (98), 44 (5), 43 (32), 41 (38), 31 (5), 29 (22), 27 (11).

4.4.3.10 *anti*-2-Methyl-1-phenyl-3-buten-1-ol^{38b} (98)

Nach 4.4.1 aus Benzaldehyd (212 mg, 2 mmol) und (*E*)-Crotyldimethylchlorsilan (92, 357 mg, 2.4 mmol); Reaktionszeit: 36 h; Ausbeute: 292 mg (90 %); farbloses Öl; R_f 0.28 (Hexan/MTBE 8:1); Isomerenverhältnis *anti:syn* = 92:8 (GC, Reaktionsmischung); **¹H-NMR** (CDCl_3 , 300 MHz) δ 7.36-7.22 (m, 5H), 5.79 (ddd, $J = 17.1, 10.3, 8.1 \text{ Hz}$, 1H), 5.22-5.16 (m,

1H), 5.15-5.12 (m, 1H), 4.33 (d, $J = 7.0$ Hz, 1H), 2.53-2.38 (m, 1H), 2.28 (br s, 1H), 0.85 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ 142.4, 140.6, 128.2, 127.6, 126.8, 116.7, 77.8, 46.2, 16.5. **IR** (Film) $\nu = 3411, 3081, 3065, 3030, 2975, 2931, 2872, 1639, 1494, 1454, 1417, 1260, 1197, 1076, 1022, 914, 761, 701$ cm^{-1} . **MS** (EI) m/z (rel. Intensität) 162 ($[\text{M}^+]$, <1), 129 (2), 115 (1), 108 (8), 107 (100), 91 (2), 79 (59), 77 (28), 63 (1), 56 (3), 55 (3), 53 (2), 51 (7), 39 (4), 29 (4), 27 (4).

4.4.3.11 *anti*-4-Methyl-1-phenyl-5-hexen-3-ol^{38b} (**99**)

Nach **4.4.1** aus 3-Phenylpropanal (268 mg, 2 mmol) und (*E*)-Crotyldimethylchlorsilan (**92**, 357 mg, 2.4 mmol); Reaktionszeit: 16 h; Ausbeute: 354 mg (93 %); farbloses Öl; R_f 0.30 (Hexan/MTBE 8:1); Isomerenverhältnis *anti:syn* = 94:6 (GC, Reaktionsmischung); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 7.32-7.14 (m, 5H), 5.74 (ddd, $J = 15.9, 11.7, 8.3$ Hz, 1H), 5.15-5.12 (m, 1H), 5.11-5.07 (m, 1H), 3.45-3.37 (m, 1H), 2.84 (ddd, $J = 13.7, 10.1, 5.3$ Hz, 1H), 2.67 (ddd, $J = 13.7, 9.9, 6.7$ Hz, 1H), 2.33-2.15 (m, 1H), 1.90-1.76 (m, 1H), 1.75-1.62 (m, 2H), 1.02 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ 142.3, 140.2, 128.4, 128.3, 125.8, 116.5, 74.0, 44.3, 36.1, 32.2, 16.2. **IR** (Film) $\nu = 3568, 3396, 3064, 3027, 2966, 2930, 2869, 1639, 1603, 1496, 1454, 1417, 1395, 1374, 1324, 1288, 1261, 1119, 1076, 1032, 999, 964, 914, 747, 699$ cm^{-1} . **MS** (EI) m/z (rel. Intensität) 190 ($[\text{M}^+]$, <1), 172 (1), 135 (12), 134 (37), 117 (16), 105 (5), 92 (3), 91 (100), 78 (5), 56 (5), 43 (4), 29 (4).

4.4.3.12 *anti*-1-Cyclohexyl-2-methyl-3-buten-1-ol^{38b} (**100**)

Nach **4.4.1** aus Cyclohexylcarbaldehyd (224 mg, 2 mmol) und (*E*)-Crotyldimethylchlorsilan (**92**, 357 mg, 2.4 mmol); Reaktionszeit: 16 h; Ausbeute: 304 mg (91 %); farbloses Öl; R_f 0.29 (Hexan/MTBE 8:1); Isomerenverhältnis *anti:syn* = 94:6 (GC, Reaktionsmischung); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 5.75 (ddd, $J = 16.4, 11.1, 8.3$ Hz, 1H), 5.11-5.09 (m, 1H), 5.07-5.03 (m, 1H), 3.07 (t, $J = 5.6$ Hz, 1H), 2.42-2.28 (m, 1H), 1.85-1.55 (m, 5H), 1.48 (br s, 1H), 1.44-1.31 (m, 1H), 1.25-1.03 (m, 5H), 1.00 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ 140.4, 116.0, 78.8, 40.5, 40.3, 30.0, 27.0, 26.5, 26.4, 26.1, 16.9. **IR** (Film) $\nu = 3406, 3074, 2925, 2852, 1639, 1450, 1417, 1392, 1260, 1114, 1086, 1073, 1002, 996, 967, 911$ cm^{-1} . **MS** (EI) m/z (rel. Intensität) 168 ($[\text{M}^+]$, <1), 113 (17), 95 (100), 83 (13), 69 (9), 67 (18), 56 (25), 55 (26), 41 (20), 29 (8).

4.4.3.13 anti-3-Methyl-1-nonen-4-ol¹¹⁵ (101)

Nach 4.4.1 aus Hexanal (200 mg, 2 mmol) und (*E*)-Crotyldimethylchlorsilan (**92**, 357 mg, 2.4 mmol); Reaktionszeit: 16 h; Ausbeute: 281 mg (90 %); farbloses Öl; R_f 0.30 (Hexan/MTBE 8:1); Isomerenverhältnis *anti:syn* = 91:9 (GC, Reaktionsmischung); **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz) δ 5.72 (ddd, J = 16.1, 11.4, 8.2 Hz, 1H), 5.10-5.08 (m, 1H), 5.07-5.01 (m, 1H), 3.40-3.30 (m, 1H), 2.28-2.10 (m, 1H), 1.64 (br s, 1H), 1.54-1.18 (m, 8H), 1.00 (d, J = 6.8 Hz, 3H), 0.86 (t, J = 6.7 Hz, 3H). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75.5 MHz) δ 140.3, 116.1, 74.7, 44.1, 34.2, 32.0, 25.4, 22.6, 16.2, 14.0. **IR** (Film) ν = 3377, 3076, 2959, 2931, 2860, 1639, 1461, 1416, 1378, 1261, 1119, 1082, 1000, 912 cm⁻¹. **MS** (EI) m/z (rel. Intensität) 156 ([M⁺], <1), 101 (13), 99 (7), 83 (55), 67 (5), 57 (16), 56 (100), 55 (93), 44 (5), 43 (34), 41 (38), 39 (10), 29 (20), 27 (8).

4.4.3.14 syn-1-Cyclohex-2-enyl-3-phenylpropan-1-ol^{38b} (109)

Nach 4.4.1 aus 3-Phenylpropanal (268 mg, 2 mmol) und Cyclohex-2-enyldimethylchlorsilan (**103**, 419 mg, 2.4 mmol); Reaktionszeit: 16 h; Ausbeute: 356 mg (90 %); farblose Kristalle; R_f 0.28 (Hexan/MTBE 8:1); Smp. 37-38°C; Isomerenverhältnis *syn:anti* = >99:1 (GC, Reaktionsmischung); **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.32-7.14 (m, 5H), 5.90-5.82 (m, 1H), 5.58-5.50 (m, 1H), 3.65-3.56 (m, 1H), 2.90-2.79 (m, 1H), 2.73-2.60 (m, 1H), 2.30-2.17 (m, 1H), 2.04-1.94 (m, 2H), 1.85-1.68 (m, 4H), 1.54-1.48 (m, 3H). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75.5 MHz) δ 142.2, 130.6, 128.5, 128.4, 128.3, 125.8, 73.9, 41.4, 35.6, 32.5, 25.2, 22.8, 21.4. **IR** (KBr) ν = 3323, 3249, 3086, 3062, 3023, 2916, 2857, 2833, 1646, 1606, 1499, 1455, 1431, 1153, 1099, 1054, 1028, 914, 743, 969, 671 cm⁻¹. **MS** (EI) m/z (rel. Intensität) 216 ([M⁺], <1), 134 (46), 117 (17), 105 (6), 92 (40), 91 (100), 82 (9), 81 (9), 79 (12), 67 (17), 65 (9), 54 (5), 41 (7).

4.4.3.15 syn-1-Cyclohex-2-enylhexan-1-ol¹¹⁶ (110)

Nach 4.4.1 aus Hexanal (200 mg, 2 mmol) und Cyclohex-2-enyldimethylchlorsilan (**103**, 419 mg, 2.4 mmol); Reaktionszeit: 16 h; Ausbeute: 317 mg (87 %); farbloses Öl; R_f 0.28 (Hexan/MTBE 10:1); Isomerenverhältnis *syn:anti* = 99:1 (GC, Reaktionsmischung); **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz) δ 5.88-5.78 (m, 1H), 5.57-5.48 (m, 1H), 3.58-3.50 (m, 1H), 2.25-2.12 (m, 1H), 2.02-1.92 (m, 2H), 1.82-1.63 (m, 2H), 1.56-1.38 (m, 6H), 1.32-1.22 (m, 5H), 0.87 (t, J = 6.6 Hz, 3H). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75.5 MHz) δ 130.3, 128.8, 74.5, 41.2, 33.7, 31.9, 25.7, 25.2, 22.6, 22.6, 21.4, 14.0. **IR** (Film) ν = 3361, 3022, 2954, 2930, 2859, 1649, 1457, 1434, 1378, 1310, 1260, 1124, 1069, 1053, 1017, 881, 725, 673 cm⁻¹. **MS** (EI)

m/z (rel. Intensität) 146 (3), 111 (2), 101 (11), 94 (4), 83 (48), 82 (100), 81 (13), 79 (11), 67 (76), 55 (63), 54 (20), 43 (13), 41 (22), 29 (10).

4.4.3.16 *syn*-4,5-Dimethyl-1-phenyl-5-hexen-3-ol¹¹⁷ (111)

Nach 4.4.1 aus 3-Phenylpropanal (268 mg, 2 mmol) und (*Z*)-(2-Methyl-2-butenyl)-dimethylchlorsilan (**105**, 391 mg, 2.4 mmol); Reaktionszeit: 16 h; Ausbeute: 359 mg (88 %); farbloses Öl; R_f 0.31 (Hexan/MTBE 8:1); Isomerenverhältnis *syn:anti* = 84:16 (GC, Reaktionsmischung); ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.32-7.14 (m, 5H), 4.86-4.83 (m, 1H), 4.78-4.75 (m, 1H), 3.62-3.54 (m, 1H), 2.98-2.79 (m, 1H), 2.75-2.58 (m, 1H), 2.28-2.14 (m, 1H), 1.82-1.72 (m, 2H), 1.68 (s, 3H), 1.60-1.50 (m, 1H), 1.06 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H). ¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz) δ 148.8, 142.2, 128.5, 128.3, 125.8, 111.5, 71.8, 46.4, 36.5, 33.5, 21.2, 13.4. IR (Film) $\nu = 3399, 3084, 3064, 3026, 2964, 2942, 2919, 1645, 1603, 1496, 1454, 1376, 1260, 1080, 1032, 891, 747, 699$ cm⁻¹. MS (EI) m/z (rel. Intensität) 186 (<1), 171 (<1), 157 (<1), 143 (<1), 134 (12), 117 (11), 105 (5), 92 (94), 79 (3), 78 (6), 70 (100), 65 (10), 55 (23), 41 (16), 27 (4). Sichtbare Signale des *anti*-konfigurierten Diastereomers: ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 3.51-3.43 (m, 1H), 1.00 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H).

4.4.3.17 *syn*-2,3-Dimethyl-1-nonen-4-ol¹¹⁸ (112)

Nach 4.4.1 aus Hexanal (200 mg, 2 mmol) und (*Z*)-(2-Methyl-2-butenyl)-dimethylchlorsilan (**105**, 391 mg, 2.4 mmol); Reaktionszeit: 16 h; Ausbeute: 289 mg (85 %); farbloses Öl; R_f 0.29 (Hexan/MTBE 8:1); Isomerenverhältnis *syn:anti* = 90:10 (GC, Reaktionsmischung); ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 4.84-4.81 (m, 1H), 4.76-4.72 (m, 1H), 3.58-3.50 (m, 1H), 2.20-2.07 (m, 1H), 1.71 (s, 3H), 1.60-1.20 (m, 9H), 1.02 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H), 0.87 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H). ¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz) δ 148.2, 111.2, 72.3, 46.1, 34.6, 31.9, 25.8, 22.6, 21.3, 14.0, 13.1. IR (Film) $\nu = 3373, 3073, 2959, 2932, 2873, 2858, 1645, 1458, 1377, 1260, 1083, 1021, 890$ cm⁻¹. MS (EI) m/z (rel. Intensität) 152 (<1), 109 (<1), 99 (1), 83 (8), 71 (6), 70 (100), 55 (49), 43 (13), 42 (9), 41 (20), 29 (9), 27 (5). Sichtbare Signale des *anti*-konfigurierten Diastereomers: ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 3.44-3.36 (m, 1H), 0.97 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H).

4.4.3.18 5-Methyl-1-phenyl-5-hexen-3-ol^{38b} (113)

Nach 4.4.1 aus 3-Phenylpropanal (268 mg, 2 mmol) und (2-Methyl-2-propenyl)-dimethylchlorsilan (**108**, 356 mg, 2.4 mmol); Reaktionszeit: 16 h; Ausbeute: 334 mg (88 %); farbloses Öl; R_f 0.31 (Hexan/MTBE 12:1); ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.32-7.14 (m, 5H),

4.88 (s, 1H), 4.80 (s, 1H), 3.80-3.70 (m, 1H), 2.90-2.63 (m, 2H), 2.23 (dd, $J = 13.6, 3.5$ Hz, 1H), 2.13 (dd, $J = 13.6, 9.0$ Hz, 1H), 1.83-1.74 (m, 3H), 1.73 (s, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ 142.6, 142.1, 128.4, 128.3, 125.8, 113.6, 68.0, 46.2, 38.8, 32.1, 22.4. **IR** (Film) $\nu = 3403, 3073, 3026, 2967, 2933, 2860, 1646, 1603, 1495, 1454, 1375, 1261, 1081, 1057, 1030, 892, 747, 699$ cm^{-1} . **MS** (EI) m/z (rel. Intensität) 190 ($[\text{M}^+]$, <1), 172 (3), 157 (1), 134 (23), 117 (15), 105 (7), 92 (31), 91 (100), 78 (9), 65 (10), 56 (6), 41 (7), 39 (6), 29 (5).

4.4.3.19 2-Methyl-1-nonen-4-ol¹¹⁹ (114)

Nach 4.4.1 aus Hexanal (200 mg, 2 mmol) und (2-Methyl-2-propenyl)-dimethylchlorsilan (**108**, 356 mg, 2.4 mmol); Reaktionszeit: 16 h; Ausbeute: 268 mg (86 %); farbloses Öl; R_f 0.29 (Hexan/MTBE 15:1); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 4.86 (s, 1H), 4.77 (s, 1H), 3.75 (m, 1H), 2.19 (dd, 1H, $J = 13.6, 3.5$ Hz), 2.06 (dd, $J = 13.6, 9.2$ Hz, 1H), 1.74 (s, 3H), 1.67 (br s, 1H), 1.51-1.20 (m, 8H), 0.88 (t, 3H, $J = 6.7$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ 142.9, 113.4, 68.6, 46.2, 37.1, 31.9, 25.4, 22.6, 22.4, 14.0. **IR** (Film) $\nu = 3363, 3075, 2957, 2931, 2872, 2858, 1647, 1456, 1376, 1260, 1126, 1080, 1024, 889$ cm^{-1} . **MS** (EI) m/z (rel. Intensität) 138 (<1), 99 (23), 83 (35), 71 (7), 57 (27), 56 (100), 55 (75), 43 (21), 41 (45), 39 (12), 29 (23), 27 (11).

4.4.4 Mechanistische Untersuchungen zur AgOTf-katalysierten Allylierung von Aldehyden

4.4.4.1 Allyldimethylsilyltriflat¹²⁰ (115)

Allyldimethylchlorsilan (1.74 g) in Diethylether (5 ml) wird zu einer Suspension von Silbertriflat (3.5 g) in Diethylether (50 ml) getropft. Es wird 2 h bei RT gerührt, anschließend der Niederschlag abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck vorsichtig abdestilliert. Der Rückstand wird unter vermindertem Druck destilliert, Allyldimethylsilyltriflat fällt als farblose, sehr hydrolyseempfindliche Flüssigkeit an (2.73 g, 85 %). K_p 65 °C/15 Torr (Lit.: 54-56°C/12 Torr)¹²⁰; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 5.71 (ddt, $J = 17.5, 9.6, 8.0$ Hz, 1H), 5.07-5.04 (m, 1H), 5.03-4.98 (m, 1H), 1.89 (dt, $J = 8.0, 1.1$ Hz, 2H), 0.48 (s, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ 129.7, 117.1, 23.5, -1.8. **IR** (Film) $\nu = 3086, 2978, 2920, 1634, 1395, 1266, 1248, 1208, 1155, 1115, 1089, 1034, 965, 914, 857, 826, 627$ cm^{-1} . Ein Massenspektrum konnte aufgrund der hohen Hydrolyseempfindlichkeit nicht aufgenommen werden.

4.5 Katalytische FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung mäßig bis stark aktivierter Aromaten

4.5.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur katalytischen FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung

PtCl₂(PhCN)₂ (24 mg, 0.05 mmol) wird in Dichlormethan (10 ml) gelöst und mit AgSbF₆ (34 mg, 0.1 mmol) versetzt. Nach 30 Minuten wird das Aren (2 mmol) und das Anhydrid (2.4 mmol) hinzugefügt und die Reaktionsmischung für die angegebene Zeit bei 40°C gerührt. Anschließend wird mit MTBE (50 ml) verdünnt, einmal mit ges. NaCl-Lösung (30 ml) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel werden vollständig abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Hexan/Essigsäureethylester) gereinigt.

Die Bestimmung der Isomerenverhältnisse (*ortho:para*) erfolgte mittels GC-MS der Reaktionsmischung durch Vergleich mit Referenzspektren.

4.5.1.1 4-Methoxyacetophenon¹²¹ (119)

Nach 4.5.1 aus Anisol (216 mg, 2 mmol) und Essigsäureanhydrid (0.245 mg, 2.4 mmol); Reaktionszeit: 20 h; Ausbeute: 225 mg (75 %); farbloser Feststoff; Smp. 36-37°C (Lit.: 37°C)¹²¹; R_f 0.19 (Hexan/Essigsäureethylester 10:1); *para:ortho* ≥99:1; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.93 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 6.93 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 3.86 (s, 3H), 2.55 (s, 3H). ¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz) δ 196.7, 163.4, 130.5, 130.2, 113.6, 55.4, 26.2. IR (KBr) ν = 3004, 2965, 2937, 2841, 1676, 1602, 1576, 1510, 1494, 1418, 1359, 1309, 1259, 1173, 1115, 1028, 958, 835, 806, 592, 578, 565 cm⁻¹. MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 150 ([M⁺], 38), 135 (100), 107 (17), 92 (14), 77 (29), 64 (8), 50 (4), 43 (9).

4.5.1.2 1-(4-Methoxyphenyl)-1-hexanon^{61g} (121)

Nach 4.5.1 aus Anisol (216 mg, 2 mmol) und Hexansäureanhydrid (514 mg 2.4 mmol); Reaktionszeit: 20 h; Ausbeute: 317 mg (77 %); farbloser Feststoff; Smp. 37-38°C (Lit.: 38-39°C)¹²²; R_f 0.19 (Hexan/Essigsäureethylester 20:1); *para:ortho* ≥99:1; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.95 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 6.93 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 3.86 (s, 3H), 2.90 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 1.80-1.66 (m, 2H), 1.42-1.30 (m, 4H), 0.91 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H). ¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz) δ 199.3, 163.3, 130.3, 130.2, 113.7, 55.4, 38.3, 31.6, 24.3, 22.6, 14.0. IR (KBr) ν = 3066, 3010, 2958, 2933, 2873, 2859, 1671, 1602, 1578, 1510, 1466, 1419, 1407, 1372, 1313, 1259, 1206, 1175, 1108, 1035, 980, 830, 819, 732, 607 cm⁻¹. MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 206 ([M⁺], 3), 163 (5), 150 (58), 135 (100), 107 (10), 92 (10), 77 (18), 64 (5).

4.5.1.3 4-Methoxybenzophenon^{61g} (123)

Nach **4.5.1** aus Anisol (216 mg, 2 mmol) und Benzoesäureanhydrid (543 mg, 2.4 mmol); Reaktionszeit: 20 h; Ausbeute: 327 mg (77 %); farbloser Feststoff; Smp. 60-61°C (Lit.: 62-63°C)¹²³; R_f 0.29 (Hexan/Essigsäureethylester 10:1); *para:ortho* ≥99:1; **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.82 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.77-7.72 (m, 2H), 7.59-7.51 (m, 1H), 7.49-7.42 (m, 2H), 6.95 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 3.87 (s, 3H). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75.5 MHz) δ 195.5, 163.2, 138.3, 132.5, 131.9, 130.1, 129.7, 128.2, 113.6, 55.5. **IR** (KBr) ν = 3060, 3005, 2964, 2935, 2839, 1652, 1599, 1577, 1508, 1460, 1446, 1420, 1317, 1306, 1282, 1258, 1172, 1149, 1029, 938, 923, 845, 742, 702, 608, 600 cm⁻¹. **MS** (EI) *m/z* (rel. Intensität) 212 ([M⁺], 53), 181 (4), 169 (2), 135 (100), 105 (11), 92 (11), 77 (29), 64 (5), 51 (7). **HR-MS** (CI) (C₁₄H₁₂O₂) ber. 212.0837, gef. 212.0837.

4.5.1.4 2,4,6-Trimethoxyacetophenon¹²⁴ (125)

Nach **4.5.1** aus 1,3,5-Trimethoxybenzen (336 mg, 2 mmol) und Essigsäureanhydrid (245 mg, 2.4 mmol); Reaktionszeit: 20 h; Ausbeute: 294 mg (70 %); farbloser Feststoff; Smp. 101-102°C (Lit.: 102-103°C)¹²⁵; R_f 0.15 (Hexan/ Essigsäureethylester 4:1); **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz) δ 6.10 (s, 2H), 3.82 (s, 3H), 3.70 (s, 6H), 2.46 (s, 3H). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75.5 MHz) δ 201.7, 162.4, 158.4, 113.8, 90.6, 55.8, 55.4, 32.5. **IR** (KBr) ν = 3110, 3009, 2978, 2952, 2846, 1690, 1604, 1585, 1454, 1419, 1349, 1339, 1252, 1234, 1208, 1187, 1160, 1125, 1026, 823 cm⁻¹. **MS** (EI) *m/z* (rel. Intensität) 210 ([M⁺], 21), 196 (10), 195 (100), 180 (10), 165 (2), 152 (6), 137 (6), 122 (2), 109 (2), 77 (2), 69 (3), 63 (2), 43 (5). **HR-MS** (CI) (C₁₁H₁₄O₄) ber. 210.0892, gef. 210.0894.

4.5.1.5 2,3,4-Trimethoxyacetophenon¹²⁶ (127)

Nach **4.5.1** aus 1,2,3-Trimethoxybenzen (336 mg, 2 mmol) und Essigsäureanhydrid (245 mg, 2.4 mmol); Reaktionszeit: 20 h; Ausbeute: 260 mg (62 %); farblose Flüssigkeit; R_f 0.30 (Hexan/Essigsäureethylester 4:1); **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.55 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 6.72 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 3.98 (s, 3H), 3.91 (s, 3H), 3.87 (s, 3H), 2.60 (s, 3H). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75.5 MHz) δ 198.0, 157.5, 154.3, 142.1, 125.8, 125.6, 107.1, 61.3, 60.8, 56.1, 31.0. **IR** (Film) ν = 3093, 2973, 2942, 2842, 1673, 1590, 1493, 1463, 1410, 1385, 1389, 1211, 1126, 1092, 1017, 969, 807 cm⁻¹. **MS** (EI) *m/z* (rel. Intensität) 210 ([M⁺], 34), 196 (11), 195 (100), 177 (6), 165 (5), 152 (17), 151 (21), 137 (8), 109 (5), 77 (7), 66 (4), 53 (5), 43 (22).

4.5.1.6 2,4,6-Trimethylacetophenon¹²⁷ (129)

Nach **4.5.1** aus Mesitylen (240 mg, 2 mmol) und Essigsäureanhydrid (245 mg, 2.4 mmol); Reaktionszeit: 20 h; Ausbeute: 245 mg (76 %); farbloser Feststoff; R_f 0.30 (Hexan/Essigsäureethylester 30:1); Smp. 161-162°C (Lit.: 160-164°C)¹²⁸; **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz) δ 6.83 (s, 2H), 2.45 (s, 3H), 2.27 (s, 3H), 2.21 (s, 6H). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75.5 MHz) δ 208.6, 139.9, 138.3, 132.3, 128.5, 32.2, 21.0, 19.1. **IR** (KBr) ν = 2954, 2921, 2863, 1699, 1611, 1447, 1426, 1379, 1353, 1251, 1164, 1060, 1035, 965, 851, 595 cm⁻¹. **MS** (EI) m/z (rel. Intensität) 162 ([M⁺], 36), 148 (11), 147 (100), 119 (51), 115 (6), 103 (5), 91 (17), 77 (9), 65 (5), 58 (3), 51 (5), 41 (6). **HR-MS** (CI) (C₁₁H₁₄O) ber. 162.1045, gef. 162.1046.

4.5.1.7 2,3,4,6-Tetramethylacetophenon¹²⁹ (131)

Nach **4.5.1** aus 1,3,4,5-Tetramethylbenzen (268 mg, 2 mmol) und Essigsäureanhydrid (245 mg, 2.4 mmol); Reaktionszeit: 3 Tage; Ausbeute: 270 mg (77 %); farblose Flüssigkeit; R_f 0.28 (Hexan/Essigsäureethylester 30:1); **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz) δ 6.84 (s, 1H), 2.44 (s, 3H), 2.25 (s, 3H), 2.17 (s, 3H), 2.14 (s, 3H), 2.13 (s, 3H). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75.5 MHz) δ 209.2, 140.8, 136.7, 133.0, 130.3, 129.5, 128.8, 32.6, 20.6, 18.7, 16.9, 15.0. **IR** (Film) ν = 3002, 2945, 2921, 2867, 1705, 1604, 1447, 1420, 1401, 1382, 1351, 1295, 1256, 1142, 1021, 955, 864, 659, 544 cm⁻¹. **MS** (EI) m/z (rel. Intensität) 176 ([M⁺], 36), 162 (12), 161 (100), 133 (51), 117(7), 115 (6), 105 (7), 91 (9), 77 (5), 65 (3), 51 (3), 43 (4). **HR-MS** (CI) (C₁₂H₁₆O) ber. 176.1201, gef. 176.1203.

4.5.1.8 Pentamethylacetophenon¹³⁰ (133)

Nach **4.5.1** aus Pentamethylbenzen (297 mg, 2 mmol) und Essigsäureanhydrid (245 mg, 2.4 mmol); Reaktionszeit: 20 h; Ausbeute: 266 mg (70 %); farbloser Feststoff; R_f 0.32 (Hexan/Essigsäureethylester 20:1); Smp. 83-84°C (Lit.: 84°C)¹³¹; **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz) δ 2.45 (s, 3H), 2.23 (s, 3H), 2.19 (s, 6H), 2.13 (s, 6H). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75.5 MHz) δ 210.1, 140.9, 135.4, 133.1, 127.0, 33.1, 17.1, 16.7, 15.9. **IR** (KBr) ν = 2982, 2926, 1696, 1416, 1384, 1350, 1304, 1266, 1168, 1069, 997, 934 cm⁻¹. **MS** (EI) m/z (rel. Intensität) 190 ([M⁺], 34), 176 (13), 175 (100), 147 (41), 131 (5), 117 (5), 105 (4), 91 (8), 77 (4), 65 (3), 43 (4), 41 (4).

4.5.1.9 5-Acetyl-1,3-benzodioxol¹³² (135)

Nach **4.5.1** aus 1,3-Benzodioxol (244 mg, 2 mmol) und Essigsäureanhydrid (245 mg, 2.4 mmol); Reaktionszeit: 20 h; Ausbeute: 201 mg (61 %); farbloser Feststoff; R_f 0.29 (Hexan/Essigsäureethylester 10:1); Smp. 87-88°C (Lit.: 88°C)¹³²; **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.55 (dd, $J = 8.2, 1.7$ Hz, 1H), 7.43 (d, $J = 1.7$ Hz, 1H), 6.85 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 6.04 (s, 2H), 2.54 (s, 3H). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75.5 MHz) δ 196.2, 151.8, 148.2, 132.1, 124.8, 107.9, 107.8, 101.8, 26.5. **IR** (KBr) $\nu = 3074, 2993, 2916, 2793, 1663, 1604, 1505, 1488, 1450, 1436, 1348, 1284, 1267, 1229, 1115, 1036, 930, 887, 816$ cm⁻¹. **MS** (EI) m/z (rel. Intensität) 164 ([M⁺], 56), 149 (100), 121(32), 91 (8), 74 (6), 65 (18), 63 (16), 51 (5), 43 (13). **HR-MS** (CI) (C₉H₈O₃) ber. 164.0473, gef. 164.0474.

4.5.1.10 4-Acetyl-2-(acetylmethyl)-1-methoxybenzen (137)

Nach **4.5.1** aus 2-(Acetylmethyl)-1-methoxybenzen (328 mg, 2 mmol) und Essigsäureanhydrid (245 mg, 2.4 mmol); Reaktionszeit: 20 h; Ausbeute: 250 mg (61 %); farblose Flüssigkeit; R_f 0.31 (Hexan/Essigsäureethylester 2:1); **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.92 (dd, $J = 8.6, 2.2$ Hz, 1H), 7.76 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H), 6.92 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 3.88 (s, 3H), 3.73 (s, 2H), 2.55 (s, 3H), 2.18 (s, 3H). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75.5 MHz) δ 205.9, 196.8, 161.3, 131.7, 130.2, 130.0, 123.9, 109.9, 55.8, 45.4, 29.5, 26.3. **IR** (Film) $\nu = 3003, 2967, 2842, 1722, 1675, 1602, 1581, 1503, 1463, 1428, 1358, 1321, 1266, 1175, 1161, 1141, 1128, 1081, 1025, 973, 821, 585$ cm⁻¹. **MS** (EI) m/z (rel. Intensität) 206 ([M⁺], 63), 191 (12), 164 (100), 163 (54), 149 (12), 133 (27), 121 (48), 105 (26), 91 (15), 77 (14), 51 (9), 43 (90). **HR-MS** (CI) (C₁₂H₁₄O) ber. 206.0943, gef. 206.0944.

4.5.1.11 2-Benzoylfuran¹³³ (139)

Nach **4.5.1** aus Furan (136 mg, 2 mmol) und Benzoesäureanhydrid (543 mg, 2.4 mmol); Reaktionszeit: 20 h; Ausbeute: 275 mg (80 %); farbloser Feststoff; R_f 0.23 (Hexan/Essigsäureethylester 10:1); Smp. 90-91°C (Lit.: 91°C)¹³⁴; **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz) δ 8.10-8.02 (m, 2H), 7.77-7.70 (m, 1H), 7.69-7.60 (m, 2H), 7.59-7.48 (m, 4H), 7.39-7.30 (m, 1H). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75.5 MHz) δ 184.4, 156.0, 152.3, 137.3, 132.9, 129.5, 128.6, 128.4, 127.0, 124.0, 123.3, 116.5, 112.6. **IR** (KBr) $\nu = 3145, 3057, 3036, 1613, 1598, 1546, 1474, 1330, 1298, 1189, 1175, 1121, 973, 899, 743, 723, 694$ cm⁻¹. **MS** (EI) m/z (rel. Intensität) 222 ([M⁺], 100), 205 (7), 194 (18), 165 (9), 145 (39), 105 (59), 97 (9), 89 (18), 77 (48), 63 (9), 51 (13), 39 (5). **HR-MS** (CI) (C₁₅H₁₀O₂) ber. 222.0681, gef. 222.0681.

4.5.1.12 2-Benzoylthiophen¹³⁵ (141)

Nach **4.5.1** aus Thiophen (168 mg, 2 mmol) und Benzoesäureanhydrid (543 mg, 2.4 mmol); Reaktionszeit: 20 h; Ausbeute: 345 mg (92 %); farbloser Feststoff; R_f 0.19 (Hexan/Essigsäureethylester 20:1); Smp. 54-55°C (Lit.: 55.3-55.5°C)¹³⁶; **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.89-7.84 (m, 2H), 7.71 (dd, $J = 4.9, 1.1$ Hz, 1H), 7.64 (dd, $J = 3.8, 1.1$ Hz, 1H), 7.62-7.55 (m, 1H), 7.53-7.45 (m, 2H), 7.15 (dd, $J = 4.9, 3.8$ Hz, 1H). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75.5 MHz) δ 188.2, 143.6, 138.1, 134.8, 134.2, 132.3, 129.2, 128.4, 128.0. **IR** (KBr) $\nu = 3100, 3028, 1635, 1598, 1577, 1514, 1446, 1413, 1353, 1288, 1232, 1180, 1137, 1075, 1053, 1026, 882, 842, 716, 700, 649$ cm⁻¹. **MS** (EI) m/z (rel. Intensität) 188 ([M⁺], 71), 171 (6), 160 (6), 111 (100), 105 (36), 83 (8), 77 (39), 51 (20), 39 (25).

4.5.1.13 1-Acetyl-2-methoxynaphthalen^{59e} (143a) und 6-Acetyl-2-methoxynaphthalen^{59e} (143b)

Nach **4.5.1** aus 2-Methoxynaphthalen (318 mg, 2 mmol) und Essigsäureanhydrid (245 mg, 2.4 mmol); Reaktionszeit: 20 h; Ausbeute: 260 mg (65 %); farbloser Feststoff; R_f 0.25 (1), 0.27 (2) (Hexan/Essigsäureethylester 40:1); Isomerenverhältnis (143a):(143b) = 92:8 (GC, Reaktionsmischung); Smp. 50-51°C (Lit.: 55-56°C)^{59e}; Analytische Daten von **(143a)**: **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.85 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H), 7.77 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.75 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.45 (ddd, $J = 8.1, 6.9, 1.4$ Hz, 1H), 7.35 (ddd, $J = 8.1, 6.9, 1.1$ Hz, 1H), 7.25 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H), 3.94 (s, 3H), 2.63 (s, 3H). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75.5 MHz) δ 205.1, 154.0, 131.5, 130.3, 128.8, 128.2, 127.7, 125.1, 124.1, 123.6, 112.8, 56.4, 32.7. **IR** (KBr) $\nu = 3061, 2966, 2924, 2874, 1651, 1597, 1585, 1483, 1447, 1401, 1317, 1302, 1285, 1147, 1090, 1013, 939, 924, 844, 789, 729, 696, 664$ cm⁻¹. **MS** (EI) m/z (rel. Intensität) 200 ([M⁺], 55), 186 (13), 185 (100), 157 (42), 142 (15), 128 (8), 114 (21), 88 (4), 75 (2), 63 (6), 43 (6).

Analytische Daten von **(143b)**: Sichtbare Signale im **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz) δ 8.39 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H), 7.99 (dd, $J = 8.8, 1.8$ Hz, 1H), 7.19 (dd, $J = 8.9, 2.5$ Hz, 1H), 7.14 (d, $J = 2.5$ Hz, 1H), 3.92 (s, 3H), 2.67 (s, 3H) (Die fehlenden Signale werden durch **(143a)** überlagert). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75.5 MHz) δ 197.9, 159.8, 137.3, 132.6, 131.1, 130.1, 127.8, 127.1, 124.6, 119.7, 105.8, 55.4, 26.5. **MS** (EI) m/z (rel. Intensität) 200 ([M⁺], 35), 136 (13), 185 (100), 170 (9), 142 (17), 127 (13), 114 (16), 88 (3), 63 (4), 43 (5).

4.5.1.14 Essigsäurephenylester¹³⁷ (145)

Nach 4.5.1 aus Phenol (189 mg, 2 mmol) und Essigsäureanhydrid (245 mg, 2.4 mmol); Reaktionszeit: 2 Tage; Ausbeute: 208 mg (76 %); farblose Flüssigkeit; R_f 0.29 (Hexan/Essigsäureethylester 30:1); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 7.42-7.32 (m, 2H), 7.26-7.18 (m, 1H), 7.12-7.05 (m, 2H), 2.29 (s, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ 169.5, 150.7, 129.4, 125.8, 121.6, 21.1. **IR** (Film) ν = 3065, 3044, 2938, 1765, 1594, 1493, 1475, 1432, 1371, 1216, 1194, 1163, 1026, 1013, 925, 892, 815, 749, 692 cm^{-1} . **MS** (EI) m/z (rel. Intensität) 136 ($[\text{M}^+]$, 13), 94 (100), 66 (14), 51 (3), 43 (23), 39 (11).

4.5.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung von Toluol

Die Übergangsmetallverbindung (0.05 mmol) in Toluol (10 ml) wird mit der Silber(I)-verbindung (0.1 mmol) versetzt. Nach 30 Minuten wird Benzoesäureanhydrid (453 mg, 2 mmol) hinzugegeben und die Reaktionsmischung für die angegebene Zeit bei 80°C gerührt. Die Aufarbeitung ist unter 4.5.1 beschrieben. Die bei diesen Reaktionen entstehenden Verbindungen **2-Methylbenzophenon** (*ortho*), **3-Methylbenzophenon** (*meta*) und **4-Methylbenzophenon** (*para*) werden säulenchromatographisch nicht getrennt, die angegebenen Ausbeuten beziehen sich somit immer auf das Gemisch aller drei Verbindungen. Ihre Identifizierung und die Bestimmung des Isomerenverhältnisses (*ortho:meta:para*) erfolgt mittels GC-MS durch Vergleich mit Referenzspektren.

4.5.2.1 2-Methylbenzophenon¹³⁸ (149a)

Nach 4.5.2 unter Verwendung von $\text{PtCl}_4(\text{PEt}_3)_2$ (29 mg, 0.05 mmol) und AgOTf (26 mg, 0.1 mmol); Reaktionszeit: 24 h; Ausbeute: 110 mg (28 %; die niedrige Ausbeute ergibt sich aus der nicht vollständigen Abtrennbarkeit von den anderen Verbindungen); farblose Flüssigkeit; R_f 0.21 (Hexan/Essigsäureethylester 60:1); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 7.85-7.76 (m, 2H), 7.61-7.52 (m, 1H), 7.49-7.20 (m, 6H), 2.33 (s, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ 198.6, 138.6, 137.7, 136.7, 133.1, 131.0, 130.2, 130.1, 128.5, 128.4, 125.2, 19.9. **IR** (Film) ν = 3062, 3023, 2963, 2926, 2864, 1665, 1597, 1580, 1485, 1449, 1382, 1315, 1291, 1268, 1154, 925, 763, 732, 709, 699, 640 cm^{-1} . **MS** (EI) m/z (rel. Intensität) 196 ($[\text{M}^+]$, 54), 195 ($[\text{M}^+]$ -H, 100), 178 (19), 165 (7), 119 (22), 105 (19), 91 (29), 77 (30), 65 (15), 51 (11).

4.5.2.2 4-Methylbenzophenon¹³⁹ (149b)

Nach 4.5.2 unter Verwendung von $\text{PtCl}_4(\text{PEt}_3)_2$ (29 mg, 0.05 mmol) und AgOTf (26 mg, 0.1 mmol); Reaktionszeit: 24 h; Ausbeute: 110 mg (28 %; die niedrige Ausbeute ergibt sich aus der nicht vollständigen Abtrennbarkeit von den anderen Verbindungen); farbloser Feststoff; R_f 0.19 (Hexan/Essigsäureethylester 60:1); Smp. 22-23°C (Lit.: 23°C)¹³⁹; **¹H-NMR** (CDCl_3 , 300 MHz) δ 7.83-7.75 (m, 2H), 7.72 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.61-7.54 (m, 1H), 7.52-7.43 (m, 2H), 7.28 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 2.44 (s, 3H). **¹³C-NMR** (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ 196.5, 143.2, 138.0, 134.9, 132.2, 130.3, 129.9, 129.0, 128.2, 21.7. **IR** (KBr) $\nu = 3049, 2966, 2922, 1653, 1604, 1576, 1447, 1410, 1317, 1303, 1280, 1177, 1150, 1118, 935, 922, 840, 785, 732, 699, 681, 603$ cm^{-1} . **MS** (EI) m/z (rel. Intensität) 196 ($[\text{M}^+]$, 66), 181 (12), 165 (4), 119 (100), 105 (27), 91 (32), 77 (24), 65 (15), 51 (10).

4.5.3 Mechanistische Untersuchungen zur FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung

4.5.3.1 $\text{PtCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2 + 2 \text{AgSbF}_6$

$\text{PtCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$ (47 mg, 0.1 mmol) wird in Dichlormethan (1.2 ml) gelöst und mit AgSbF_6 (68 mg, 0.2 mmol) versetzt (Niederschlagsbildung). Nach 30 Minuten wird die Suspension mittels einer Fritte (Porengröße 4) unter Argon filtriert, man erhält eine gelbe, klare Lösung. **MS** (ESI, CH_3CN) m/z (rel. Intensität) 435 (9), 436 (11), 437 (11), 438 (5), 439 (5) $[\text{PtCl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2]^+$; 476 (40), 477 (45), 478 (45), 479 (22), 480 (20) $[\text{PtCl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2(\text{CH}_3\text{CN})]^+$; 538 (4), 539 (5), 540 (5), 541 (2), 542 (1) $[\text{PtCl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_3]^+$; 578 (5), 579 (10), 580 (9), 581 (10) 582 (5), 583 (5) $[\text{PtCl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2(\text{AgCl})]^+$. Die gemessenen Isotopenmuster stimmen mit den berechneten überein (siehe Anhang).

4.5.3.2 Anisol + AgSbF_6

AgSbF_6 (68 mg, 0.2 mmol) wird in d_2 -Dichlormethan (1.2 ml) gelöst und mit Anisol (10.8 mg, 0.1 mmol) versetzt. Es wird 10 Minuten bei RT gerührt. **¹H-NMR** (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ 7.62-7.53 (m, 2H), 7.18-7.12 (m, 1H), 7.12-7.05 (m, 2H), 3.87 (s, 3H). **¹³C-NMR** (CD_2Cl_2 , 75.5 MHz) δ 162.4, 128.2, 114.7, 112.5, 55.9.

4.5.3.3 Anisol + $\text{PtCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2 + 2 \text{AgSbF}_6$

$\text{PtCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$ (47 mg, 0.1 mmol) wird in d_2 -Dichlormethan (1.2 ml, NMR) oder Dichlormethan (1.2 ml, ESI) gelöst und mit AgSbF_6 (68 mg, 0.2 mmol) versetzt (Niederschlagsbildung). Nach 30 Minuten wird Anisol (10.8 mg, 0.1 mmol) hinzugegeben und 10 Minuten bei RT gerührt. Die Suspension wird mittels einer Fritte (Porengröße 4) unter Argon filtriert, man erhält eine gelbe, klare Lösung. $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ 7.51-7.40 (m, 2H), 7.11-7.02 (m, 2H), 7.02-6.95 (m, 1H), 3.88 (s, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75.5 MHz) δ 161.8, 128.5, 114.6, 114.6, 55.9. **MS** (ESI, CH_3CN) m/z (rel. Intensität) 476 (10), 477 (11), 478 (12), 478 (6), 480 (5) $[\text{PtCl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2(\text{CH}_3\text{CN})]^+$; 507 (20), 508 (22), 509 (19), 510 (2), 512 (3) $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3\text{-H})]^+$; 538 (4), 539 (5), 540 (5), 541 (2), 542 (1) $[\text{PtCl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_3]^+$; 578 (2), 579 (5), 580 (4), 581 (5), 582 (1), 583 (1) $([\text{PtCl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2(\text{AgCl})]^+)$. Eine ESI-Messung an Ion Spec Ultima FTMS ergab zusätzlich folgende Signale: 436 (81), 437 (100), 438 (70), 439 (10), 440 (15) $[\text{PtCl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2]^+$; **HR-ESI** ($\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{OPT}^{196}$) ber. 509.1004, gef. 509.1001; ($\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{OPT}^{196}$) ber. 508.1003, gef. 508.1000; ($\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{OPT}^{194}$) ber. 507.0959, gef. 507.0961. Die gemessenen Isotopenmuster stimmen mit den berechneten überein (siehe Anhang).

4.5.3.4 Essigsäureanhydrid + $\text{PtCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2 + 2 \text{AgSbF}_6$

$\text{PtCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$ (47 mg, 0.1 mmol) wird in d_2 -Dichlormethan (1.2 ml, NMR) oder Dichlormethan (1.2 ml, IR) gelöst und mit AgSbF_6 (68 mg, 0.2 mmol) versetzt (Niederschlagsbildung). Nach 30 Minuten wird Essigsäureanhydrid (10.2 mg, 0.1 mmol) hinzugegeben und 10 Minuten bei RT gerührt. Die Suspension wird mittels einer Fritte (Porengröße 4) unter Argon filtriert, man erhält eine klare, gelbe Lösung. $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ 2.23 (s, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75.5 MHz) δ 169.3, 22.6. **IR** (CH_2Cl_2) $\nu = 1825, 1794, 1757, 1713, 1369, 1129, 663$ (SbF_6^-) cm^{-1} .

4.5.3.5 4-D-Anisol¹⁴⁰ (147)

4-Bromanisol (7.48 g, 40 mmol) in Diethylether (120 ml) wird bei -78°C tropfenweise mit *tert.*-Butyllithium (23.5 ml, 1.7 M in Hexan) versetzt. Nach 10 Minuten wird D_2O (1.2 g, 60 mmol) hinzugegeben, die Reaktionsmischung auf RT erwärmt und 1 h gerührt. Anschließend wird Salzsäure (2 N, 10 ml) hinzugefügt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit Et_2O (50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden je einmal mit ges. NaHCO_3 -Lösung (50 ml) und ges. NaCl -Lösung (50 ml) gewaschen, über NaSO_4 getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck

entfernt. Der Rückstand wird unter vermindertem Druck destilliert, 4-*D*-Anisol fällt als farblose Flüssigkeit an (3.49 g, 80 %). Kp 55-56 °C/15 Torr (Lit.: 58 °C/15 Torr)¹⁴¹; Deuterierungsgrad: >98% (MS); ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ 7.31 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 6.93 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 3.81 (s, 3H). ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 75.5 MHz) δ 160.1, 129.7, 120.7 (t, *J* = 24.7 Hz), 114.2, 55.4. MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 109 ([M⁺], 100), 94 (14), 80 (13), 79 (68), 78 (18), 66 (64), 52 (12), 51 (11), 40 (19), 39 (15), 32 (12), 28 (48). IR (Film) ν = 3092, 3042, 3001, 2942, 2910, 2942, 2835, 1596, 1580, 1491, 1466, 1441, 1297, 1247, 1180, 1173, 1106, 1038, 843, 781, 602 cm⁻¹.

4.5.3.6 4-*D*-Anisol + PtCl₂(C₆H₅CN) + 2 AgSbF₆

PtCl₂(C₆H₅CN)₂ (47 mg, 0.1 mmol) wird in Dichlormethan (1.2 ml) gelöst und mit AgSbF₆ (68 mg, 0.2 mmol) versetzt (Niederschlagsbildung). Nach 30 Minuten wird 4-*D*-Anisol (**147**, 10.9 mg, 0.1 mmol) hinzugegeben und 10 Minuten bei RT gerührt. Die Suspension wird mittels einer Fritte (Porengröße 4) unter Argon filtriert, man erhält eine klare, gelbe Lösung. MS (ESI, CH₃CN) *m/z* (rel. Intensität) 507 (8), 508 (10), 509 (9), 510 (3), 511 (3) [Pt(C₆H₅CN)₂(C₆H₄DOCH₃-D)]⁺. Das gemessene Isotopenmuster stimmt mit dem berechneten überein.

4.6 Verwendung kationischer Platinkomplexe zu Furansynthesen

4.6.1 Synthese der Ausgangsverbindungen

4.6.1.1 5-Heptin-2-on¹⁴² (**156**)

Aceton-1,1-dimethylhydrazon⁹⁴ (1 g, 10 mmol) in THF (20 ml) wird bei 0°C tropfenweise mit *n*-Butyllithium (6.6 ml, 10.5 mmol) versetzt. Nach 10 Minuten wird 1-Brom-2-butin (1.33 g, 10 mmol) hinzugegeben und 30 Minuten bei 0°C und 2 h bei RT gerührt. Anschließend wird Salzsäure (10 ml, 2 M) hinzugefügt, 10 Minuten bei RT gerührt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird mit MTBE (2x 30 ml) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lösung (30 ml) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck abdestilliert und das Produkt säulenchromatographisch an Kieselgel (Hexan/Essigsäureethylster 20:1) gereinigt. 5-Heptin-2-on fällt als farblose Flüssigkeit an (556 mg, 50 %); R_f 0.23 (Hexan/Essigsäureethylester 20:1); ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ 2.59 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 2.36-2.27 (m, 2H), 2.11 (s,

3H), 1.72 (t, $J = 2.6$ Hz, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75.5 MHz) δ 207.0, 78.0, 76.0, 43.0, 29.9, 13.5, 3.4. **IR** (Film) $\nu = 3000, 2921, 2859, 1719, 1435, 1412, 1367, 1281, 1233, 1164, 1052$ cm^{-1} . **MS** (EI) m/z (rel. Intensität) 110 ($[\text{M}^+]$, <1), 109 (8), 95 (100), 67 (25), 65 (15), 53 (15), 43 (92), 41 (32), 39 (20), 27 (11). **HR-MS** (CI) ($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}+\text{H}$) ber. 111.0810, gef. 111.0810.

4.6.1.2 1-Phenyl-4-hexin-2-on (158)

N,N-Dimethyl-*N*-(1-phenylethyliden)-hydrazin⁹⁹ (1.62 g, 10 mmol) in THF (20 ml) wird bei 0°C tropfenweise mit *n*-Butyllithium (6.6 ml, 10.5 mmol) versetzt. Nach 10 Minuten wird 1-Brom-2-butin (1.33 g, 10 mmol) hinzugegeben und 30 Minuten bei 0°C und 2 h bei RT gerührt. Anschließend wird Salzsäure (10 ml, 2 M) hinzugefügt, 10 Minuten bei RT gerührt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird mit MTBE (2x 30 ml) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lösung (30 ml) gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck abdestilliert und das Produkt säulenchromatographisch an Kieselgel (Hexan/Essigsäureethylster 50:1) gereinigt. 1-Phenyl-4-hexin-2-on fällt als farbloser Feststoff an (566 mg, 33 %); R_f 0.26 (Hexan/Essigsäureethylster 50:1); Smp. 69-70°C; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 8.00-7.92 (m, 2H), 7.62-7.54 (m, 1H), 7.53-7.44 (m, 2H), 3.18 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 2.58-2.48 (m, 2H), 1.75 (t, $J = 2.5$ Hz, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ 198.4, 137.2, 133.4, 129.0, 128.3, 78.3, 76.1, 38.5, 13.8, 3.5. **IR** (Film) $\nu = 3058, 3004, 2944, 2917, 2855, 2748, 1680, 1596, 1580, 1451, 1432, 1414, 1362, 1310, 1289, 1205, 1186, 972, 743, 688, 642$ cm^{-1} . **MS** (EI) m/z (rel. Intensität) 172 ($[\text{M}^+]$, 17), 171 (15), 157 (55), 144 (4), 129 (11), 115 (4), 105 (100), 77 (62), 65 (5), 51 (23), 41 (7), 39 (10), 27 (6). **HR-MS** (CI) ($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}$) ber. 172.0888, gef. 172.0887. **EA** $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}$ (172.23) ber. C 83.69, H 7.02, gef. C 83.60, H 7.04.

4.6.1.3 2-(2-Butinyl)-1-cyclohexanon (160)

N-Cyclohexylidencyclohexylamin⁹⁶ (1.90 g, 11.1 mmol) in THF (60 ml) wird bei 0°C mit *n*-Butyllithium (7.8 ml, 12.5 mmol) tropfenweise versetzt und 10 Minuten gerührt. Anschließend wird 1-Iod-2-butin^{100b} (2 g, 11.1 mmol) hinzugegeben, 20 Minuten gerührt und hierauf das Kältebad entfernt. Nach 20 h wird Salzsäure (20 ml, 2 M) hinzugefügt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit MTBE (2x 50 ml) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser (50 ml) und ges. NaCl-Lösung (50 ml) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Das Produkt wird säulenchromatographisch an Kieselgel (Hexan/Essigsäureethylster 20:1) gereinigt, 2-(2-Butinyl)-1-cyclohexanon fällt als farblose

Flüssigkeit an (703 mg, 42 %); R_f 0.23 (Hexan/Essigsäureethylester 20:1); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 2.58-2.46 (m, 1H), 2.44-2.20 (m, 4H), 2.15-1.97 (m, 2H), 1.93-1.83 (m, 1H), 1.73 (t, $J = 2.6$ Hz, 3H), 1.70-1.56 (m, 2H), 1.45-1.27 (m, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ 211.4, 77.0, 76.6, 50.0, 41.9, 33.3, 27.8, 25.1, 19.0, 3.5. **IR** (Film) $\nu = 2936, 2861, 1711, 1449, 1430, 1365, 1313, 1226, 1129, 1057, 885, 540$ cm^{-1} . **MS** (EI) m/z (rel. Intensität) 150 ($[\text{M}^+]$, 27), 149 (15), 135 (94), 122 (20), 121 (100), 108 (11), 107 (20), 93 (15), 91 (23), 79 (50), 77 (29), 67 (15), 66 (16), 65 (11), 55 (25), 53 (23), 51 (12), 41 (32), 39 (32), 27 (28). **HR-MS** (CI) ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$) ber. 150.1045, gef. 150.1043. **EA** $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ (150.22) ber. C 79.96, H 9.39, gef. C 80.11, H 9.44.

4.6.1.4 3-Oxo-6-octinsäureethylester¹⁴³ (162)

Natriumhydrid (415 mg, 13.75 mmol) wird in THF (60 ml) suspendiert und bei 0°C tropfenweise mit Acetessigsäureethylester (1.63 g, 12.5 mmol) und anschließend mit *n*-Buthyllithium (8.2 ml, 13.13 mmol) versetzt. Nach erfolgter Zugabe wird 10 Minuten bei 0°C gerührt und hierauf 1-Brom-2-butin (2.06 g, 15.5 mmol) hinzugegeben. Die Mischung wird 10 Minuten bei 0°C und 2 h bei RT gerührt. Anschließend wird Salzsäure (20 ml, 2 M) hinzugefügt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit MTBE (2x 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser (50 ml) und ges. NaCl-Lösung (50 ml) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Das Produkt wird säulenchromatographisch an Kieselgel (Hexan/Essigsäureethylester 20:1) gereinigt. 3-Oxo-6-octinsäureethylester fällt als farblose Flüssigkeit an (1.48 g, 65 %); R_f 0.22 (Hexan/Essigsäureethylester 20:1); $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ 4.16 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 3.44 (s, 2H), 2.71 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 2.41-2.32 (m, 2H), 1.73 (t, $J = 2.6$ Hz, 3H), 1.26 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75.5 MHz) δ 201.6, 167.3, 77.5, 76.4, 61.7, 49.6, 42.6, 14.2, 13.4, 3.4. **IR** (Film) $\nu = 2983, 2922, 1744, 1719, 1649, 1631, 1411, 1368, 1318, 1243, 1191, 1152, 1037$ cm^{-1} . **MS** (EI) m/z (rel. Intensität) 182 ($[\text{M}^+]$, 2), 167 (14), 154 (24), 153 (71), 137 (19), 136 (13), 126 (6), 108 (66), 95 (91), 87 (37), 81 (24), 67 (99), 53 (39), 41 (61), 29 (100), 27 (57). **HR-MS** (CI) ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3+\text{H}$) ber. 183.1021, gef. 183.1022.

4.6.1.5 2-Phenyl-6-octinsäureethylester (165)

Diisopropylamin (1.11 g, 11 mmol) in THF (50 ml) wird bei -78°C mit *n*-Butyllithium (6.89 ml, 11 mmol) tropfenweise versetzt. Das Kältebad wird für 10 Minuten entfernt und anschließend bei -78°C Phenylethylsäureethylester (1.64 g, 10 mmol) in THF (5 ml) hinzugegeben. Nach 30 Minuten wird 6-Iod-2-hexin¹⁰⁰ (2.30 g, 11 mmol) tropfenweise hinzugegeben, 20 Minuten bei -78°C und 16 h bei RT gerührt. Hierauf wird Salzsäure (20 ml, 2 M) hinzugefügt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit MTBE (2x 50 ml) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser (50 ml) und ges. NaCl-Lösung (50 ml) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Das Produkt wird säulen-chromatographisch an Kieselgel (Hexan/Essigsäureethylester 60:1) gereinigt, 2-Phenyl-6-octinsäureethylester fällt als farbloses Öl an (1.44 g, 59 %); R_f 0.25 (Hexan/Essigsäureethylester 60:1); **¹H-NMR** (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ 7.27-7.14 (m, 5H), 4.13-3.94 (m, 2H), 3.46 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 2.15-2.00 (m, 3H), 1.87-1.74 (m, 1H), 1.68 (t, $J = 2.5$ Hz, 3H), 1.45-1.29 (m, 2H), 1.13 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H). **¹³C-NMR** (CD_2Cl_2 , 75.5 MHz) δ 173.9, 139.1, 128.5, 127.9, 127.1, 78.5, 75.8, 60.6, 51.3, 32.6, 26.9, 18.5, 14.1, 3.4. **IR** (Film) $\nu = 3063, 3029, 2980, 2937, 2920, 2863, 1732, 1602, 1495, 1454, 1370, 1335, 1279, 1207, 1174, 1153, 1095, 1029, 733, 699$ cm^{-1} . **MS** (EI) m/z (rel. Intensität) 244 ($[\text{M}^+]$, 1), 215 (2), 199 (3), 198 (3), 172 (14), 171 (100), 170 (10), 164 (7), 143 (16), 136 (5), 129 (40), 117 (16), 115 (16), 105 (7), 104 (10), 103 (7), 91 (58), 81 (10), 79 (7), 65 (5), 55 (9), 53 (7), 41 (9), 29 (12). **HR-MS** (CI) ($\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2+\text{H}$) ber. 245.1542, gef. 245.1542. **EA** $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (244.33) ber. C 78.65, H 8.84, gef. C 78.48, H 8.76.

4.6.1.6 4-Ethyl-3-oxo-6-octinsäureethylester (167)

Natriumhydrid (264 mg, 11 mmol) wird in THF (30 ml) suspendiert und bei 0°C tropfenweise mit 3-Oxohexansäureethylester (1.58 g, 10 mmol) und anschließend mit *n*-Butyllithium (6.6 ml, 10.5 mmol) versetzt. Nach erfolgter Zugabe wird 10 Minuten bei 0°C gerührt und hierauf 1-Brom-2-butin (1.33 g, 10 mmol) hinzugegeben. Die Mischung wird 10 Minuten bei 0°C und 2 h bei RT gerührt. Anschließend wird Salzsäure (20 ml, 2 M) hinzugefügt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit MTBE (2x 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser (50 ml) und ges. NaCl-Lösung (50 ml) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Das Produkt wird säulen-chromatographisch an Kieselgel (Hexan/Essigsäureethylester 30:1) gereinigt. 4-Ethyl-3-oxo-6-octinsäureethylester fällt als farblose Flüssigkeit an (1.21 g, 58 %); R_f 0.22 (Hexan/Essigsäureethylester 30:1); **¹H-NMR**

(CDCl₃, 300 MHz) δ 4.07 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 3.43 (s, 2H), 2.67-2.55 (m, 1H), 2.30-2.20 (m, 2H), 1.67 (t, $J = 2.4$ Hz, 3H), 1.60-1.40 (m, 2H), 1.18 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 0.79 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75.5 MHz) δ 204.3, 166.2, 76.6, 75.1, 60.4, 51.9, 48.3, 22.8, 19.2, 13.1, 10.1, 2.3. **IR** (Film) $\nu = 2967, 2936, 2878, 1747, 1714, 1648, 1628, 1462, 1446, 1424, 1385, 1368, 1310, 1232, 1154, 1154, 1096, 1031$ cm⁻¹. **MS** (EI) m/z (rel. Intensität) 210 ([M⁺], 7), 192 (13), 181 (81), 165 (18), 153 (26), 137 (75), 136 (68), 123 (82), 109 (34), 95 (56), 87 (79), 79 (41), 69 (68), 53 (53), 43 (67), 29 (100). **HR-MS** (CI) (C₁₂H₁₈O₃) ber. 210.1256, gef. 210.1256. **EA** C₁₂H₁₈O₃ (210.27) ber. C 68.55, H 8.63, gef. C 68.44, H 8.70.

4.6.1.7 3-Oxo-6-heptinsäureethylester¹⁴⁴ (170)

Natriumhydrid (264 mg, 11 mmol) wird in THF (30 ml) suspendiert und bei 0°C tropfenweise mit Acetessigsäureethylester (1.3 g, 10 mmol) und anschließend mit *n*-Butyllithium (6.6 ml, 10.5 mmol) versetzt. Nach erfolgter Zugabe wird 10 Minuten bei 0°C gerührt und hierauf Propargylbromid (1.49 g, 10 mmol) hinzugegeben. Die Mischung wird 10 Minuten bei 0°C und 2 h bei RT gerührt. Anschließend wird Salzsäure (20 ml, 2 M) hinzugefügt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit MTBE (2x 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser (50 ml) und ges. NaCl-Lösung (50 ml) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Das Produkt wird säulenchromatographisch an Kieselgel (Hexan/Essigsäureethylester 20:1) gereinigt. 3-Oxo-6-heptinsäureethylester fällt als farblose Flüssigkeit an (844 mg, 50 %); R_f 0.23 (Hexan/Essigsäureethylester 20:1); **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz) δ 4.16 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 3.44 (s, 2H), 2.79 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 2.44 (dt, $J = 7.2, 2.7$ Hz, 2H), 2.22 (s, 1H), 1.25 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75.5 MHz) δ 201.0, 167.2, 83.1, 68.9, 61.7, 49.5, 41.9, 14.2, 13.0. **IR** (Film) $\nu = 3287, 2984, 2937, 2911, 2876, 2120, 1744, 1718, 1411, 1368, 1319, 1260, 1192, 1153, 1039, 648$ cm⁻¹. **MS** (EI) m/z (rel. Intensität) 168 ([M⁺], 1), 139 (45), 123 (14), 115 (12), 112 (14), 95 (21), 94 (34), 87 (18), 81 (94), 69 (22), 66 (12), 53 (100), 52 (18), 43 (55), 39 (17), 29 (83), 27 (47). **HR-MS** (CI) (C₉H₁₂O₃+H) ber. 169.0865, gef. 169.0865.

4.6.1.8 3-Oxo-7-phenyl-6-heptinsäureethylester (172)

Natriumhydrid (106 mg, 4.4 mmol) wird in THF (30 ml) suspendiert und bei 0°C tropfenweise mit Acetessigsäureethylester (512 mg, 4 mmol) versetzt. Nach 10 Minuten wird *n*-Butyllithium (2.6 ml, 4.2 mmol) hinzugegeben, 10 Minuten gerührt und anschließend bei -20°C 1-Iod-3-phenyl-2-propin¹⁰¹ (970 mg, 4 mmol) tropfenweise hinzugefügt. Die

Mischung wird 30 Minuten bei -20°C und 2 h bei RT gerührt. Hierauf wird Salzsäure (20 ml, 2 M) hinzugefügt, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit MTBE (2x 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser (50 ml) und ges. NaCl-Lösung (50 ml) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Das Produkt wird säulenchromatographisch an Kieselgel (Hexan/Essigsäureethylester 10:1) gereinigt. 3-Oxo-7-phenyl-6-heptinsäureethylester fällt als schwach gelbe Flüssigkeit an (320 mg, 33 %); R_f 0.25 (Hexan/Essigsäureethylester 10:1); **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 300 MHz) δ 7.34-7.26 (m, 2H), 7.22-7.17 (m, 3H), 4.13 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 3.42 (s, 2H), 2.81 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 2.62 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 1.21 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ 200.8, 166.9, 131.5, 128.2, 127.8, 123.4, 87.9, 81.2, 61.5, 49.3, 41.9, 14.1, 13.9. **IR** (Film) $\nu = 3056, 2983, 2935, 2874, 2231, 1744, 1718, 1652, 1599, 1491, 1443, 1410, 1367, 1318, 1243, 1190, 1152, 1096, 1038, 759, 693\text{ cm}^{-1}$. **MS** (EI) m/z (rel. Intensität) 244 ($[\text{M}^+]$, 33), 215 (40), 199 (11), 172 (14), 171 (32), 170 (41), 158 (12), 157 (100), 142 (11), 141 (10), 129 (34), 128 (90), 127 (17), 115 (65), 102 (11), 89 (9), 87 (9), 77 (10), 63 (8), 51 (8), 43 (12), 29 (35). **HR-MS** (CI) ($\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3$) ber. 244.1099, gef. 244.1100. **EA** $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (244.29) ber. C 73.75, H 6.60, gef. C 73.64, H 6.71.

4.6.1.9 2-(2-Butinyl)-3-oxobutansäureethylester (174)

Natriumhydrid (264 mg, 11 mmol) wird in THF (60 ml) suspendiert und bei 0°C tropfenweise mit Acetessigsäureethylester (1.3 g, 10 mmol) versetzt. Nach erfolgter Zugabe wird 10 Min. bei 0°C gerührt und hierauf 1-Brom-2-butin (1.33 g, 10 mmol) hinzugegotropft. Die Mischung wird 10 Min. bei 0°C und 16 h bei RT gerührt. Anschließend wird Salzsäure (20 ml, 2 M) hinzugefügt, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit MTBE (2x 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser (50 ml) und ges. NaCl-Lösung (50 ml) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Das Produkt wird säulenchromatographisch an Kieselgel (Hexan/Essigsäureethylester 20:1) gereinigt. 2-(2-Butinyl)-3-oxobutansäureethylester fällt als farblose Flüssigkeit an (1.03 g, 56 %); R_f 0.21 (Hexan/Essigsäureethylester 20:1); **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 300 MHz) δ 4.22 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 3.62 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 2.69-2.62 (m, 2H), 2.29 (s, 3H), 1.74 (t, $J = 2.6$ Hz, 3H), 1.28 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ 201.8, 168.5, 77.8, 75.0, 61.7, 58.8, 29.4, 17.9, 14.1, 3.4. **IR** (Film) $\nu = 2984, 2924, 2875, 1743, 1719, 1446, 1427, 1367, 1360, 1318, 1267, 1227, 1179, 1151, 1096, 1039, 1019\text{ cm}^{-1}$. **MS** (EI) m/z (rel. Intensität) 182 ($[\text{M}^+]$, 4), 153 (3), 139 (100), 111 (43), 109 (15), 93 (23), 97 (10), 93 (23), 83 (9), 66 (14), 55 (19), 43 (97), 39 (16), 29 (22), 27 (17). **HR-MS** (CI)

(C₁₀H₁₄O₃) ber. 182.0943, gef. 182.0941. **EA** C₁₀H₁₄O₃ (182.22) ber. C 65.92, H 7.74, gef. C 66.08, H 7.66.

4.6.1.10 1-(Phenylsulfonyl)-5-heptin-2-on (176)

Diisopropylamin (1.02 g, 10.1 mmol) in THF (20 ml) wird bei -10°C tropfenweise mit *n*-Butyllithium (6.3 ml, 10.1 mmol) versetzt und 30 Minuten gerührt. Anschließend wird bei -78°C 1-(Phenylsulfonyl)-2-propanon¹⁰³ (1.0 g, 5.04 mmol) in THF (5 ml) hinzugegeben, 2 h bei 0°C gerührt und hierauf bei -78°C 1-Brom-2-butan (704 mg, 5.3 mmol) tropfenweise hinzugefügt. Nach 10 Minuten wird das Kältebad entfernt und die Reaktionsmischung 1 h bei 0°C und 1 h bei RT gerührt. Hierauf wird die Mischung mit ges. NH₄Cl-Lsg. (20 ml) versetzt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase MTBE (2x 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung (50 ml) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck abdestilliert und das Produkt säulenchromatographisch an Kieselgel (Hexan/Essigsäureethylester 4:1→2:1) gereinigt; 1-(Phenylsulfonyl)-5-heptin-2-on fällt in farblosen Kristallen an (645 mg, 51 %); R_f 0.20 (Hexan/Essigsäureethylester 4:1); Smp. 62-63°C; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.90-7.83 (m, 2H), 7.70-7.61 (m, 1H), 7.60-7.50 (m, 2H), 4.16 (s, 2H), 2.88 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 2.40-2.31 (m, 2H), 1.71 (t, *J* = 2.6 Hz, 3H). ¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz) δ 196.6, 138.5, 134.3, 129.3, 128.3, 76.8, 76.6, 66.8, 43.5, 13.1, 3.4. **IR** (KBr) ν = 3419, 3057, 2974, 2821, 2858, 1715, 1587, 1479, 1446, 1434, 1406, 1377, 1367, 1317, 1286, 1267, 1194, 1146, 1128, 1077, 1016, 783, 743, 723, 685, 562, 524 cm⁻¹. **MS** (EI) *m/z* (rel. Intensität) 250 ([M⁺], <1), 143 (2), 141 (10), 125 (4), 109 (13), 108 (100), 107 (20), 97 (2), 90 (2), 80 (6), 79 (13), 77 (41), 67 (18), 66 (6), 53 (11), 51 (17), 43 (7), 41 (19), 39 (11). **HR-MS** (CI) (C₁₃H₁₄SO₃+H) ber. 251.0742, gef. 251.0742. **EA** C₁₃H₁₄SO₃ (250.32) ber. C 62.38, H 5.64, gef. C 62.24, H 5.75.

4.6.1.11 1-Cyano-5-heptin-2-on (178)

Diisopropylamin (1.83 g, 18.3 mmol) in THF (40 ml) wird bei -10°C tropfenweise mit *n*-Butyllithium (11.3 ml, 18.3 mmol) versetzt und 15 Minuten gerührt. Anschließend wird 5-Methylisoxazol (0.75 g, 9.02 mmol) und nach weiteren 30 Minuten 1-Brom-2-butan (1.2 g, 9.02 mmol) hinzugegeben. Das Kältebad wird entfernt und die Reaktionsmischung 16 h bei RT gerührt. Hierauf wird Wasser (50 ml) und so viel konz. Essigsäure hinzugefügt, so dass der pH-Wert 7 beträgt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase mit MTBE (2x 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-

Lösung (50 ml) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck abdestilliert und das Produkt säulenchromatographisch an Kieselgel (Hexan/Essigsäureethylester 4:1) gereinigt; 1-Cyano-5-heptin-2-on fällt in braunen Kristallen an (1.0 g, 82 %); R_f 0.22 (Hexan/Essigsäureethylester 4:1); Smp.: 49-50°C; ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ 3.56 (s, 2H), 2.74 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H), 2.46-2.37 (m, 2H), 1.74 (t, *J* = 2.6 Hz, 3H). ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 75.5 MHz) δ 196.8, 114.0, 77.1, 76.8, 41.8, 32.7, 13.6, 3.4. IR (KBr) ν = 3431, 2950, 2919, 2855, 2259, 1717, 1684, 1434, 1381, 1305, 1273, 1081, 1022, 928, 882, 861, 666 cm⁻¹. MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 134 ([M⁺]-H, 2), 120 (8), 95 (100), 68 (11), 67 (50), 65 (19), 53 (26), 41 (47), 39 (22), 27 (12). HR-MS (CI) (C₈H₉NO+H) ber. 136.0762, gef. 136.0761. EA C₈H₉NO (135.17) ber. C 71.09, H 6.71, N 10.36, gef. C 71.06, H 6.73, N 10.38.

4.6.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Furane

PtCl₂(C₆H₅CN₂)₂ (12 mg, 0.025 mmol) wird in CH₂Cl₂ (10 ml) gelöst und mit AgOTf (13 mg, 0.05 mmol) versetzt. Nach 1 h wird das Alkinon (1 mmol) bei -5°C hinzugetropft und die Reaktionsmischung für die angegebene Zeit bei -5°C gerührt. Anschließend wird mit MTBE (100 ml) verdünnt, mit ges. NaCl-Lösung (50 ml) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Das Produkt wird säulenchromatographisch an Kieselgel (Hexan/Essigsäureethylester) gereinigt.

4.6.2.1 2-Ethyl-5-phenylfuran¹⁴⁵ (159)

Nach 4.6.2 aus 1-Phenyl-4-hexin-2-on (158); Die Katalysatormischung wird bei RT tropfenweise mit 1-Phenyl-4-hexin-2-on (172 mg, 1 mmol) versetzt und anschließend 3 Tage bei 40°C gerührt. Die weitere Aufarbeitung ist unter 4.6.2 beschrieben. 2-Ethyl-5-phenylfuran fällt als farblose Flüssigkeit an (20 mg, 12 %); R_f 0.23 (Hexan/Essigsäureethylester 400:1); ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.67-7.60 (m, 2H), 7.39-7.31 (m, 2H), 7.25-7.16 (m, 1H), 6.54 (d, *J* = 3.2 Hz, 1H), 6.05 (d, *J* = 3.2 Hz, 1H), 2.71 (q, *J* = 7.5 Hz, 2H), 1.28 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H). ¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz) δ 157.6, 152.1, 131.2, 128.6, 126.7, 123.3, 106.1, 105.6, 21.5, 12.2. IR (Film) ν = 3106, 3081, 3061, 3027, 2973, 2937, 2878, 1611, 1595, 1579, 1548, 1487, 1448, 1324, 1286, 1205, 1072, 1015, 790, 757, 691 cm⁻¹. MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 172 ([M⁺], 59), 157 (100), 128 (20), 127 (7), 115 (6), 105 (3), 89 (3), 86 (3), 79 (7), 77 (10), 72 (3), 64 (3), 57 (2), 51 (7), 39 (4), 29 (2).

4.6.2.2 2-(Carboethoxymethyl)-5-ethylfuran (163)

Nach **4.6.2** aus 3-Oxo-6-octinsäureethylester (**162**, 182 mg, 1 mmol); Reaktionszeit: 16 h; Ausbeute: 159 mg (87 %); farblose Flüssigkeit; R_f 0.30 (Hexan/Essigsäureethylester 30:1); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 6.07 (d, $J = 3.1$ Hz, 1H), 5.88 (d, $J = 3.1$ Hz, 1H), 4.15 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 3.60 (s, 2H), 2.59 (q, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.24 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 1.18 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ 169.7, 157.3, 145.7, 108.3, 104.7, 61.0, 34.2, 21.3, 14.1, 12.1. **IR** (Film) $\nu = 3108, 2976, 2939, 2878, 1742, 1614, 1566, 1464, 1369, 1259, 1219, 1180, 1031, 1014, 779$ cm^{-1} . **MS** (EI) m/z (rel. Intensität) 182 ($[\text{M}^+]$, 16), 109 (100), 94 (5), 79 (4), 65 (2), 53 (3), 51 (2), 43 (18), 29 (11). **HR-MS** (CI) ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$) ber. 182.0943, gef. 182.0941. **EA** $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (182.22) ber. C 65.92, H 7.74, gef. C 66.15, H 7.79.

4.6.2.3 2-(Carboethoxymethyl)-3,5-diethylfuran (168)

Nach **4.6.2** aus 4-Ethyl-3-oxo-6-octinsäureethylester (**167**, 210 mg, 1 mmol); Reaktionszeit: 16 h; Ausbeute: 189 mg (90 %); farblose Flüssigkeit; R_f 0.30 (Hexan/Essigsäureethylester 50:1); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 5.86 (s, 1H), 4.15 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 3.56 (s, 2H), 2.58 (q, $J = 7.6$ Hz, 2H), 2.33 (q, $J = 7.6$ Hz, 2H), 1.25 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 1.19 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H), 1.12 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ 170.0, 156.4, 140.4, 124.0, 105.7, 61.0, 32.4, 21.4, 18.1, 14.8, 14.2, 12.1. **IR** (Film) $\nu = 3102, 2970, 2937, 2877, 1742, 1638, 1574, 1463, 1368, 1333, 1270, 1208, 1163, 1099, 1033, 808$ cm^{-1} . **MS** (EI) m/z (rel. Intensität) 210 ($[\text{M}^+]$, 17), 138 (11), 137 (100), 122 (3), 91 (1), 77 (3), 57 (5), 43 (8), 29 (8). **HR-MS** (CI) ($\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$) ber. 210.1256, gef. 210.1255. **EA** $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (210.27) ber. C 68.55, H 8.63, gef. C 68.46, H 8.71.

4.6.2.4 2-(Carboethoxymethyl)-5-methylfuran (171)

Nach **4.6.2** aus 3-Oxo-6-heptinsäureethylester (**170**, 169 mg, 1 mmol); Reaktionszeit: 16 h; Ausbeute: 138 mg (82 %); farblose Flüssigkeit; R_f 0.25 (Hexan/Essigsäureethylester 20:1); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 6.06 (d, $J = 3.0$ Hz, 1H), 5.88 (d, $J = 3.0$ Hz, 1H), 4.15 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 3.59 (s, 2H), 2.24 (s, 3H), 1.25 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ 169.7, 151.6, 145.8, 108.6, 106.3, 61.0, 34.2, 14.1, 13.5. **IR** (Film) $\nu = 3108, 2983, 2925, 1742, 1619, 1570, 1448, 1369, 1335, 1266, 1220, 1180, 1142, 1032, 1022, 785$ cm^{-1} . **MS** (EI) m/z (rel. Intensität) 168 ($[\text{M}^+]$, 29), 96 (11), 95 (100), 79 (3), 67 (4), 52 (5), 51 (5), 43 (17), 29 (14). **HR-MS** (CI) ($\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$) ber. 168.0786, gef. 168.0787. **EA** $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3$ (168.19) ber. C 64.27, H 7.19, gef. C 64.34, H 7.16.

4.6.2.5 2-(Carboethoxymethyl)-5-benzylfuran (173)

Nach **4.6.2** aus 3-Oxo-7-phenyl-6-heptinsäureethylester (**172**, 244 mg, 1 mmol); Reaktionszeit: 16 h; Ausbeute: 214 mg (88 %); schwach gelbe Flüssigkeit; R_f 0.24 (Hexan/Essigsäureethylester 20:1); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 7.25-7.18 (m, 2H), 7.17-7.10 (m, 3H), 6.03 (d, $J = 3.0$ Hz, 1H), 5.84 (d, $J = 3.0$ Hz, 1H), 4.08 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 3.86 (s, 2H), 3.54 (s, 2H), 1.16 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ 169.5, 154.0, 146.6, 138.1, 128.6, 128.4, 126.4, 108.6, 107.2, 61.0, 34.4, 34.2, 14.1. **IR** (Film) $\nu = 3106$, 3087, 3063, 3029, 2981, 2934, 2907, 2874, 1740, 1604, 1564, 1496, 1454, 1368, 1336, 1265, 1231, 1180, 1158, 1031, 1016, 978, 787, 715 cm^{-1} . **MS** (EI) m/z (rel. Intensität) 244 ($[\text{M}^+]$, 50), 215 (2), 172 (13), 171 (100), 157 (4), 141 (4), 128 (10), 115 (4), 105 (33), 94 (4), 80 (4), 65 (6), 52 (6), 39 (3), 29 (9). **HR-MS** (CI) ($\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3$) ber. 244.1099, gef. 244.1102. **EA** $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (244.29) ber. C 73.75, H 6.60, gef. C 73.64, H 6.55.

4.6.2.6 4-(Carboethoxy)-2-ethyl-5-methylfuran (175)

Nach **4.6.2** aus 2-(2-Butinyl)-3-oxobutansäureethylester (**174**, 182 mg, 1 mmol); Reaktionszeit: 16 h; Ausbeute: 162 mg (89 %); farblose Flüssigkeit; R_f 0.30 (Hexan/Essigsäureethylester 50:1); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 6.19 (s, 1H), 4.24 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 2.55 (q, $J = 7.5$ Hz, 2H), 2.50 (s, 3H), 1.30 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 1.18 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ 164.4, 157.5, 155.6, 113.8, 104.6, 59.9, 21.0, 14.4, 13.7, 11.9. **IR** (Film) $\nu = 3124$, 2978, 2937, 2881, 2856, 1716, 1618, 1587, 1463, 1445, 1423, 1406, 1384, 1372, 1292, 1262, 1228, 1198, 1083, 1065, 776 cm^{-1} . **MS** (EI) m/z (rel. Intensität) 182 ($[\text{M}^+]$, 74), 167 (32), 154 (13), 153 (100), 139 (37), 137 (45), 121 (22), 108 (7), 95 (7), 79 (9), 67 (7), 57 (9), 43 (42), 29 (17). **HR-MS** (CI) ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$) ber. 182.0943, gef. 182.0943. **EA** $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (182.22) ber. C 65.92, H 7.74, gef. C 66.08, H 7.71.

4.6.2.7 2-Ethyl-5-(phenylsulfonyl-methyl)-furan (177)

Nach **4.6.2** aus 1-(Phenylsulfonyl)-5-heptin-2-on (**176**, 250 mg, 1 mmol); Reaktionszeit: 20 h; Ausbeute: 222 mg (88 %); farblose Flüssigkeit; R_f 0.31 (Hexan/Essigsäureethylester 6:1); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 7.72-7.66 (m, 2H), 7.62-7.55 (m, 1H), 7.49-7.41 (m, 2H), 6.15 (d, $J = 3.2$ Hz, 1H), 5.86 (d, $J = 3.2$ Hz, 1H), 4.34 (s, 2H), 2.42 (q, $J = 7.6$ Hz, 2H), 1.02 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ 159.2, 140.1, 138.3, 133.7, 128.8, 128.5, 112.8, 105.5, 56.1, 21.1, 12.0. **IR** (Film) $\nu = 3128$, 3065, 2975, 2926, 2878, 2855, 1608, 1585, 1555, 1447, 1321, 1310, 1270, 1231, 1205, 1152, 1085, 1015, 967, 801, 753, 688, 546,

527 cm^{-1} . **MS** (EI) m/z (rel. Intensität) 250 ($[\text{M}^+]$, 2), 109 (100), 107 (2), 94 (5), 79 (2), 77 (6), 55 (2), 53 (4), 51 (5), 43 (20), 39 (2), 27 (2). **HR-MS** (CI) ($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{SO}_3+\text{H}$) ber. 251.0742, gef. 251.0743. **EA** $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{SO}_3$ (250.32) ber. C 62.38, H 5.64, gef. C 62.49, H 5.74.

4.6.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der 6-Oxo-1-cyclohexen-carbonsäureethylester

$\text{PtCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}_2)_2$ (12 mg, 0.025 mmol) wird in CH_2Cl_2 (10 ml) gelöst und mit AgSbF_6 (17 mg, 0.05 mmol) versetzt. Nach 1 h wird das Alkinon (1 mmol) hinzuge tropft und die Reaktionsmischung für die angegebene Zeit bei RT gerührt. Anschließend wird mit MTBE (100 ml) verdünnt, mit ges. NaCl-Lösung (50 ml) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck vollständig abdestilliert. Das Produkt wird säulenchromatographisch an Kieselgel (Hexan/Essigsäureethylester) gereinigt.

4.6.3.1 2-Methyl-6-oxo-1-cyclohexencarbonsäureethylester¹⁴⁶ (164)

Nach 4.6.4 aus 3-Oxo-6-octinsäureethylester (**162**, 182 mg, 1 mmol); Reaktionszeit: 16 h; Ausbeute: 120 mg (66 %); farblose Flüssigkeit; R_f 0.22 (Hexan/Essigsäureethylester 4:1); **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 300 MHz) δ 4.24 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 2.40-2.30 (m, 4H), 2.00-1.90 (m, 2H), 1.93 (s, 3H), 1.26 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ 194.9, 166.8, 160.0, 133.1, 61.0, 36.7, 31.5, 22.0, 21.5, 14.1. **IR** (Film) $\nu = 2982, 2940, 2873, 2825, 1730, 1672, 1634, 1447, 1472, 1380, 1371, 1329, 1305, 1253, 1234, 1182, 1138, 1073, 1028$ cm^{-1} . **MS** (EI) m/z (rel. Intensität) 182 ($[\text{M}^+]$, 41), 154 (10), 137 (67), 136 (78), 110 (12), 99 (100), 98 (11), 82 (19), 81 (11), 69 (12), 67 (16), 55 (32), 53 (21), 41 (15), 39 (19), 29 (23), 27 (24). **HR-MS** (CI) ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$) ber. 182.0943, gef. 182.0942.

4.6.3.2 5-Ethyl-2-methyl-6-oxo-1-cyclohexencarbonsäureethylester (169)

Nach 4.6.4 aus 4-Ethyl-3-oxo-6-octinsäureethylester (**167**, 210 mg, 1 mmol); Reaktionszeit: 16 h; Ausbeute: 137 mg (65 %); farblose Flüssigkeit; R_f 0.29 (Hexan/Essigsäureethylester 4:1); **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 300 MHz) δ 4.26 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 2.41-2.35 (m, 2H), 2.21-1.98 (m, 3H), 1.93 (s, 3H), 1.90-1.77 (m, 1H), 1.77-1.64 (m, 1H), 1.28 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 0.90 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ 197.1, 167.1, 158.5, 132.9, 61.1, 46.6, 30.8, 26.2, 22.0, 21.8, 14.2, 11.3. **IR** (Film) $\nu = 2967, 2936, 2876, 1732, 1671, 1638, 1451, 1425, 1381, 1371, 1319, 1297, 1231, 1161, 1115, 1075, 1058, 1025$ cm^{-1} . **MS** (EI) m/z (rel. Intensität) 210 ($[\text{M}^+]$, 6), 182 (29), 165 (27), 164 (22), 154 (12), 136 (31), 126 (8), 108

(8), 99 (100), 82 (13), 67 (17), 55 (15), 53 (11), 41 (11), 29 (12). **EA** C₁₂H₁₈O₃ (210.27) ber. C 68.55, H 8.63, gef. C 68.38, H 8.70.

4.6.4 Mechanistische Untersuchungen zur Furan-Synthese mittels kationischer Platin(II)-Komplexe

4.6.4.1 3-Oxo-6-octinsäureethylester + PtCl₂(PhCN)₂ + AgSbF₆ (-20°C)

PtCl₂(PhCN)₂ (94.5 mg, 0.2 mmol) werden in CD₂Cl₂ (1.5 ml) gelöst und mit AgSbF₆ (137.4 mg, 0.4 mmol) versetzt. Nach 2 h wird die Suspension auf -20°C abgekühlt und tropfenweise 3-Oxo-6-heptinsäureethylester (36.4 mg, 0.2 mmol) hinzugefügt. Der Niederschlag wird nach 1 Min. unter Argon abfiltriert und die Lösung bei -20°C aufbewahrt. **¹H-NMR** (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ 4.17 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H), 3.70 (s, 2H), 3.05-2.98 (m, 2H), 2.78-2.70 (m, 2H), 2.09 (t, *J* = 2.3 Hz, 3H), 1.25 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H). **¹³C-NMR** (CD₂Cl₂, 75.5 MHz) δ 208.5, 168.5, 77.2, 76.8, 63.1, 47.4, 42.2, 13.8, 13.7, 5.0. **IR** (CH₂Cl₂) *ν* = 1723, 662 (SbF₆⁻) cm⁻¹.

4.6.4.2 3-Oxo-6-octinsäureethylester + PtCl₂(PhCN)₂ + AgOTf (-80°C)

PtCl₂(PhCN)₂ (94.5 mg, 0.2 mmol) werden in CD₂Cl₂ (1.5 ml) gelöst und mit AgOTf (102.8 mg, 0.4 mmol) versetzt. Nach 2 h wird die Suspension auf -80°C abgekühlt und tropfenweise 3-Oxo-6-heptinsäureethylester (36.4 mg, 0.2 mmol) hinzugefügt. Der Niederschlag wird nach 1 Min. unter Argon abfiltriert und die Lösung bei -80°C aufbewahrt. **¹H-NMR** (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ 4.06 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H), 3.51 (s, 2H), 2.80 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H), 2.51-2.41 (m, 2H), 1.86 (t, *J* = 2.2 Hz, 3H), 1.18 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H). **¹³C-NMR** (CD₂Cl₂, 75.5 MHz) δ 202.7, 167.1, 77.0, 76.0, 61.4, 48.6, 41.3, 13.5, 12.8, 4.1.

5 Literaturverzeichnis

- (1) (a) G. W. Parshall, S. D. Ittel, *Homogeneous Catalysis*, 2. Edition, Wiley-Interscience, New-York, **1992**, Chapter 6, 137. (b) R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Metal Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New-York, **1981**.
- (2) (a) E. Drent, J. A. M. van Broekhoven, P. H. M. Budzelaar, in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, B. Cornils, W. A. Herrmann (Hrsgs.), VCH, Weinheim, **1997**, Vol. 1, Chapter 2.3.4, 333. (b) E. Drent, P. H. M. Budzelaar, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 663-681. (c) A. Sen, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 303-310.
- (3) (a) E. Ciganek, *Org. React.* **1984**, *32*, 1. (b) D. Craig, *Chem. Soc. Rev.* **1987**, *16*, 187-238. (c) W. Carruthers, *Cycloaddition Reactions in Organic Synthesis*, Pergamon, Oxford, **1990**.
- (4) (a) F. Rebiere, O. Riant, H. B. Kagan, *Tetrahedron: Asymm.* **1990**, *1*, 199-214. (b) H. B. Kagan, O. Riant, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1007-1019.
- (5) (a) E. J. Corey, N. Imai, H. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 728-729. (b) E. P. Kündig, B. Bourding, G. Bernardinelli, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1931-1934. (c) P. V. Bonnesen, C. L. Puckett, R. V. Honeychuck, W. H. Hersh, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6070-6081. (d) C. Y. Kuo, Y. S. Fuh, M. C. Chaen, S. J. Yu, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 6451-6454. (e) H. Brunner, M. Muschiol, F. Prester, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 680-682. (f) S. Kanemasa, Y. Oderaotoshi, S. Sakaguchi, H. Yamamoto, J. Tanaka, E. Wada, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3074-3088. (g) D. A. Evans, S. J. Miller, T. Letcka, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6460-6461-5762. (h) M. Johannsen, K. A. Jørgensen, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5757. (i) D. A. Evans, D. M. Barnes, J. S. Johnson, T. Letcka, P. van Matt, S. J. Miller, J. A. Murry, R. D. Norcross, E. A. Shaughnessy, K. R. Campos, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7582-7594. (j) D. A. Evans, J. S. Johnson, E. J. Olhava, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1635-1649. (k) W. Odenkirk, A. L. Rheingold, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6392-6398. (l) A. Togni, *Organometallics* **1990**, *9*, 3106-3113. (m) S. Kobayashi, H. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4083-4084. (n) E. J. Corey, Y. Matsumura, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 6289-6292.
- (6) S. Oi, K. Kashiwagi, Y. Inoue, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 6253-6256.
- (7) A. K. Ghosh, H. Matsuda, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 2157-2159.
- (8) K. Pignat, J. Valloto, F. Pinna, G. Strukul, *Organometallics* **2000**, *19*, 5160-5167.

- (9) (a) S. Oi, E. Terada, K. Ohuchi, T. Kato, Y. Tachibana, Y. Inoue, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8660-8667. (b) S. Oi, K. Kashiwagi, E. Terada, K. Ohuchi, Y. Inoue, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6351-6254.
- (10) Für Übersichten zu Hetero-Diels-Alder-Reaktionen siehe: (a) M. D. Bednarski, J. P. Lyssikatos, in *Comprehensive Organic Synthesis*, B. M. Trost, I. Fleming (Hrsg.), Pergamon Press, Oxford, **1991**, Vol. 2, 661-706. (b) D. L. Boger, S. M. Weinreb, in *Hetero Diels-Alder Methodology in Organic Synthesis*, A. T. Blomquist, H. Wasserman (Hrsg.), Academic Press, San Diego, **1987**, Vol. 47. (c) L. F. Tietze, G. Kettschau, J. A. Gewart, A. Schuffenhauer, *Curr. Org. Chem.* **1998**, *2*, 19. (d) L. F. Tietze, G. Kettschau, *Top. Curr. Chem.* **1997**, *189*, 1.
- (11) (a) K. Hori, H. Kodama, T. Ohta, I. Furukawa, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5017-5023. (b) K. Hori, H. Kodama, T. Ohta, I. Furukawa, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 5947-5950.
- (12) Übersichtsartikel über 1,3-dipolare Cycloadditionen: (a) *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Vol. 2, A. Padwa (Hrsg.), Wiley, New-York, **1984**, Chapter 9, 83-168. (b) K. V. Gothelf, K. A. Jørgensen, *Acta Chem. Scand.* **1996**, *50*, 652-660. (c) M. Frederickson, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 403-425. (d) K. V. Gothelf, K. A. Jørgensen, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 863-909.
- (13) F. Gorla, L. M. Venanzi, *Helv. Chim. Acta* **1990**, *73*, 690-697.
- (14) M. Cataldo, E. Nieddu, R. Gavagnin, F. Pinna, G. Strukul, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *142*, 305-316.
- (15) E. Nieddu, M. Cataldo, F. Pinna, G. Strukul, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 6987-6990.
- (16) (a) G. Strukul, A. Varagnolo, F. Pinna, *J. Mol. Catal. A* **1997**, *117*, 413-423. (b) R. Gavagnin, M. Cataldo, F. Pinna, G. Strukul, *Organometallics* **1998**, *17*, 661-667.
- (17) Für Übersichtsartikel über Baeyer-Villiger-Oxidationen siehe: (a) B. Plesnicar, in *Oxidation in Organic Chemistry*, W. S. Trahanovsky (Hrsg.), Academic Press, New-York, **1978**, Part C, 254. (b) M. Hudlicky, *Oxidations in Organic Chemistry*, American Chemical Society, Washington, DC, **1990**, 186. (c) G. C. Krow, *Org. React.* **1993**, *43*, 251.
- (18) C. Paneghetti, R. Gavagnin, F. Pinna, G. Strukul, *Organometallics* **1999**, *18*, 5057-5056.

- (19) Für weitere Literatur, in der der Lewis-Säure-Charakter von kationischen Pt- und Pd-Komplexen beschrieben wird, siehe: (a) Y. Motoyama, Y. Mikami, H. Kawakami, K. Aoki, H. Nishiyama, *Organometallics* **1999**, *18*, 3584-3588. (b) D. Ferraris, B. Young, T. Dudding, T. Lectka, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4548-4549.
- (20) (a) M. Sodeoka, R. Tokunoh, F. Miyazaki, E. Hagiwara, M. Shibasaki, *Synlett* **1997**, 463-466. (b) M. Sodeoka, K. Ohrai, M. Shibasaki, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2648-2649.
- (21) Für Übersichtsartikel über enantioselektive Aldoladditionen siehe: (a) C. H. Heathcock, in *Comprehensive Organic Synthesis*, B. M. Trost, I. Fleming, C. H. Heathcock (Hrsg.), Pergamon, New-York, **1991**, Vol. 2, 181-238. (b) B. M. Kim, S. F. Williams, S. Masamune, in *Comprehensive Organic Synthesis*, B. M. Trost, I. Fleming, C. H. Heathcock (Hrsg.), Pergamon, New-York, **1991**, Vol. 2, 239-257. (c) I. Paterson, in *Comprehensive Organic Synthesis*, B. M. Trost, I. Fleming, C. H. Heathcock (Hrsg.), Pergamon, New-York, **1991**, Vol. 2, 301-319. (d) S. G. Nelson, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 357-389. (e) Y. M. A. Yamada, N. Yoshikawa, H. Sasai, M. Shibasaki, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1942-1944.
- (22) E. Hagiwara, A. Fujii, M. Sodeoka, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2474-2475.
- (23) O. Fujimura, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10032-10039.
- (24) (a) Y. Kataoka, O. Matsumoto, K. Tani, *Organometallics* **1996**, *15*, 5246-5249. (b) Y. Kataoka, O. Matsumoto, M. Ohashi, T. Yamagata, K. Tani, *Chem. Lett.* **1994**, 1283-1284.
- (25) (a) N. Chatani, N. Furuwaka, H. Sakurai, S. Murai, *Organometallics* **1996**, *15*, 901-903. (b) N. Chatani, T. Morimoto, T. Muto, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6049-6050. Siehe hierzu auch: (c) M. Méndez, M. P. Muñoz, A. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11549-11550.
- (26) (a) A. Fürstner, H. Szillat, B. Gabor, R. Mynott, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8305-8314. (b) A. Fürstner, H. Szillat, F. Stelzer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6785-6786.
- (27) N. Chatani, K. Kataoka, S. Murai, N. Furuwaka, Y. Seki, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9104-9105.
- (28) N. Chatani, H. Inoue, T. Ikeda, S. Murai, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 4913-4918.
- (29) Weitere Veröffentlichungen zur C-H-Aktivierung: (a) M. W. Holtcamp, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 848-849. (b) R. G. Peters, S. White, D. M. Roddick, *Organometallics* **1998**, *17*, 4493-4499. (c) R. L. Brainhard, W. R. Nutt, *Organometallics* **1988**, *7*, 2379-2386.

- (30) (a) C. Jia, D. Piao, J. Oyamada, W. Lu, T. Kitamura, Y. Fujiwara, *Science* **2000**, 287, 1992-1995. (b) C. Jia, W. Lu, J. Oyamada, T. Kitamura, K. Matsuda, M. Irie, Y. Fujiwara, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7252-7263.
- (31) (a) Y. Yamamoto, N. Asao, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2207-2293. (b) Y. Nishigaichi, A. Takuwa, Y. Naruta, K. Maruyama, *Tetrahedron* **1993**, 49, 7395-7462. (c) J. A. Marshall, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 31-47. (d) R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 569-580. (e) W. R. Roush, *Comprehensive Organic Synthesis* (Editors: I. Fleming and B. M. Trost), Pergamon Press, **1991**, Band 2, 1-53. (f) I. Fleming, *Comprehensive Organic Synthesis* (Editors: I. Fleming and B. M. Trost), Pergamon Press, **1991**, Band 2, 563-593. (g) I. Fleming, J. Dunogues, R. Smithers, *Org. React. (N.Y.)* **1989**, 37, 57-575. (h) C. E. Masse, J. S. Panek, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1293-1316.
- (32) (a) H. C. Aspinall, N. Greeves, E. G. McIver, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 9283-9286. (b) H. C. Aspinall, A. F. Browning, N. Greeves, P. Ravenscroft, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 4639-4640.
- (33) H. Nakamura, H. Iwama, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6641-6647.
- (34) Hosomi, H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1295-1298.
- (35) (a) N. Komatsu, M. Uda, H. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 7215-7218. (b) T. K. Hollis, N. P. Robinson, J. Whelan, B. Bosnich, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 4309-4312. (c) T. K. Hollis, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4570-4581. (d) V. K. Aggarwal, G. P. Vennall, *Synthesis* **1998**, 1822-1826. (e) A. P. Davis, M. Jaspers, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1176-1168. (f) T. Mukaiyama, H. Nagaoka, M. Murakami, M. Ohshima, *Chem. Lett.* **1985**, 977-980. (g) A. Marx, H. Yamamoto, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 182-184. (h) D. R. Gauthier, E. M. Carreira, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2521-2523. (i) X. Fang, J. G. Watkin, B. P. Warner, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 447-449. (j) G. Kaur, K. Manju, S. Trehan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 581-582.
- (36) T. Hayashi, K. Kabeta, I. Hamachi, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 2865-2868.
- (37) (a) H. Sakurai, *Synlett* **1989**, 1-8. (b) J. A. Marshall, *Chemtracts-Organic Chemistry* **1998**, 11, 697.
- (38) (a) S. Kobayashi, K. Nishio, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 3453-3456. (b) S. Kobayashi, K. Nishio, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 6620-6628.

- (39) (a) K. Iseki, Y. Kuroki, M. Takahashi, Y. Kobayashi, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 5149-5150. (b) K. Iseki, Y. Kuroki, M. Takahashi, S. Kishimoto, Y. Kobayashi, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 3513-3526. (c) K. Iseki, S. Mizuno, Y. Kuroki, Y. Kobayashi, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2767-. (d) K. Iseki, S. Mizuno, Y. Kuroki, Y. Kobayashi, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 977-988. (e) M. Nakajima, M. Saito, M. Shiro, S.-I. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6419-6420. (f) D. Wang, Z. G. Wang, M. W. Wang, Y. J. Chen, L. Liu, Y. Zhu, *Tetrahedron: Asym.* **1999**, *10*, 327-338. (g) I. Chataigner, U. Piarulli, C. Gennari, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3633-3634. (h) S. E. Denmark, D. M. Coe, N. E. Pratt, B. D. Griedel, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6161-6163.
- (40) (a) A. Hosomi, A. Shirahata, H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3043-3046. (b) N. Asao, A. Shibato, Y. Itagaki, F. Jourdan, K. Maruoka, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3177-3180. (c) D.-K. Wang, Y.-G. Zhou, Y. Tang, X.-L. Hou, L.-X. Dai, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4233-4237.
- (41) K. Nakamura, H. Nakamura, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2614-2615.
- (42) G. Hagen, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4954-4961.
- (43) (a) N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, **1990**, 1464-1503. (b) A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **1985**, 1201-1210.
- (44) MAYR erhielt 4-Chlor-4-phenyl-1-buten ebenfalls bei der Reaktion von Benzaldehyd mit Allyldimethylchlorsilan in Gegenwart von BF_3 (3.6 Äq.) in 92 %iger Ausbeute: H. Mayr, G. Gorath, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7862-7868.
- (45) C. H. Heathcock, S. Kiyooka, T. Blumenkopf, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4214-4223.
- (46) Eine Übersicht über die Verwendung von AgOTf in der Organischen Synthese gibt: T. H. Black in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, L. A. Paquette (Hrsg.), Wiley, New York, **1995**, Vol 6, 4476-4477.
- (47) a) I. M. Salimgareeva, O. Zh. Zhebarov, N. G. Bogatova, B. G. Lakhtin, B. P. Yurev, *Izu. Akad. Nauk. SSSR Ser. Kim.* 1980, *2*, 407-410; *Chem. Abstr.* **1980**, *92*, 181268. b) S. Uyeo, H. Itani, *Tetrahedron Lett.* 1991, *32*, 2143-2144.
- (48) M. Kira, M. Kobayashi, H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1099-1102.
- (49) C. Bismara, R. Di Fabio, D. Donati, T. Rossi, R. J. Thomas, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4283-4286.
- (50) I. Ojima, M. Kumagai, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *157*, 359-372.

- (51) A. D. Petrov, G. I. Nikishin, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1956**, 243-247; engl. Ausgabe: 233-238.
- (52) "Freie" Silizium-Kationen können in kondensierter Phase nicht erwartet werden. Eine Übersicht, der sich mit diese Problematik beschäftigt: C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 325-331.
- (53) a) N. Iwasawa, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1987**, 463-466. b) T. Mukaiyama, T. Ohno, T. Nishimura, J. S. Han, S. Kobayashi, *Chem. Lett.* **1990**, 2239-2242.
- (54) Ein ähnlicher, jedoch auf anderem Wege gebildeter Übergangszustand wird diskutiert: L. M. Frost, J. D. Smith, D. J. Berrisford, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *40*, 2183-2186.
- (55) M. A. Brook, G. D. Crowe, H. Hiemstra, *Can. J. Chem.* **1994**, *72*, 264.
- (56) G. Wilke, B. Bogdanovic, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, S. Steinbrücke, D. Walter, H. Zimmermann, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 157-216.
- (57) (a) Y. Wang, F. Agbossou, D. M. Dalton, Y. Liu, A. M. Attif, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1993**, *12*, 2699-2713. (b) S. E. Denmark, N. G. Almstead, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3133-3139.
- (58) (a) G. A. Olah, *Friedel-Crafts Chemistry*, Wiley-Interscience, London, **1973**. (b) H. Heaney in *Comprehensive Organic Synthesis* (Ed.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon Press, Oxford, **1991**, Vol. 2, 773. (c) *Lewis Acids in Organic Synthesis* (Ed.: H. Yamamoto), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**. (d) W. Keim, M. Röper, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Hrsg.: W. Gerhartz, VCH, Weinheim, **1985**, Vol. A1, 185-220.
- (59) (a) A. Kawada, S. Mitamura, S. Kobayashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1157-1159. (b) A. Kawada, S. Mitamura, S. Kobayashi, *Chem. Commun.* **1996**, 183-184. (c) S. Kobayashi, S. Nagayama, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2985-2986. (d) A. Kawada, S. Mitamura, S. Kobayashi, *Synlett* **1994**, 545-546. (e) S. Kobayashi, I. Komoto, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 6463-6465. (f) M. T. Reetz, D. Giebel, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2614-2617.
- (60) (a) J. Matsuo, K. Odashima, S. Kobayashi, *Synlett* **2000**, 403-405. (b) S. Kobayashi, S. Iwamoto, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4697-4700. (c) J. R. Desmurs, M. Labrouillère, C. Le Roux, H. Gaspard, A. Laporterie, J. Dubac, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8871-8874. (d) S. Répichet, C. Le Roux, J. Dubac, J. R. Desmurs, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2743-2746. (e) D. Barbier-Baudry, A. Dormond, S. Richard, J. R. Desmurs, *J. Mol. Catal. A* **2000**, *161*, 23-29. (f) A. G. M. Barrett,

- D. C. Braddock, D. Chadwick, D. Catterick, J. P. Henschke, R. M. McKinnell, *Synlett* **2000**, 847-849. (g) J. Nishikido, H. Nakajima, T. Saeki, A. Ishii, K. Mikami, *Synlett* **1998**, 1347-1348. (h) K. Mikami, O. Kotera, Y. Motoyama, H. Sakaguchi, M. Maruta, *Synlett* **1996**, 171-172. (i) G. A. Olah, O. Farooq, S. M. F. Farnia, J. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2560-2565. (j) I. Hachiya, M. Morowaki, S. Kobayashi, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 409-412. (k) D. Barbier-Baudry, A. Dormond, F. Duriau-Montagne, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *149*, 215-224. (l) T. Mukaiyama, K. Suzuki, *Chem. Lett.* **1992**, 1751-1754.
- (61) (a) J. Izumi, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1996**, 739-740. (b) I. Hachiya, M. Moriwaki, S. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 2053-2060. (c) K. Suzuki, H. Kitagawa, T. Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 3729-3734. (d) T. Mukaiyama, T. Ohno, T. Nishimura, S. Suda, S. Kobayashi, *Chem. Lett.* **1991**, 1059-1062. (e) T. Mukaiyama, K. Suzuki, J. S. Han, S. Kobayashi, *Chem. Lett.* **1992**, 435-438. (f) T. Mukaiyama, H. Nagaoka, M. Ohshima, M. Murakami, *Chem. Lett.* **1986**, 165-168. (g) T. Harada, T. Ohno, S. Kobayashi, T. Mukaiyama, *Synthesis* **1991**, 1216-1220.
- (62) Weitere Methoden: (a) H. Kusama, K. Narasaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 2379-2383. (b) F. Effenberger, G. Epple, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 295-296. (c) F. Effenberger, E. Sohne, G. Epple, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1195-1208. (d) F. Effenberger, D. Steegmüller, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 117-123. (e) S. Pivsa-Art, K. Okuro, M. Miura, S. Murata, M. Nomura, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1994**, 1703-1707. (f) D. E. Pearson, C. A. Buehler, *Synthesis* **1972**, 533-542. (g) M. Hino, K. Arata, *Chem. Lett.* **1978**, 325-326. (h) K. Nomiya, Y. Sugaya, S. Sasa, M. Miwa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 2089-2090. (i) T. Yamaguchi, A. Mitoh, K. Tanabe, *Chem. Lett.* **1982**, 1229-1232. (j) B. Chiche, A. Finiels, C. Gauthier, P. Geneste, J. Graille, D. Pioch, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2128-2130. (k) J. P. Hwang, G. K. Surya Prakash, G. A. Olah, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 7199-7203.
- (63) G. A. Olah, G. K. Surya Prakash, Q. Wang, X.-Y. Li in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, L. A. Paquette (Hrsg.), Wiley, New York, **1995**, Vol 4 , 2715-2721.
- (64) Vergleichende Literaturdaten für IR: (a) G. S. Mhinzi, L. E. Craswell, J. L. Spencer, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *265*, 83-87. (b) D. M. Dalton, J. M. Fernández, K. Emerson, R. D. Larsen, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9198-9212. (c) D. M. Dalton, J. A. Gladysz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 2741-2747.

- (65) Siehe hierzu: (a) R. G. Peters, S. White, D. M. Roddick, *Organometallics* **1998**, *17*, 4493-4499. (b) R. L. Brainard, W. R. Nutt, T. R. Lee, G. M. Whitesides, *Organometallics* **1988**, *7*, 2379-2386.
- (66) Im Falle von $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ konnte eine reversible, elektrophile Substitution von Arenen gezeigt werden: C. Bisi Castellani, A. Perotti, M. Scrivanti, G. Vidari, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 8161-8166.
- (67) Eine Übersicht über die Verwendung von SbF_5 in der Organischen Synthese gibt: G. A. Olah, G. K. Surya Prakash, Q. Wang, X.-Y. Li in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, L. A. Paquette (Hrsg.), Wiley, New York, **1995**, Vol 1, 209-214.
- (68) (a) F. M. Dean, in *Advances in Heterocyclic Chemistry*, A. R. Katritzky (Hrsg.), Academic Press, New York, **1982**, Vol. 30, 167-238. (b) F. M. Dean, M. V. Sargent, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, C. W. Bird, G. W. H. Cheeseman (Hrsg.), Pergamon Press, New York, **1984**, Vol. 4, Part 3, 531-598. (c) D. M. X. Donnelly, M. J. Meegan, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, A. R. Katritzky, C. W. Rees (Hrsg.), Pergamon Press, New York, **1984**, Vol. 3, 657-712. (d) J. S. Glasby, *Encyclopedia of the Terpenoids*, Wiley, New York, **1982**, Vol. I und II.
- (69) (a) K. Nakanishi, in *Natural Products Chemistry*, Kodansha, Ltd., Tokyo, **1974**. (b) G. Vernin, in *The Chemistry of Heterocyclic Flavouring and Aroma Compounds*, Ellis Horwood, Chichester, **1982**. (c) K. Bauer, D. Garbe (Hrsg.), in *Common Fragrance and Flavour Materials*, VCH, Weinheim, **1985**. (d) J. Falbe, M. Regitz, *Römpp Lexikon*, Georg Thieme Verlag, **1996**. (e) R. L. Danheiser, E. J. Stoner, H. Koyama, D. S. Yamashita, C. A. Klade, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4407-4413. (f) G. Schulte, P. J. Schener, O. McConnel, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 2159-2167.
- (70) (a) B. H. Lipshutz, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 795-819. (b) A. Pelter, M. Rowlands, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 1203-1206. (c) X. L. Hou, H. Y. Cheung, T. Y. Hon, P. L. Kwan, T. H. Lo, S. Y. Tong, H. N. C. Wong, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 1955-2020. (d) B. A. Keay, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 209-216. (d) W. Eberbach, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, **1994**, Band E6a, 16.
- (71) (a) C. Paal, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1884**, *17*, 2756-2767. (b) L. Knorr, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, *18*, 299-311.
- (72) (a) F. Feist, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1902**, *35*, 1545-1556. (b) E. Benary, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1911**, *44*, 493-496. Für ein aktuelleres Beispiel siehe: (c) E. Bisagni, J. P. Marquet, J. D. Bourzat, J. André-Louisfert, A. Civier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1982**, 515-518.

- (73) Ein Überblick über Übergangsmetall-katalysierte Cycloisomerisierungen gibt: B. M. Trost, M. J. Krische, *Synlett* **1998**, 1-16.
- (74) (a) J. A. Marshall, W. J. DuBay, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3435-3443. (b) J. A. Marshall, W. J. DuBay, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1703-1708. (c) J. A. Marshall, C. E. Bennet, *J. Org. Chem.* **1994**, *58*, 6110-6113. (d) J. A. Marshall, W. J. DuBay, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3602-3603.
- (75) (a) B. Seiller, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1994**, 493-494. (b) B. Seiller, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 13089-13102. (c) H. Küçükbay, B. Cetinkaya, B. Guesmi, P. H. Dixneuf, *Organometallics* **1996**, *15*, 2434-2439. (d) B. Cetinkaya, I. Özdemir, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *J. Mol. Catal.* **1997**, *118*, L1-L4.
- (76) (a) R. C. Larock, M. J. Doty, X. Han, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5143-5146. (b) B. Gabriele, G. Salerno, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1997**, 1083-1084. (c) B. Gabriele, G. Salerno, E. Lauria, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7687-7692. (d) B. Gabriele, G. Salerno, F. De Pascali, M. Costa, G. P. Chiusoli, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7693-7699 (e) F.-L. Quing, W.-Z. Gao, J. Ying, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2003-2006.
- (77) (a) J. A. Marshall, E. D. Robinson, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3450-3451. (b) J. A. Marshall, X. Wang, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 960-969. (c) J. A. Marshall, X. Wang, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3387-3396. (d) J. A. Marshall, G. S. Bartley, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7169-7171. (e) J. A. Marshall, E. M. Wallace, P. S. Coan, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 796-797. (f) J. A. Marshall, C. A. Schon, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5966-5968.
- (78) S. Ma, Z. Shi, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6387-6389.
- (79) (a) A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1749-1751. (b) A. S. K. Hashmi, T. L. Ruppert, T. Knöfel, J. W. Bats, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7295-7304. (c) S. Ma, L. Li, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 941-944.
- (80) A. S. K. Hashmi, L. Schwarz, J.-H. Choi, T. M. Frost, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2382-2384.
- (81) (a) K. E. Schulte, J. Reisch, K. H. Kauder, *Arch. Pharm. Ber. Dtsch. Pharm. Ges.* **1962**, *295*, 800. (b) K. E. Schulte, J. Reisch, G. L. Tittel, *Arch. Pharm. Ber. Dtsch. Pharm. Ges.* **1966**, *299*, 798. (c) J. B. Bicking, J. H. Jones, W. J. Holtz, C. M. Robb, F. A. Kuehl, D. H. Minsker, E. J. Cragoe, *J. Med. Chem.* **1978**, *21*, 1011. (d) S. Cook, D. Henderson, K. A. Richardson, R. J. K. Taylor, J. Saunders, P. G. Strange, *J. Chem.*

- Soc.*, *Perkin Trans.1* **1987**, 1825-1831. (e) J. Saunders, D. C. Tipney, P. Robins, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 4147-4147. (f) J. Barluenga, M. Tomás, A. Suárez-Sobrino, *Synlett* **1990**, 673-674.
- (82) (a) L. Crombie, K. Mackenzie, *J. Chem. Soc.* **1958**, 4417-4435. (b) K. E. Schulte, J. Reisch, A. Mock, *Arch. Pharm. Ber. Dtsch. Pharm. Ges.* **1962**, 295, 627. (c) K. E. Schulte, J. Reisch, A. Mock, *Arch. Pharm. Ber. Dtsch. Pharm. Ges.* **1962**, 295, 645. (d) K. E. Schulte, J. Reisch, D. Bergenthal, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 1540-1552. (e) R. Vieser, W. Eberbach, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 4405-4408. (f) A. Arcadi, E. Rossi, *Tetrahedron* **1998**, 54, 15253-15272. (g) A. Arcadi, F. Marinelli, E. Pini, E. Rossi, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 3387-3390. (h) D. I. MaGee, J. D. Leach, T. C. Mallais, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 1289-1292. (i) D. I. MaGee, J. D. Leach, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 8129-8132. (j) D. I. MaGee, J. D. Leach, S. Setiadji, *Tetrahedron* **1999**, 55, 2847-2856. (k) P. Wipf, L. T. Rahman, S. R. Rector, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 7132-7133.
- (83) (a) A. Arcadi, S. Cacchi, R. C. Larock, F. Marinelli, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 2813-2816. (b) S. Cacchi, G. Fabrizi, L. Moro, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 5327-5332. (c) K. Imi, K. Imai, K. Utimoto, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 3127-3130.
- (84) Y. Fukuda, H. Shiragami, K. Utimoto, H. Nozaki, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 5816-5819. siehe hierzu: H. Sheng, S. Lin, Y. Huang, *Synthesis* **1987**, 1022-1023.
- (85) A. Arcadi, G. Cerichelli, M. Chiarini, S. Di Giuseppe, F. Marinelli, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 9195-9198.
- (86) B. M. Trost, M. C. McIntosh, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7255-7256.
- (87) Y. Wakabayashi, Y. Fukuda, H. Shiragami, K. Utimoto, H. Nozaki, *Tetrahedron* **1985**, 41, 3655-3661.
- (88) Für weitere Furansynthesen siehe: (a) B. M. Trost, J. A. Flygare, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 1078-1082. (b) F. E. McDonald, C. C. Schultz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9363-9364. (c) L. A. Paquette, A. M. Doherty, C. M. Rayner, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3910-3926. (d) C. M. Rayner, P. C. Astles, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3926-3936. (e) J. Méndez-Andino, L. A. Paquette, *Org. Lett.* **2000**, 2, 4095-4097. (f) I. Minami, M. Yuhara, H. Watanabe, J. Tsuji, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 334, 225-242. (g) F. Stauffer, R. Neier, *Org. Lett.* **2000**, 2, 3535-3537. (h) A. Katritzky, J. Li, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 638-643. (i) N. Greeve, J. S. Torode, *Synthesis* **1993**, 1109-1112.

- (89) (a) A. Fürstner, D. Voigtländer, *Synthesis* **2000**, 959-969. (b) A. Fürstner, D. Voigtländer, W. Schrader, D. Giebel, M. T. Reetz, *Org. Lett.* **2001**, 3, 417-420.
- (90) D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, Butterworth-Heimann Ltd., Oxford, **1988**.
- (91) Desmodur[®] ist ein Polynaphthyl-diisocyanat der Firma BAYER AG.
- (92) H. Jork, W. Fischer, H. Wimmer, *Dünnschicht-Chromatographie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1989**.
- (93) W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 2923-2925.
- (94) X. Bai, E. L. Eliel, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 2086-2089.
- (95) N. Bischofberger, H. Waldmann, T. Saito, E. S. Simon, W. Leer, M. D. Bednarski, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 3457-3465.
- (96) S. B. Gingerich, P. W. Jennings, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 2606-2608.
- (97) B. Helferich, W. Donner, *Chem. Ber.* **1920**, 53, 2004-2017.
- (98) N. Kann, T. Rein, B. Akermark, P. Helquist, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 5312-5323.
- (99) H. El Ouazzani, N. Khair, I. Fernández, F. Alcudia, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 287-291.
- (100) (a) Y. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 115, 9295-9306. (b) J. A. Marshall, D. C. Cleary, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 858.
- (101) D. H. Wadsworth, S. M. Geer, M. R. Detty, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 3662-3668.
- (102) G. Büchi, H. Wüest, *Helv. Chim. Acta* **1979**, 62, 2661-2672.
- (103) M. W. Thomsen, B. M. Handwerker, S. A. Katz, R. B. Belser, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 906-907.
- (104) D. M. Adams, P. J. Chandler, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 1009-1013.
- (105) W. P. Schaefer, D. K. Lyon, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Comm.* **1992**, 48, 1582-1584.
- (106) Y.-H. Chang, B.-J. Uang, C.-M. Wu, T.-H. Yu, *Synthesis* **1990**, 1033-1034.
- (107) A. Hosomi, S. Kohra, K. Ogata, T. Yanagi, Y. Tominaga, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 2415-2420.
- (108) J. P. Takahara, Y. Masuyama, Y. Kurusu, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2577-2568.
- (109) P. Jones, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 186-195.
- (110) A. P. Davis, M. Jaspers, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1992**, 2111-2118.
- (111) Z. Chalecki, E. Guibé-Jampel, J. Plenkiewicz, *Synth. Comm.* **1997**, 27, 1217-1222.
- (112) N. Asao, P. Liu, K. Maruoka, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2616-2618.
- (113) B. Hermans, L. Hevesi, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 6141-6147.
- (114) R. Hunter, J. P. Michael, G. D. Tomlinson, *Tetrahedron* **1994**, 50, 871-888.

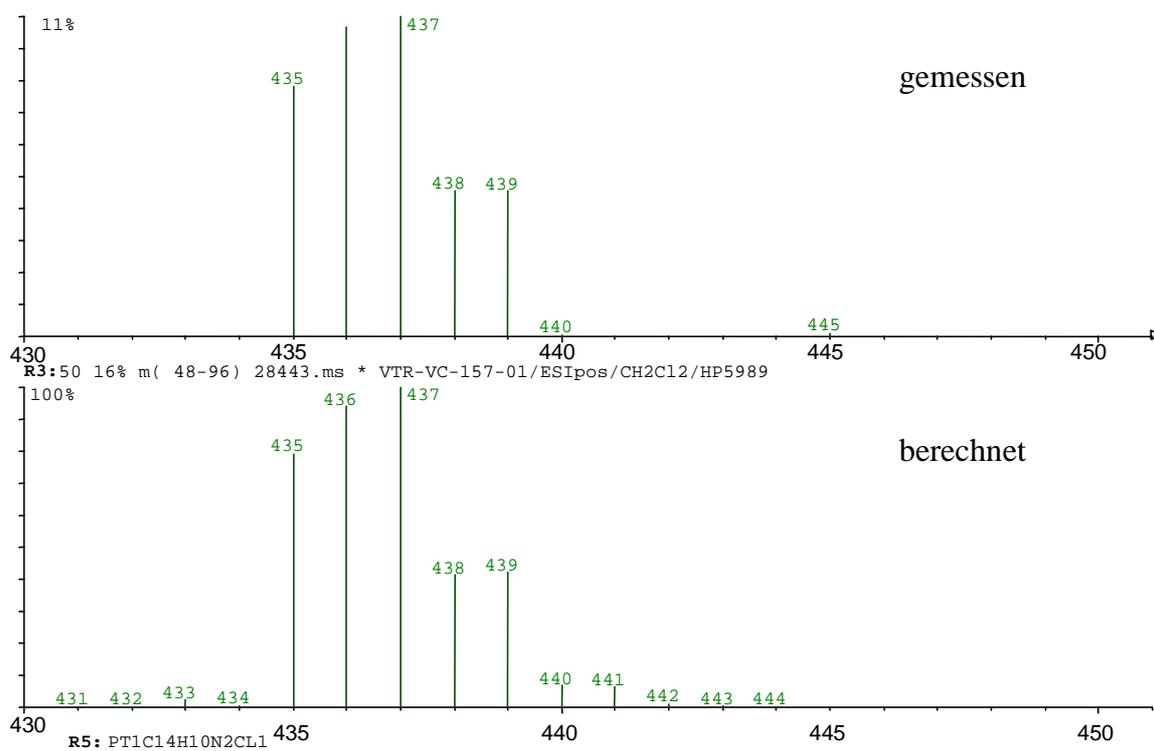
- (115) A. Fürstner, N. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12349-12357.
- (116) P.-D. Ren, D. Shao, T.-W. Doug, *Synth. Comm.* **1997**, *27*, 2569-2576.
- (117) K. Takai, C. Toratsu, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6450-6451.
- (118) Y. Gao, H. Urabe, F. Sato, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5521-5523.
- (119) K. Ishihara, M. Mouri, Q. Gao, T. Maruyama, K. Furuta, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11490-11495.
- (120) W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *452*, 29-32.
- (121) C. J. Pouchert, J. Behnke, *The Aldrich Library of ¹³C and ¹H FT NMR Spectra* **1993**, Ed. 1, Vol. 2, S. 843 C.
- (122) X. Alejandro, B. Gomez, J. Slim, D. Giesecke, E. Ureta, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 5150-5152.
- (123) E. J. Moriconi, W. F. O'Connor, W. F. Forbes, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5454-5459.
- (124) B. L. Booth, G. F. M. Ghazin, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1980**, 2894-2900.
- (125) R. Huisgen, G. Seidl, I. Wimmer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1964**, 677, 21-33.
- (126) C. J. Pouchert, J. Behnke, *The Aldrich Library of ¹³C and ¹H FT NMR Spectra* **1993**, Ed. 1, Vol. 2, S. 851 C.
- (127) M. A. Brook, C. Henry, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 861-868.
- (128) G. Heyes, G. Holt, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.1* **1973**, 1206-1209.
- (129) A. D. Andreon, R. V. Bulbulian, P. H. Gore, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 2101-2104.
- (130) T. Keumi, T. Morita, T. Shimada, N. Teshima, H. Kitajimi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1986**, 847-852.
- (131) I. Smith, L. Guss, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 804-806.
- (132) C. J. Pouchert, J. Behnke, *The Aldrich Library of ¹³C and ¹H FT NMR Spectra* **1993**, Ed. 1, Vol. 2, S. 849 A.
- (133) N. G. Kundu, M. Pal, J. S. Mahanty, M. De, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.1* **1997**, 2815-2820.
- (134) S. C. Clementi, P. Linda, G. Marino, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 79-85.
- (135) S.-K. Kang, K.-H. Lim, P.-S. Ho, S.-K. Yoon, M.-J. Son, *Synth. Comm.* **1998**, *28*, 1481-1489.
- (136) D. R. Arnold, R. J. Birtwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 4599-4606.
- (137) J. Raap, S. Niewenhuis, A. Creemers, S. Hexspoor, U. Kragl, J. Lugtenburg, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2609-2621.

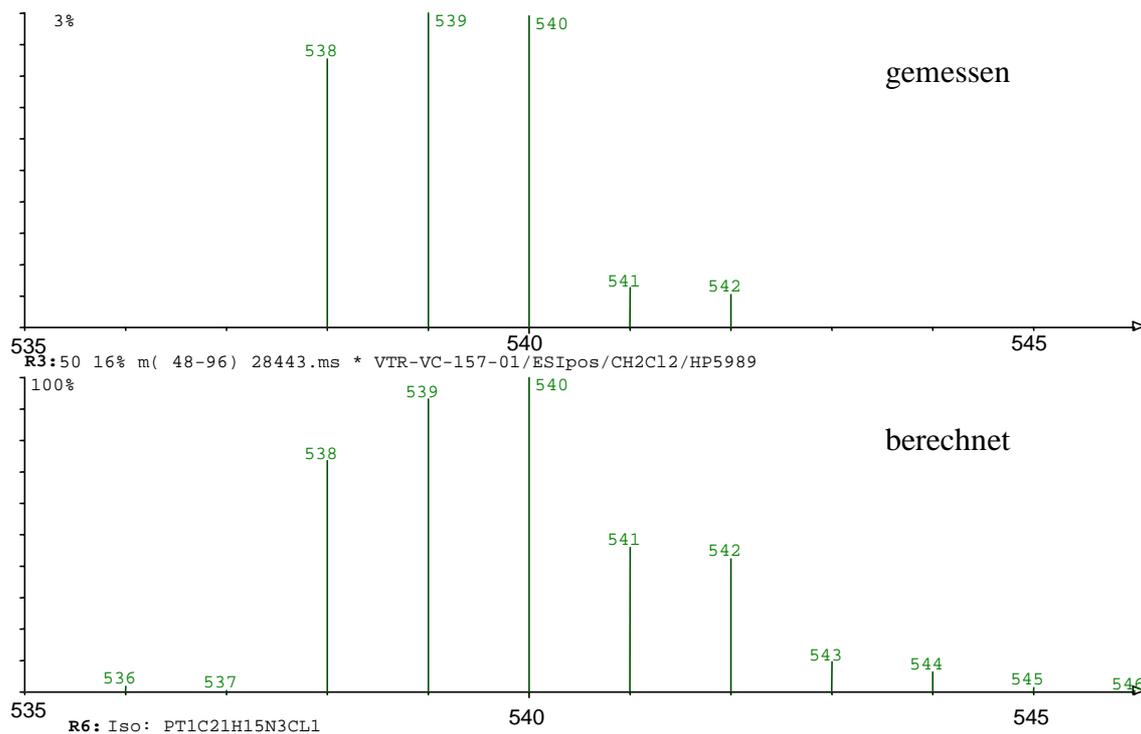
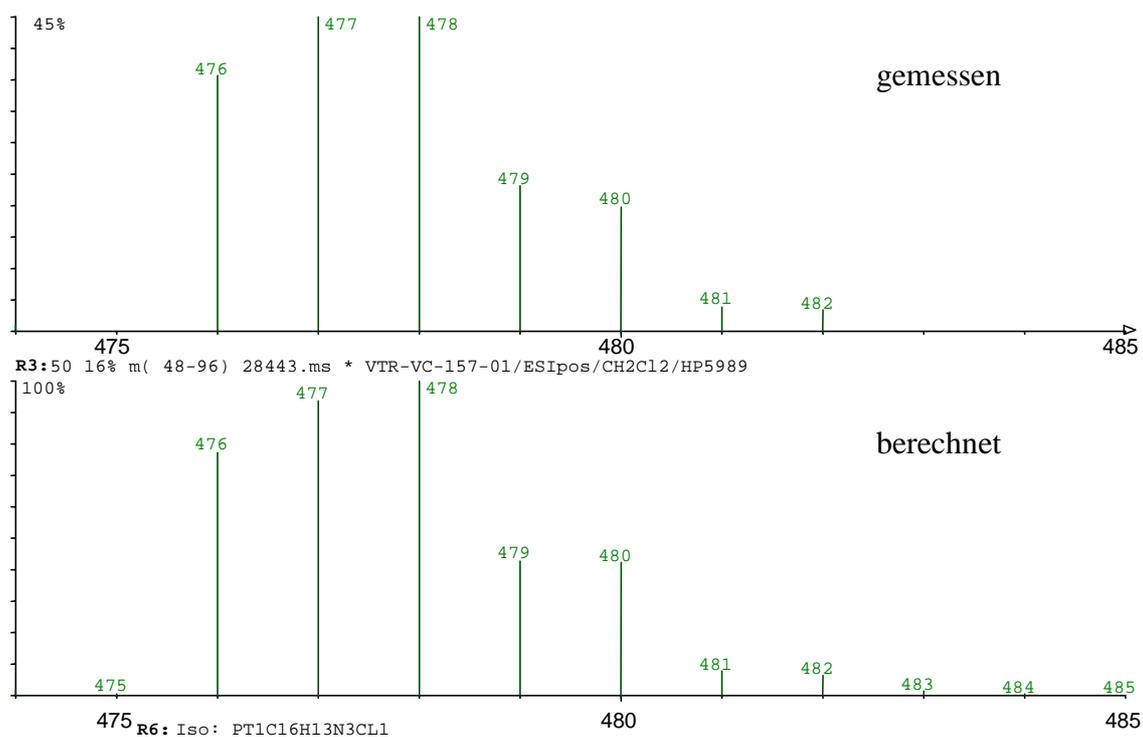
- (138) C. J. Pouchert, J. Behnke, *The Aldrich Library of ^{13}C and ^1H FT NMR Spectra* **1993**, Ed. 1, Vol. 2, S. 816 B.
- (139) C. J. Pouchert, J. Behnke, *The Aldrich Library of ^{13}C and ^1H FT NMR Spectra* **1993**, Ed. 1, Vol. 2, S. 818 A.
- (140) Y. Miura, H. Oka, E. Yamano, M. Morita, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1188-1190.
- (141) N. Kamigata, H. Minato, M. Kobayashi, *Bull. Chem Soc. Jp.* **1972**, *45*, 2042-2046.
- (142) L. Crombie, P. Hemesley, G. Pattenden, *J. Chem. Soc.* **1969**, 1016-1024.
- (143) D. Crich, S. Fortt, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 6581-6598.
- (144) K. Hayakawa, M. Yodo, S. Ohsuki, K. Kanematsu, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6735-6740.
- (145) H. Sheng, S. Huaiyu, Y. Huang, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4893-4894.
- (146) T. Nishizuka, S. Hirose, S. Kondo, D. Ikeda, T. Takeuchi, *J. Antibiot.* **1997**, *50*, 755-764.

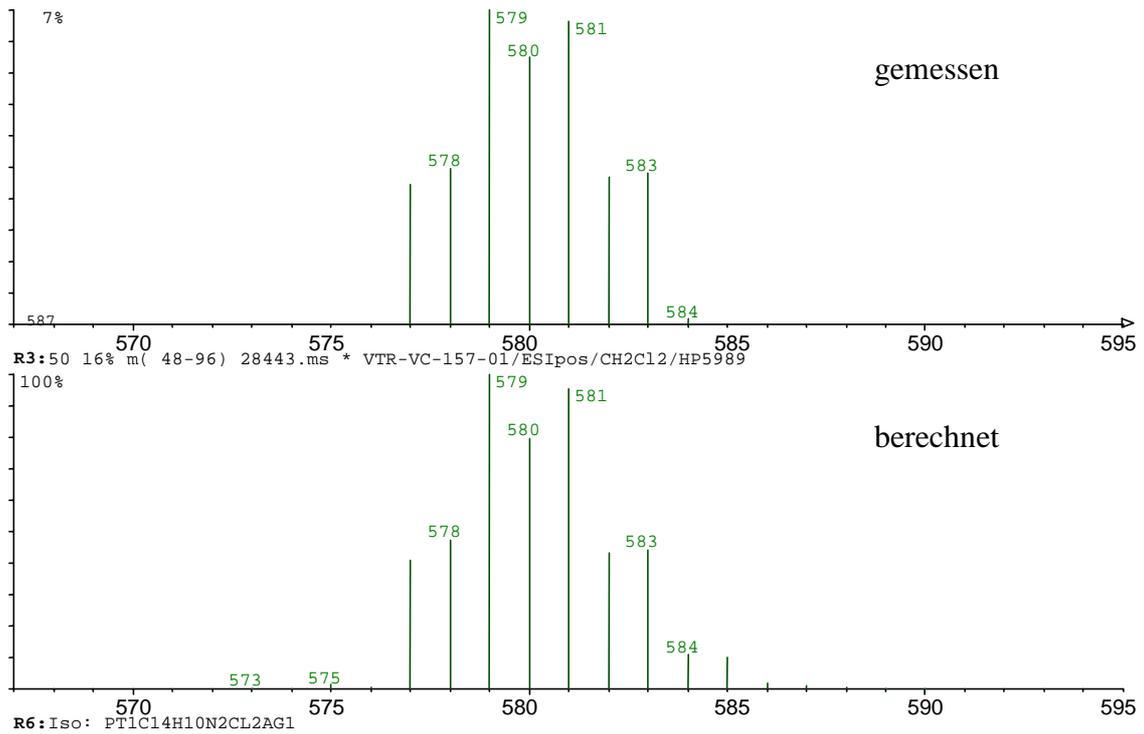
Anhang

Gemessene (obere Graphik) und berechnete (untere Graphik) Isotopenmuster der kationischen Platin(II)-Komplexe $[(\text{PhCN})_2\text{PtCl}]^+$ (**I**), $[(\text{PhCN})_3\text{PtCl}]^+$ (**II**), $[(\text{PhCN})_3\text{PtCl}]^+$ (**III**), $[(\text{PhCN})_2\text{PtCl}(\text{AgCl})]^+$ (**IV**) und $[(\text{PhCN})_2\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{OMe-H})]^+$ (**V**).

1. $[(\text{PhCN})_2\text{PtCl}]^+$ (**I**)



2. $[(\text{PhCN})_3\text{PtCl}]^+$ (II)3. $[(\text{PhCN})_2\text{PtCl}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ (III)

4. $[(\text{PhCN})_2\text{PtCl}(\text{AgCl})]^+$ (IV)5. $[(\text{PhCN})_2\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3\text{-H})]^+$ (V)