

Totalsynthese von Isoflavonoiden
mittels Platinkatalysierter
Carboalkoxylierung

—

Neue Anwenderfreundliche
Katalysatoren für die
Alkinmetathese

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

des Fachbereichs Chemie der Technischen Universität Dortmund

vorgelegt von

EIKE KEVIN HEILMANN

Mülheim an der Ruhr, August 2008

Kathleen
und meinen Eltern

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Alois Fürstner
2. Berichterstatter: Prof. Dr. Norbert Krause

Tag der mündlichen Prüfung: 11. November 2008

Die vorliegende Arbeit entstand unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Alois Fürstner in der Zeit von August 2005 bis Juli 2008 am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr. Teile dieser Arbeit wurden im folgenden Beitrag veröffentlicht: A. Fürstner, E. K. Heilmann, P. W. Davies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4760–4763; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4844–4847.

Danksagung

Herzlichst danken möchte ich Herrn Prof. Dr. Alois Fürstner für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die Bereitstellung der herausfordernden und äußerst interessanten Themen, für seine große Diskussions- und Hilfsbereitschaft, das stete Interesse am Fortgang der Arbeit sowie die gewährte Freiheit bei der Durchführung.

Für die freundliche Übernahme des Koreferats danke ich Prof. Dr. Norbert Krause.

Des Weiteren gilt mein Dank Dr. Paul W. Davies für die Anleitung und die zahlreichen Anregungen während der Totalsynthese von Erypögin H.

Im Einzelnen möchte ich Herrn Martin Bindl, Volker Hickmann und Andreas Schlecker für das Korrekturlesen von Teilen dieser Arbeit herzlich danken.

Herrn Günter Seidel danke ich für die erlaubte Teilhabe an seinem enormen Erfahrungsschatz an metallorganischen Arbeitstechniken. Bei Herrn Daniel Laurich, Frau Helga Krause, Frau Karin Radkowski und Frau Sigrid Holle bedanke ich mich für die stete Hilfsbereitschaft und Zusammenarbeit. Für die große Hilfe bei organisatorischen Angelegenheiten danke ich Frau Monika Lickfeld.

Den analytischen Abteilungen möchte ich für die zuverlässige Bearbeitung zahlreicher Analyseproben danken. Besonderen Dank möchte ich dabei Dr. Richard Mynott, Herrn Werner Joppek, Frau Marion Blumenthal, Herrn Waßmuth, Frau Jutta Rosentreter, Frau Roswitha Leichtweiß und Herrn Alfred Deege aussprechen.

Dem gesamten Arbeitskreis danke ich für das sehr angenehme Arbeitsklima, die entgegengebrachte Hilfsbereitschaft und viele Aktivitäten auch außerhalb des Labors.

Ich danke Herrn Julien Ceccon für die Möglichkeit die letzten Seiten dieser Arbeit in idyllischer Atmosphäre zu beenden.

Meinen Eltern und Kathleen danke ich für die moralische Unterstützung während aller Stadien dieser Arbeit; ihnen möchte ich diese Arbeit widmen.

Inhaltsverzeichnis

1 Teil A Einleitung	1
1.1 Platinkatalysierte Carboalkoxylierung	1
1.2 Erypoeigin H und Verwandte	3
1.3 Aufgabenstellung	5
2 Totalsynthese von Erypoeigin H und Verwandten	7
2.1 Erypoeigin H: Erste Synthesestrategie	7
2.1.1 Retrosynthetische Analyse	7
2.1.2 Synthese von Fragment A	8
2.1.3 Synthese von Fragment B	10
2.2 Erste Totalsynthese von Erypoeigin H	12
2.3 Erypoeigin H: Zweite Synthesestrategie	20
2.4 Synthese von Sojagol und Phaseol	23
3 Teil B Einleitung	27
3.1 Alkinmetathese	27
3.2 Nitril-Alkinmetathese	34
3.3 Aufgabenstellung	37
4 Studien zu Alkin- und Nitril-Alkinmetathese	39
4.1 Nitril-Alkinmetathese	39
4.2 Neue Anwenderfreundliche Alkinmetathesekatalysatoren	46
4.2.1 Alkinkreuzmetathese (ACM)	51
4.2.2 Ringschließende Alkinmetathese (RCAM)	54

Inhaltsverzeichnis

4.2.3	Totalsynthese von Gallicyinsäure I	58
5	Zusammenfassung	61
5.1	Totalsynthese von Erypogin H und Verwandten	61
5.2	Studien zu Alkin- und Nitril-Alkinmetathese	65
6	Experimenteller Teil	71
6.1	Allgemeine Arbeitsmethoden	71
6.1.1	Lösungsmittel und Reagenzien	71
6.1.2	Chromatographie	72
6.1.3	Analytische Messmethoden	72
6.2	Synthesen	74
6.2.1	Totalsynthese von Erypogin H und Verwandten	75
6.2.2	Synthese der Liganden und Komplexe	132
6.2.3	Nitril-Alkinmetathese	136
6.2.4	Alkinmetathese	161
7	Anhang	201
7.1	Abkürzungsverzeichnis	201

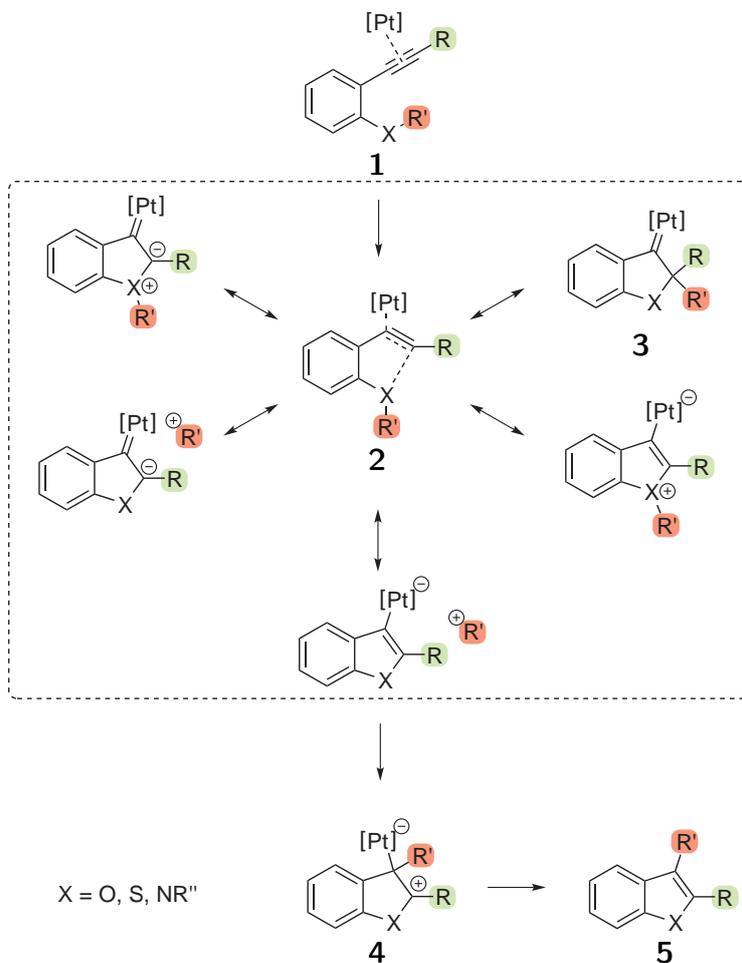
1 Teil A Einleitung

1.1 Platinkatalysierte Carboalkoxylierung

Eine der ersten beschriebenen metallorganischen Verbindungen ist das nach seinem Entdecker benannte ZEISE Salz.¹ Vor diesem Hintergrund erscheint es verwunderlich, dass erst in den letzten Jahren das Potenzial des Platins sowie des Golds für die homogene Katalyse erkannt wurde. Seither wachsen die Erkenntnisse dieses Forschungsgebiets rasant.² Klassische Katalysezyklen, die Redoxprozesse wie oxidative Addition und reduktive Eliminierung erfordern, sind mit diesen Metallen nur schwierig umzusetzen. Dies mag ein Grund für diese späte Entwicklung sein. Dabei ermöglicht eben dieser Charakter konzeptionell neue katalytische Methoden, die sich besonders durch eine hohe Atomökonomie auszeichnen.

Unter diesen Konzepten nimmt die katalytische carbophile Aktivierung durch Platin- und Goldkatalysatoren den derzeit breitesten Raum ein. Hierbei werden C-C-Mehrfachbindungen — meist hochselektiv — für eine Reihe von Folgereaktionen aktiviert. Ein großes Potenzial innerhalb dieser Reaktionsklasse kommt dabei der Carboalkoxylierung und -aminierung zu. Sie erlaubt durch Aktivierung von Alkinen und Angriff von Heteroelement-Nukleophilen einen direkten Zugang zu wichtigen Heterocyclen, wie Furanen,³ Benzofuranen,^{4,5} Benzothiophenen,^{6,7} Indolen^{8,9} und Isochromenen.⁴ Durch Einsatz von Heteroelement-Nukleophilen, die Teil eines Acetals, Thioacetals, Allyl-ethers, Benzylethers, Amins oder Amids sind, lassen sich auf diese Weise einfach zugängliche Substrate unter einem Heteroatom → C-Atomtransfer in substituierte Heterocyclen umsetzen.

Solche Reaktionen lassen sich mit dem in Schema 1.1 gezeigten Mechanismus plausibel machen.



Schema 1.1: Mechanismus der Pt-katalysierten Carboalkoxylierung von Alkynylarenen.

Nach π -Komplexierung des Alkins **1** kann das Heteroelement-Nukleophil unter Ausbildung der Onium-Zwischenstufe **2** an der Dreifachbindung angreifen. Diese Zwischenstufe kann als mesomere Grenzform eines „Metallcarbens“ bzw. „metallstabilisierten Carbokations“ angesehen werden, wobei der Beitrag einzelner mesomerer Zwischenstufen abhängig von Substrat und Reaktionsbedingungen zu variieren scheint.^{2a} So kann Intermediat **4** entweder aus zwei konsekutiven 1,2-Transfers¹⁰ von R' (hoher Anteil an **3**) oder durch direkten 1,3-Transfer⁷ von R' (geringer Anteil an Grenzform **3**) resultieren. Eine Beteiligung intermolekularer Prozesse kann ebenfalls nicht vollständig ausgeschlossen werden, obgleich Deuterierungsexperimente nahelegen, dass der hier skizzierte intramolekulare Verlauf der Reaktion dominiert.⁸

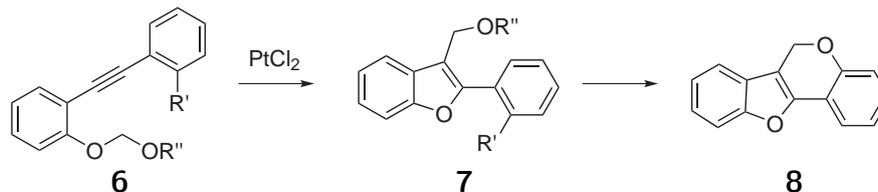
Die in Schema 1.1 gezeigte Heterocyclensynthese zeichnet sich nicht nur durch die inhärente Atomökonomie, sondern auch durch hohe Ausbeuten, einfache Zugänglichkeit der Ausgangsverbindungen und große Praktikabilität aus. Durch die hohe Chemoselektivität gegenüber C-C- π -Bindungen werden eine Vielzahl funktioneller Gruppen toleriert. So können, im Gegensatz zur formal verwandten palladiumkatalysierten Methodik,¹¹ Arylhalogenide⁴ und Schwefelverbindungen^{7,8} problemlos eingesetzt werden.

Um die Ausbeuten zu verbessern und den Umsatz zu beschleunigen, werden dem Reaktionsgemisch Kohlenmonoxid,^{4,12} Cyclooctadien,⁵ β -Pinen¹³ oder Benzochinon¹³ zugesetzt. Die Rolle dieser Aktivatoren ist bislang nicht eindeutig geklärt. Zum einen kann die Komplexierung der Liganden ein Aufbrechen der, je nach Modifikation, hexameren oder polymeren Struktur von Platin(II)chlorid bewirken. Dies macht das sonst in organischen Lösungsmitteln kaum lösliche Salz für homogene Katalyse verfügbar.¹³ Eine weitere Erklärung ist die Erhöhung der Elektrophilie des Platinkomplexes durch den Elektronenzug der π -Akzeptorliganden, gepaart mit deren kinetisch labilem Charakter.^{2a}

1.2 Erypogin H und Verwandte

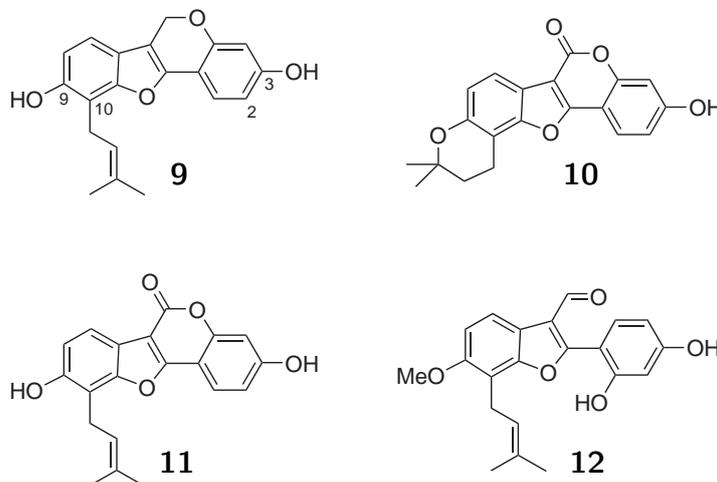
Die bislang verwendeten Modellverbindungen zeigen das eindrucksvolle Potenzial dieses Typs der Platin- und Goldkatalyse. Der Einsatz dieser Methode in der Totalsynthese sollte einen direkten und schnellen Zugang zu biologisch relevanten Naturstoffen ermöglichen.

Die zur Klasse der Isoflavonoide zählenden tetracyclischen Pterocarpanoide **8**, die als Sekundärmetabolite hauptsächlich in der Familie der *Leguminosae* vorkommen,¹⁴ erscheinen für diesen Zweck prädestiniert (Schema 1.2). Ausgehend von den leicht zugänglichen Tolanen **6** sollte dieses Ringsystem über die Benzofurane **7** in einer kurzen Sequenz darstellbar sein.⁴



Schema 1.2: Zugang zu Pterocarpenen.

Das kürzlich aus *Erythrina poeppigiana* isolierte Pterocarpen Erypogin H (**9**) besitzt interessante biologische Eigenschaften. So weist **9** antibakterielle Aktivität gegenüber einem breiten Spektrum GRAM-positiver Bakterien wie *Streptococci*, *Actinomyces* und *Lactobacillus spec.*, einschließlich vancomycinresistenter *Enterococci*, auf. Weiterhin wurde von einer bemerkenswerten Aktivität gegen dreizehn Stämme von methicillinresistenten *Staphylococcus aureus* (MRSA) berichtet (minimale Hemmkonzentration (MHK) $12.5 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$).^{15,16} Die wachsende Zahl an pathogenen Bakterienstämmen, die gegen β -Lactamantibiotika und sogar Vancomycin resistent sind, stellt weltweit ein ernsthaftes klinisches Problem dar. Infektionen mit solchen resistenten Spezies sind nicht mehr therapierbar und werden damit oftmals lebensbedrohlich.¹⁷



Eine Studie von TANAKA *et al.* aus dem Jahr 2002 zur *anti*-MRSA-Aktivität von Isoflavonoiden aus *Erythrina variegata* ergab, dass Pterocarpanoide, die an Position C-2 und/oder C-10 mit einer Prenylgruppe sowie an C-3 und/oder C-9 mit einer OH-Gruppe funktionalisiert sind, die höchste Aktivität aufweisen.¹⁸ Beide Kriterien werden von Ery-

erypogin H (**9**) und dem ebenfalls *anti*-MRSA-aktiven Erypogin F (**12**) erfüllt.

Der Wirkmechanismus dieser Verbindungsklasse ist bisher weitgehend ungeklärt. Erste Untersuchungen zeigten jedoch, dass die Aufnahme von Nukleosiden (Thymidin, Uridin), Aminosäuren (Leucin) und Zuckern (Glukose) in die MRSA-Zellen in Gegenwart von **9** teilweise oder vollständig verhindert wird. Die Permeabilität der Zellmembran scheint dabei jedoch nicht verändert noch dessen Struktur oder Funktion zerstört zu werden.¹⁶

Um eine genauere Untersuchung der Struktur-Aktivitäts-Beziehungen zu ermöglichen, ist ein effizienter synthetischer Zugang zu dieser Verbindungsklasse wünschenswert.

1.3 Aufgabenstellung

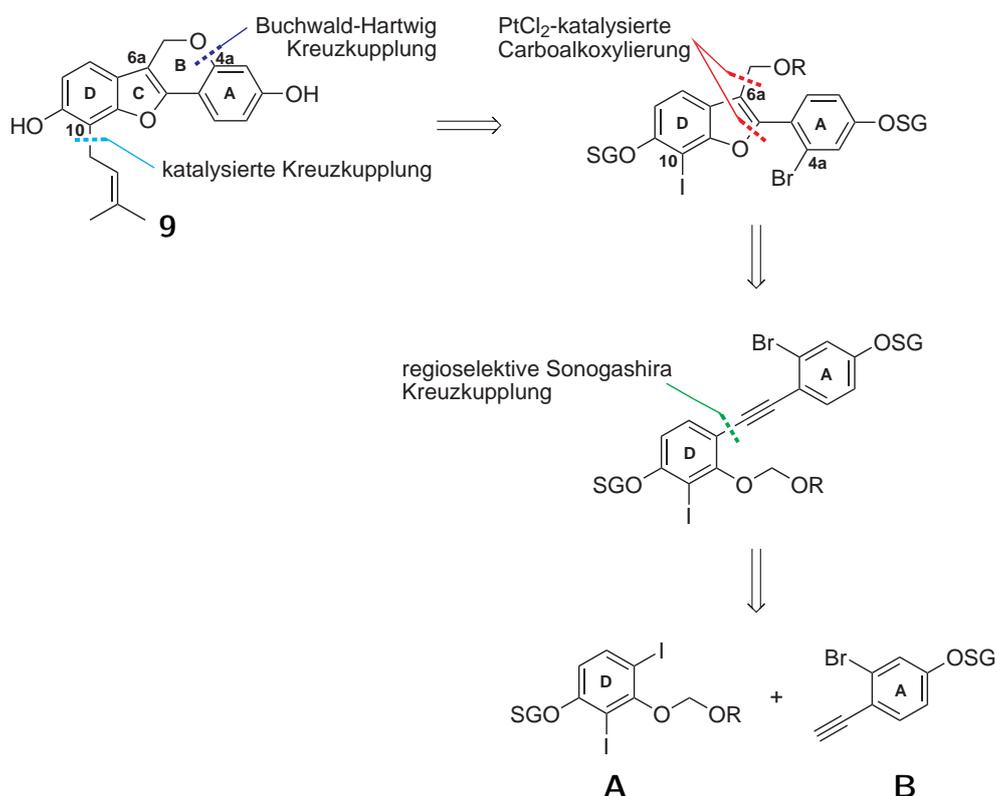
Die Klasse der Isoflavonoide der Pterocarpanoid-Reihe eignet sich, um die Anwendbarkeit und das Potenzial der platinkatalysierten Carboalkoxylierung zu demonstrieren. Erypogin H (**9**), das potenteste aus einer Reihe von *anti*-MRSA-aktiven Isoflavonoiden, soll hierfür totalsynthetisch dargestellt werden. Die Synthese soll dabei eine späte Funktionalisierung erlauben, die strukturanaloge Naturstoffe wie Sojagol¹⁹ (**10**) und Isosojagol²⁰ (**11**) sowie synthetische Analoga leicht zugänglich machen sollte.

2 Totalsynthese von Erypoeigin H und Verwandten

2.1 Erypoeigin H: Erste Synthesestrategie

2.1.1 Retrosynthetische Analyse

Durch die erste retrosynthetische Analyse von Erypoeigin H werden die beiden aromatischen Fragmente **A** und **B** (Schema 2.1) als Vorläufer ermittelt.

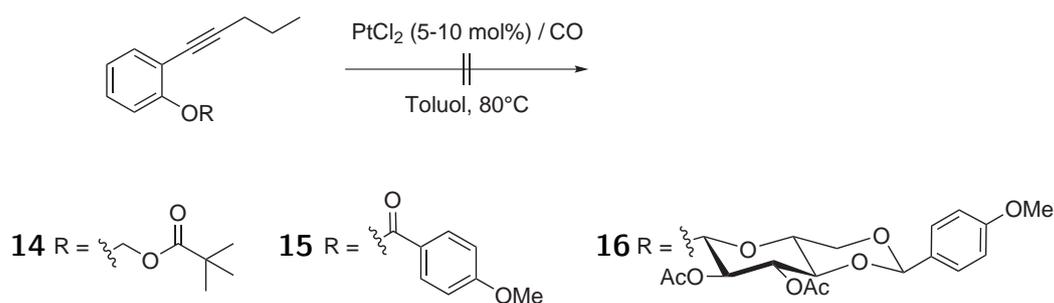


Schema 2.1: Erste Retrosynthese von Erypoeigin H.

Diese sollen mittels regioselektiver SONOGASHIRA-Kreuzkupplung zu einem Tolan verknüpft werden, das anschließend durch PtCl_2 -katalysierte Carboalkoxylierung zu einem 2-Arylbenzofuran, unter Migration der CH_2OR -Gruppe vom Sauerstoff an die 6a-Position, cyclisieren soll. Durch Studien an Modells substraten soll der beste Substituent R an der wandernden Gruppe gefunden werden. Hierbei sollen nicht nur Methyl-, Benzyl- und Trimethylsilylethylgruppen⁴ in Betracht gezogen werden, sondern auch die Eignung weiterer Substituenten untersucht werden. Nach erfolgreicher Synthese des 2-Arylbenzofurans soll die Prenylgruppe durch Kreuzkupplung mit dem Iodid an C-10 in Gegenwart des Bromids in der 4a-Position selektiv angebracht werden. Der B-Ring des tetracyclischen Pterocarpengerüsts soll schließlich durch eine intramolekulare BUCHWALD-HARTWIG-Kreuzkupplung geschlossen werden.

2.1.2 Synthese von Fragment A

Vor der eigentlichen Fragmentsynthese sollte zunächst untersucht werden, ob die Auswahl der wandernden Gruppen auf die beschriebenen^{4,5} Substituenten R = Allyl, Benzyl, MOM, BOM, SEM beschränkt ist. Weitere Alternativen wären nicht nur im Hinblick auf die geplante Totalsynthese von Erypogin H, sondern auch auf eine Erweiterung der Methodik wünschenswert. Hierzu wurden *ortho*-Alkinylphenole synthetisiert, deren O-Atom mit einer Pivaloyloxymethyl- **14**, 4-Methoxybenzoylgruppe **15** oder einem geschützten Glukosederivat **16** funktionalisiert sind (Schema 2.2).

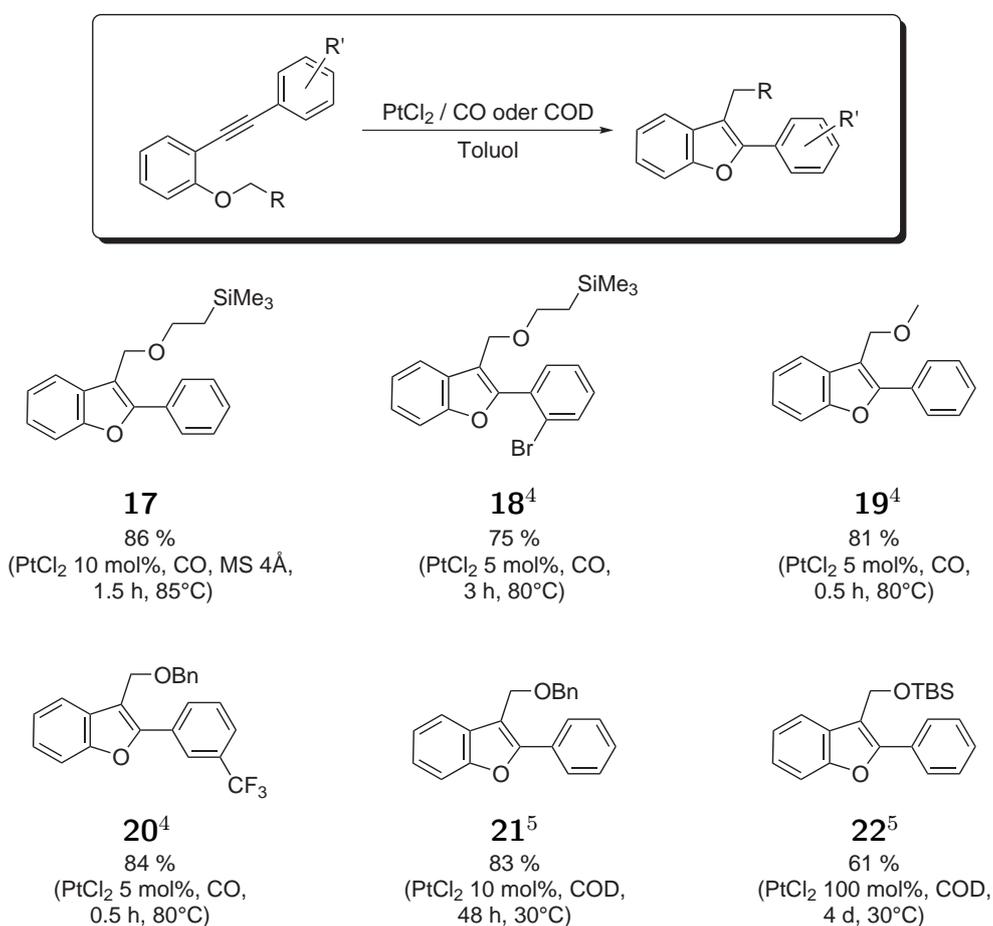


Schema 2.2: Alternative Substrate.

Jedoch konnte keines der Substrate **14–16** mit PtCl_2 (10 mol%) unter CO-Atmosphäre bei 80 °C zum Benzofuran umgesetzt werden. Durch Zugabe verschiedener Lithium-,

Natrium- und Magnesiumsalze als Additive sollte ein Chelateffekt der Pivaloyloxymethylgruppe ausgeschlossen werden. Dies führte allerdings ebenfalls zu keinem Umsatz.

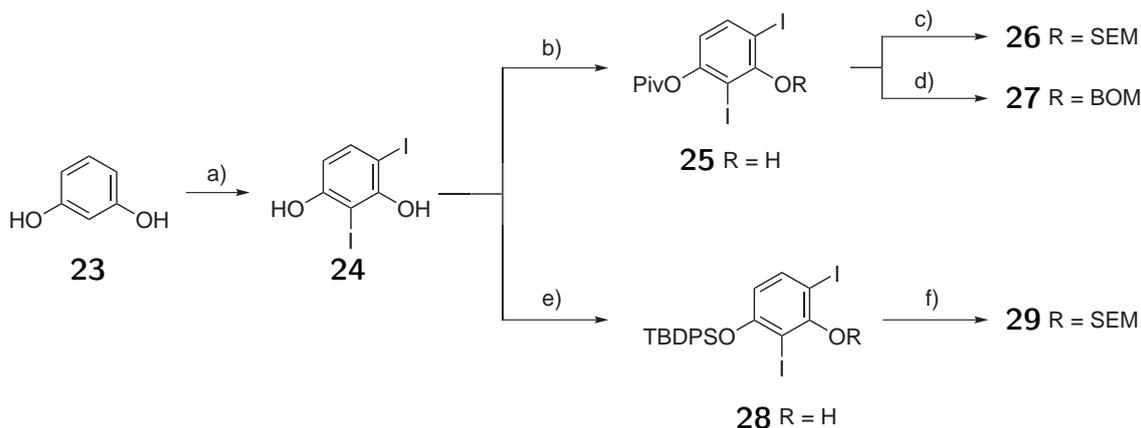
Unter den bereits beschriebenen wandernden Gruppen sind für die Synthese von Erypogin H mehrere erfolgversprechend (siehe Schema 2.3). SEM- BOM- und MOM-substituierte Phenole führen zu den Benzofuranen **17–21** in vergleichbar guten Resultaten. Benzofuran **17** ist dabei im 500 mg-Maßstab in 86 % Ausbeute zugänglich. Eine Verwendung von *tert*-Butyldimethylsilyloxymethyl-Phenolen führt dagegen nur unter verlängerten Reaktionszeiten und stöchiometrischem Einsatz von PtCl_2 zu Benzofuran **22** in vergleichsweise geringen Ausbeuten.⁵



Schema 2.3: Cyclisierung von Tolanen zu Benzofuranen mit 1,3-Migration.

Im Hinblick auf die Totalsynthese von Erypogin H erscheint der Einsatz von SEM- oder BOM-Phenolen am erfolgversprechendsten, da nach erfolgreicher Cyclisierung die Spaltung der gewanderten Gruppe erfolgen muss.

Als geeignete Ausgangsverbindung für die Synthese von Fragment **A** erwies sich das nach einer Vorschrift von WEITL²¹ aus Resorcin (**23**) leicht zugängliche 2,4-Diodresorcin (**24**). Zunächst musste eine Schutzgruppe gefunden werden, die regioselektiv an der 1-OH-Gruppe eingeführt werden kann. Aufgrund unzureichender Selektivität konnten Acetyl- oder Mesylschutzgruppen hierfür nicht eingesetzt werden. Die sterisch deutlich anspruchsvolleren Pivaloyl- und TBDPS-Schutzgruppen dagegen lieferten selektiv die 1-monogeschützten Resorcine **25** und **28** in guten Ausbeuten (Schema 2.4).

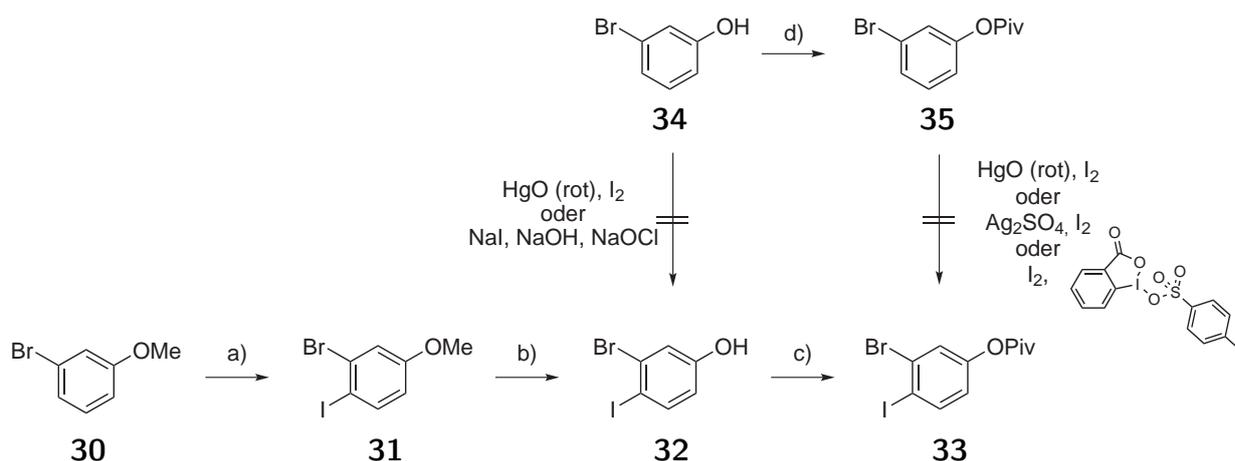


Schema 2.4: Synthese von Fragment **A**: a) KI, KIO₃, HCl_{aq.}, 61 %; b) PivCl, NEt₃, CH₂Cl₂, 64 %; c) SEMCl, NEt₃, DMAP (kat.), Toluol, 94 %; d) BOMCl, DIPEA, CH₂Cl₂, 57 %; e) TBDPSCI, Imidazol, CH₂Cl₂, 61 %; f) SEMCl, NEt₃, DMAP (kat.), Toluol, 91 %.

Die verbleibende freie OH-Gruppe konnte dann leicht mit SEMCl bzw. BOMCl geschützt werden. Dieser dreistufige Syntheseweg erlaubte den Zugang zu drei Varianten des Fragments **A**, deren Eignung für die späteren Stufen noch zu evaluieren war.

2.1.3 Synthese von Fragment B

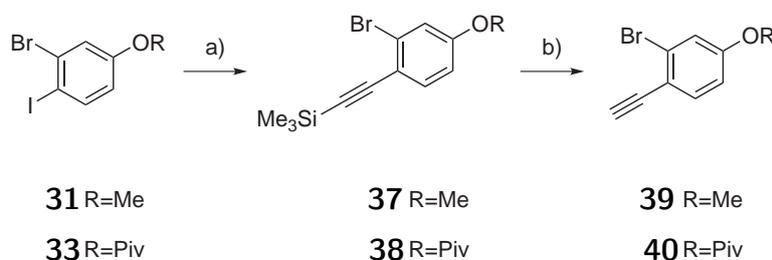
Fragment **B** wurde als Methylether (**39**) und als Pivalylester (**40**) aus kommerziell erhältlichem 3-Bromanisol (**30**) dargestellt (Schema 2.5). Mittels selektiver HgO-vermittelter Iodierung nach einer Methode von ORITO *et al.*,²² anschließender Methyletherspaltung und Acylierung mit Pivaloylchlorid konnte Verbindung **33** in hohen Ausbeuten erhalten werden.



Schema 2.5: Synthese des Bromiodphenolesters **33**: a) HgO (rot), I_2 , CH_2Cl_2 , 84 %; b) BBr_3 , CH_2Cl_2 , 91 %; c) PivCl , NEt_3 , CH_2Cl_2 , 99 %; d) PivCl , NEt_3 , CH_2Cl_2 , 99 %.

Ein direkter Zugang zum Bromiodphenol **32** ausgehend von 3-Bromphenol (**34**) bzw. zum Pivalylester **33** vom Bromphenolester **35** scheiterte an mangelnder Regioselektivität oder Reaktivität der getesteten Reagenzien.^{22–24}

Anschließend wurden die geschützten Bromiodphenole **31** und **33** durch selektive SONOGASHIRA-Kreuzkupplung²⁶ mit Trimethylsilylacetylen zu den Arylalkinen **37** und **38** umgesetzt (Schema 2.6).



Schema 2.6: Synthese von Fragment **B**: a) $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$, $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (3 mol%), CuI (3 mol%), NEt_3 , H_2/Ar (1 atm), R = Me: 91 %; R = Piv 97 %; b) R = Me: K_2CO_3 , MeOH , 94 %; R = Piv: AgNO_3 (10 mol%), $\text{Aceton}_{aq.}$, 96 %.

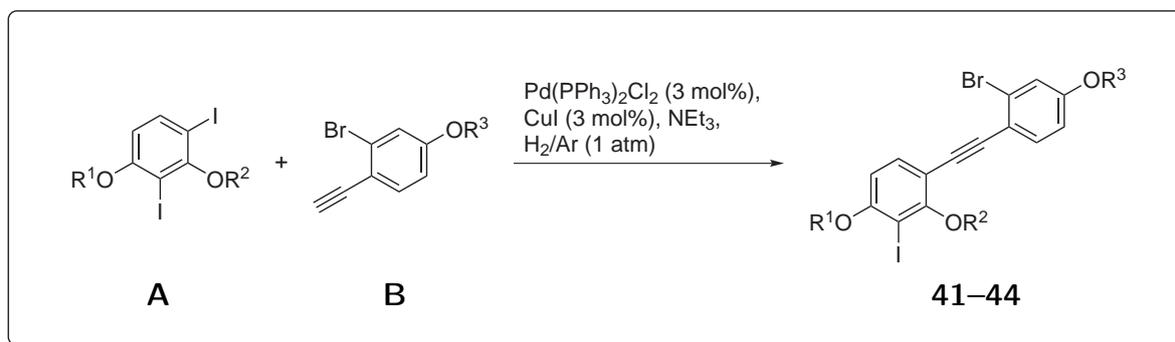
Die Protidesilylierung von **37** mit K_2CO_3 in MeOH erfolgte in hohen Ausbeuten. Dieselben Bedingungen führten bei **38** jedoch zur gleichzeitigen Esterspaltung. Auch die TBAF-vermittelte Entschützung der TMS-Gruppe führte zur partiellen Hydrolyse des

Pivaloats. **38** konnte aber nach einer Methode von ROSSI *et al.*²⁷ durch Ag-katalysierte Protiodesilylierung in feuchtem Aceton zum terminalen Alkin **40** umgesetzt werden, ohne den Ester zu spalten. Insgesamt war **40** damit in 70 % Gesamtausbeute über fünf Stufen aus kommerziell erhältlichem 3-Bromanisol (**30**) zugänglich.

2.2 Erste Totalsynthese von Erypogin H

Mit den im Multigrammmaßstab praktikablen Fragmentsynthesen stand ausreichend Material zur Verfügung, um nun die Kupplung der Fragmente zu untersuchen. Erste Vorversuche zeigten, dass die geplante SONOGASHIRA-Kreuzkupplung zwar regioselektiv an der *ortho*-monosubstituierten C_{Aryl}-I-Bindung abläuft, aber ein erheblicher Anteil des Arylalkins zum Diin homodimerisiert, das zudem schwierig vom gewünschten Produkt abzutrennen ist.

Wird die Reaktion indes unter H₂/Ar-Atmosphäre durchgeführt, so lässt sich die unerwünschte Nebenreaktion unterdrücken.²⁵ Auf diese Weise verlief die Reaktion mit hoher Selektivität und die Tolane **42–44** wurden in guten Ausbeuten isoliert (Schema 2.7).

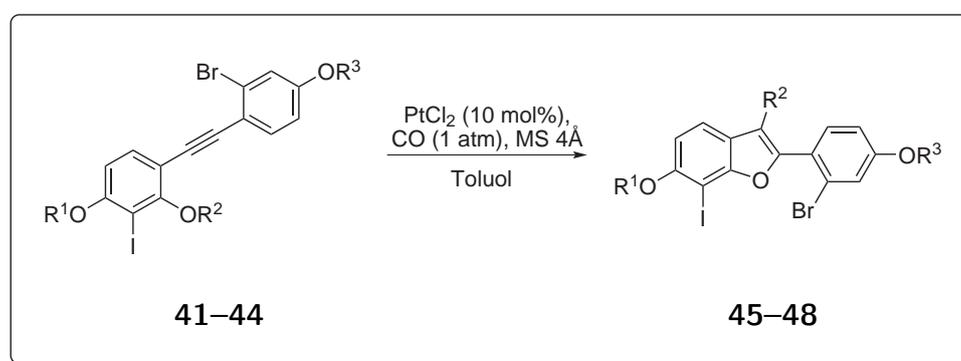


Tolan	R ¹	R ²	R ³	Bedingungen	Ausbeute [%]
41	TBDPS	SEM	Me	19 h, 55 °C	54
42	Piv	SEM	Me	2 h, 55 °C	98
43	Piv	SEM	Piv	2.5 h, 55 °C	78
44	Piv	BOM	Piv	2 h, 55 °C	75

Schema 2.7: SONOGASHIRA-Fragmentkupplung.

Lediglich das als TBDPS-Ether geschützte Diiodresorcin **28** reagierte langsam und unvollständig zum Tolan **41**.

Mit den so erhaltenen Tolanen **41–44** konnte nun der Schlüsselschritt, die PtCl₂-katalysierte Carboalkoxylierung, durchgeführt werden. Die besten Resultate wurden unter den Standardbedingungen⁴ bei Zusatz von gepulvertem Molekularsieb (4 Å) erreicht. So sollte sichergestellt werden, dass eventuell vorhandene Restfeuchtigkeit als Quelle für eine Protonierung der vermeintlichen Zwischenstufe **3** (siehe Schema 1.1) ausgeschlossen werden kann. Die Cycloisomerisierung zu den 3-funktionalisierten Benzofuranen gelang im Falle von **46a** und **48** in guten und im Falle von **47**, auch im Multigrammmaßstab, in sehr guten Ausbeuten (Schema 2.8).



Benzofuran	R ¹	R ²	R ³	Bedingungen	Ausbeute [%]
45a/b	TBDPS	SEM/H	Me	5.5 h, 85 °C	18/26
46a/b	Piv	SEM/H	Me	1 h, 85 °C	61/15
47	Piv	SEM	Piv	4 h, 85 °C	83
48	Piv	BOM	Piv	3 h, 85 °C	61

Schema 2.8: PtCl₂-katalysierte Carboalkoxylierung.

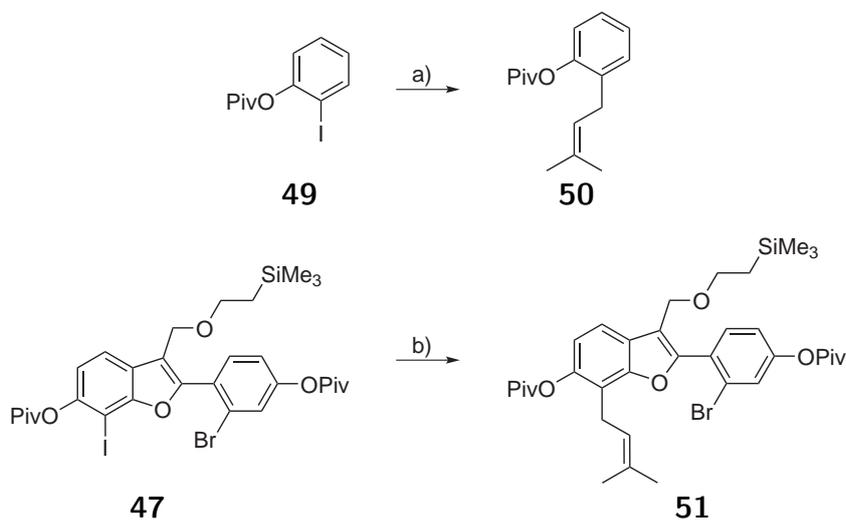
Die 3-unfunktionalisierten Benzofurane **45b** und **46b** wurden nur beim Einsatz der 4'-methoxy-substituierten Tolane **41** und **42** beobachtet und isoliert, während im Falle von **43** und **44** nur Spuren dieses Nebenprodukts entstanden.

An dieser Stelle zeigte sich, dass für die Synthese der gewünschten Benzofurane die Pivaloylester den TBDPS-Ethern als Schutzgruppe in jedem Fall überlegen waren und

dass SEM als migrierende Gruppe einer BOM-Gruppe vorzuziehen war. Daher wurden die weiteren Transformationen an Substraten durchgeführt, die mit diesen Gruppen ausgestattet waren.

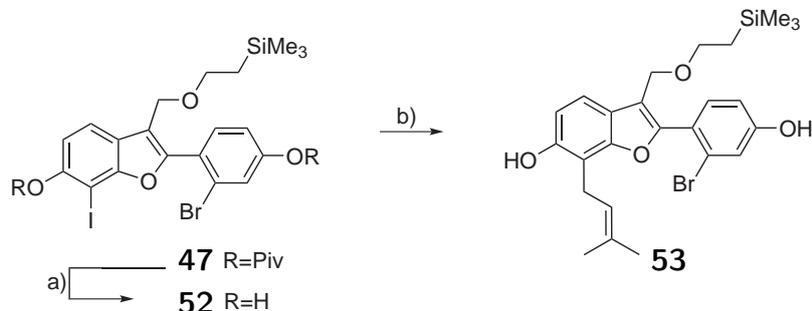
Die Tatsache, dass die in diesen Substraten vorhandenen Aryliodide und -bromide toleriert werden, zeigt die Orthogonalität dieser Pt-katalysierten Cycloisomerisierung gegenüber den etablierten redoxbasierten Übergangsmetallkatalysatoren.² Darum kann im nächsten Schritt die Einführung der Prenylgruppe erfolgen. Hierfür soll das Benzofuran **47** an der 7-Position chemoselektiv und Pd-katalysiert mit einem Prenylreagenz gekuppelt werden. Sämtliche zunächst am Substrat **47** oder am Modell **49** getesteten Bedingungen (Pd/Prenylstannan,²⁸⁻³¹ Pd/Prenylindium,³² Cu,³³ π -Prenylnickel^{31,34}) führten zu keinen oder lediglich geringen Ausbeuten sowie zur Bildung verschiedener Nebenprodukte.

Einzig die am Modellsubstrat **49** durchgeführte NEGISHI-Kreuzkupplung führte zu einem hoffnungsvollen Ergebnis (Schema 2.9). Die Anwendung dieser Bedingungen auf das Benzofuran **47** lieferte mit 35 % Ausbeute zwar das bis dahin beste, aber keinesfalls zufriedenstellende Ergebnis.



Schema 2.9: Prenylierung mittels NEGISHI-Kreuzkupplung: a) 1. Zn, Prenylbromid, THF; 2. $[\text{PdCl}_2(\text{dppf})]$ (10 mol%), **49**, NMP, 95 %; b) 1. Zn, Prenylbromid, THF; 2. $[\text{PdCl}_2(\text{dppf})]$ (10 mol%), **47**, NMP, 35 %.

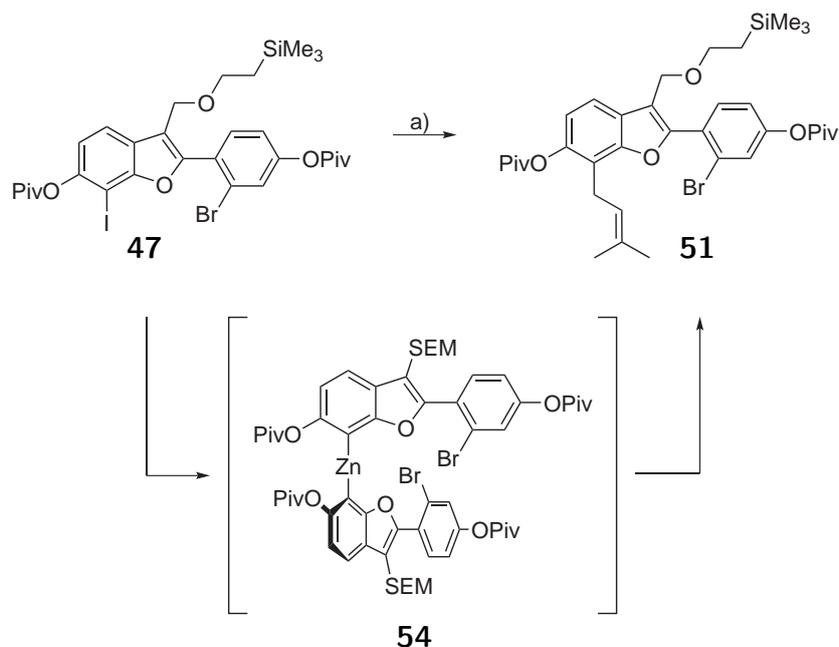
Eine Verbesserung wurde mit dem von KNOCHEL *et al.* für Iodphenole entwickelten Iod-Magnesiumaustausch^{37,38} erreicht (Schema 2.10). Dass es sich bei dem *in situ* aus **52** generierten Phenolatdianion um ein elektronenreiches aromatisches System handelt, mag eine Erklärung für die auch hier nur moderaten Ausbeuten an **53** sein.



Schema 2.10: Prenylierung mittels I-Mg-Austausch: a) K_2CO_3 , MeOH, b) 1. LiCl, MeMgCl, THF; 2. *i*-PrMgCl; 3. CuCN·LiCl (10 mol%), Prenylbromid, 48 %.

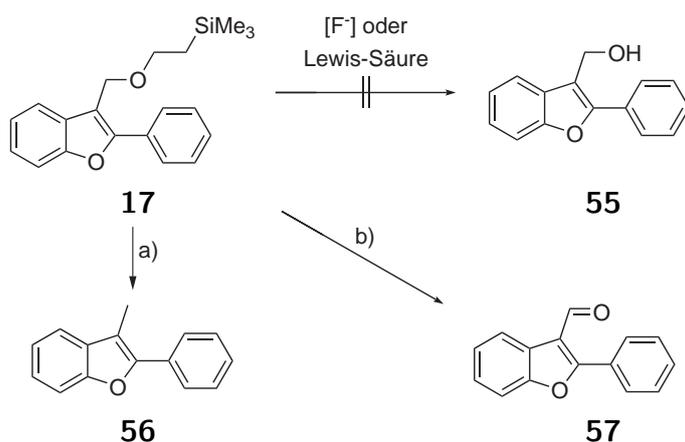
Eine ebenfalls von KNOCHEL *et al.* entwickelte Reaktion ist der Iod-Zinktausch.³⁹ Gegenüber der oben beschriebenen Metallierung mit GRIGNARD-Reagenzien birgt sie den Vorteil, dass auch Ester und Aldehyde toleriert werden. Daher kann direkt das mit Piv-Estern geschützte Benzofuran **47** verwendet werden. Der Einsatz eines halben Äquivalents von $\text{Zn}(i\text{-Pr})_2$ reicht unter [Li(acac)]-Katalyse dafür aus, die *in situ* entstehende Diarylzinkverbindung **54** zu bilden. [Li(acac)] aktiviert dabei die zunächst gebildete Monoarylzinkspezies durch Bildung eines at-Komplexes für die zweite Arylierung unter Bildung von **54**.³⁹ Der Umsatz zur Diarylzinkspezies **54** wurde mittels HPLC/MS-Kopplung verfolgt. Hierfür wurde ein Aliquot der Reaktionslösung mit ges. NH_4Cl -Lösung versetzt und das Verhältnis aus Aryliodid **47** und dem protiodehalogenierten Aromaten bestimmt. Nach nahezu vollständigem Umsatz zu **54** konnte die Prenylgruppe durch Zugabe von drei Äquivalenten Prenylbromid in Gegenwart von CuCN·2 LiCl als Katalysator in sehr guten Ausbeuten eingeführt werden (Schema 2.11).

Um den letzten Ring des tetracyclischen Pterocarpens schließen zu können, musste nun der 2-Trimethylsilylethylether gespalten werden. In der Literatur finden sich nur wenige Präzedenzen für eine derartige Transformation.⁴⁰ Hierbei sind entweder F^- -Quellen



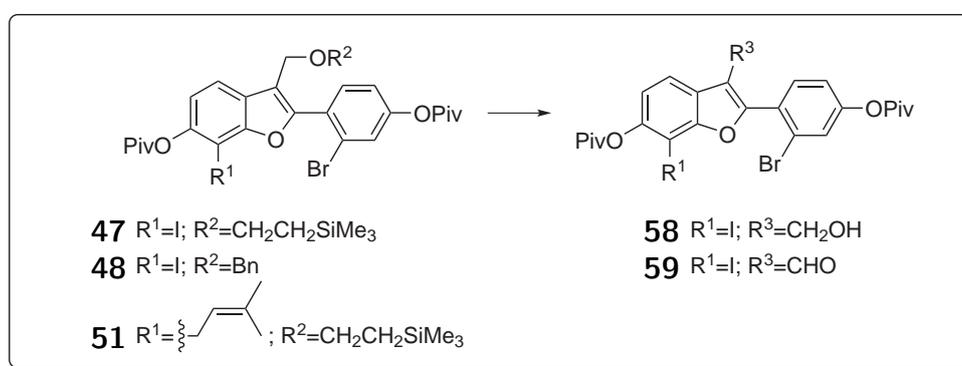
Schema 2.11: Prenylierung mittels I-Zn-Austausch: a) 1. $\text{Zn}(i\text{-Pr})_2$ (60 mol%), $[\text{Li}(\text{acac})]$ (10 mol%), NMP, 2. $\text{CuCN}\cdot 2\text{LiCl}$ (10 mol%), Prenylbromid, 76 %.

oder LEWIS-Säuren verwendet worden. Um die 2-Trimethylsilylethylether der Benzofurane **47**, **51** und **17** zu spalten, wurden daher $\text{HF}\cdot\text{Pyridin}$, CsF , TBAF, H_2SiF_6 , $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$, LiBF_4 , $\text{NaI}/\text{Cl}_3\text{SiMe}$, BrSiMe_3 , BBr_3 sowie CrCl_2/LiI getestet. In keinem Fall konnte jedoch der gewünschte Alkohol in zufriedenstellenden Ausbeuten isoliert werden (Schema 2.12). Entweder wurde kein Umsatz beobachtet oder die Reaktionsbedingungen führten zur Zersetzung des Substrats. Bei Verwendung von CrCl_2/LiI ⁴² erfolgte eine saubere Reaktion zum 3-Methylbenzofuran **56**.



Schema 2.12: Modell zur Etherspaltung: a) CrCl_2 , LiI , EtOAc_{aq} , 72 %; b) DDQ, $\text{CH}_2\text{Cl}_{2\text{aq}}$, 98 %.

Erfreulicherweise lieferte hingegen eine oxidative Etherspaltung unter Einsatz von DDQ den Benzofurancarbaldehyd **57** in nahezu quantitativen Ausbeuten.⁴³ Die Übertragung dieser Modellreaktion auf die funktionalisierten Benzofurane **47**, **48** und **51** gelang jedoch nur im Fall des Benzylethers **48** (Schema 2.13), der allerdings nur zum Alkohol **58** führte. Weiterhin zeigte sich, dass die Prenylgruppe in **51** die oxidativen Bedingungen nicht toleriert, sondern vermutlich zum konjugierten Dien reagiert. Daher musste die Reihenfolge der Reaktionen verändert werden und somit die Entschützung des Ethers vor der Einführung der Prenylgruppe erfolgen. Da unter den Bedingungen des I-Zn-Austausches keine freien Alkohole, wohl aber Aldehyde toleriert werden,³⁹ wäre ein direkter Umsatz vom Ether zum Aldehyd vorteilhaft.

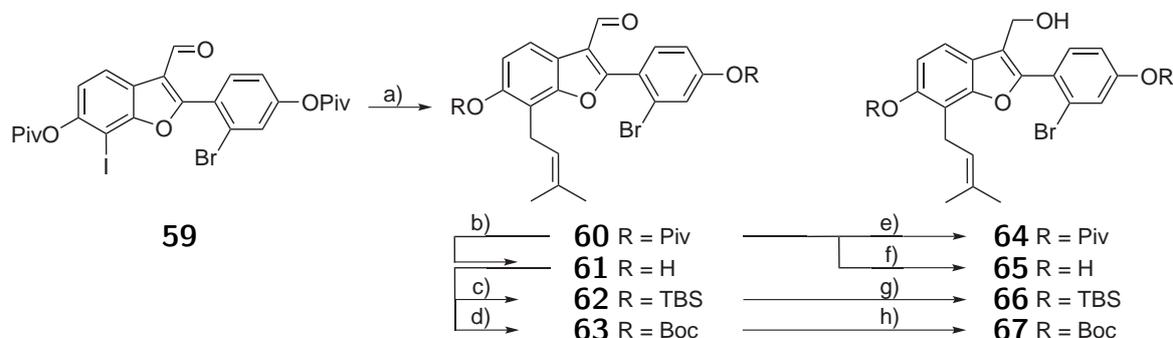


Substrat	Oxidans	Bedingungen	Produkt	Ausbeute [%]
47	DDQ	20 h, 60 °C	kein Umsatz	–
48	DDQ	19 h, 80 °C	58	91
51	DDQ	1 h, 25 °C	vmtl. konjugiertes Dien	–
47	CAN	16 h, 50 °C	59	89
48	CAN	2.5 h, 25 °C	59	85

Schema 2.13: Oxidative Entschützung.

Es zeigte sich, dass das Oxidationspotenzial von DDQ offenbar nicht ausreicht, um die Ether **47** und **48** in die Aldehyde zu überführen. Daher musste ein stärkeres Oxidans gefunden werden. Mit dem Einsatz von CAN in feuchtem MeCN konnten dann sowohl der 2-Trimethylsilylethyl- **47** als auch der Benzylether **48** in hohen Ausbeuten oxidativ gespalten werden.⁴⁴

Die erfolgreiche Anwendung der I-Zn-Austauschreaktion auf den Aldehyd **59** zeigt das enorme Potenzial und die hohe Chemoselektivität dieser Methode. Der so mit guter Ausbeute erhaltene Prenylbenzofuranaldehyd **60** konnte dann in eine Reihe von 3-(Hydroxymethyl)benzofuranen **64–67** überführt werden, die mit unterschiedlichen Gruppen an den phenolischen O-Atomen ausgestattet waren (Schema 2.14).

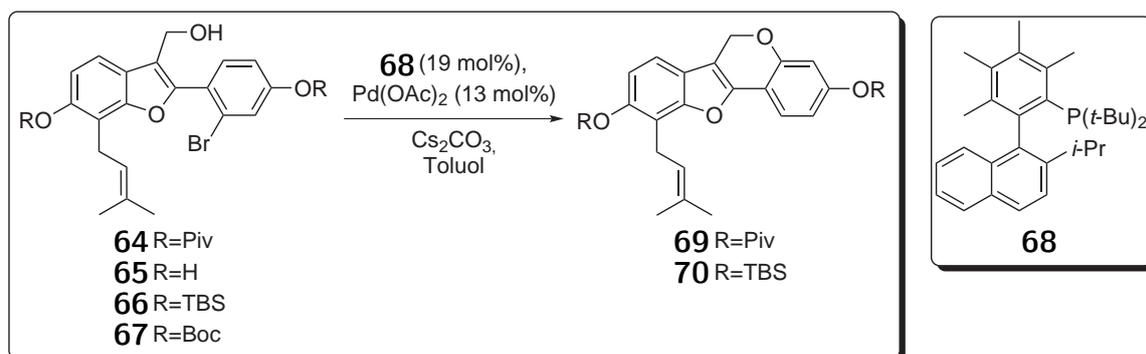


Schema 2.14: Synthese der Alkohole **64–67**: a) 1. Zn(*i*-Pr)₂ (60 mol%), [Li(acac)] (10 mol%), NMP, 2. CuCN·2LiCl (10 mol%), Prenylbromid, 72 %; b) K₂CO₃, MeOH, 80 %; c) TBSCl, Imidazol, DMAP (kat.), DMF, 79 %; d) Boc₂O, DIPEA, DMAP (kat.), THF, 99 %; e) NaBH₄, MeOH, CH₂Cl₂, 54 %; f) DIBAL-H, Toluol, 64 %; g) NaBH₄, MeOH, CH₂Cl₂, 97 %; h) NaBH₄, MeOH, CH₂Cl₂, 92 %.

Mit diesem Satz an Substraten konnte nun die intramolekulare BUCHWALD-HARTWIG-Kreuzkupplung zum Aufbau des B-Rings untersucht werden.^{45,46} Die Kombination eines benzyliischen, primären Alkohols mit einem elektronenreichen Aromaten gilt als einer der problematischen Fälle.⁴⁶ Selbst beim Einsatz des sterisch anspruchsvollen Liganden **68**⁴⁶ wurde für die Substrate **64**, **65** und **67** kein oder kaum Umsatz zum gewünschten Produkt beobachtet (Schema 2.15).

Eine Erklärung hierfür ist vor allem in den basischen Bedingungen zu suchen, die im Fall von **65** zur Bildung von im Reaktionsmedium unlöslichen Phenolaten führen. Bei den Substraten **64** und **67** wurde ein partieller Transfer der Ester bzw. Carbonate von den phenolischen OH-Gruppen auf den primären Alkohol beobachtet, was eine Reaktion zum Pterocarpengerüst verhinderte.

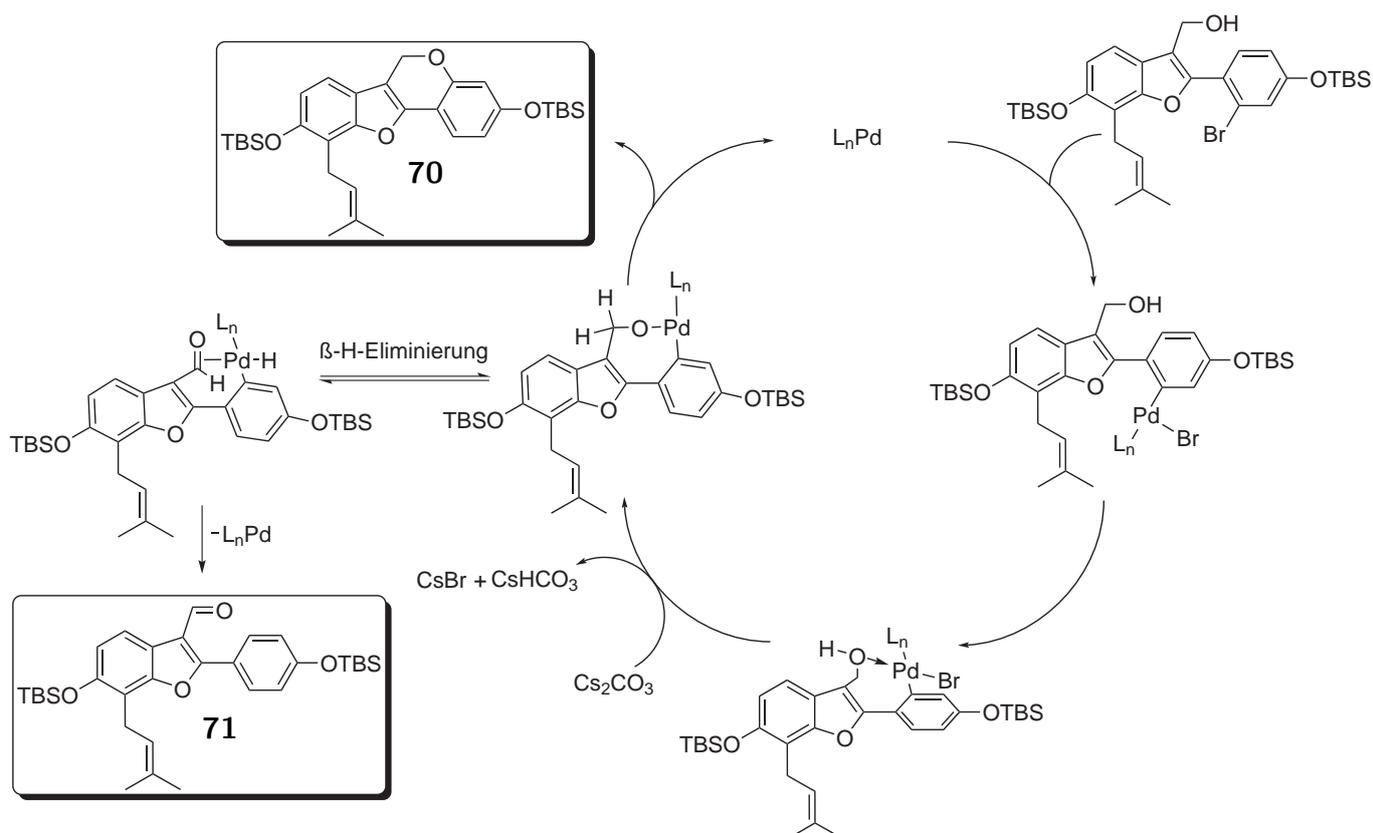
Einzig das mit TBS-Schutzgruppen ausgestattete Substrat **66** konnte unter den Reaktionsbedingungen in 26 % Ausbeute zum gewünschten Produkt **70** umgesetzt werden.



Alkohol	R	Bedingungen	Ausbeute [%]
64	Piv	19 h, 50 °C	ca. 6
65	H	22–56 h, 50–110 °C	–
66	TBS	22 h, 50 °C	26 ^a
67	Boc	19 h, 85 °C	–

a) 13 % **71** als Nebenprodukt.

Schema 2.15: BUCHWALD-HARTWIG-Cyclisierung.

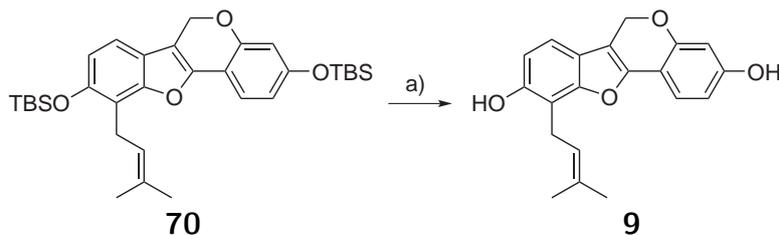


Schema 2.16: Mechanismus zur Bildung von **70** und dem Nebenprodukt **71**.⁴⁶

Als Nebenprodukt (ca. 13 %, best. mittels NMR) wurde hier der durch β -H-Eliminierung entstandene, protiodehalogenierte Aldehyd **71** identifiziert (Schema 2.16).⁴⁶

Die Alkoxylierung von Arylhalogeniden ist auch unter Verwendung von Cu-Katalysatoren möglich.⁴⁷ Der Einsatz des Katalysatorsystems CuCl/2-Aminopyridin⁴⁸ führte im Fall von **65** indes ebenfalls zu keinem Umsatz.

Der Bissilylether **70** konnte schließlich in guten Ausbeuten mit TASF entschützt werden, was die erste Totalsynthese von Erypogin H (**9**) vervollständigte (Schema 2.17).

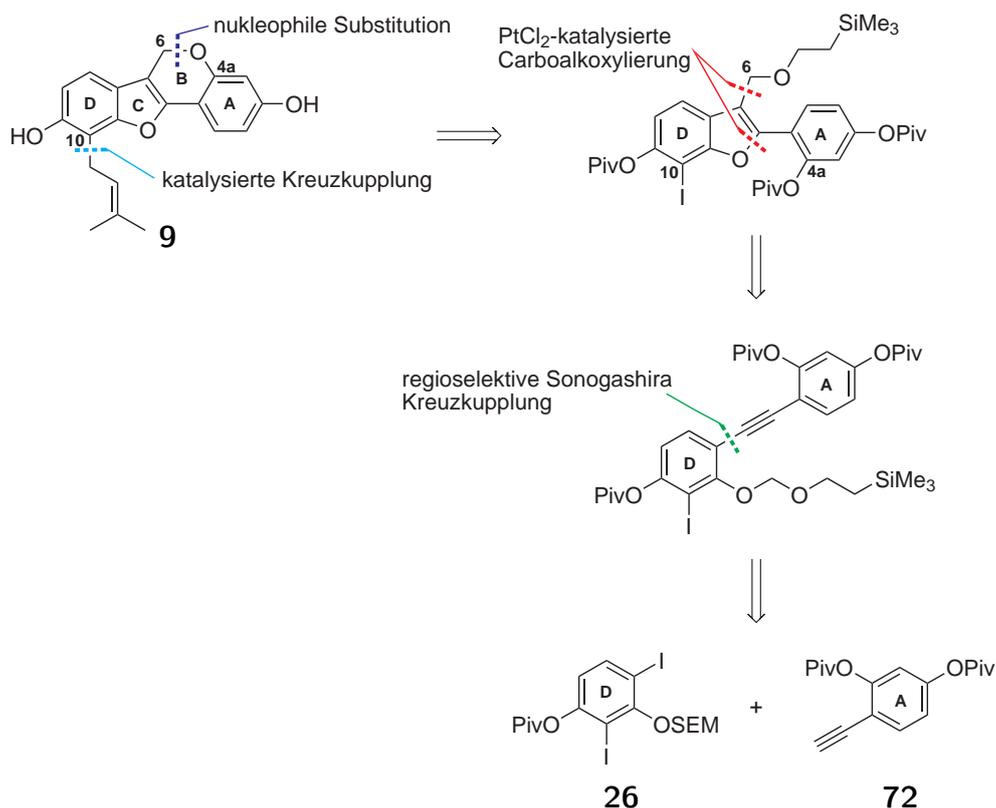


Schema 2.17: Entschützung des Pterocarpens **70** zu Erypogin H (**9**): a) TASF, THF/DMF_{aq.}, 71 %.

Die Gesamtausbeute entlang der längsten linearen Sequenz ausgehend von 3-Bromanisol (**30**) betrug 3.3 % und erforderte vierzehn Reaktionsschritte. Allerdings war dieses Ergebnis wenig zufriedenstellend, da das Schließen des B-Rings mittels BUCHWALD-HARTWIG-Kreuzkupplung nur in geringen Ausbeuten verlief und einige zusätzliche Schutzgruppenmanipulationen erforderte.

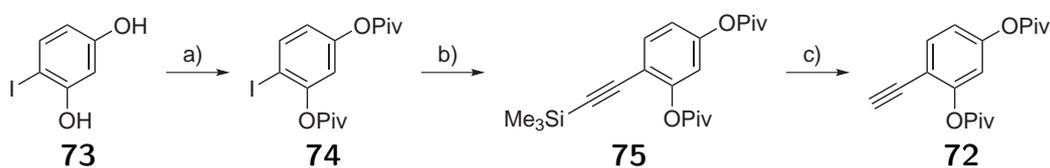
2.3 Erypogin H: Zweite Synthesestrategie

Um die Effizienz der Synthese zu verbessern, wurde eine zweite Strategie entworfen (2.18). Zur Vermeidung der einzigen Schwachstelle, der BUCHWALD-HARTWIG-Kreuzkupplung, sollte der B-Ring nun in einer formalen Kondensation eines benzyli-schen Alkohols in 6-Position mit einer phenolischen OH-Funktion in der 4a-Position geschlossen werden. Alle in der ersten Strategie erfolgreich eingesetzten Reaktionen sollten im neuen Synthesepan erhalten bleiben. Diese Retrosynthese führt schließlich zum unveränderten D-Ringfragment **26** und einem neuen A-Ringfragment **72**.



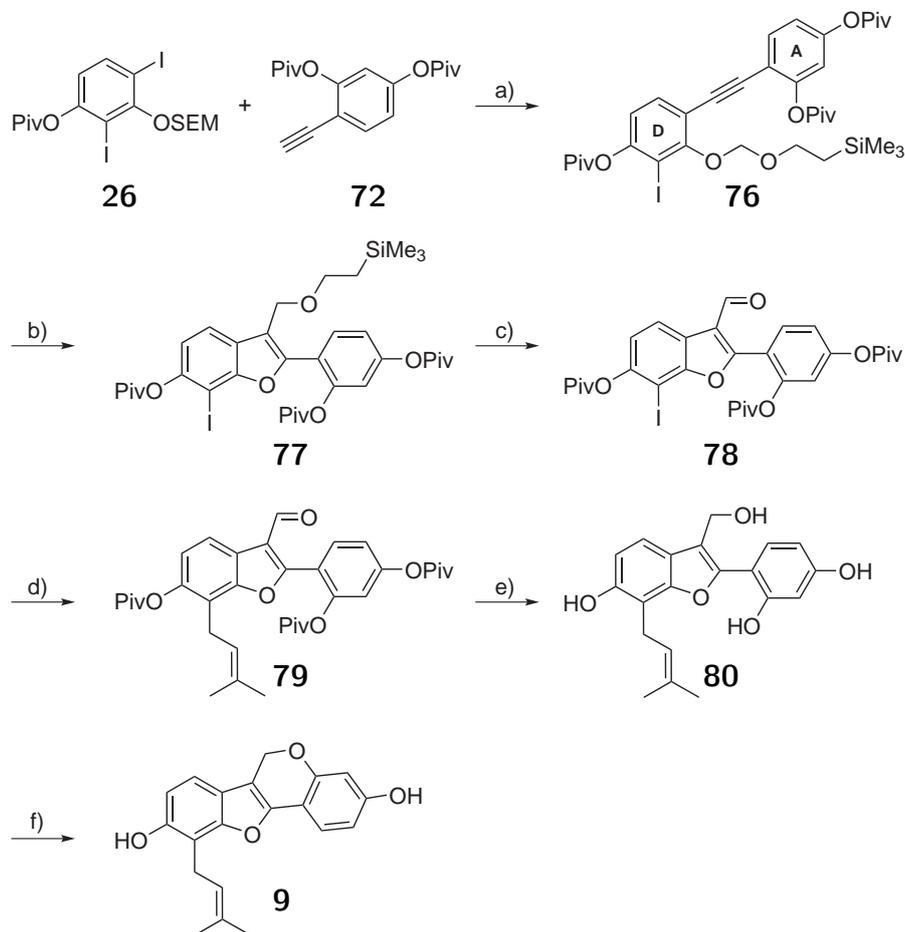
Schema 2.18: Zweite Retrosynthese von Erypogin H.

Letzteres kann aus 4-Iodresorcin (**73**)⁴⁹ erhalten werden (Schema 2.19). Nach Pivaloylschutzung beider phenolischer OH-Gruppen von **73** wird die 4-Ethynylgruppe durch die zuvor für **40** verwendete Sequenz aus SONOGASHIRA-Kreuzkupplung und Ag-katalysierter Protodesilylierung eingeführt. Das terminale Alkin **72** ist auf diese Weise in 91 % über drei Stufen aus **73** zugänglich. Dies stellt eine deutliche Verbesserung gegenüber der ersten Strategie dar, wobei zudem auf den Einsatz von toxischem HgO verzichtet werden kann.



Schema 2.19: Synthese von Fragment B2: a) PivCl, NEt₃, CH₂Cl₂, 99 %; b) Me₃SiC≡CH, [PdCl₂(PPh₃)₂] (1.5 mol%), CuI (1.5 mol%), NEt₃, Ar/H₂ (1 atm), 93 %; c) AgNO₃ (10 mol%), Aceton_{aq.}, 99 %.

Die Fragmentkupplung über eine SONOGASHIRA-Kreuzkupplung verlief in Analogie zur ersten Strategie in vergleichbaren Ausbeuten und unverändert hoher Regioselektivität. Die folgende Pt-katalysierte Carboalkoxylierung des Tolans **76** zum Benzofuran **77** gelingt in 84 % Ausbeute im Multigrammmaßstab.



Schema 2.20: Verbesserte Totalsynthese von Erypogin H (**9**): a) $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (3 mol%), CuI (3 mol%), NEt_3 , Ar/ H_2 (1 atm), 74 %; b) PtCl_2 (10 mol%), CO (1 atm), 4 Å MS, Toluol, 80 °C, 84 %; c) $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, MeCN/ H_2O , 82 %; d) 1. $\text{Zn}(i\text{-Pr})_2$ (60 mol%), $[\text{Li}(\text{acac})]$ (10 mol%), NMP; 2. $\text{CuCN}\cdot 2\text{LiCl}$ (10 mol%), Prenylbromid, 86 %; e) LiAlH_4 , THF; f) I_2 , PPh_3 , Imidazol, $\text{Et}_2\text{O}/\text{MeCN}$, 70 % (über beide Stufen).

Bemerkenswert ist überdies, dass ausschließlich die SEM-Gruppe in die 3-Position des Benzofurans **77** wandert. Die symmetrieverwandte *ortho*-OPiv-Gruppe am A-Ring in **76** hätte potenziell analog reagieren können, blieb jedoch inert.

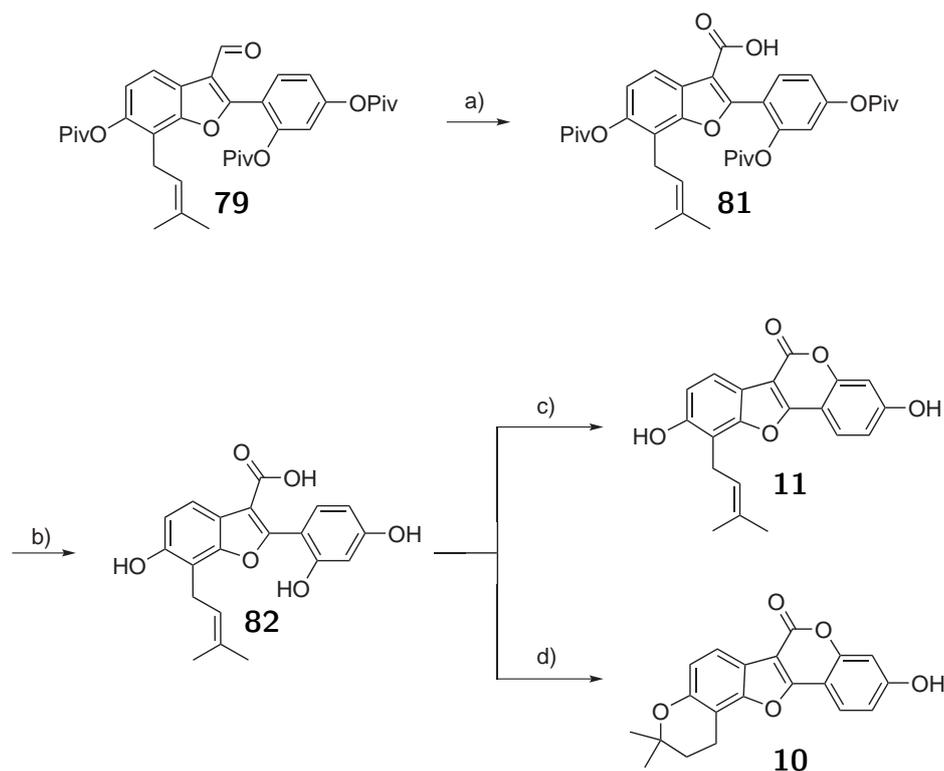
Die oxidative Etherspaltung mittels CAN und der anschließende Iod-Zinktausch mit folgender Cu-katalysierter Prenylierung ließen sich erfolgreich aus der ersten Strategie übertragen. Die Ausbeute der Prenylierung zu **79** konnte gegenüber **60** sogar deutlich gesteigert werden (86 % statt 72 %).

Reduktion des erhaltenen Benzofurancarbaldehyds **79** mit LiAlH₄ entfernte sämtliche Piv-Schutzgruppen bei gleichzeitiger Reduktion des Aldehyds zum benzylichen Alkohol **80**. Das Rohprodukt wurde unter hoher Verdünnung (*ca.* 0.015 M) mittels PPh₃ und I₂ in das benzyliche Iodid überführt, das unter den basischen Reaktionsbedingungen *in situ* zum sechsgliedrigen B-Ring von Erypoeigin H (**9**) cyclisierte. Ausgehend von 4-Iodresorcin **73** konnte **9** nun in neun Stufen in 28 % Gesamtausbeute (längste lineare Sequenz) synthetisiert werden. Die analytischen Daten der synthetischen Probe sind in exzellenter Übereinstimmung mit Erypoeigin H aus der natürlichen Quelle.¹⁵

2.4 Synthese von Sojagol und Phaseol

Mit der Entwicklung einer effizienten Synthese von Erypoeigin H erschließt sich die Möglichkeit, bei geringer Variation, weitere strukturverwandte Verbindungen aus der Familie der Pterocarpanoide darzustellen. Hierfür bietet sich Isoojagol an, das aus der Feuerbohne *Phaseolus coccineus*^{20a} und der Sojabohne *Glycine max*^{20b} isoliert wurde. Auch das Sojagol, das aus der Sojabohne *Glycine max*,^{19c,d} der Mungobohne *Phaseolus aureus*^{19a,b} und kürzlich aus dem ebenfalls zu den *Leguminosae* zählenden Baum *Cylicodiscus gabunensis*^{19e} isoliert wurde, bildet ein attraktives Zielmolekül.

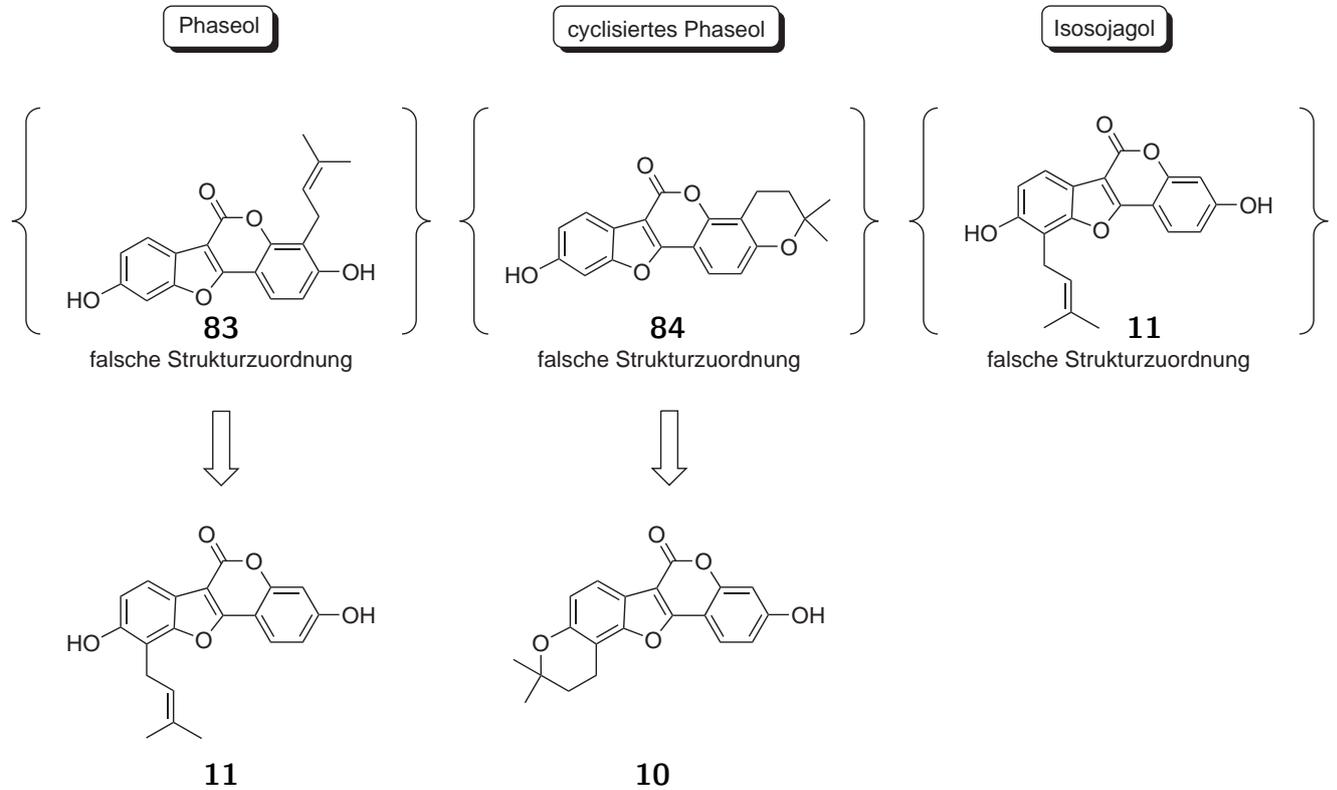
Aus dem Aldehyd **79** ließ sich durch Oxidation mit NaClO₂ nach PINNICK *et al.*⁵⁰ die Säure **81** erhalten (Schema 2.21). Anschließende Verseifung lieferte die Trihydroxysäure **82**, die unter sauren Bedingungen unter Lactonisierung mit gleichzeitiger Addition der phenolischen OH-Funktion an die benachbarte Prenylgruppe in Sojagol **10** überführt werden konnte (19 % Gesamtausbeute in 10 Stufen der längsten linearen Sequenz ausgehend von 4-Iodresorcin (**73**)). Entkopplung dieser beider Schritte durch eine DCC-vermittelte Lactonisierung machte schließlich auch das vermeintliche Isoojagol **11** zugänglich.



Schema 2.21: Synthese von Sojagol (**10**) und „Isosojagol“ (**11**): a) NaClO_2 , NaH_2PO_4 , 2-Methylbuten, $t\text{-BuOH}_{aq.}$, 93 %; b) KOMe, MeOH; c) DCC, DMAP, MeCN, 77 % (über zwei Stufen); d) H_2SO_4 , HOAc, 52 % (über zwei Stufen).

Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten der synthetischen Probe von **11** unterscheiden sich jedoch deutlich von den in der Literatur publizierten Werten.²⁰ Interessanterweise stimmen sie jedoch mit den publizierten Werten des konstitutionsisomeren Phaseols (**83**) überein.^{51a,c} Phaseol (**83**) wurde aus der Sojabohne *Glycine max*,^{51a} der Mungobohne *Phaseolus aureus*,^{51b} der Adzukibohne *Vigna angularis*^{51c} und dem Süßholz *Glycyrrhiza glabra*^{51d} isoliert. Von der fungiziden Aktivität dieses Phytoalexins gegen das Pflanzenpathogen *Cladosporium herbarum* wurde ebenfalls berichtet.^{51c} Das isolierte Phaseol mit der vermeintlichen Struktur **83** wurde von ABE *et al.* zudem chemisch modifiziert, indem unter sauren Bedingungen die *ortho*-ständige phenolische OH-Funktion an die benachbarte Prenylgruppe addiert wurde.^{51c} Die spektroskopischen Daten dieses cyclisierten Phaseols stimmen wiederum mit den Daten des synthetischen Sojagols (**10**) überein.

Mit diesen Ergebnissen muss darauf geschlossen werden, dass die Strukturzuordnung von Isosojagol **11** sowie Phaseol **83** in der Literatur inkorrekt sind. Darüberhinaus liegt nahe, dass Phaseol tatsächlich Struktur **11** besitzt (Schema 2.22). Die tatsächliche Struktur von Isosojagol hingegen bleibt unbekannt.

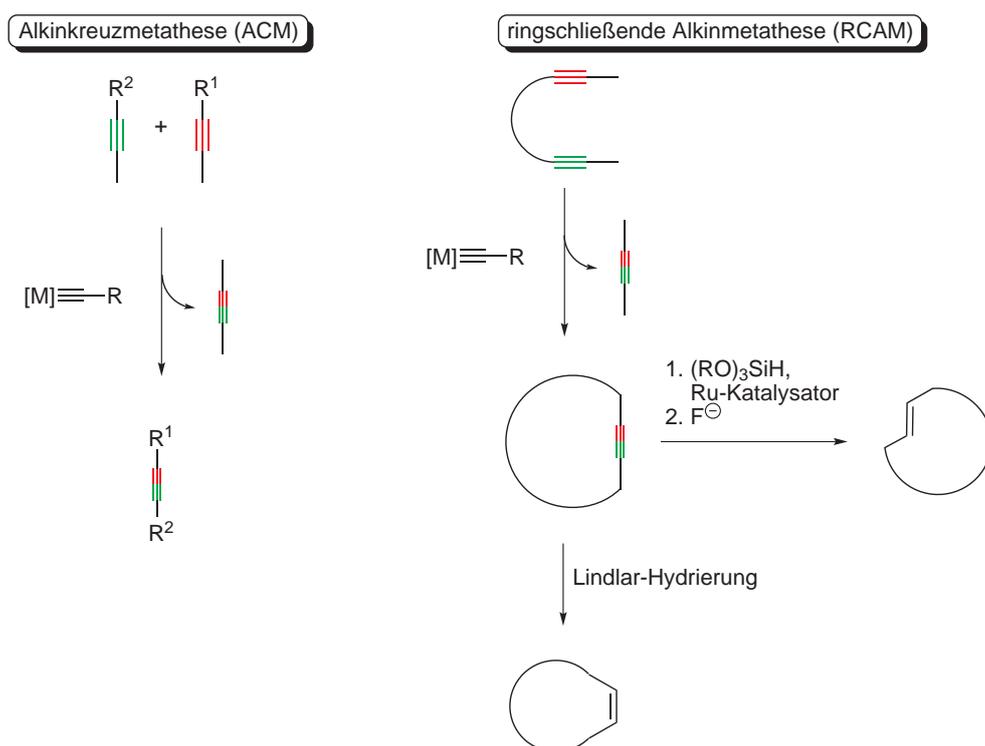


Schema 2.22: Neue Strukturzuordnung von Phaseol.

3 Teil B Einleitung

3.1 Alkinmetathese

Im Vergleich zur Alkenmetathese, deren Erforschung im Jahre 2005 mit der Verleihung des Chemie-Nobelpreises an CHAUVIN, GRUBBS und SCHROCK ausgezeichnet wurde, ist die damit eng verwandte Alkinmetathese wenig entwickelt.⁵² Wie bei der Alkenmetathese sind auch in der Alkinmetathese, neben Oligomerisation und Polymerisation, zwei Reaktionstypen beschrieben (Schema 3.1).



Schema 3.1: Konzepte der Alkinmetathese.

Als so genannte Alkinkreuzmetatheseⁱ (ACM, *Alkyne Cross Metathesis*) wird der gegenseitige Austausch von Alkyldineinheiten zwischen zwei Alkinen bezeichnet. Um das Gleichgewicht der Reaktion auf die Seite der Produkte zu verschieben, muss eines davon aus dem Reaktionsmedium entfernt werden. Dabei handelt es sich meistens um But-2-in (Schema 3.1 links).

Die ringschließende Alkinmetathese (RCAM, *Ring-Closing Alkyne Metathesis*) ist eine intramolekulare Reaktion eines Diins zu einem Cycloalkin und einem acyclischen Alkin. Letzteres muss ebenfalls, um den Umsatz hin zu den Produkten zu erhöhen, aus dem Reaktionsmedium entfernt werden (Schema 3.1 rechts). Cycloalkine können anschließend mittels LINDLAR-Hydrierung zu *Z*-konfigurierten Cycloalkenen⁵³ oder mittels Hydrosilylierung und konsekutiver Protiodesilylierung zu *E*-konfigurierten Cycloalkenen⁵⁴⁻⁵⁶ umgewandelt werden. Die Sequenz aus RCAM und selektiver Reduktion der C-C-Dreifachbindung stellt damit einen stereoselektiven Zugang zu *E*- und *Z*-Cycloalkenen dar. Im Gegensatz dazu kann die Doppelbindungsgeometrie bei der ringschließenden Alkenmetathese (RCM, *Ring-Closing Metathesis*) bislang nicht vorhergesagt werden; oft werden *E/Z*-Gemische erhalten.⁵⁷

Der erste Bericht einer katalysierten Alkinmetathese geht zurück auf das Jahr 1968.⁵⁸ Mit einem heterogenen Katalysator aus Wolframoxiden auf Kieselgel wurde bei 200–400 °C der Umsatz von Pent-2-in zu But-2-in und Hex-3-in beobachtet.

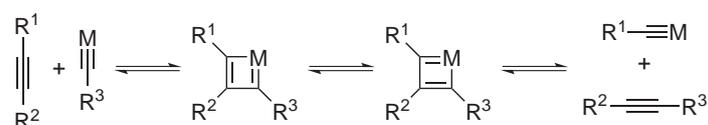


Schema 3.2: Erste katalysierte Alkinmetathese.

Einige Jahre später zeigten MORTREUX *et al.*, dass eine solche Reaktion bei 160 °C durch $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in Verbindung mit verschiedenen Phenolen als Additiven in homogener Phase ebenfalls katalysiert wird.⁵⁹ Die Natur der katalytisch aktiven Spezies dieses Systems ist bis heute ungeklärt, wenn auch mögliche Intermediate diskutiert wurden.⁶⁰

ⁱUnter dem Begriff Alkinkreuzmetathese (ACM) wird in dieser Arbeit sowohl die Reaktion zwei verschiedener Alkine als auch die Reaktion zweier Moleküle eines Alkins verstanden.

Bereits 1975 postulierten KATZ *et al.* einen Mechanismus, der ein Metallalkylidin als katalytisch aktive Spezies vorschlägt.⁶¹ Die Metathese unter Bruch und Wiederaufbau zweier C-C-Dreifachbindungen wird über eine Folge von [2+2]-Cycloaddition und -reversion erklärt (Schema 3.3). Prinzipiell sind alle Schritte reversibel, so dass eines der Produkte aus dem Gleichgewicht entfernt werden muss, um den Umsatz in eine Richtung zu verschieben und so diese Reaktion präparativ nutzbar zu machen. Typischerweise werden daher Methylalkine eingesetzt, die But-2-in liefern, das unter den Reaktionsbedingungen als Gas aus dem Reaktionsgemisch entweicht. Alternativ kann auch die Fällung eines der Produkte aus der Lösung genutzt werden.^{62–65}

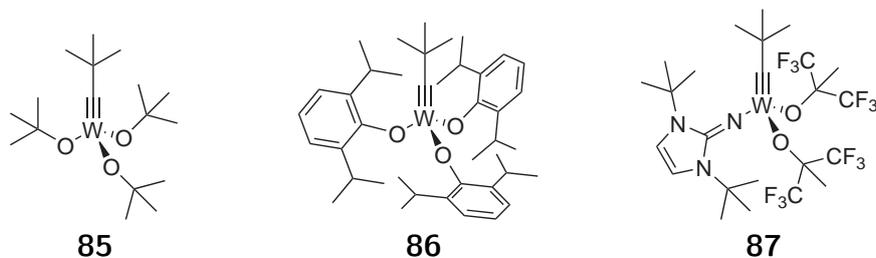


Schema 3.3: Akzeptierter Mechanismus der Alkinmetathese.

SCHROCK *et al.* konnten eine experimentelle Bestätigung für den postulierten Mechanismus liefern.⁶⁶ Ihnen gelang es, einen katalytisch aktiven Metallacyclobutadienkomplex durch [2+2]-Cycloaddition eines Wolframalkylidins und eines Alkins zu isolieren und charakterisieren.⁶⁷

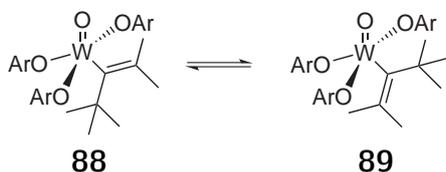
Die von MORTREUX *et al.* entwickelte Mo(CO)₆-basierte „Instant“-Methode⁵⁹ ist in der Folgezeit von mehreren Arbeitsgruppen untersucht und verbessert worden.^{68–71} Die Vorteile dieses Systems sind der Einsatz kommerziell erhältlicher, stabiler und kostengünstiger Verbindungen, wobei weder Inertgasatmosphäre noch rigoroser Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit nötig sind. Die trotz der Verbesserungen immer noch erforderlichen hohen Temperaturen von $\geq 130^\circ\text{C}$ und die Inkompatibilität mit vielen funktionellen Gruppen, wie Estern, Aldehyden, Pyridinen, Thiophenen, *etc.*^{52d,69c} begrenzen den Einsatz dieses Systems allerdings auf einfache und robuste Substrate.

Weit mehr Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen bietet der von Schrock *et al.* eingeführte Wolframalkylidinkomplex **85**.⁶⁶ Bemerkenswert ist, dass **85** trotz der mechanistischen Parallelität zur Alkenmetathese gegenüber Alkenen unreaktiv ist. Diese Orthogonalität wurde bereits früh erkannt.⁷² Daneben ist auch von der Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen wie Ethern, Estern, Nitrilen und gar Phenolen und



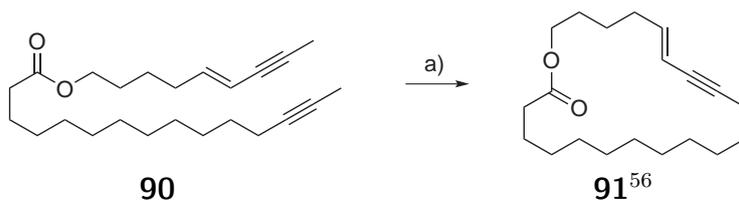
Schema 3.4: Wolframkomplexe in der Alkinmetathese.

tertiären Aminen berichtet worden.⁷² Weitere Studien zeigten jedoch, dass Wolframkomplexe wie **86** mit den Carbonylgruppen von Aldehyden, Ketonen, Formamiden und Formylestern in einer WITTIG-artigen Reaktion zu Oxovinylkomplexen wie **88** und **89** reagieren (Schema 3.5).⁷³



Schema 3.5: Reaktionsprodukt aus **86** und Aceton.

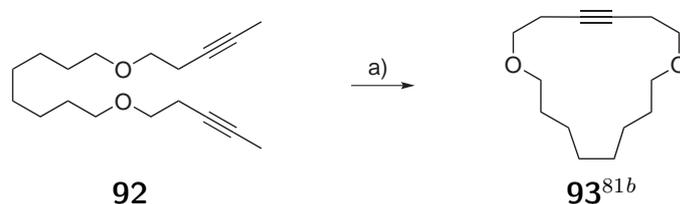
Studien von FÜRSTNER *et al.*, die erstmals von einer ringschließenden Alkinmetathese berichteten,⁵³ konnten die Toleranz von **85** gegenüber Alkenen, Ethern, Estern, Enoaten, Acetalen, Furanen, Ketonen, Amiden, Urethanen, Silylethern, Sulfonamiden, Sulfonen und Carbamaten eindrucksvoll demonstrieren (Schema 3.6).^{53,56,74,75}



Schema 3.6: Ringschließende Alkinmetathese mit **85**: a) **85** (10 mol%), Toluol, 80 °C, 84 %.

Von der konsequenten Anwendung dieser Erkenntnisse profitierten insbesondere die Totalsynthesen cyclischer Naturstoffe. So wurde zur Herstellung von Epilachnen,⁷⁴ Nakadomarin A,⁷⁴ Motuporamin C,⁷⁶ Turrian,⁷⁷ Citreofuran,⁷⁸ Cruentaren A⁷⁹ und cyclischer Peptide⁸⁰ die ringschließende Alkinmetathese mittels Alkyldin **85** genutzt.

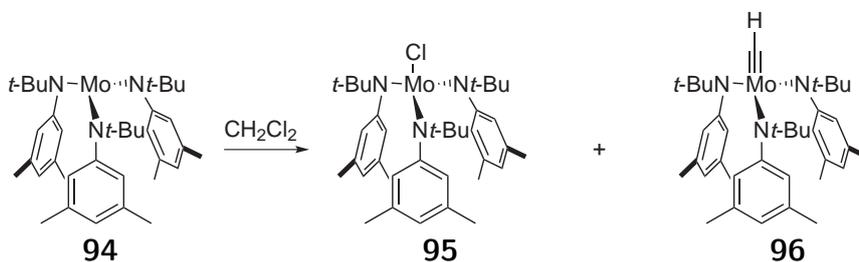
Kürzlich wurde von TAMM *et al.* der neue Wolframalkylidinkomplex **87** vorgestellt, der gegenüber dem SCHROCK-Katalysators **85** eine erhöhte Aktivität bei der Alkinmetathese zeigen soll.⁸¹ Damit gelingt die RCAM des Ethers **92** bereits bei Raumtemperatur (Schema 3.7).



Schema 3.7: Ringschließende Alkinmetathese mit **87**: a) **87** (2 mol%), Hexan, 25 °C, 95 %.

Erklärt wird die höhere Aktivität über den „*Push-Pull*-Charakter“ des Imidazolin-2-aminato-Liganden und der fluorierten Alkoxide, sowie über die heteroleptische Ligandensphäre.⁸² Die Substrattoleranz konnte gegenüber **85** allerdings nicht erweitert werden. So können Verbindungen, die über Pyridin-, Thiophen- Polyether-, oder Thioetherfunktionalitäten verfügen, weiterhin nicht mit W-basierten Katalysatoren umgesetzt werden.^{52, 81a}

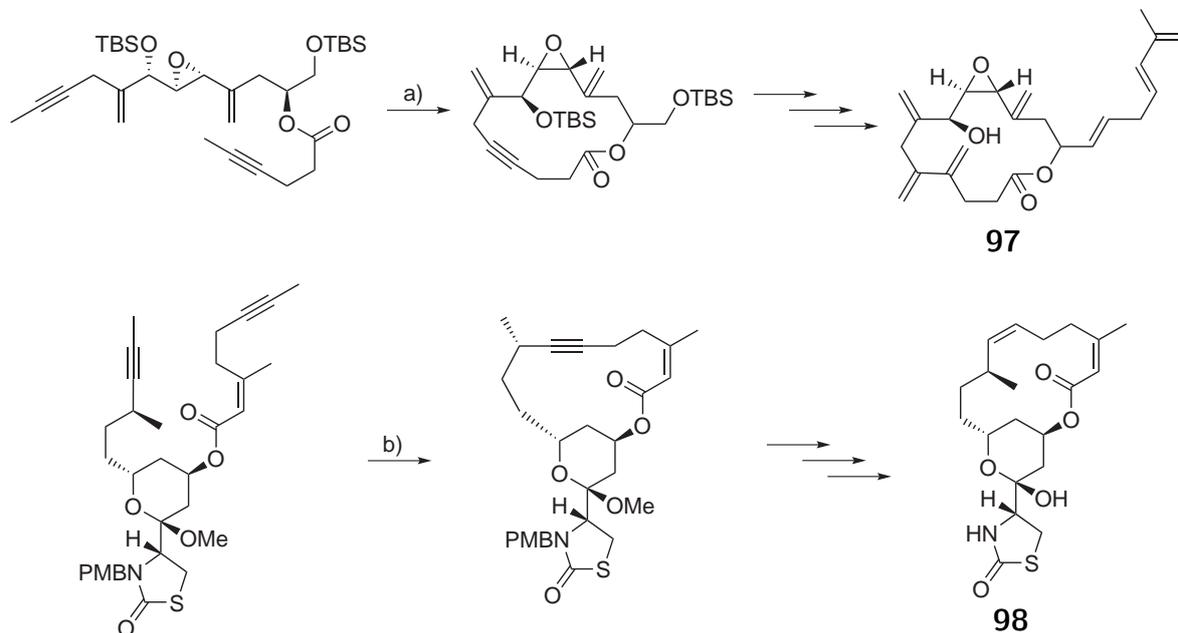
Eine breitere Toleranz weist der von FÜRSTNER *et al.* für die Alkinmetathese eingeführte Mo-Komplex **94** auf.⁸³ Dieser ursprünglich von CUMMINS *et al.* für die Aktivierung von N₂ entwickelte Komplex,⁸⁴ bildet bei Behandlung mit CH₂Cl₂ *in situ* ein Gemisch aus mehreren Molybdänspezies (Schema 3.8). Die Hauptkomponenten dieses Gemisches sind die Komplexe **95** und **96**, die in einem Verhältnis von etwa 2:1 vorliegen. Von diesen weist nur **95** eine katalytische Metatheseaktivität auf.⁸⁵



Schema 3.8: Reaktion von **94** mit CH₂Cl₂.

Die erweiterte Kompatibilität dieses Komplexes ließ sich anhand ausgewählter Naturstoffsynthesen zeigen. So gelang die Ringschlussmetathese mit funktionalisierten Diinen

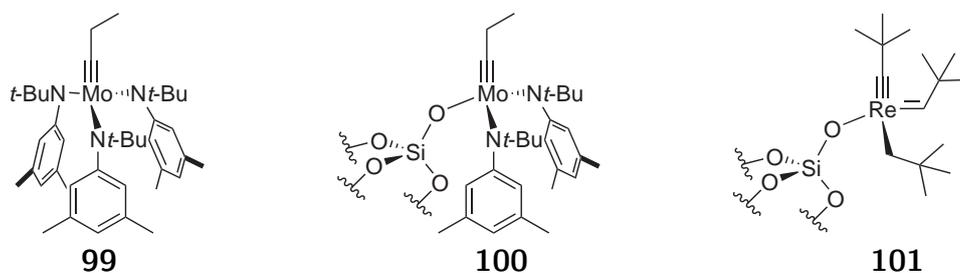
zu hochpotenten Naturstoffen wie Amphidinolid V (**97**)⁸⁶ und Latrunculin B (**98**)⁸⁷ (Schema 3.9). Beachtlich ist an diesen Beispielen nicht nur die Fülle, sondern auch die Dichte an tolerierten Funktionalitäten wie Epoxiden, Estern, Silylethern, Thiocarbamaten und Acetalen.



Schema 3.9: Ringschließende Alkinmetathese mit Mo-Komplex **94**: a) **94** (20 mol%), CH₂Cl₂, Toluol, 85 °C, 66 %; b) **94** (5 mol%), CH₂Cl₂, Toluol, 80 °C, 70 %.

Neben diesen ausgewählten Beispielen sind viele weitere komplexe Naturstoffe mit Hilfe dieses Katalysatorsystems totalsynthetisch erschlossen worden: Cruentaren A,⁸⁸ Myxovirescin A₁,⁸⁹ die Latrunculine A, B, C, M und S,⁹⁰ Prostaglandine,^{91–94} die Epothilone A und C^{85,94,95} und Sophorolipidlacton.⁹⁶

Trotz der erfolgreichen Anwendung in einer Vielzahl von Naturstoffsynthesen existieren für das System **94**/CH₂Cl₂ Grenzen der Toleranz. So stellen sekundäre Amide⁸³ und Thiophene⁹⁴ weiterhin schwierige Substrate dar. Diese Lücke konnte erstmals durch den Einsatz des ebenfalls ausgehend von **94** synthetisierten Komplexes **99** geschlossen werden (Schema 3.10). Dessen Alkohololyse mit 4-Nitrophenol oder 2-Trifluormethylphenol liefert eine katalytisch aktive Spezies, die Verbindungen mit diesen Funktionalitäten ebenfalls erfolgreich umsetzt.^{62,98}



Schema 3.10: Weitere katalytisch aktive Komplexe in der Alkinmetathese.

Darüber hinaus gelang es MOORE *et al.*, analog zu dem beschriebenen Rheniumkomplex **101**, der neben Alken- auch Alkinmetathesen katalysiert,⁹⁷ den Komplex **99** auf Kieselgel zu immobilisieren. Dieser heterogenisierte Katalysator **100** setzt auch schwierige Substrate wie Thiophene schon bei Raumtemperatur um.⁹⁹

Eine jüngst von MORTREUX *et al.* publizierte Arbeit zeigt Fortschritte für den Einsatz von terminalen Alkinen mittels eines zweikernigen Wolframalkoxykomplexes.¹⁰⁰ Die etablierten Katalysatoren führen mit diesen Substraten lediglich zu Polymerisation.¹⁰¹

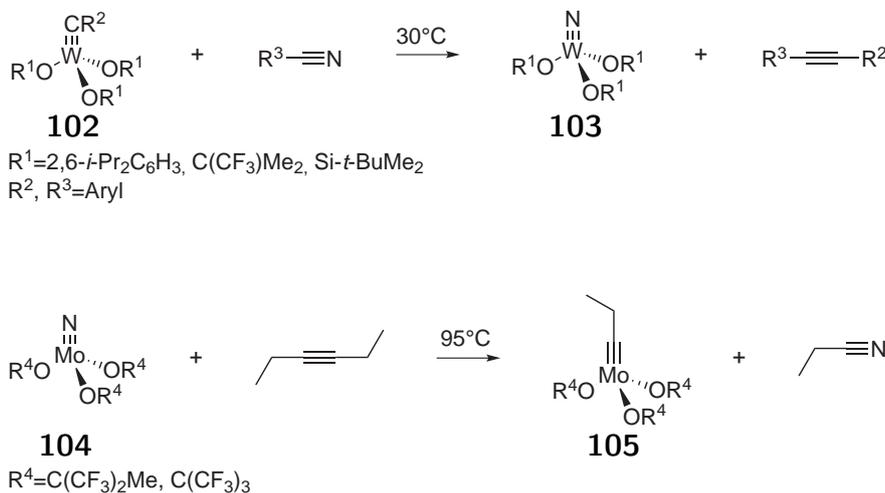
Die Entwicklung immer aktiverer Katalysatoren mit immer breiterer Kompatibilität mit Funktionalitäten eröffnet den Zugang zu einer Vielzahl von komplexen Verbindungen. Ein Problem dieser weit entwickelten Komplexe ist jedoch ihre hohe Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit. Außerdem erfordern die häufig mehrstufigen Synthesen ein gut ausgestattetes metallorganisches Laboratorium und stellen hohe Ansprüche an die experimentellen Fähigkeiten.

Um eine weitere Entwicklung und breitere Anwendung der Alkinmetathese zu ermöglichen, bedarf es daher leichter zugänglicher und handhabbarer Komplexe, die trotzdem ein hohes Aktivitäts- und Substrattoleranzprofil aufweisen. Katalysatoren mit der Praktikabilität des MORTREUX-Systems ($\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{ArOH}$) bei Aktivität und Substrattoleranz der Mo-Komplexverbindungen **95** oder **99** wären wünschenswert.

3.2 Nitril-Alkinmetathese

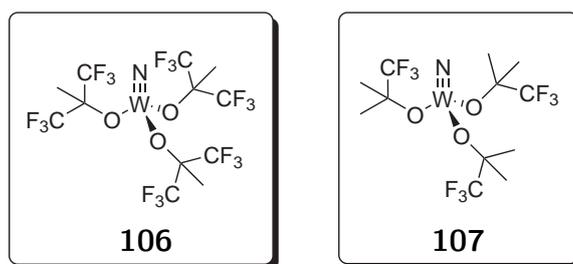
Von einem völlig neuen Metathesekonzept berichteten kürzlich JOHNSON *et al.* in ihrer Arbeit über katalytische Nitril-Alkinmetathese (NACM, *Nitrile-Alkyne Cross Metathesis*).¹⁰²

Die Reaktion von Wolframalkylidinen **102** mit Benzonitrilen zu den Wolframnitriden **103** und Alkinen (Schema 3.11 oben) ist schon länger bekannt.^{73,103} Zunächst wurde von JOHNSON *et al.* darauf die reziproke Reaktion von Molybdännitriden **104** mit Alkinen zum Molybdänalkylidin **105** und dem entsprechenden Nitril entwickelt (Schema 3.11 unten).^{104,105} Mit den hieraus gewonnenen Erkenntnissen konnten dann elektronisch angepasste Katalysatoren gefunden werden, die derartige Reaktionen in beide Richtungen katalysieren.



Schema 3.11: Vorarbeiten zur katalytischen Nitril-Alkinmetathese.

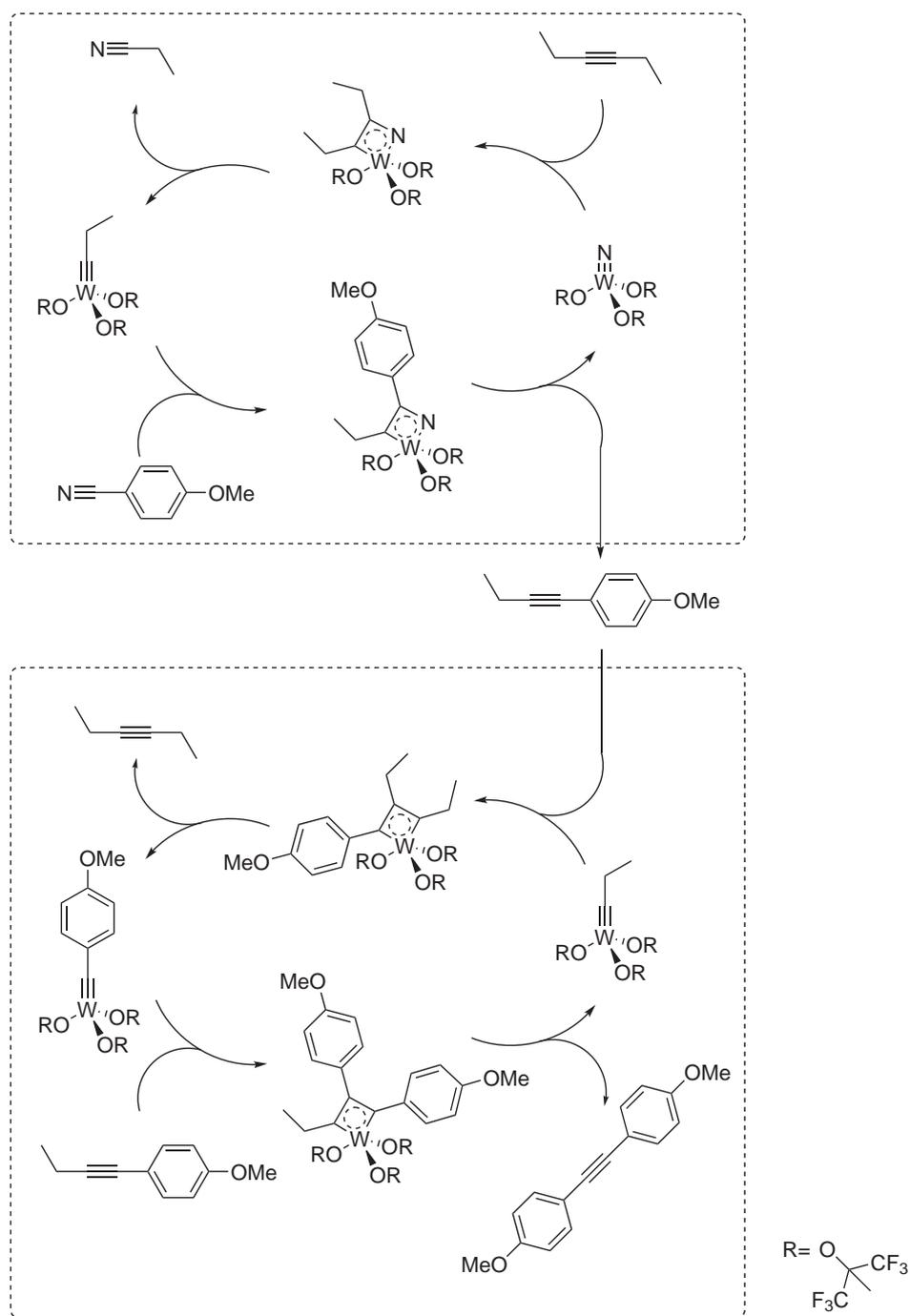
So gelang es mit katalytischen Mengen der Wolframnitride **106** und **107** beispielsweise, 4-Methoxybenzonitril mit einem halben Äquivalent Hex-3-in als so genanntes „Opferalkin“ zu 4,4'-Dimethoxytolan umzusetzen (Schema 3.12).¹⁰² Der Einsatz des Alkins ist aus mechanistischen Gründen (siehe Schema 3.13) erforderlich, da direkte Nitrilmethese, die zu einem Alkin und N₂ führen würde, nicht stattfindet. Größere Aktivität in NACM-Reaktionen scheint der höher fluoridierte Komplex **106** aufzuweisen, während **107** eine bessere Substrattoleranz besitzt.



Schema 3.12: Beispiel einer Nitril-Alkinmetathese: a) **106**·DME (5 mol%), Toluol, 95 °C, 66 % 4,4'-Dimethoxytolan.

Für die in Schema 3.12 gezeigte Reaktion wird ein Mechanismus aus zwei miteinander verbundenen katalytischen Cyclen diskutiert. Im ersten Cyclus findet die eigentliche Nitril-Alkinkreuzmetathese statt (Schema 3.13 oben). Analog zur Alkinmetathese entsteht durch [2+2]-Cycloaddition von Hex-3-in und dem Wolframnitrid ein Azametallacyclobutadien, das nach Cycloreversion den Alkyldinkomplex und Propionitril liefert. Cycloaddition und -reversion eines Benzonitrils und des Wolframalkylidins regeneriert den Wolframnitridkatalysator unter Abspaltung des Arylethylalkins, welches dann in den zweiten katalytischen Cyclus gelangen kann. Dieser entspricht einer klassischen Alkinkreuzmetathese. Hier wird über die beiden verschiedenen Alkyldinspezies das Tolan gebildet (Schema 3.13 unten).¹⁰²

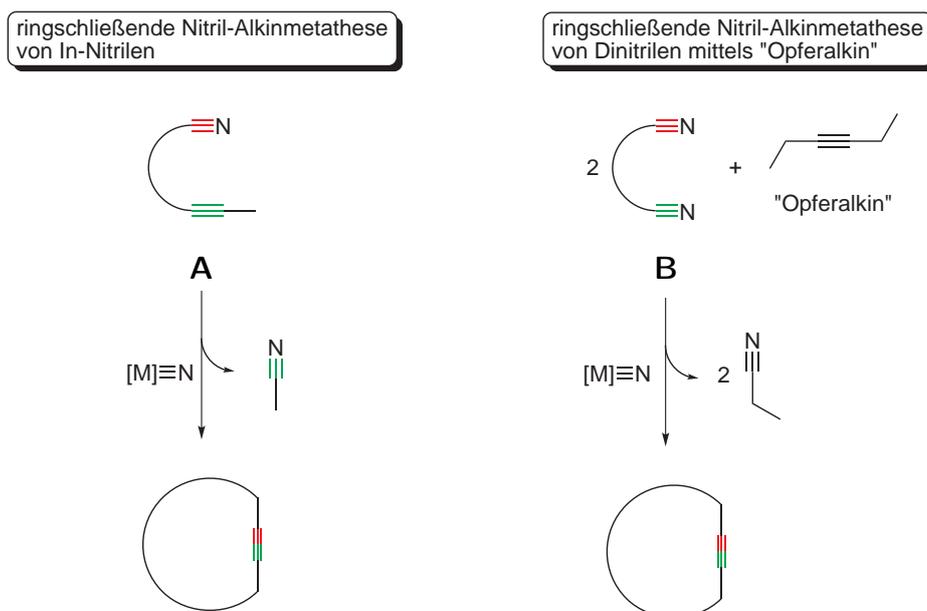
Die Substrattoleranz dieser Reaktion ist jedoch begrenzt. Benzonitrile mit Ether-, Halogen- und Vinylgruppen sowie Thiophennitrile werden gut umgesetzt. Weisen die Substrate aber Funktionalitäten wie Acetale, Amine, Amide, Ketone, Aldehyde, Sulfone oder Nitrogruppen auf, reagieren diese hingegen nicht oder nur sehr schlecht; auch sterisch anspruchsvolle Nitrile sind problematisch.¹⁰² Außerdem scheint die Reaktion auf die reaktiveren Benzonitrile beschränkt zu sein. Trotz dieser Einschränkungen bietet dieses neuartige Konzept ein hohes Potenzial. Nitrile sind oft leicht zugänglich und stellen grundsätzlich eine Erweiterung des Substratspektrums dar.



Schema 3.13: Mechanismus der Nitril-Alkinmetathese (NACM).

3.3 Aufgabenstellung

Zunächst soll das neuartige Konzept anhand der ringschließenden Nitril-Alkinmetathese (RCNAM, *Ring Closing Nitrile-Alkyne Metathesis*) evaluiert werden. Hierfür sollen Bedingungen entwickelt werden, unter denen entweder ein In-Nitril **A** oder ein Dinitril **B** bei gleichzeitigem Einsatz eines „Opferalkins“ zu einem Cycloalkin umgesetzt werden kann (Schema 3.14).



Schema 3.14: Konzepte der ringschließenden Nitril-Alkinmetathese (RCNAM).

Weiterhin soll der Einsatz von Molybdän- und Wolframnitriden als Präkatalysatoren für die Alkinmetathese untersucht werden. Die meist einfach zugänglichen Nitride würden einen deutlichen Schritt in Richtung anwenderfreundlicher Katalysatoren darstellen. Da der Umsatz von Molybdännitriden wie **104** zu Molybdänalkylidinen wie **105** bereits beschrieben ist¹⁰⁴ (siehe Schema 3.11) und die Aktivität des Alkylidins **105** gegenüber Alkinen ebenfalls berichtet wurde,¹⁰⁶ scheint ein solcher Ansatz vielversprechend. Die Substratbreite sowie Anpassungen seitens der Liganden müssen dabei jedoch erforscht werden.

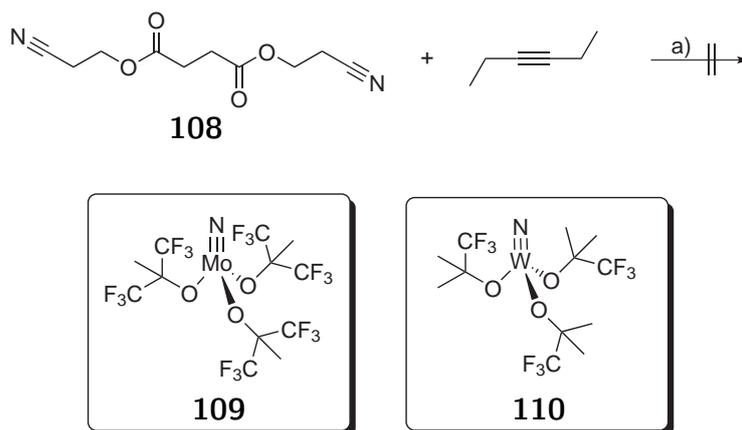
4 Studien zu Alkin- und Nitril-Alkinmetathese

4.1 Nitril-Alkinmetathese

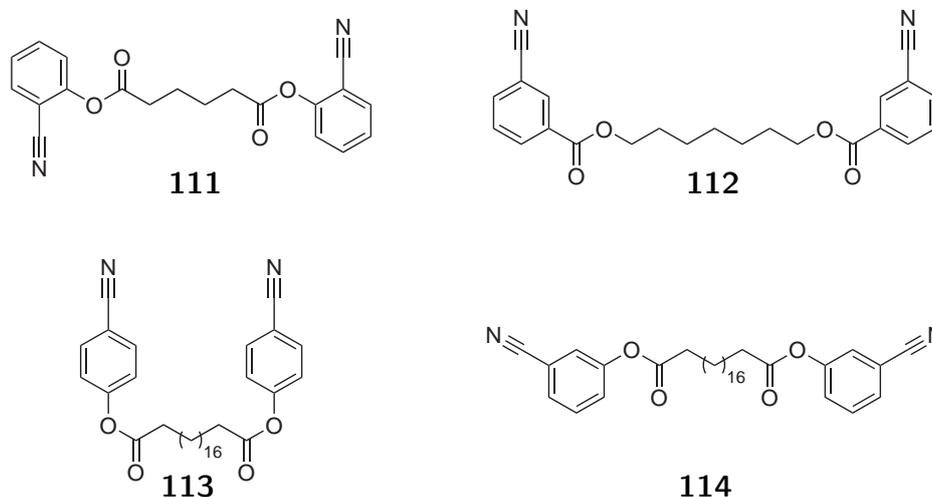
Die kürzlich in der Literatur vorgestellte intermolekulare Nitril-Alkinkreuzmetathese¹⁰² (NACM, siehe Abschnitt 4.2) legt die Möglichkeit nahe, dieses Verfahren auch intramolekular anzuwenden. Das hätte zum einen den Vorteil einer breiteren Substratwahl, um zu Cycloalkinen zu gelangen, zum anderen ist die gute Zugänglichkeit von Nitrilen attraktiv.

Wie bereits diskutiert, sind zwei Varianten der ringschließenden Nitril-Alkinmetathese (RCNAM) denkbar (Schema 3.14). In-Nitrile können direkt zu Cycloalkinen umgesetzt werden, während der Einsatz von Dinitrilen die Zugabe eines externen „Opferalkins“ erfordert. Für die NACM wird hierfür in der Literatur meist Hex-3-in verwendet.¹⁰²

Zunächst sollte dieses Konzept an aliphatischen Dinitrilen getestet werden. Die verwendeten Komplexe **109**, **110** und **116** wurden nach Literaturvorschriften^{102,105} dargestellt und ihre Aktivität anhand einer publizierten Modellreaktion (siehe Schema 3.12) überprüft. Für die intramolekularen Reaktionen wurden die für die NACM verwendeten Reaktionsbedingungen¹⁰² lediglich in der Substratkonzentration (0.02–0.1 M) variiert. Mit dem aliphatischen Dinitril **108** wurde jedoch kein Umsatz beobachtet (Schema 4.1). Dieses Ergebnis war vor dem Hintergrund, dass die in der NACM erfolgreich metathetisierten Substrate fast ausschließlich Benzonitrile sind, nicht überraschend.¹⁰² Daher wurden die aromatischen Substrate **111–114** synthetisiert (Schema 4.2).



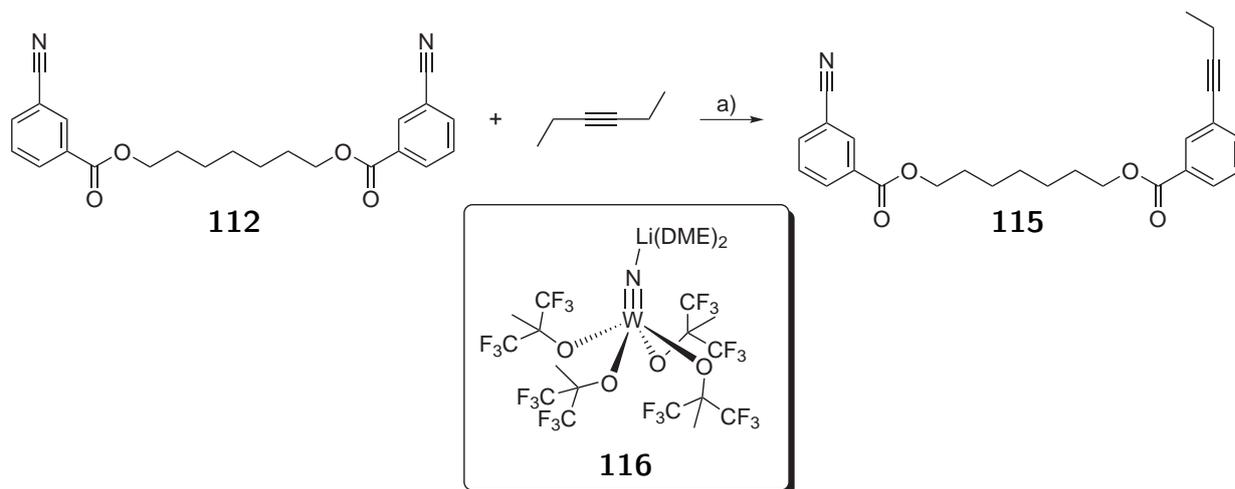
Schema 4.1: Versuch einer RCNAM mit aliphatischem Dinitril: a) **109** (10 mol%), Toluol, 80 °C oder **110** (10 mol%), Toluol, 95 °C.



Schema 4.2: Bisbenzotrile als Testsubstrate für die RCNAM.

Die Benzotrileinheiten dieser Verbindungen sind mit Linkern verschiedener Kettenlängen versehen, die sich jeweils in *ortho*-, *meta*- oder *para*-Position zu den Cyanogruppen befinden. Keines der Substrate konnte jedoch zum Cycloalkin umgesetzt werden. Lediglich im Fall des Bisbenzotrils **112** wurde die Inkorporation eines Alkins in 2% Ausbeute beobachtet (Schema 4.3).

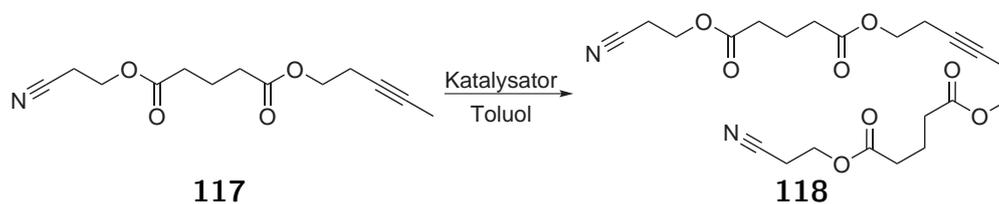
Die fehlende Reaktivität mag in Zusammenhang mit der geringen Katalysatorkonzentration stehen, die mit der für eine intramolekulare Reaktion erforderlichen niedrigen Substratkonzentration einhergeht. Auch die reduzierte Konzentration des Hex-3-yns



Schema 4.3: Reaktion des Bisbenzodinitrils **112**: a) **116** (4 mol%), Toluol, 95 °C, 2%.

könnte hierfür verantwortlich sein, was ein intrinsisches Problem dieses Reaktionskonzepts darstellen würde.

Daher erschien es sinnvoll den zweiten konzeptionellen Ansatz zu verfolgen, in dem man ein In-Nitril zum Cycloalkin umsetzt. Dieses Konzept hat zudem den Vorteil ohne ein externes „Opferalkin“ auszukommen (siehe Schema 3.14).



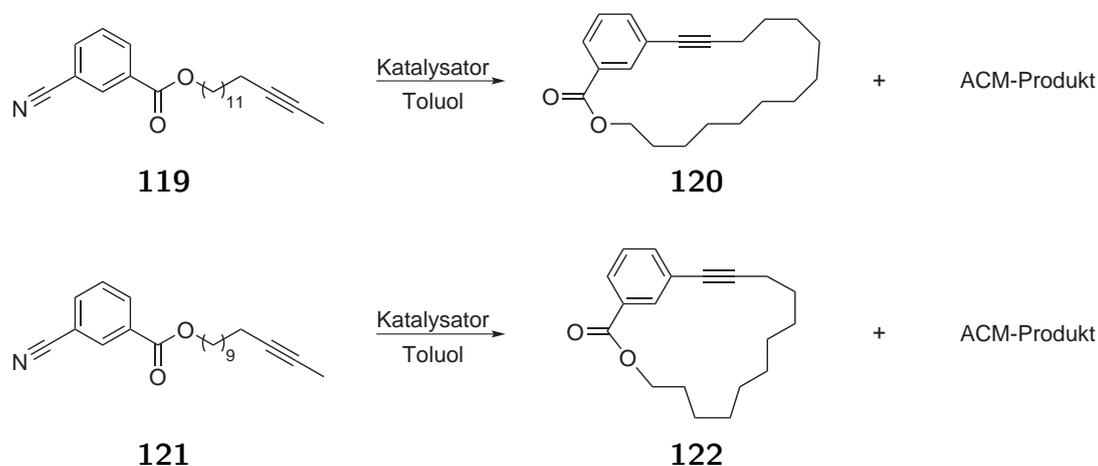
Substrat	Katalysator	Bedingungen	RCNAM	ACM
117 /0.06 M	110 /10 mol%	22 h, 95 °C	0 %	46 % ^a
117 /0.03 M	116 /16 mol%	2.5 h, 95 °C	0 %	32 % ^b
117 /0.06 M	116 /13 mol%	16 h, 130 °C	0 %	n.best. ^c

a) 81 % umsatzbereinigt; b) 46 % umsatzbereinigt; c) ACM + Polymerisation.

Schema 4.4: Reaktion des aliphatischen In-Nitrils **117**.

Zunächst wurde ein aliphatisches Substrat getestet (Schema 4.4), indes keine Reaktion des Nitrils beobachtet. Der Alkinteil reagierte allerdings über eine ACM unter Bildung von **118**.

Bei der Verwendung von Substraten mit Benzonitrileinheit (**119** und **121**) konnte dagegen erstmals eine ringschließende Nitril-Alkinmetathese (RCNAM) beobachtet werden (Schema 4.5).



Substrat	Katalysator	Bedingungen	RCNAM	ACM
119 /0.03 M	110 /20 mol%	18 h, 95 °C	0 %	28 %
119 /0.1 M	116 /6 mol%	12.5 h, 95 °C	0 % ^a	Spur ^a
119 /0.01 M	116 /42 mol%	14 h, 95 °C	34 % ^b	n.best. ^b
119	116 /49 mol%	16 h, 95 °C	42 % ^c	n.best. ^c
119 /0.001 M	116 /19 mol%	15 h, 95 °C	20 % ^d	40 % ^d
119 /0.01 M	116 /18 mol%	3.5 h, 110 °C	9 % ^e	16 % ^e
119 /0.01 M	116 /17 mol%	1 h, 130 °C	25 % ^f	10 % ^f
119 /0.005 M	116 /16 mol%	3 h, 130 °C	17 % ^g	16 % ^g
121 /0.01 M	116 /21 mol%	4.5 h, 95 °C	24 % ^h	13 % ^h

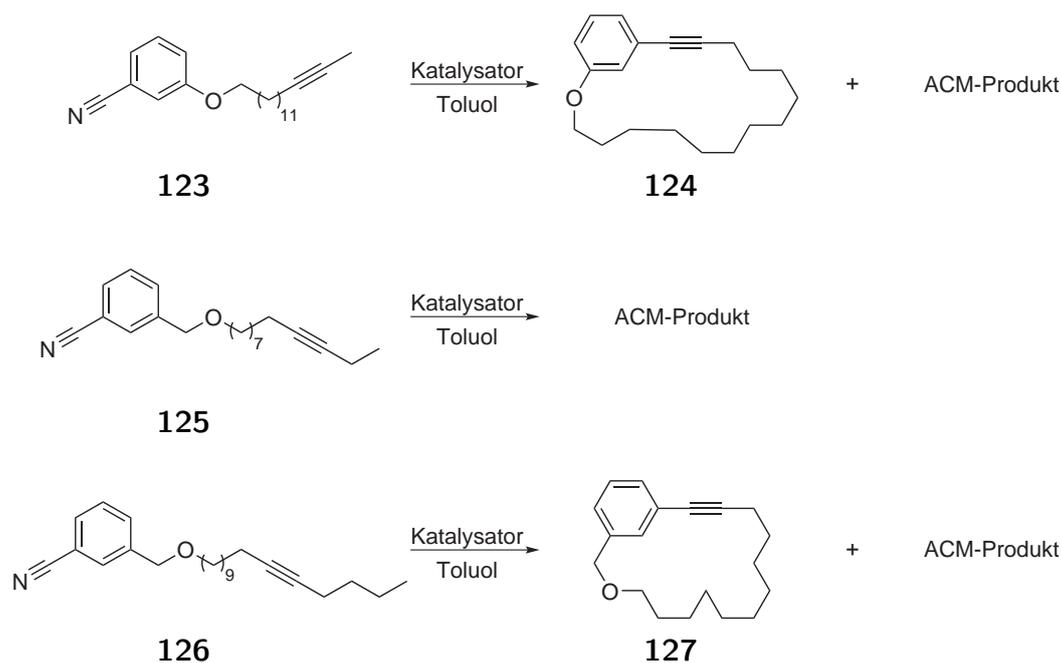
*a) hptsl. Polymerisation; b) 8 % NACM-Nebenprodukt; c) Zugabe mit Spritzenpumpe; d) 33 % **119** zurückgewonnen; e) 5 % NACM-Nebenprodukt; f) 17 % NACM-Nebenprodukt; g) 8 % NACM-Nebenprodukt; h) 12 % NACM-Nebenprodukt.*

Schema 4.5: Benzonitrile mit Esterfunktion als Testsubstrate für die RCNAM.

Die besten Resultate wurden bei 95 °C und einer Substratkonzentration von *ca.* 0.01 M bzw. langsamer Zugabe (Spritzenpumpe) des In-Nitrils zur Katalysatorlösung erreicht, wobei in allen Fällen variierende Anteile (10–40 % isolierte Ausbeute) des ACM-Produkts entstanden. Eine Erhöhung der Substratkonzentration führte zur Oligo- oder Polymerisierung des Substrats **119**. Bei geringeren Konzentrationen wurde, vermutlich

durch verminderte Oligo- oder Polymerisation, zwar eine bessere Massenbilanz, aber keine Steigerung der Ausbeute an Cycloalkin erreicht. Die Erhöhung der Reaktions-temperatur hatte außer der Zunahme weiterer über NACM gebildeter Nebenprodukteⁱ keinen weiteren Einfluss. Die Ausbeute an Cycloalkin war in keinem Experiment höher als die Katalysatorbeladung.

Die Verwendung von Substraten mit Etherfunktion ergab ein ähnliches Resultat (Schema 4.6).

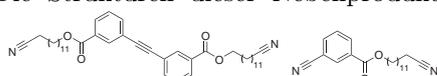


Substrat	Katalysator	Bedingungen	RCNAM	ACM
123 /0.01 M	116 /17 mol%	1.5 h, 110 °C	23 %	n.best.
125 /0.01 M	116 /18 mol%	38 h, 95 °C	Spur ^a	19 % ^a
125 /0.015 M	116 /15 mol%	38 h, 95 °C	0 % ^b	50 % ^b
126 /0.01 M	116 /32 mol%	45 h, 95 °C	45 %	n.best.

a) 15 % **125** zurückgewonnen; b) Verwendung von TCB statt Toluol, 20 mbar; 37 % **125** zurückgewonnen.

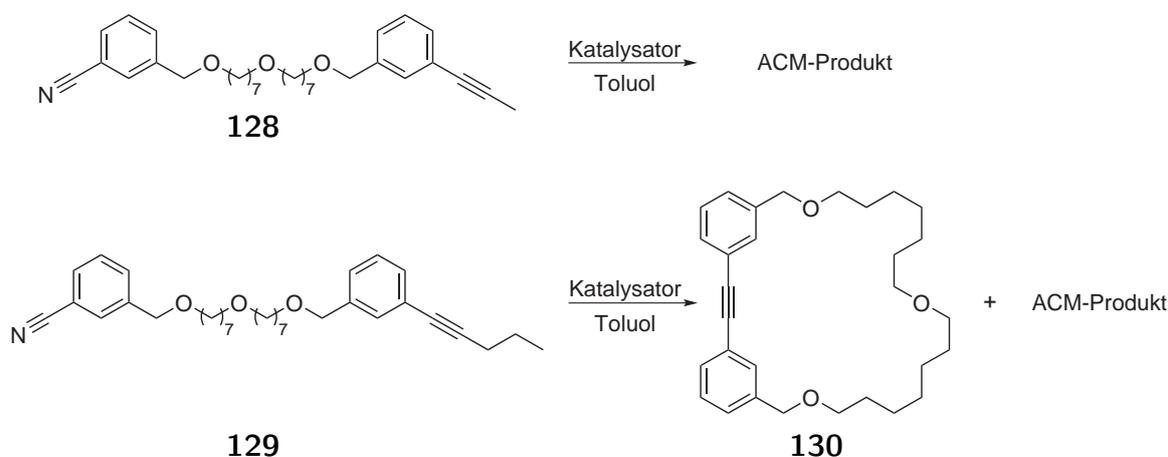
Schema 4.6: Benzonitrile mit Etherfunktion als Testsubstrate für die RCNAM.

ⁱDie Strukturen dieser Nebenprodukte sind mittels NMR- und MS-Analyse bestimmt worden:



Die isolierten Ausbeuten der Cycloalkine lagen erneut nicht signifikant über der Katalysatorbeladung. Im Fall des Substrats **125** konnte auch durch das Anlegen eines Vakuums von 20 mbar (anstelle von Toluol wurde hier 1,2,4-Trichlorbenzol (TCB) als Lösungsmittel verwendet⁵³), dass zum Entfernen flüchtiger Nebenprodukte wie Hex-3-in und Propionitril dienen sollte, kein RCNAM-Produkt isoliert werden. Vermutlich verhinderte die Ringspannung des erwarteten Cycloalkins in diesem Fall die Reaktion.

Anhand der Substrate **123**, **125** und **126** sollte der Einfluss des Alkinstituenten untersucht werden. Die Verwendung einer Methylgruppe führt, wie eine Studie von MOORE *et al.* zur Alkinmetathese zeigte,⁶² eher zu Polymerisation als Ethyl- oder *iso*-Propylgruppen. Die Reaktivität nimmt allerdings mit zunehmendem sterischen Anspruch ebenfalls ab, wie der Vergleich des methylsubstituierten Substrats **123** mit dem mit einer *n*-Butylgruppe ausgestatteten Analogon **126** darlegt. Trotz der durch die reduzierte Reaktivität deutlich verlängerten Reaktionszeit von 38 h wurde für **126** eine höhere Ausbeute des Cycloalkins erhalten. Der mögliche Einfluss der erhöhten Katalysatorbeladung muss hier allerdings ebenfalls in Betracht gezogen werden.



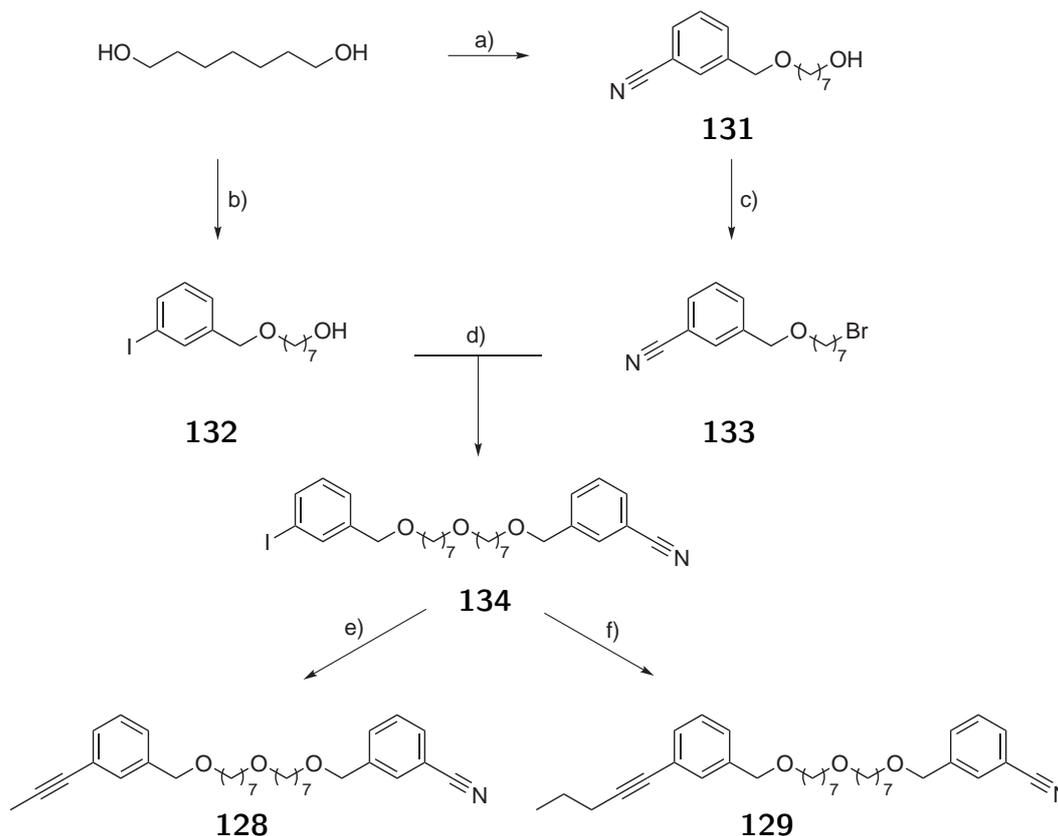
Substrat	Katalysator	Bedingungen	RCNAM	ACM
128 /0.01 M	116 /23 mol%	2 h, 95 °C	0 % ^a	68 % ^a
129 /0.01 M	116 /23 mol%	66 h, 95 °C	9 % ^b	44 % ^b

a) 13 % **129** zurückgewonnen; b) 17 % **128** zurückgewonnen.

Schema 4.7: Benzonitrile mit aromatischer Alkineinheit als Testsubstrate für die RCNAM.

Substrate, die neben einer Benzonitril- auch über eine Arylalkineinheit verfügen, wurden ebenfalls auf ihre Eignung hin untersucht (Schema 4.7). Der Ringschluss über RCNAM gelang allerdings nur mit **129** in geringer Ausbeute von 9%. Als Hauptprodukt wurde das über ACM gebildete acyclische Tolan erhalten, das im Fall von **128** in beachtlichen 68% Ausbeute isoliert wurde.

Die verwendeten Substrate waren ausgehend von 1,7-Heptandiol durch sukzessiven Aufbau mittels WILLIAMSON-Ethersynthese zugänglich (Schema 4.8).



Schema 4.8: Synthese der Benzonitrile **128** und **129**: a) NaH, 3-Cyanobenzylbromid, THF, 44 %; b) NaH, 3-Iodbenzylbromid, THF, 42 %; c) PPh₃, CBr₄, CH₂Cl₂, 92 %; d) NaH, DMF, 44 %, e) Propin, [PdCl₂(PPh₃)₂] (3 mol%), CuI (3 mol%), NEt₃, 99 %; f) Pent-1-in, [PdCl₂(PPh₃)₂] (3 mol%), CuI (3 mol%), NEt₃, 99 %.

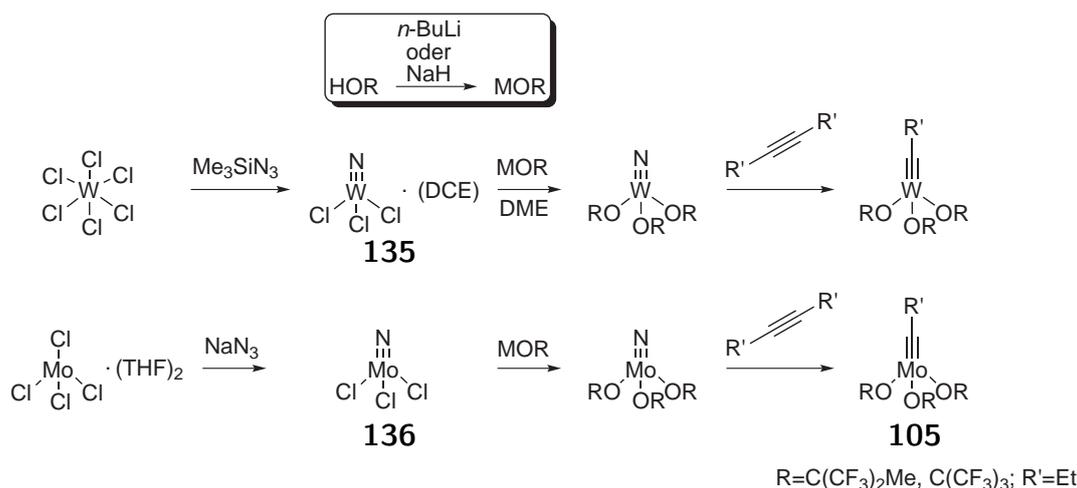
Die Ausbeute an Cycloalkin war in keinem Experiment höher als die Katalysatorbeladung. Abschließend lässt sich somit feststellen, dass eine ringschließende Nitril-Alkinmetathese (RCNAM) prinzipiell möglich ist, diese neuartige Reaktion bislang jedoch nur mit aromatischen Nitrilen, die auch über eine Alkinfunktion verfügen, in

geringer Ausbeute verwirklicht werden konnte. Ein Problem stellt dabei offensichtlich der große Reaktivitätsunterschied von Alkinen und Nitrilen dar. So reagieren die Substrate selbst bei entsprechender Verdünnung stets sowohl in einer Alkinmetathese (ACM) sowie in Oligo- oder Polymerisationsreaktionen. Letztere können mit der Einführung größerer Alkinsubstituenten weitgehend verhindert werden, das Problem der ACM als konkurrierender Nebenreaktion bleibt jedoch bestehen.

Aufgrund dieser hohen Aktivität der verwendeten Molybdän- und Wolframnitride gegenüber Alkinen, bot sich daher an, die Eignung dieser Komplexe als neue anwenderfreundliche Alkinmetathesekatalysatoren zu untersuchen.

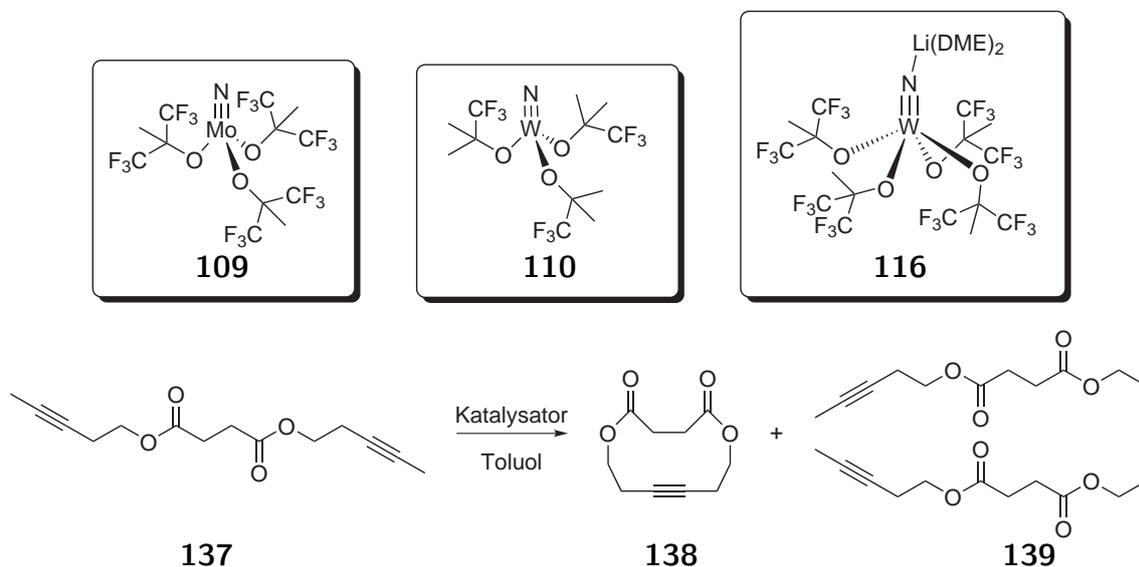
4.2 Neue Anwenderfreundliche Alkinmetathesekatalysatoren

Die Aktivität von Molybdänalkylidinen wie **105** gegenüber Alkinen ist schon seit Langem bekannt,¹⁰⁶ ihr katalytisches Profil wurde allerdings nie umfassend untersucht. Durch die leichte Zugänglichkeit solcher Komplexe und ihrer Wolframanaloga aus Metallchloronitriden (Schema 4.9) wären sie eine deutlich anwenderfreundlichere Alternative zu den etablierten Katalysatoren in der Alkinmetathese (siehe Abschnitt 4.1).



Schema 4.9: Zugang zu Metathesekatalysatoren über Metallnitride.

Um das Potenzial dieser Katalysatorsysteme zu prüfen, wurde eine bekannte Modellreaktion ausgewählt.^{53,83} Unter den Standardbedingungen von 80 °C bei einer Substratkonzentration von 0.1 M und einer Beladung von 10–20 % katalysierten sowohl das Molybdännitrid **109** als auch die Wolframnitride **110** und **116** den Ringschluss des Diins **137** zum 12-gliedrigen Cycloalkin **138** (Schema 4.10).



Katalysator	Bedingungen	RCAM zu 138	ACM zu 139
109 /14 mol%	96 h, 25 °C	0 % ^a	0 % ^a
109 /14 mol%	19 h, 40 °C	28 % ^b	–
109 /14 mol%	19 h, 60 °C	73 % ^b	–
109 /14 mol%	2 h, 80 °C	72 % ^c	–
110 /10 mol%	3 h, 80 °C	60 % ^d	5 % ^d
116 /10 mol%	2 h, 80 °C	67 % ^e	4 % ^e
116 /10 mol%	2 h, 80 °C	62 % ^{d,f}	6 % ^{d,f}
116 /10 mol%	2 h, 80 °C	76 % ^g	2 % ^g
116 /10 mol%	2 h, 80 °C	0 % ^h	0 % ^h
116 /10 mol%	2 h, 80 °C	0 % ⁱ	0 % ⁱ

a) kein Umsatz; b) GC/MS-Umsatz; c) 89 % GC/MS Umsatz; d) 10 % **137** zurückgewonnen; e) 7 % **137** zurückgewonnen; f) **116** an Luft eingewogen; g) ohne Schutzgas, 13 % **137** zurückgewonnen; h) an Luft + 1 % H₂O; i) DME statt Toluol als Lösungsmittel.

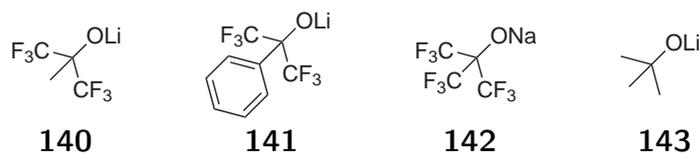
Schema 4.10: Evaluierung der Nitride **109**, **110** und **116** als Katalysatoren für RCAM.

Die Temperaturabhängigkeit dieser Reaktion wurde anhand des Molybdännitrids **109** untersucht. Es zeigte sich, dass dieser Präkatalysator bereits ab 40 °C Aktivität besitzt, aber für einen präparativen Ansatz 80 °C erforderlich sind, um einen guten Umsatz innerhalb von 2 h zu erzielen. Vergleichbare Ausbeuten an Cycloalkin **138** konnten mit den für die NACM entwickelten Wolframkomplexen **110** und **116** erreicht werden, wobei **116** etwas höhere Ausbeuten lieferte. Bemerkenswerterweise wurde eine unverminderte Aktivität beobachtet, wenn der Präkatalysator an Luft eingewogen oder die Reaktion gar an Luft durchgeführt wurde. Eine Zugabe von 1 % Wasser ließ die katalytische Aktivität allerdings erlöschen. Auch die Verwendung von DME, eines koordinierenden Lösungsmittels, führte zu keinem Umsatz des Diins.

Um die Anwenderfreundlichkeit weiter zu erhöhen, wurde als nächstes die Eignung der Metallchloronitride **135** und **136** für den Einsatz als „*in situ*“-Katalysatoren untersucht. Beide Komplexe sind mit hohen Ausbeuten in nur einer Stufe aus kommerziell erhältlichen Quellen zugänglich (siehe Schema 4.9).^{107,108} Diese Metallchloronitride wären damit gute Kandidaten als Präkatalysator eingesetzt zu werden. Dies würde lediglich die Zugabe eines Alkoxids erfordern, das durch Salzmetathese ein aktives Alkoxy-metallnitrid bilden kann. Durch Hinzufügen des Substrats in dieses Reaktionsgemisch kann so die Alkinmetathese auf einfache Weise erfolgen.

Neben dem praktikablen Zugang zum Katalysator ermöglicht ein derartiger „*in situ*“-Ansatz auch ein einfaches *Screening* verschiedener Liganden. Die für diesen Zweck erforderlichen Alkoxide **140–153** wurden durch Behandlung der entsprechenden Alkohole mit *n*-BuLi oder NaH erzeugt (siehe Schema 4.9).

Zunächst wurden die über verschiedene Fluorierungsgrade verfügenden *tert*-Alkoxide **140–143** als Liganden an Metallnitriden für den Ringschluss des Diins **109** evaluiert (Schema 4.11).



Metallnitrid	Ligand	Bedingungen	RCAM zu 138	ACM zu 139
135 (W)	4 Äq. 140	1.5 h, 80 °C	68 % ^a	4 % ^a
135 (W)	3 Äq. 140	1 h, 80 °C	76 % ^b	12 % ^b
135 (W)	2 Äq. 140	1 h, 80 °C	0 % ^c	0 % ^c
135 (W)	5 Äq. 140	1 h, 80 °C	80 % ^d	n.best. ^d
135 (W)	10 Äq. 140	1 h, 80 °C	64 % ^e	4 % ^e
135 (W)	4 Äq. 141	17 h, 80 °C	62 % ^f	ca. 1 % ^f
135 (W)	4 Äq. 142	20 h, 80 °C	42 % ^g	8 % ^g
135 (W)	4 Äq. 143	18 h, 80 °C	0 % ^c	0 % ^c
136 (Mo)	4 Äq. 140	1 h, 80 °C	73 % ^g	5 % ^g

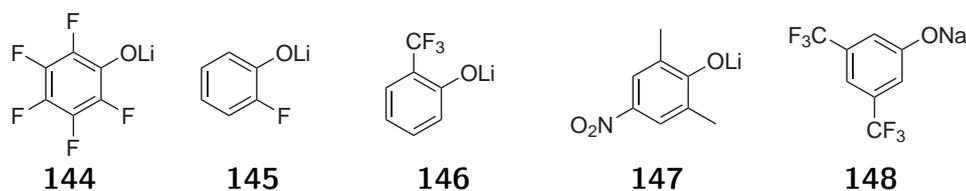
a) 15 % **137** zurückgewonnen; b) 9 % **137** zurückgewonnen; c) kein Umsatz; d) 13 % **137** zurückgewonnen; e) 14 % **137** zurückgewonnen; f) 7 % **137** zurückgewonnen; g) 16 % **137** zurückgewonnen.

Schema 4.11: Alkoxidliganden-Screening am RCAM-Modell **137**.

Wie erwartet wurde bei Einsatz des auch in den Komplexen **109** und **116** als Ligand vorliegenden Hexafluorbutanolats **140** das Cycloalkin **137** in vergleichbaren Ausbeuten erhalten (vgl. Schema 4.10). Die Variation der Äquivalente an Alkoxid zu Wolframnitrid zeigte, dass ein Verhältnis von $\geq 3:1$ für eine erfolgreiche RCAM nötig ist. Überschüssiges Alkoxid wirkt sich nicht negativ aus. Daher wurden im Folgenden stets vier Äquivalente des jeweiligen zu testenden Liganden eingesetzt.

Die Verwendung der Alkoxide **141** und **142** war zwar auch erfolgreich, jedoch waren längere Reaktionszeiten nötig und die Ausbeute an Cycloalkin **137** lag niedriger. Keine Aktivität konnte hingegen mit dem nicht fluorierten Alkoxid **143** beobachtet werden. Mittels Molybdäninitrid **136** und Ligand **140** konnte Diin **137** gleichermaßen erfolgreich cyclisiert werden. Die Ausbeuten sind dabei ebenso gut wie bei der Reaktion mit dem Wolframchloronitrid **135** und Ligand **140** oder bei Einsatz des isolierten Alkoxy-molybdäninitrids **109**.

Als nächstes wurden elektronenarme Phenolate getestet, die zum Teil auch im MOR-TREUX-System Anwendung finden^{62,68} (Schema 4.12).



Nitrid	Ligand	Bedingungen	RCAM zu 138	ACM zu 139
135 (W)	4 Äq. 144	18 h, 80 °C	0 % ^a	0 % ^a
135 (W)	4 Äq. 145	15 h, 80 °C	53 % ^b	4 % ^b
135 (W)	4 Äq. 146	15 h, 80→95 °C	Spur	–
135 (W)	4 Äq. 147	20 h, 80 °C	0 % ^a	0 % ^a
135 (W)	4 Äq. 148	18 h, 80 °C	47 % ^a	12 % ^a

a) kein Umsatz b) 15 % **137** zurückgewonnen; c) 32 % **137** zurückgewonnen.

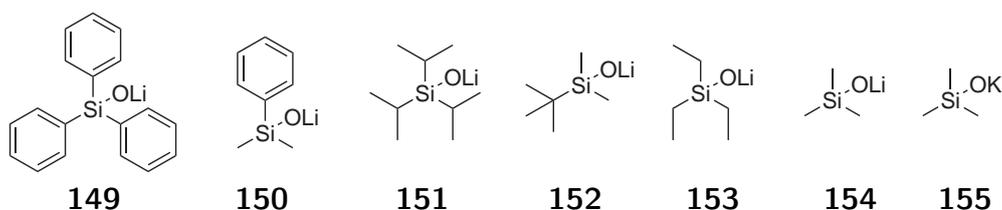
Schema 4.12: Phenolatliganden-Screening am RCAM-Modell **137**.

Überraschenderweise konnte nur bei der Kombination aus Phenolat **145** oder **148** mit dem Wolframnitrid **135** eine erfolgreiche RCAM-Reaktion beobachtet werden. Im Vergleich mit dem Einsatz des fluorierten Alkoxids **140** als Ligand waren aber längere Reaktionszeiten nötig, und es wurden geringere Ausbeuten an Cycloalkin **138** erhalten.

Weit mehr Aktivität konnte mit den Silanolaten **149**–**153** erzielt werden (Schema 4.13). Insbesondere Triphenylsilanolat **149** wies durch hohe Aktivität, hohe Stabilität und gute Verfügbarkeit aus kostengünstigem Triphenylsilanol ein vielversprechendes Ligandenprofil auf.

Das zunächst ebenfalls zu guten Resultaten führende Triethylsilanolat **153** erwies sich in einem weiteren Experiment, indem das Alkin **158** in einer ACM-Reaktion umgesetzt werden sollte, als inaktiv (siehe Schema 4.14).

Da beide getesteten Nitride des Wolframs und des Molybdäns gegenüber der Modellreaktion ähnlich gute Resultate lieferten, sollte im nächsten Schritt die Substrattoleranz dieser beiden Systeme näher untersucht und verglichen werden.



Nitrid	Ligand	Bedingungen	RCAM zu 138	ACM zu 139
135 (W)	4 Äq. 149	1 h, 80 °C	76 %	6 %
135 (W)	4 Äq. 150	14 h, 80 °C	43 %	n. best.
135 (W)	4 Äq. 151	14 h, 80 °C	70 % ^a	7 % ^a
135 (W)	4 Äq. 152	1.3 h, 80 °C	64 % ^b	2 % ^b
135 (W)	4 Äq. 153	1.3 h, 80 °C	72 % ^b	8 % ^b
135 (W)	4 Äq. 154	15 h, 80→95 °C	Spur	Spur
135 (W)	4 Äq. 155	15 h, 80→95 °C	0 % ^c	0 % ^c
136 (Mo)	4 Äq. 149	1.2 h, 80 °C	70 %	8 %

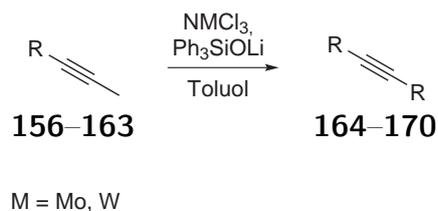
a) 13 % **137** zurückgewonnen; b) 14 % **137** zurückgewonnen; c) kein Umsatz.

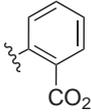
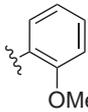
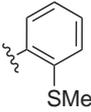
Schema 4.13: Silanolatliganden-Screening am RCAM-Modell **137**.

4.2.1 Alkinkreuzmetathese (ACM)

Um das Potenzial der beiden „*in situ*“-Systeme besser zu beleuchten, wurden vor allem solche Substrate getestet, deren Einsatz mit den bekannten Katalysatoren als problematisch gilt. Hierzu zählen *ortho*-substituierte Propinylarene und verschiedene Heterocyclen (Schema 4.14).

Erfreulicherweise zeigten sowohl Wolframnitrid **135** als auch Molybdänitrid **136** in Kombination mit Ph₃SiOLi (**149**) eine gute Aktivität gegenüber den *ortho*-Arylalkinen **156** und **157**. Die Ausbeuten bleiben aber etwas unter denen des Vergleichssystems **94**/CH₂Cl₂.⁸⁵ Während 3-Pyridylalkin **160** nicht umgesetzt werden konnte, ist 2-Propinylthiophen (**159**) in moderaten Ausbeuten zum Bisthiophenylethin **167** metathesiert worden. Dies ist bislang ausschließlich mit dem von MOORE *et al.* entwickelten Katalysator **100** in vergleichbaren Ausbeuten gelungen.⁹⁹



R	Produkt	M = Mo ACM [%]	M = W ACM [%]	Literaturausbeute
 (156)	164	67	0	94/CH ₂ Cl ₂ : 76 % ⁸⁵ Mo(CO) ₆ /4-ClC ₆ H ₄ OH: 0 % ⁸⁵
 (157)	165	43	53	94/CH ₂ Cl ₂ : 68 % ⁸⁵ Mo(CO) ₆ /4-ClC ₆ H ₄ OH: 0 % ⁸⁵ Mo(CO) ₆ /2-FC ₆ H ₄ OH: 71 % ⁶⁸
 (158) ^a	166	64	9	–
 (159)	167	49	17	94/CH ₂ Cl ₂ : 0 % ⁸⁵ Mo(CO) ₆ /4-ClC ₆ H ₄ OH: 0 % ⁸⁵ Mo(CO) ₆ /2-CF ₃ C ₆ H ₄ OH: <5 % ⁶² 100: 32–52 % ⁹⁹
 (160)	–	0	0	94/CH ₂ Cl ₂ : 30 % ⁹⁴ Mo(CO) ₆ /4-ClC ₆ H ₄ OH: 0 % ⁹⁴
 (161)	168	40	–	–
 (162)	169	61	45	CH ₃ CH ₂ C≡Mo(OAd) ₃ : 86 % ¹⁰⁹
 (163)	170	37	–	Mo(CO) ₆ /2-FC ₆ H ₄ OH: 0 % ⁶⁸

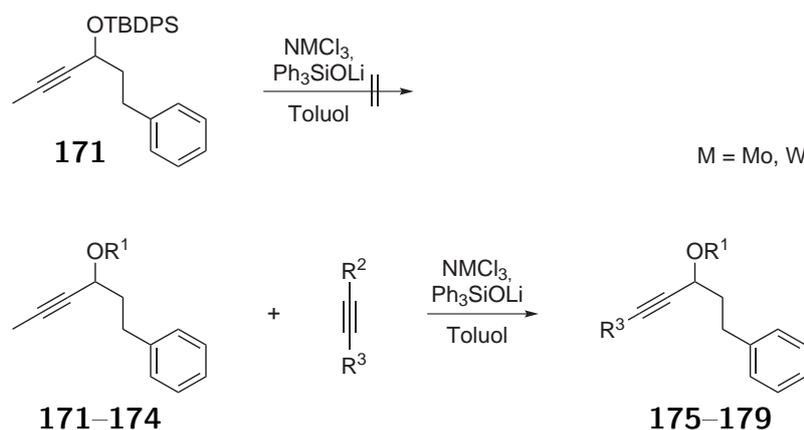
a) die Verwendung von Et₃SiOLi (153) anstatt Ph₃SiOLi (149) führte zu keinem Umsatz.

Schema 4.14: Toleranz der ACM gegenüber verschiedenen Funktionalitäten.

Auch aliphatische Substrate waren für das Mo-, „*in situ*“-System geeignet: Diester **168** wurde in einem 0.5-g-Maßstab isoliert, während das Sulfon **163** erstmals erfolgreich in einer ACM zum symmetrischen Alkin **170** umgesetzt wurde.

Besonders bei der Reaktion des Esters **156** und des Thioanisols **158** wird deutlich, dass das Molybdänitrid dem des Wolframs, was die tolerierten Funktionalitäten betrifft, überlegen ist. Auch in fast allen anderen Fällen wurden mit dem Mo-Katalysator bessere Ausbeuten erhalten.

Alkine, die ein O-Atom in der propargylischen Position tragen, konnten bislang nicht erfolgreich in Alkinmetathesen eingesetzt werden. Um das $[N\equiv MoCl_3]/Ph_3SiOLi$ -System an solchen Substraten zu testen, ist der TBDPS-Ether **171** zunächst einer ACM ohne zweites Alkin unterworfen worden (Schema 4.15).



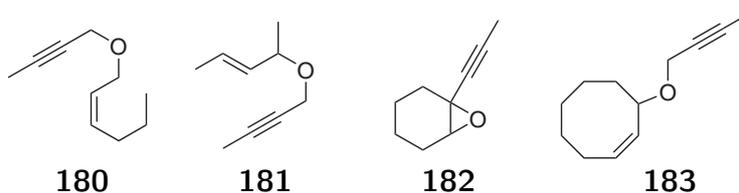
R ¹	R ²	R ³	Produkt	$[N\equiv MoCl_3]$ ACM	$[N\equiv WCl_3]$ ACM
TBDPS	<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Bu	175	85 %	66 %
TBDPS	Me	<i>n</i> -Pentyl	176	56 %	29 %
TBS	<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Bu	177	67 %	–
Bn	<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Bu	178	68 %	–
Ac	<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Bu	179	71 %	0 %

Schema 4.15: ACM von Alkinen mit propargylischem O-Atom.

Für diese Reaktion wurde wie erwartet kein Umsatz beobachtet. Unter den Bedingungen einer ACM mit Dec-5-in oder Oct-2-in als Partner wurde hingegen Propargylether

171 erfolgreich umgesetzt (Schema 4.15). Zwar wurde auch für das W-System Umsatz beobachtet, jedoch waren die Ausbeuten mit dem Mo-Katalysator stets höher. Für die ACM von Dec-5-in und Alkinen mit propargylichem O-Atom konnten auch TBS- und Benzylether sowie Acetylerster eingesetzt werden. Die Ausbeuten sind in allen Fällen, insbesondere für eine Kreuzmetathese, erstaunlich hoch. Üblicherweise führen Metathesen mit zwei verschiedenen Alkinen, je nach Symmetrie der eingesetzten Substrate, zu Gemischen von mehreren Produkten. Da ein alternativer Reaktionspfad für die Substrate **171–174** unter diesen Bedingungen nicht zugänglich ist, konnten Ausbeuten von bis zu 85 % erreicht werden.

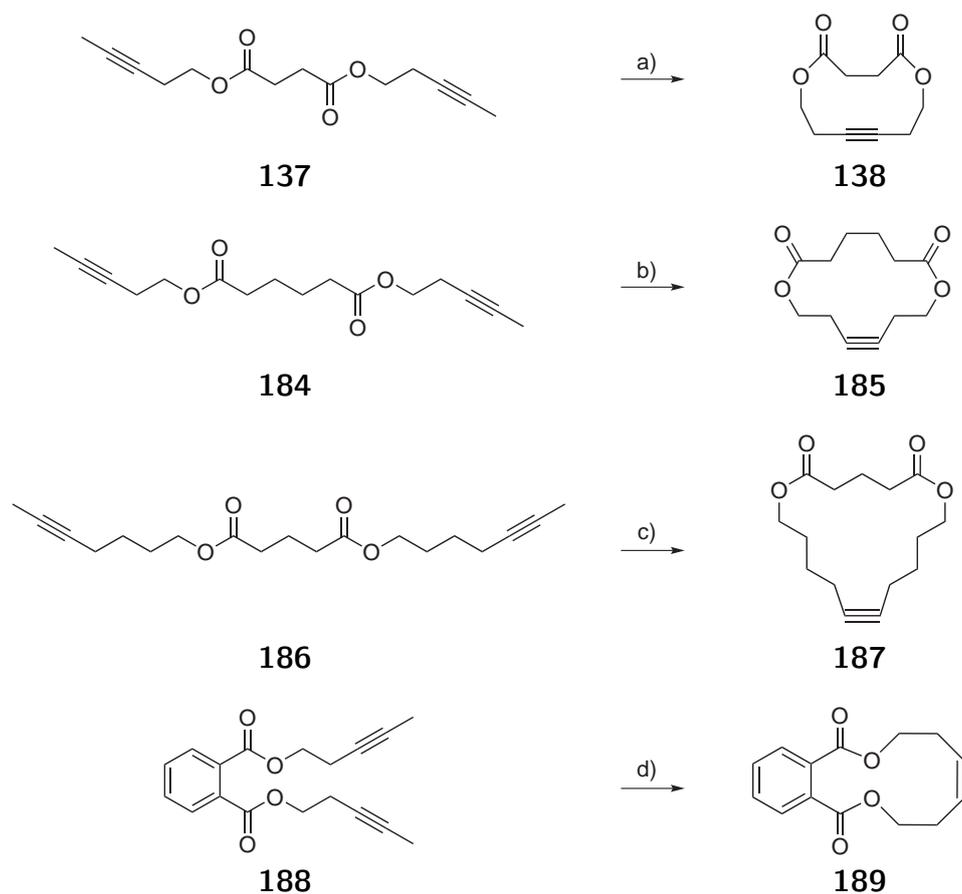
Diese neu erschlossene Substratklasse bleibt jedoch auf sekundäre Propargylether und -ester beschränkt. Die Verwendung von primären propargylichen Ethern und Epoxiden führt auch mit Dec-5-in zu keinem Umsatz (Schema 4.16).



Schema 4.16: Substrate mit propargylichem O-Atom, die nicht in ACM-Reaktionen eingesetzt werden konnten.

4.2.2 Ringschließende Alkinmetathese (RCAM)

Nachdem die Aktivität des $[N\equiv MoCl_3]/Ph_3SiOLi$ -Systems in ACM-Reaktionen mit einer Reihe schwieriger Substrate erfolgreich demonstriert werden konnte, sollte auch das Potenzial in der RCAM evaluiert werden. Dazu wurde eine Reihe von Diinen mit Esterfunktionen unter hoher Verdünnung (0.02 M) zu Cycloalkinen mit verschiedener Ringgröße umgesetzt (Schema 4.17). Die 12, 14 und 17-gliedrigen Cycloalkine **138**, **185**, **187** und **189** konnten jeweils in guten Ausbeuten erhalten werden. In manchen Fällen ist das bei der Aufarbeitung anfallende Triphenylsilanol jedoch schwierig vom Produkt abzutrennen.

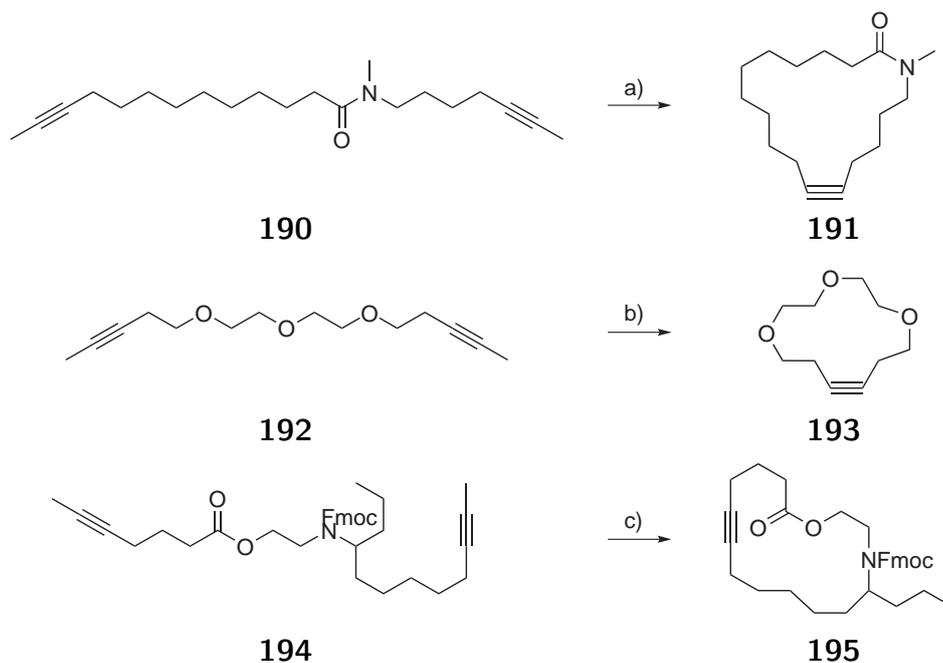


Schema 4.17: RCAM zu Cycloalkinen mit verschiedener Ringgröße: a) $[\text{N}\equiv\text{MoCl}_3]$ (**136**) (24 mol%), Ph_3SiOLi (**149**), Toluol, 70 %; b) $[\text{N}\equiv\text{MoCl}_3]$ (**136**) (19 mol%), Ph_3SiOLi (**149**), Toluol, 75 %; c) $[\text{N}\equiv\text{MoCl}_3]$ (**136**) (22 mol%), Ph_3SiOLi (**149**), Toluol, 58 %; d) $[\text{N}\equiv\text{MoCl}_3]$ (**136**) (21 mol%), Ph_3SiOLi (**149**), Toluol, 71 %.

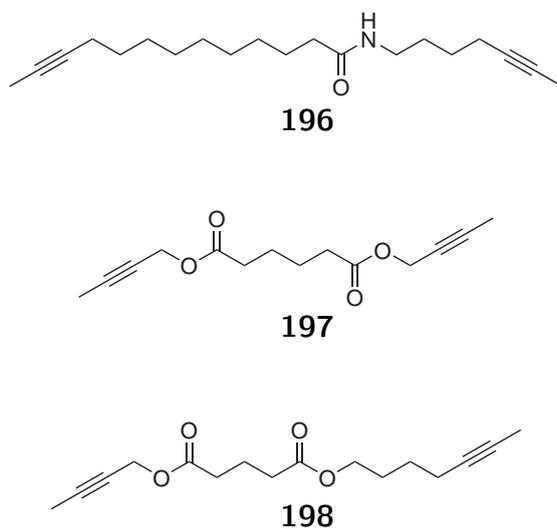
Die Toleranz weiterer Funktionalitäten wie Amide und Polyether konnte mit den in Schema 4.18 gezeigten Diinen demonstriert werden. Die Cycloalkyne **191** und **193** konnten zwar nur in moderaten Ausbeuten isoliert werden, das zum Naturstoff Homoepilachnen^{74,110} führende Cycloalkin **195** wurde dagegen in guter Ausbeute isoliert und zeigte damit eindrucksvoll die Qualität des neuen „*in situ*“-Systems.

Grenzen der Substrattoleranz wurden mit dem primären Amid **196** aufgezeigt. Die Unverträglichkeit von Metathesekatalysatoren auf Mo-Basis (z. B. $\text{Mo}(\text{CO})_6/4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{OH}$ und **94**/ CH_2Cl_2) mit diesen Substraten ist bekannt.⁹⁴ Auch Ester primärer propargylierter Alkohole werden nicht toleriert.

Ob hingegen Ester sekundärer propargylierter Alkohole in Analogie zu den erfolgreichen

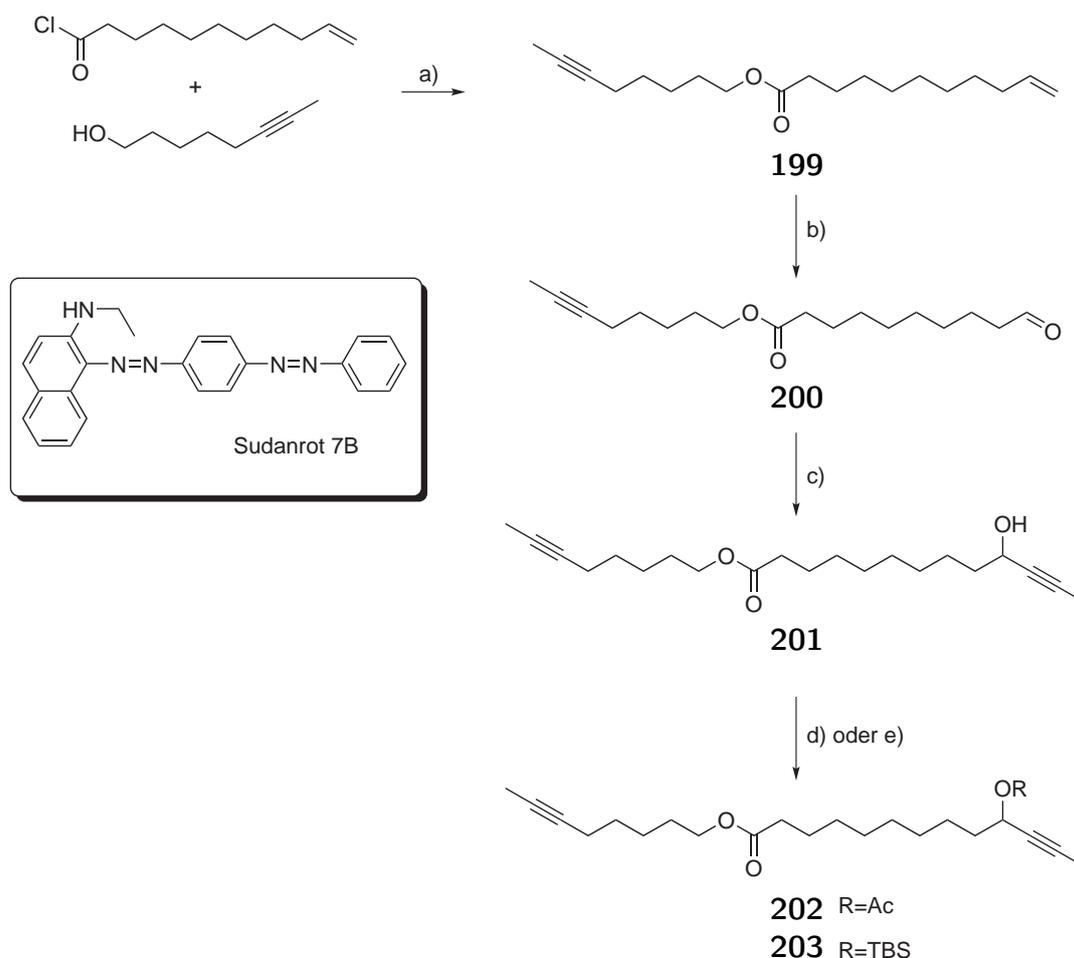


Schema 4.18: RCAM zu Cycloalkinen mit verschiedenen Funktionalitäten: a) $[N\equiv MoCl_3]$ (**136**) (22 mol%), Ph_3SiOLi (**149**), Toluol, 47 %; b) $[N\equiv MoCl_3]$ (**136**) (21 mol%), Ph_3SiOLi (**149**), Toluol, 34 %; c) $[N\equiv MoCl_3]$ (**136**) (19 mol%), Ph_3SiOLi (**149**), Toluol, 59 %.



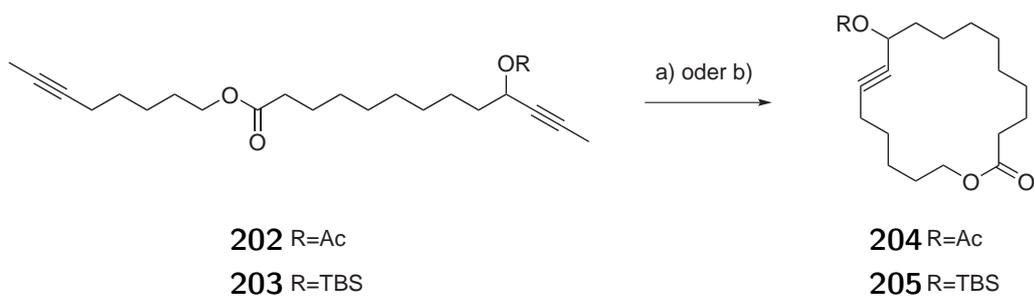
Schema 4.19: Diin-Substrate, die nicht in RCAM-Reaktionen eingesetzt werden konnten.

Kreuzmetathesen als Substrate geeignet sind, sollte mit den Diinen **202** und **203** beantwortet werden. Die Synthese dieser Verbindungen ausgehend von 10-Undecenoylchlorid und Oct-6-inol gelang durch selektive Ozonolyse des Enins **199** in Gegenwart von Sudanrot 7B als Indikator¹¹¹ und anschließender Addition von Propinylmagnesiumbromid. Der resultierende Alkohol **201** konnte dann in die Substrate **202** und **203** überführt werden (Schema 4.20).



Schema 4.20: Synthese von Diinen mit propargylichem O-Atom: a) Pyridin, DMAP (kat.), CH₂Cl₂, 91 %; b) 1. O₃, Sudanrot 7B CH₂Cl₂/MeOH 2. DMS, 76 %; c) MeC≡CMgBr, THF, 65 %; d) Ac₂O, Pyridin, 87 %; e) TBSCl, Imidazol, DMAP (kat.), DMF, 80 %.

Die ringschließenden Metathesen von **202** und **203** gelangen unter unveränderten Reaktionsbedingungen und sind damit die ersten Beispiele einer solchen Reaktion von Diinen mit propargylichem O-Atom (Schema 4.21).



Schema 4.21: RCAM von Diinen mit propargylichem O-Atom: a) $[\text{N}\equiv\text{MoCl}_3]$ (**136**) (44 mol%), Ph_3SiOLi (**149**), Toluol, 43 %; b) $[\text{N}\equiv\text{MoCl}_3]$ (**136**) (28 mol%), Ph_3SiOLi (**149**), Toluol, 53 %.

Die auf diese Weise erhältlichen Cycloalkinole stellen einen potenziellen Zugang zu einer Vielzahl von biologisch aktiven Naturstoffen dar. Damit könnte die RCAM dieser Substanzklasse in Zukunft viele Anwendungen in der Naturstoffsynthese finden.

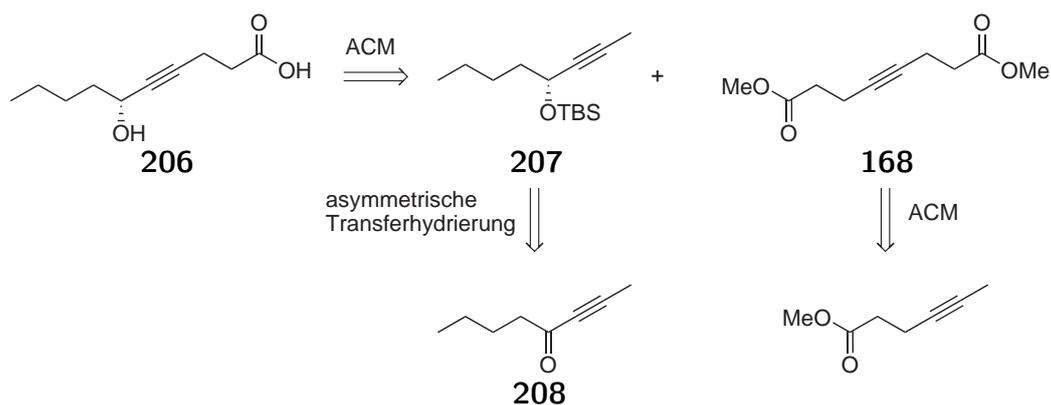
4.2.3 Totalsynthese von Gallicyensäure I

Auch acyclische Alkine mit propargylichem O-Atom bieten einen Zugang zu Naturstoffen.¹¹² Gallicyensäure I (**206**) wurde kürzlich aus dem Pilz *Corioloropsis gallica* isoliert.¹¹³ Eine Totalsynthese dieses Naturstoffs soll die Anwendbarkeit der neuen ACM propargylicher Ether demonstrieren. Dabei soll außerdem gezeigt werden, dass die Stabilität eines chiralen Zentrums unter den Reaktionsbedingungen gewährleistet ist und keine Racemisierung erfolgt. Auf diesem Wege soll die bislang nicht bekannte absolute Konfiguration von Gallicyensäure I (**206**) aufgeklärt werden.

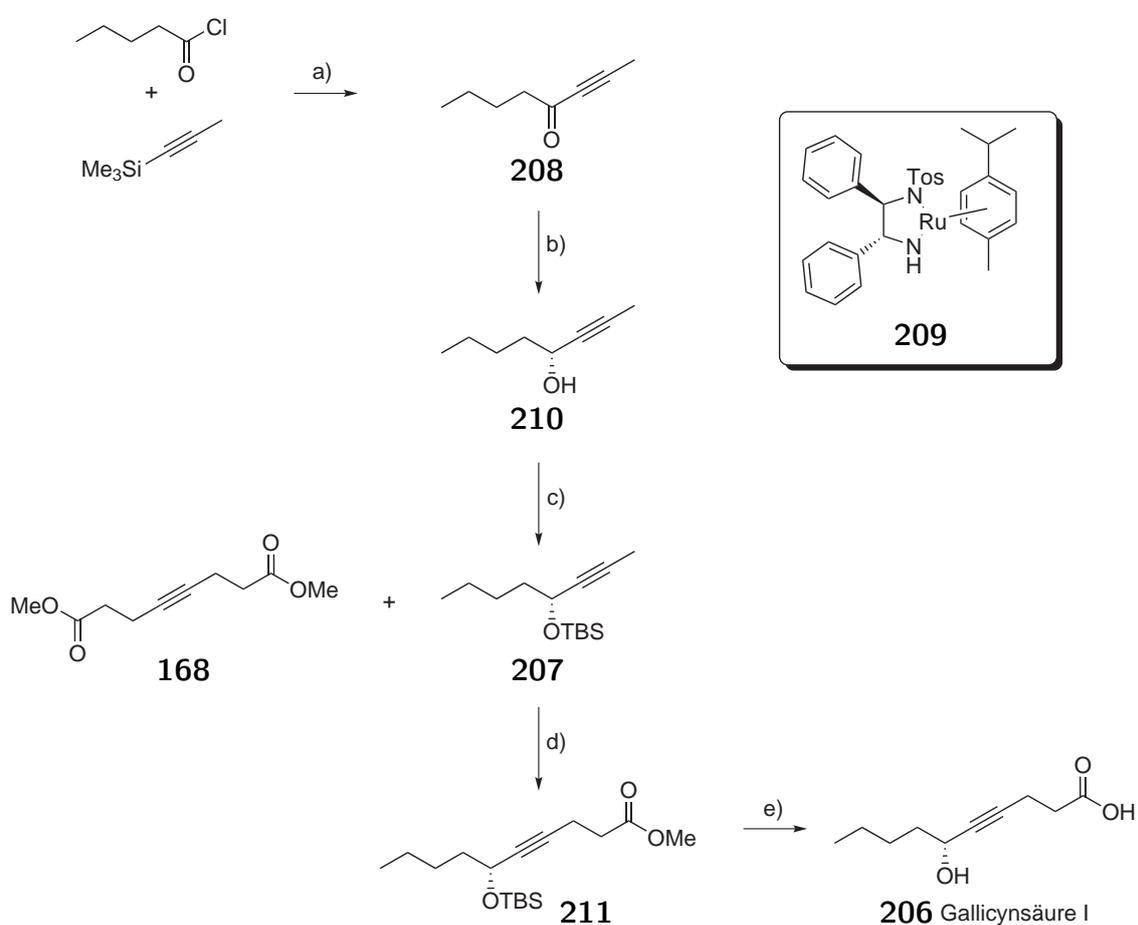
Retrosynthetisch lässt sich **206** durch ACM in die zwei Vorläufer **207** und **168** aufteilen (Schema 4.22).

Die Synthese des Diesters **168** ist bereits in Abschnitt 5.2.1 ebenfalls mittels ACM diskutiert worden. Der chirale Silylether **207** sollte durch asymmetrische Transferhydrierung von Oct-2-in-4-on (**208**) nach NOYORI *et al.*¹¹⁴ zugänglich sein.

Entsprechend konnte Oct-2-in-4-on (**208**), das nach einer Literaturvorschrift¹¹⁵ in guten Ausbeuten synthetisiert wurde, mittels Noyori-Katalysator **209** in *iso*-Propanol zu (*R*)-Oct-2-in-4-ol (**210**) (95 % *ee*) reduziert werden (Schema 4.23).



Schema 4.22: Retrosynthese von Gallicynsäure I (206).



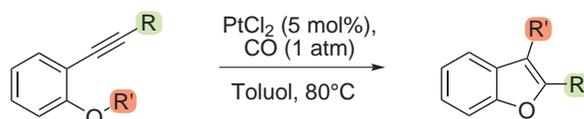
Schema 4.23: Totalsynthese von Gallicynsäure I (206): a) AlCl_3 , CH_2Cl_2 , 77%; b) **209**, *i*-PrOH, 73%, 95% ee (GC); c) TBSCl, DMAP, Imidazol, DMF, quant.; d) $[\text{N}\equiv\text{MoCl}_3]$ (**136**, 16 mol%), Ph_3SiOLi (**149**, 60 mol%), Toluol, 67%; e) 1. LiOH, MeOH/ H_2O ; 2. TBAF, THF, 61% über beide Stufen.

Durch Schützen des Alkohols **210** als TBS-Ether konnte die zweite Komponente erhalten werden, die mit Diester **168** unter den Bedingungen der ACM umgesetzt wurde. Die Kreuzmetathese mit dem $[N\equiv MoCl_3]/Ph_3SiOLi$ -System lieferte das gewünschte Alkin **211** in 67 % Ausbeute. Das auf dieser Stufe nicht vollständig vom ACM-Produkt abtrennbare Triphenylsilanol wurde nach Entschützung des Esters und des Silylethers entfernt. Die spektroskopischen Daten der analytisch reinen, synthetischen Probe von **206** waren in exzellenter Übereinstimmung mit denen von natürlicher Gallicinsäure I.¹¹³ Der durch Vergleich mit dem Racemat bestimmte Enantiomerenüberschuss von 95 % (HPLC) blieb vollständig erhalten und belegt damit die Stabilität chiraler, propargylierter Ether unter den neuen ACM-Bedingungen. Der Drehwert von synthetischem **206** stimmt weitgehend mit dem des isolierten Naturstoffs überein ($[\alpha]_D^{27} = +8.1$, $c = 0.75$ in Aceton; Lit.: $[\alpha]_D^{27} = +11.1$, $c = 0.17$ in Aceton¹¹³) und legt daher nahe, dass natürliche Gallicinsäure I die *R*-Konfiguration aufweist. Die nicht optimierte Synthese lieferte Gallicinsäure I (**206**) ausgehend von Pentanoylchlorid in 23 % Gesamtausbeute in sechs Stufen der längsten linearen Sequenz.

5 Zusammenfassung

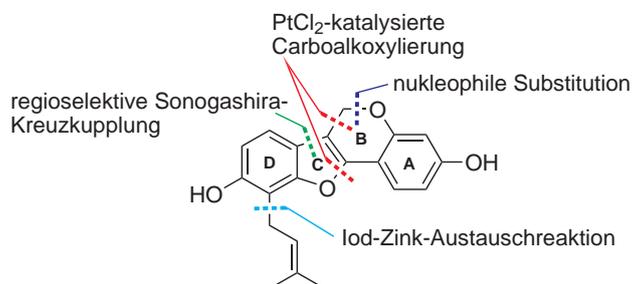
5.1 Totalsynthese von Erypogin H und Verwandten

Im ersten Teil der Dissertation sollte die kürzlich in unserer Gruppe entwickelte PtCl₂-katalysierte intramolekulare Carboalkoxylierung von *ortho*-Alkinylphenolen⁴ auf die Totalsynthese biologisch relevanter Naturstoffe angewendet werden.



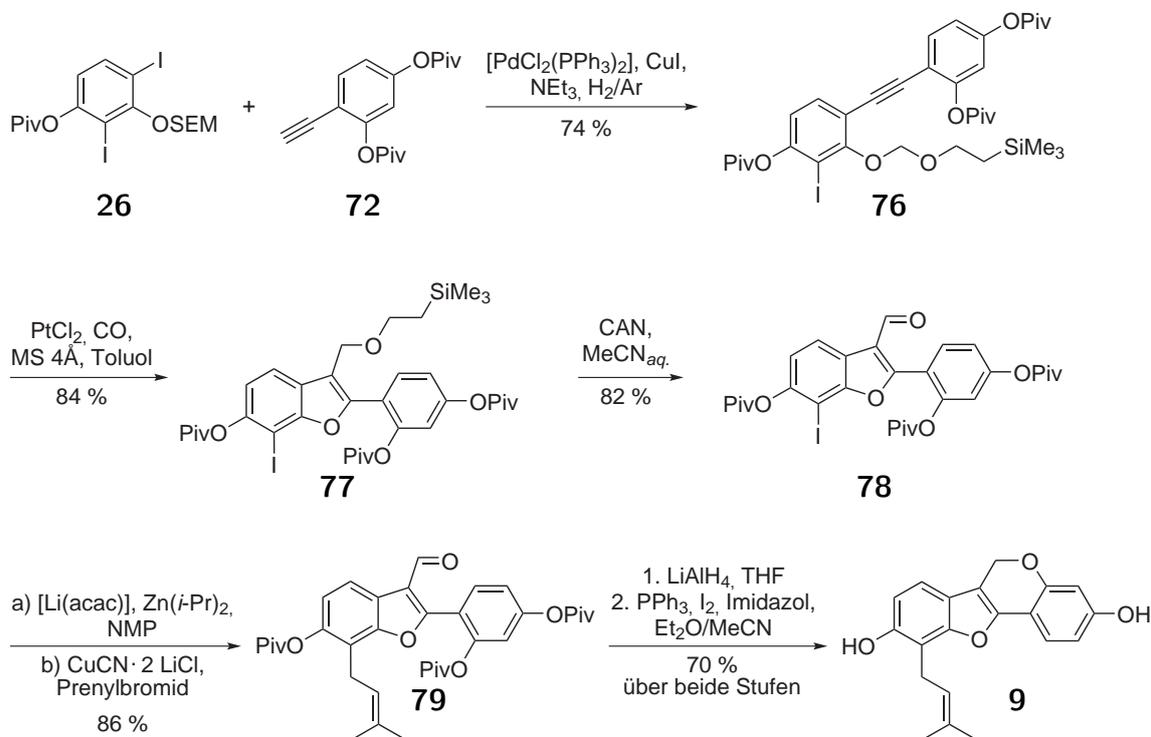
Schema 5.1: Carboalkoxylierung von *ortho*-Alkinylphenolen.

Hierfür wurden Pterocarpene wie Erypogin H (**9**) als Zielstrukturen ausgewählt. **9** wurde kürzlich neben anderen neuartigen Isoflavonoiden aus den Wurzeln von *Erythrina poeppigiana* isoliert.^{15,16} Es weist hohe Aktivität gegenüber dreizehn Stämmen des methicillinresistenten *Staphylococcus aureus* (MRSA) auf (MIC=17.5 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) und inhibiert zudem das Wachstum eines vancomycinresistenten *Enterococcus*-Stammes bei gleicher Konzentration.



Schema 5.2: Retrosynthese von Erypogin H (**9**).

Das für die Cycloisomerisierung benötigte Tolan **76** wurde durch regioselektive SONO-GASHIRA-Kreuzkupplung aus den in wenigen Schritten zugänglichen Fragmenten **26** und **72** aufgebaut (Schema 5.3).



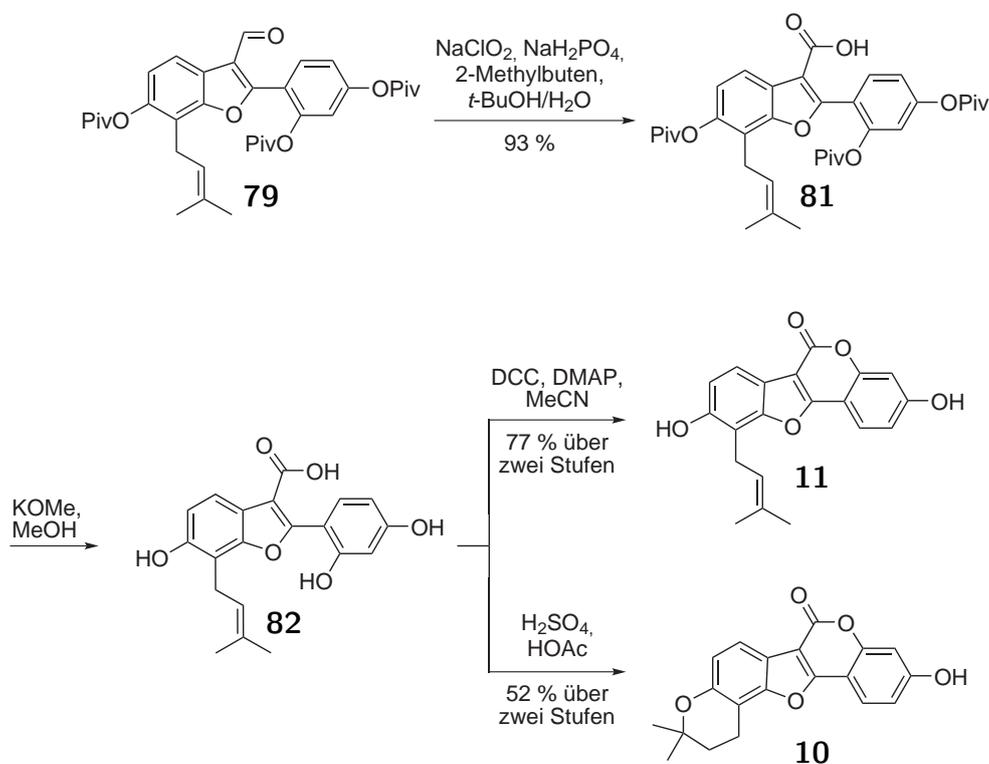
Schema 5.3: Synthese von Erypogin H (9).

Die PtCl_2 -katalysierte Carboalkoxylierung dieses hochfunktionalisierten Substrats ergab beachtliche 84% Ausbeute im Multigrammmaßstab. Die SEM-Gruppe wurde dabei auch in Gegenwart der symmetrieverwandten *ortho*-OPiv-Funktion selektiv in die 3-Position des Benzofurans **77** transferiert.

Oxidation der benzylichen Etherfunktion von **77** mittels CAN lieferte den Aldehyd **78**. Nach einer Iod-Zinktaustauschreaktion konnte die Prenylgruppe in Gegenwart katalytischer Mengen CuCN eingeführt werden und ergab Verbindung **79** in 86% Ausbeute. Reduktion der Aldehydfunktion und der Pivaloylschutzgruppen mit LiAlH_4 , gefolgt von der anschließenden Cyclisierung durch nukleophile Substitution, vervollständigte die Totalsynthese von Erypogin H (**9**). Ausgehend von 4-Iodresorcin (**73**) konnte **9** in nur neun Stufen in der längsten linearen Sequenz mit einer respektablen Gesamtausbeute von 28% erhalten werden.

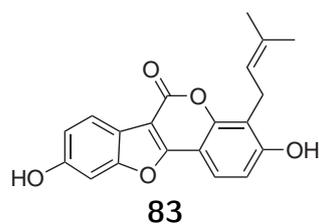
Eine zuvor entwickelte alternative Synthesestrategie für **9** war ebenfalls erfolgreich, das späte Schließen des B-Rings mittels BUCHWALD-HARTWIG-Kreuzkupplung war jedoch nur in geringen Ausbeuten möglich.

Die entwickelte Syntheseroute zu Erypogin H (**9**) erlaubte durch geringe Variation auch die Darstellung weiterer verwandter Naturstoffe. So lieferte eine PINNICK-Oxidation des Aldehyds **79**, gefolgt von Entschützung und saurer Cyclisierung den ersten synthetischen Zugang zu dem aus verschiedenen Leguminosen isolierten Flavonoid Sojagol (**10**) (Schema 5.4).¹⁹ Die Verwendung von DCC ermöglichte die Lactonisierung von **82** ohne gleichzeitige Aktivierung der Prenylgruppe. Die Struktur des Lactons **11** wurde in der Literatur für das Pterocarpanoid Isojojagol vorgeschlagen.²⁰



Schema 5.4: Synthese von „Isojojagol“ (**11**) und Sojagol (**10**).

Jedoch unterscheiden sich die spektroskopischen Daten des synthetischen Pterocarpens **11** von denen des vermeintlichen „Isojojagols“, sie stimmen hingegen mit denen des Phytoalexins „Phaseol“, eines weiteren Pterocarpens, überein, für das in der Literatur Struktur **83** vorgeschlagen worden war.⁵¹

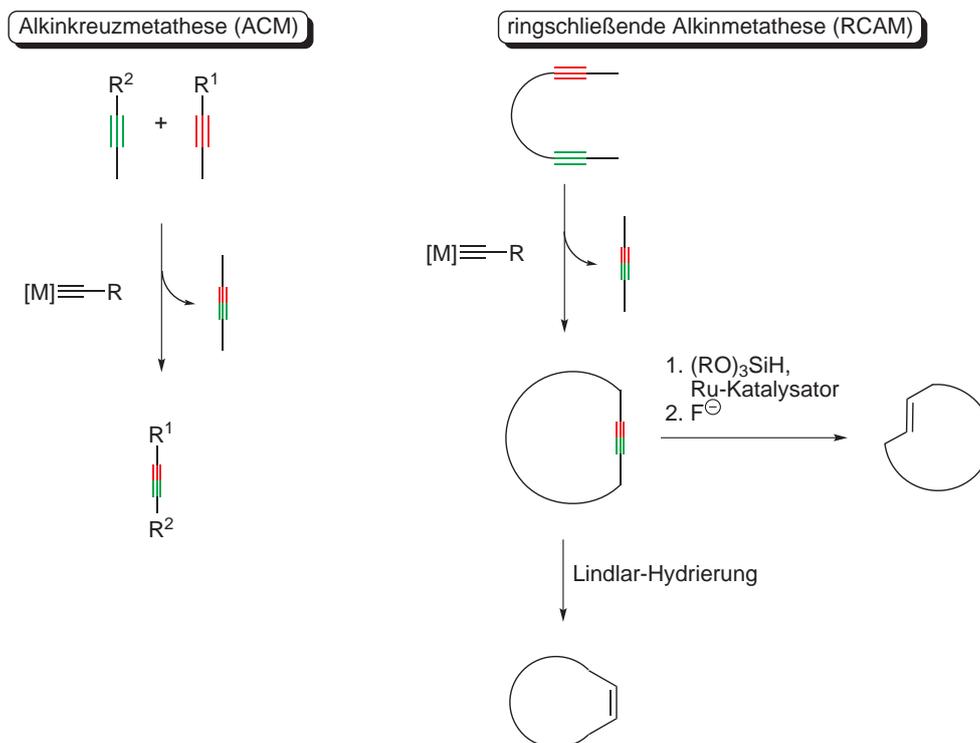


Da die Konstitution der synthetischen Probe zweifelsfrei feststeht, sind beide zuvor für Phaseol *und* Isosojagol vorgeschlagene Strukturzuordnungen falsch. Zudem stimmen die spektroskopischen Daten des unter sauren Bedingungen cyclisierten Phaseols^{51c} mit denen des im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Sojagols (**10**) überein. So konnte gefolgert werden, dass Phaseol tatsächlich Struktur **11** anstelle von **83** aufweist, während die Struktur von Isosojagol ungeklärt bleibt.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass PtCl₂-katalysierte Carboalkoxylierungen von *ortho*-Alkinyphenolen⁴ auch an hochfunktionalisierten Substraten im Multigrammmaßstab in guten Ausbeuten und mit hoher Praktikabilität durchführbar sind. Die Toleranz gegenüber einer Vielzahl von Funktionalitäten, insbesondere Arylhaliden, unterstreicht die Orthogonalität im Vergleich zu verwandten Pd-katalysierten Reaktionen. Die kurze und effiziente Totalsynthese des antibiotischen Erypogin H (**9**) profitiert dabei im Besonderen von der Atomökonomie dieser Reaktion und dem schnellen Aufbau hoher molekularer Komplexität aus einfachen Vorstufen. Die entwickelte Synthesestrategie konnte ferner für die ersten Synthesen von Sojagol (**10**) und Phaseol (**11**) abgewandelt werden. Im Falle des Phaseols konnte zudem die falsche Strukturzuordnung in der Literatur aufgedeckt und korrigiert werden.

5.2 Studien zu Alkin- und Nitril-Alkinmetathese

Im Vergleich zur Alkenmetathese, deren Erforschung im Jahre 2005 mit der Verleihung des Chemie-Nobelpreises an CHAUVIN, GRUBBS und SCHROCK ausgezeichnet wurde, ist die damit eng verwandte Alkinmetathese wenig entwickelt.⁵² Es sind zwei Reaktionstypen beschrieben (Schema 5.5).



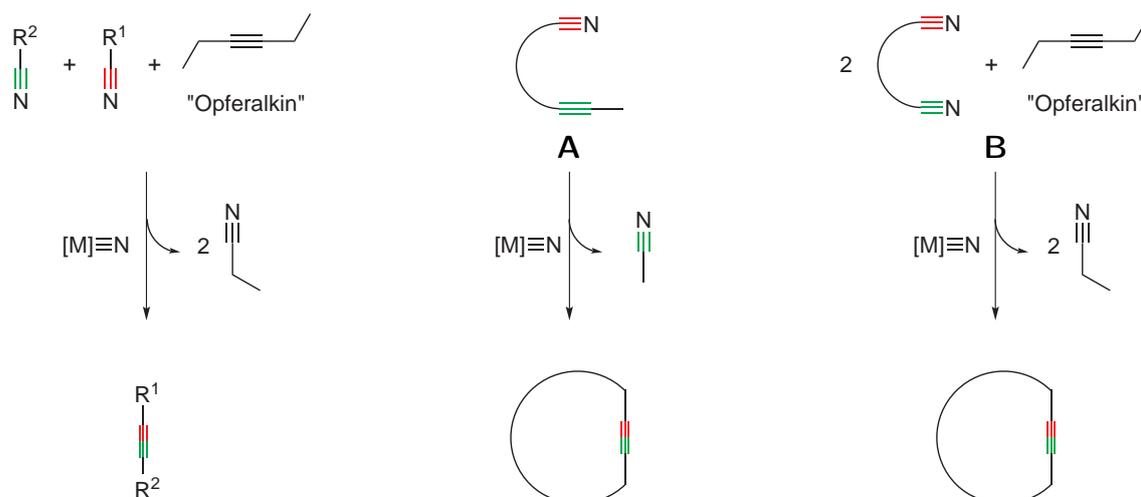
Schema 5.5: Konzepte der Alkinmetathese.

Eine weitere der Alkinmetathese konzeptionell ähnliche Reaktion ist die kürzlich von JOHNSON *et al.* vorgestellte Nitril-Alkinkreuzmetathese (NACM).¹⁰² Ob diese auch in einer bislang unbekanntem ringschließenden Variante (RCNAM) durchführbar ist, sollte in dieser Arbeit untersucht werden. Für einen solchen Ansatz sind zwei Konzepte denkbar (Schema 5.6). So können entweder In-Nitrile **A** oder Dinitrile **B**, welche die Zugabe eines halben Äquivalents eines „Opferalkins“ (z. B. Hex-3-in) erfordern, als Substrate eingesetzt werden. Für die Studien zur RCNAM wurde vor allem der von JOHNSON *et al.* entwickelte Präkatalysator **116**¹⁰² verwendet. Ein Ringschluss mit Dinitrilen **B** war nicht erfolgreich. Der Einsatz von aromatischen In-Nitrilen **A** lieferte hingegen die gewünschten Cycloalkine (Schema 5.7).

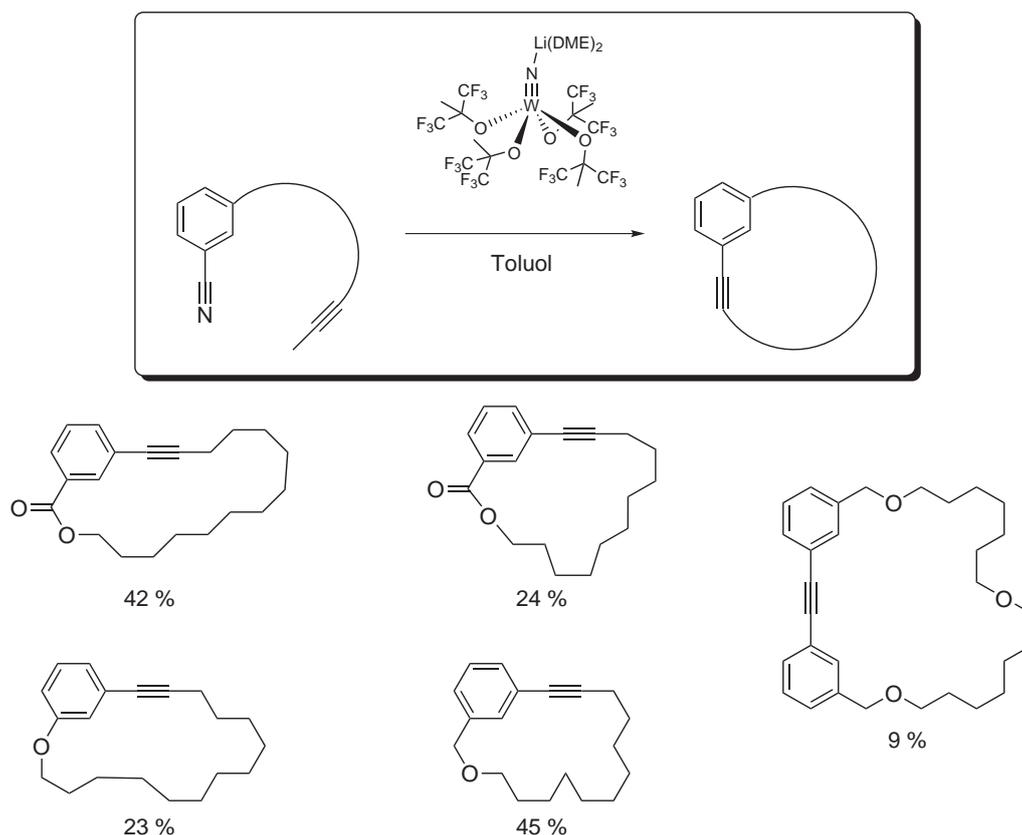
Nitril-Alkinmetathese (NACM)

ringschließende Nitril-Alkinmetathese von In-Nitrilen

ringschließende Nitril-Alkinmetathese von Dinitrilen mittels "Opferalkin"



Schema 5.6: Konzepte der Nitril-Alkinmetathese.

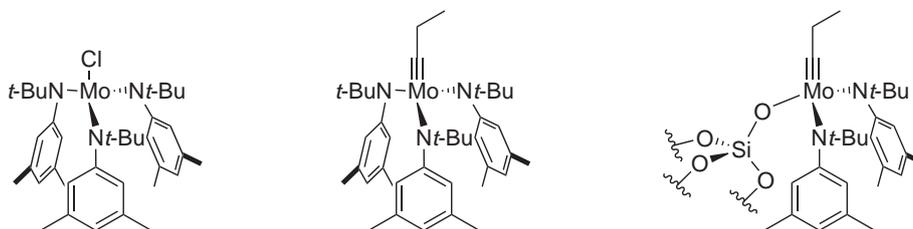


Schema 5.7: Beispiele mittels RCNAM von In-Nitrilen synthetisierter Cycloalkyne.

Jedoch konnte unter den getesteten Reaktionsbedingungen keine für präparative Zwecke ausreichende Ausbeute erreicht werden. Als problematisch erwies sich der offensichtlich

große Reaktivitätsunterschied zwischen den Alkin- und Nitrilfunktionen. Aufgrund der hohen Aktivität der verwendeten Katalysatoren gegenüber Alkinen bot sich indes der Einsatz in der Alkinmetathese an.

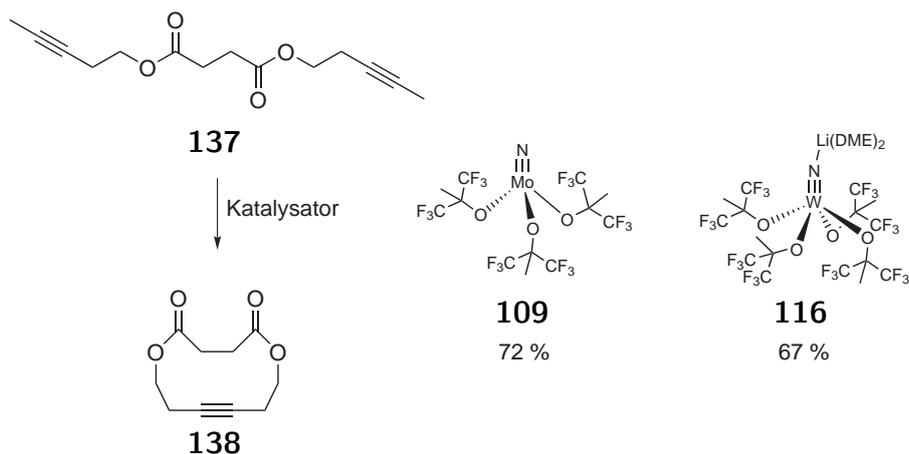
Trotz einiger Anwendungen in Polymerisationsreaktionen und in Totalsynthesen von Naturstoffen, in denen besonders die RCAM ihr enormes Potenzial zeigt, ist die Alkinmetathese noch kein weit verbreitetes synthetisches Werkzeug. Ein Grund hierfür ist weniger der Mangel an aktiven Katalysatoren mit breiter Substrattoleranz, als vielmehr die fehlende Anwenderfreundlichkeit dieser Methoden. Insbesondere die Komplexe, die mit einer Vielzahl von Funktionalitäten kompatibel sind, weisen eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit auf (Schema 5.8).



Schema 5.8: Alkinmetathesekatalysatoren mit hoher Substrattoleranz.

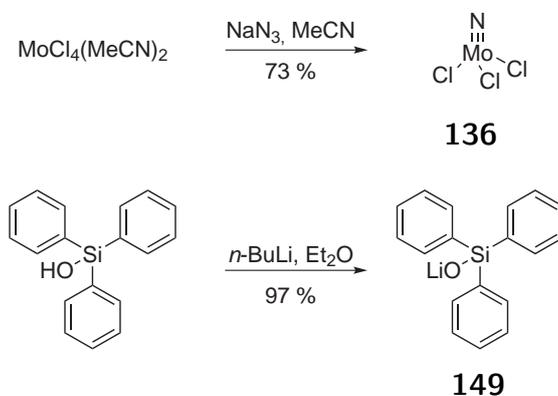
Deshalb erfordern die häufig mehrstufigen Synthesen ein gut ausgestattetes metallorganisches Laboratorium und stellen hohe Ansprüche an die experimentellen Fähigkeiten. Anwenderfreundlichere Verfahren, wie etwa das MORTREUX-System ($\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{ArOH}$),^{59,68–71} bieten wegen der erforderlichen harschen Reaktionsbedingungen keine echte Alternative. Um eine breitere Anwendung der Alkinmetathese zu ermöglichen, bedarf es daher leicht zugänglicher und handhabbarer Komplexe, die trotzdem ein hohes Aktivitäts- und Substrattoleranzprofil aufweisen.

Hierfür erschienen die in der RCNAM getesteten Molybdän- und Wolframnitride attraktiv. Daher wurde die Einsatzbarkeit dieser Komplexe als neue anwenderfreundliche Alkinmetathesekatalysatoren untersucht. Anhand des Modellsubstrats **137** konnte die Eignung besonders der Nitride **109** und **116** für die RCAM gezeigt werden (Schema 5.9). Beachtlich ist insbesondere die Stabilität des Wolframnitrids **116**, das die katalytische RCAM von **137** auch an Luft ohne Einbußen erlaubt.



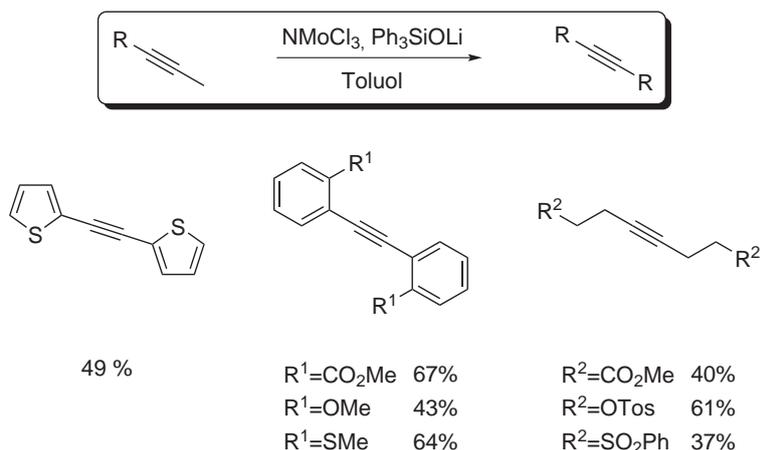
Schema 5.9: RCAM-Modell zur Evaluierung der Nitride **109** und **116**.

Um die Anwenderfreundlichkeit der Molybdän- und Wolframnitride weiter zu verbessern, wurde daraufhin eine „*in situ*“-Methode entwickelt, die einen praktikablen Zugang zum Katalysator aber auch ein *Screening* verschiedener Liganden erlaubte. Die Kombination aus $[\text{N}\equiv\text{MoCl}_3]$ und Ph_3SiOLi erwies sich dabei als besonders vielversprechend. Das Molybdännitrid **136** und das Silanolat **149** sind jeweils in einem Schritt aus kommerziell erhältlichen Verbindungen zugänglich.



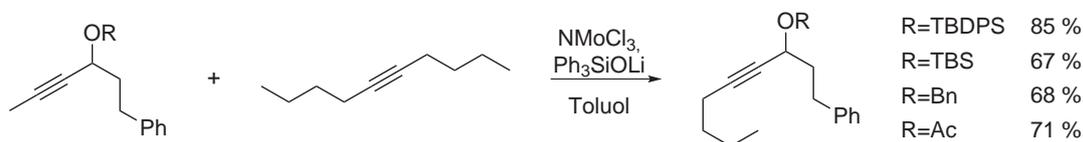
Schema 5.10: Zugang zu **136** und **149**.

Die Toleranz des neuen Katalysatorsystems gegenüber verschiedenen funktionellen Gruppen wurde zunächst mittels Alkinkreuzmetathese (ACM) evaluiert. So gelang unter anderem die Metathese einiger bislang schwieriger Substrate wie *ortho*-Propinylarenen, Thiophenen und Alkynylsulfonen in moderaten bis guten Ausbeuten (Schema 5.11).



Schema 5.11: Substrattoleranz der ACM mittels **136** und **149**.

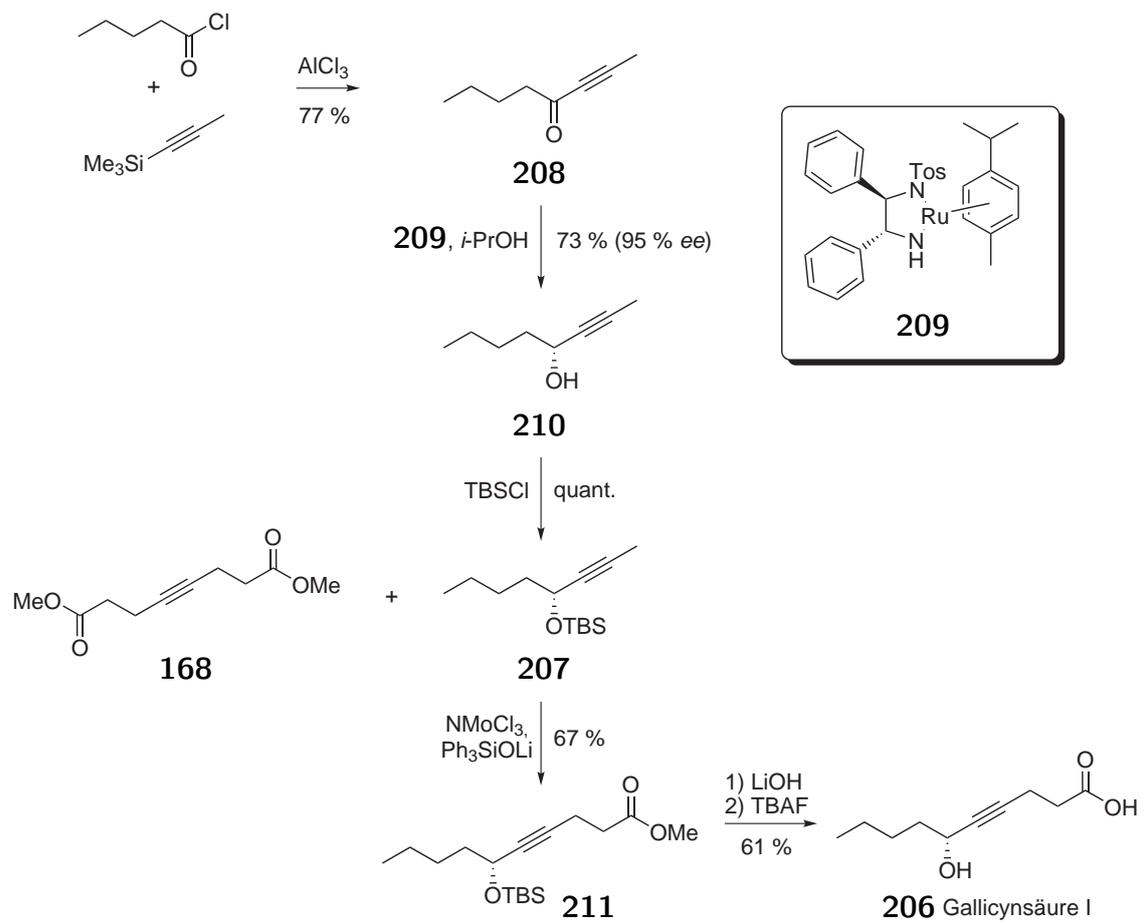
Weiterhin konnten erstmalig Alkinmetathesen von Verbindungen mit propargylichem O-Atom durchgeführt werden (Schema 5.12).



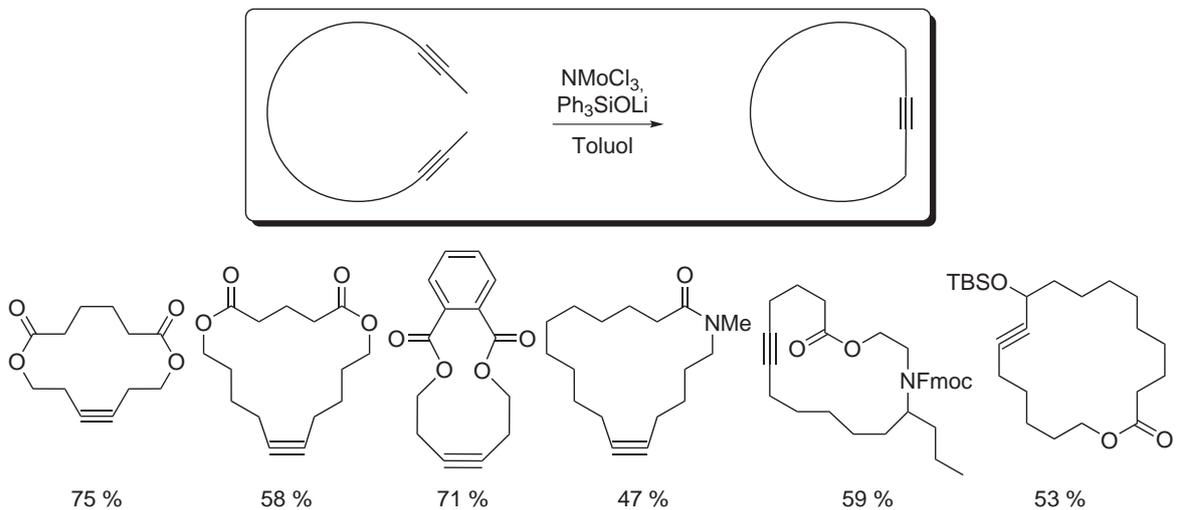
Schema 5.12: ACM von Alkinen mit propargylichem O-Atom.

Die ACM dieser neu erschlossenen Substratklasse wurde anschließend in der Totalsynthese von Gallicinsäure I angewendet (Schema 5.13). Die sechsstufige Synthese (längste lineare Sequenz) liefert (+)-**206** in 23 % Gesamtausbeute. Der Schlüsselschritt, eine ACM des propargylichen Silylethers **207** mit dem symmetrischen Alkin **168**, verläuft ohne Racemisierung des chiralen Zentrums. So konnte die bisher unbekannte Absolute Konfiguration von Gallicinsäure I (**206**) aufgeklärt werden.

Auch die RCAM wurde mit dem neuen „*in situ*“-System erfolgreich erprobt. So konnten 12-, 14-, 16-, 17- oder 18-gliedrige Ringe mit Ester-, Amid- und Carbamatfunktionalitäten mit guten Ausbeuten erhalten werden. Diene mit propargylichem O-Atom konnten ebenfalls cyclisiert werden. Dies stellt die erste RCAM zu derartigen Cycloalkinolderivaten dar (Schema 5.14).



Schema 5.13: Totalsynthese von Gallicinsäure I (206).



Schema 5.14: RCAM mit Diinen verschiedener Ringgröße und unterschiedlichen funktionellen Gruppen.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Arbeitsmethoden

Sämtliche Reaktionen, die das Arbeiten unter Inertgasatmosphäre erfordern oder erfordern könnten, werden unter Argon in Glasgeräten durchgeführt, die zuvor im Vakuum ausgeheizt wurden. Alle Reaktionsansätze werden mittels Magnetrührer kontinuierlich gerührt und der Reaktionsverlauf mit DC bzw. GC/MS verfolgt. Ozonolysen werden mit einem Ozongenerator der Firma *Argentox* bei 3.5 V und einem O₂-Druck von 0.2–0.4 bar durchgeführt.

6.1.1 Lösungsmittel und Reagenzien

Verwendete Reagenzien werden, wenn nicht anders vermerkt, in der Qualität eingesetzt, in der sie aus dem Handel bezogen werden (*ABCR*, *Acros*, *Aldrich*, *Alfa Aesar*, *Fluka*). Lösungsmittel und Reagenzien werden, wenn erforderlich, über den angegebenen Reagenzien getrocknet, destilliert und unter Argon aufbewahrt: Aceton, Acetonitril, 1,2-Dichlorethan, Dichlormethan, Di*is*opropylethylamin, Dimethylsulfoxid, *N*-Methyl-2-pyrrolidon, 1,2,4-Trichlorbenzol, Triethylamin, *iso*-Propanol (CaH₂); *N,N*-Dimethylformamid (Desmodur[®], Dibutylzinndilaurat); Methanol (Mg); Diethylether, Dimethoxyethan, 1,4-Dioxan (Na); Benzol, Pentan, Tetrahydrofuran, Toluol (Na/K-Legierung). Die kommerziell erhältliche Natriumhydridsuspension (60 %ig) wird mit Hexan gewaschen und der verbliebene Feststoff im Vakuum getrocknet. Zinkpulver wird durch Waschen mit Salzsäure (2 M) aktiviert, mit Wasser und Et₂O gewaschen, im Vakuum getrocknet und unter Argon gelagert.

6.1.2 Chromatographie

Bei säulenchromatographischen Trennungen werden Kieselgel Typ 9385, 230-400 mesh, 60 Å Porendurchmesser der Firma *Merck* als stationäre Phase und die angegebenen Lösungsmittel und -gemische als Eluenten verwendet. Die Trennungen werden entweder als Flash-Chromatographie oder mittels automatischem Chromatographiesystem *CombiFlash*[®] der Firma *Isco Inc.* durchgeführt.

6.1.3 Analytische Messmethoden

Dünnschichtchromatographie

Für die Dünnschichtchromatographie werden Fertigfolien *Polygram*[®] *SIL G/UV₂₅₄* der Firma *Macherey-Nagel* verwendet. Die Detektion erfolgt mittels UV-Lampe ($\lambda = 254, 366$ nm) und zusätzlich durch Anfärben mit wässriger, schwefelsaurer Cer(IV)ammoniumnitrat/Ammoniummolybdatlösung oder basischer Kaliumpermanganatlösung und Entwicklung in der Hitze.

Schmelzbereichsbestimmung

Der Schmelzbereich von Feststoffen wird in offenen Kapillaren mit der Schmelzpunktbestimmungsapparatur *B540* der Firma *Büchi* vorgenommen. Alle Schmelzbereiche werden korrigiert angegeben.

Kernresonanzspektroskopie

NMR-Spektren werden auf *DPX 300* bzw. *AMX 300* (¹H: 300.1 MHz, ¹³C: 75.5 MHz), *AV 400* (¹H: 400.1 MHz, ¹³C: 100.6 MHz) oder *AV 600* (¹H: 600.2 MHz, ¹³C: 150.9 MHz) Spektrometern der Firma *Bruker* bei Raumtemperatur im jeweils angegebenen Lösungsmittel aufgenommen. Die ¹³C-NMR-Messungen werden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen (δ) sind in ppm angegeben und beziehen sich auf TMS als Standard. Als Referenz werden die entsprechenden Lösungsmittelsignale verwendet (CDCl₃: δ_H 7.26 ppm, δ_C 77.0 ppm; CD₂Cl₂: δ_H 5.32 ppm, δ_C 54.0 ppm; D₆-Aceton: δ_H 2.05 ppm, δ_C 29.84 ppm; CD₃OD: δ_H 3.30 ppm, δ_C 49.0 ppm; C₆D₆: δ_H

7.16 ppm, δ_C 128.1 ppm). Die Signalmultiplizitäten sind durch folgende Abkürzungen beschrieben: s: Singulett; d: Dublett; t: Triplett; q: Quartett, quint: Quintett, sext: Sextett, sept: Septett, m: Multipllett.

Wenn notwendig werden die NMR-Signale mittels $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPT-Spektren und den zweidimensionalen Messtechniken ^1H , ^1H -COSY, ^1H , ^{13}C -HMBC und ^1H , ^{13}C -HMQC zugeordnet.

Infrarotspektroskopie

Die FOURIER-transformierten Infrarotspektren werden entweder mit einem *Nicolet FT-7199* (Film, KBr) oder *Perkin-Elmer Spectrum One* (ATR) Spektrometer bei Raumtemperatur als Transmissionsspektren mit Basislinienkorrektur aufgenommen. Die charakteristischen Absorptionsbanden sind in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben und den folgenden relativen Intensitäten zugeordnet: w: *weak*, m: *medium*, s: *strong* und vs: *very strong*.

UV-Spektroskopie

UV-Spektren werden in den angegebenen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur mit einem *Shimadzu UV-1650PC* Spektrometer gemessen.

Polarimetrie

Drehwerte werden mit einem *Perkin Elmer 343 plus* Polarimeter bei einer Wellenlänge von $\lambda = 589 \text{ nm}$ in einer 10 cm (l) Küvette bei der angegebenen Temperatur gemessen und als spezifischer Drehwert $[\alpha]_D$ mit der Probenkonzentration c [$\text{g} \cdot \text{dL}^{-1}$] angegeben.

Massenspektrometrie

Massenspektren werden mit *Finnigan MAT 8200* (EI, 70 eV) oder *MAT 8400* (EI, 70 eV), *Finnigan MAT 95* (ESI, HRMS) oder *Bruker APEX III FT-MS* (7 T, HRMS) Spektrometern aufgenommen. Die Massenangaben beziehen sich auf atomare Masseneinheiten pro Elementarladung (m/z). Die Intensitäten sind relativ zum Basispeak

in Prozent angegeben. Wenn nicht anders angegeben, werden die Messungen im Positivmodus durchgeführt. GC/MS-Kopplungen werden mit *Hewlett-Packard HP 6890* bzw. *Agilent 6890* Gaschromatographen mit 0.25 mm x 30 m x 0.25 μm Kapillarsäule (*HP-5MS*, *crosslinked* mit 5%-Phenylmethylsiloxan) und einem *Agilent 5973 Network* Massendetektor sowie *Hewlett-Packard HP 5890* Gaschromatograph mit einem *Finnigan MAT SSQ 7000* Massendetektor durchgeführt. Bei einer Injektortemperatur von 250 °C werden folgende Temperaturprogramme verwendet:

(50_20): Vorheizen auf 50 °C für 1 min, dann Aufheizen mit 20 °C·min⁻¹ bis 280 °C, weitere 5 min bei 280 °C; (70_20): Vorheizen auf 70 °C für 1 min, dann Aufheizen mit 20 °C·min⁻¹ bis 280 °C, weitere 5 min bei 280 °C; (80_40): Vorheizen auf 80 °C für 1 min, dann Aufheizen mit 40 °C·min⁻¹ bis 280 °C, weitere 15 min bei 280 °C.

Elementaranalyse

Elementaranalysen werden vom *Mikroanalytischen Labor H. Kolbe*, Mülheim an der Ruhr durchgeführt.

6.2 Synthesen

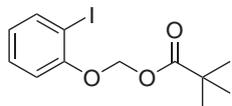
Die folgenden Verbindungen wurden innerhalb des Arbeitskreises von den angegebenen Personen hergestellt:

Trichloracetimidat **212** (T. Nagano), $[\text{MoCl}_4(\text{MeCN})_2]$ (**213**)¹¹⁶ (G. Seidel)ⁱ, Natrium-3,5-bis(trifluormethyl)phenolat (**148**) (G. Seidel), Hex-4-insäure (**214**) (S. Flügge), *para*-Toluolsulfonsäurepent-3-inylester (**162**) (C. Mathes), 3-Acetoxy-1-phenylhex-4-in (**174**) (M. Mendez), Phthalsäuredipent-3-inylester (**188**) (A. Rumbo), 6,9,12-Trioxaheptadeca-2,15-diin (**192**) (C. Mathes), Hept-5-insäure-2-(((9H-fluoren-9-yl)methoxy)-carbonyl)(undec-9-in-4-yl)amino)ethylester (**194**) (A. Rumbo), *N*-(Hex-4-inyl)tridec-11-insäureamid (**196**) (C. Mathes), $[\text{Ru}(p\text{-cymol})(R,R\text{-TosDPEN})]$ (NOYORI-Transferhydrierungskatalysator) (**209**) (J. Ceccon).

ⁱDer Komplex wurde nach der angegebenen Literaturvorschrift synthetisiert, ist mittlerweile aber kommerziell erhältlich

6.2.1 Totalsynthese von Erypoegin H und Verwandten

Pivalinsäure(2-iodphenoxy)methylester (**215**)



Eine Lösung von NaI (234 mg, 1.56 mmol) in Aceton (5 mL) wird mit Pivalinsäurechlormethylester (226 mg, 1.50 mmol) versetzt und für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch färbt sich gelb und es fällt ein farbloser Feststoff aus. Dann werden 2-Iodphenol (330 mg, 1.50 mmol) und K_2CO_3 (207 mg, 1.50 mmol) zugegeben. Nach weiteren 12 h ist die Reaktionsmischung farblos und wird mit CH_2Cl_2 (50 mL) verdünnt, filtriert und das Filtrat eingedampft. **215** verbleibt als blassoranges Öl (487 mg, 1.46 mmol; 97 %), das ohne weitere Reinigung eingesetzt wird.

DC (Hexan/EtOAc 20:1): $R_f = 0.37$; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 8.6.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.79 (dd, $J = 7.8, 1.6$ Hz, 1H), 7.31 (ddd, $J = 8.2, 7.4, 1.6$ Hz, 1H), 7.03 (dd, $J = 8.3, 1.4$ Hz, 1H), 6.81 (ddd, $J = 7.8, 7.4, 1.4$ Hz, 1H), 5.80 (s, 2H), 1.21 (s, 9H).

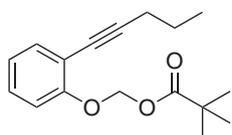
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 177.1, 156.1, 139.7, 129.5, 124.6, 115.3, 87.5, 86.5, 38.9, 26.9.

IR (film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2974 (s), 2934 (m), 2872 (w), 1751 (vs), 1584 (m), 1474 (vs), 1441 (s), 1279 (s), 1233 (s), 1154 (s), 1118 (vs), 1056 (s), 1025 (vs), 975 (s), 752 (s), 645 (w).

MS (EI): m/z (%) = 334 (8) [M]⁺, 304 (33), 233 (18), 220 (65), 85 (29), 76 (12), 57 (100), 41 (17), 29 (10).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[C_{12}H_{15}IO_3+Na]^+$: 356.9958, gefunden: 356.9953.

Pivalinsäure(2-(pent-1-ynyl)phenoxy)methylester (**14**)



Durch eine Lösung des Aryliodids **215** (334 mg, 1.00 mmol) in NEt_3 (2 mL) wird für 15 s Argon geleitet und anschließend mit 1-Pentin (0.22 mL, 2.25 mmol), $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (21 mg, 30 μ mol) und CuI (19 mg, 100 μ mol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird auf 55 °C erwärmt und für 12 h gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit Toluol (5 mL) verdünnt und filtriert. Der Filterkuchen wird mit Toluol (15 mL) gewaschen und

die vereinigten organischen Phasen eingedampft. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Hexan/EtOAc 20:1) liefert **14** als gelbbraunes Öl (237 mg, 0.86 mmol; 86 %).

DC (Hexan/EtOAc 10:1): $R_f = 0.57$; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 9.2.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.39 (dd, $J = 7.6, 1.8$ Hz, 1H), 7.22 (ddd, $J = 8.3, 7.4, 1.7$ Hz, 1H), 6.97–7.03 (m, 2H), 5.82 (s, 2H), 2.43 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 1.65 (sext, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.21 (s, 9H), 1.06 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H).

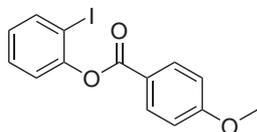
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 177.3, 157.4, 133.7, 128.6, 122.9, 116.0, 115.3, 95.1, 86.8, 76.3, 38.9, 26.9, 22.2, 21.7, 13.5.

IR (film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2966 (s), 2934 (s), 2873 (m), 2235 (w), 1751 (vs), 1599 (w), 1576 (w), 1491 (s), 1447 (s), 1280 (s), 1212 (s), 1155 (s), 1110 (vs), 1054 (s), 1026 (s), 968 (s), 754 (s).

MS (EI): m/z (%) = 274 (15) [M] $^+$, 244 (28), 173 (9), 161 (10), 160 (80), 131 (39), 85 (16), 57 (100), 41 (13), 29 (10).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_3+\text{Na}]^+$: 297.1461, gefunden: 297.1459.

4-Methoxybenzoesäure-(2-iodphenyl)ester (**216**)



Eine Lösung von 2-Iodphenol (846 mg, 3.85 mmol) in Toluol (10 mL) wird nacheinander mit 4-Methoxybenzoylchlorid (720 mg, 4.23 mmol) und NEt_3 (0.65 mL, 4.65 mmol) versetzt. Nach 90 min

wird das Reaktionsgemisch filtriert, der Filterkuchen mit EtOAc (20 mL) gewaschen und das Filtrat im Vakuum eingengt. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Hexan/EtOAc 30:1) liefert **216** als farblosen Feststoff (1.34 g, 3.77 mmol; 98 %).

Schmelzbereich: 95–96 °C.

DC (Hexan/EtOAc 30:1): $R_f = 0.17$; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 11.5.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8.23 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 7.87 (dd, $J = 7.9, 1.5$ Hz, 1H), 7.41 (ddd, $J = 8.0, 7.4, 1.5$ Hz, 1H), 7.26 (dd, $J = 8.1, 1.5$ Hz, 1H), 7.01 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.98–7.01 (m, 1H), 3.91 (s, 3H).

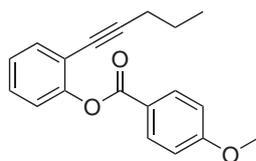
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 164.1, 163.9, 151.5, 139.4, 132.6, 129.4, 127.4, 123.3, 121.5, 114.0, 90.5, 55.5.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3065 (w), 3014 (w), 2950 (w), 2837 (w), 1725 (vs), 1605 (s), 1579 (m), 1510 (s), 1466 (s), 1438 (m), 1420 (m), 1266 (s), 1252 (s), 1212 (s), 1181 (m), 1166 (s), 1114 (m), 1074 (s), 1040 (m), 1016 (s), 870 (w), 840 (s), 825 (w), 788 (m), 758 (s), 741 (s), 688 (m).

MS (EI): m/z (%) = 354 (7) [M]⁺, 136 (9), 135 (100), 107 (5), 92 (8), 77 (8), 64 (5).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[C_{14}H_{11}IO_8+Na]^+$: 376.9645, gefunden: 376.9647.

4-Methoxybenzoesäure-(2-(pent-1-ynyl)phenyl)ester (**15**)



Durch eine Lösung des Aryliodids **216** (500 mg, 1.41 mmol) in NEt_3 (7 mL) und Toluol (7 mL) wird für 5 min ein H_2/Ar -Gemisch (*ca.* 1:1 *v/v*) geleitet.²⁵ Nach Zugabe von $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (30 mg, 0.04 mmol) und CuI (7.5 mg, 0.04 mmol) wird durch die resultierende Suspension für weitere 60 s das H_2/Ar -Gemisch geleitet. Dann wird 1-Pentin (0.16 mL; 1.55 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch unter einer H_2/Ar -Atmosphäre auf 45 °C erwärmt. Nach 3 h wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, mit $EtOAc$ (20 mL) verdünnt und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingedunstet und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/ $EtOAc$ 30:1). Das Arylalkin **15** wird als gelbes Öl erhalten (362 mg, 1.23 mmol; 87 %).

DC (Hexan/ $EtOAc$ 30:1): R_f = 0.14; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 11.8.

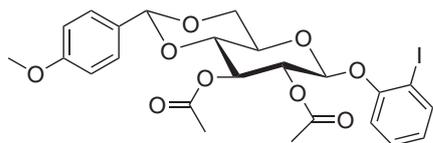
¹H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 8.20 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.46–7.49 (m, 1H), 7.33 (ddd, J = 8.3, 7.3, 1.7 Hz, 1H), 7.17–7.22 (m, 2H), 6.98 (d, J = 9.1 Hz, 2H), 3.90 (s, 3H), 2.24 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 1.39 (sext, J = 7.2 Hz, 2H), 0.85 (t, J = 7.3 Hz, 3H).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 164.5, 163.8, 152.1, 132.9, 132.4, 128.5, 125.6, 122.3, 122.0, 118.3, 113.7, 95.6, 75.8, 55.5, 21.9, 21.4, 13.3.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2963 (w), 2934 (w), 2871 (w), 2840 (w), 1731 (s), 1604 (s), 1580 (w), 1510 (s), 1486 (m), 1461 (w), 1445 (w), 1421 (w), 1316 (w), 1244 (vs), 1190 (s), 1162 (vs), 1103 (s), 1060 (s), 1024 (s), 1007 (s), 945 (w), 881 (w), 844 (s), 792 (w), 750 (s), 690 (m).

MS (EI): m/z (%) = 294 (9) [M]⁺, 136 (9), 135 (100), 107 (5), 92 (5), 77 (7).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[C_{19}H_{18}O_3+Na]^+$: 317.1148, gefunden: 317.1147.

2-Iodphenylglukosid 217

Eine auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Lösung von 2-Iodphenol (315 mg, 1.43 mmol) und Trichloracetimidat **212** (605 mg, 1.15 mmol) in *n*-Pentan (6 mL) und CH_2Cl_2

(6 mL) wird innerhalb von 5 min tropfenweise mit einer Lösung von $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ in Et_2O (0.25 M, 1.13 mL, 0.41 mmol) versetzt und anschließend für 30 min gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und nach weiteren 16 h mit ges. NaHCO_3 -Lösung (20 mL) versetzt. Das Gemisch wird mit CH_2Cl_2 verdünnt, die Phasen separiert und die wässr. Phase mit CH_2Cl_2 extrahiert (5 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingengt. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Hexan/ EtOAc 4:1 \rightarrow 2:1) liefert **217** als farblosen Feststoff (642 mg, 1.10 mmol; 96 %).

DC (Hexan/ EtOAc 2:1): $R_f = 0.20$.

Schmelzbereich: $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zers.).

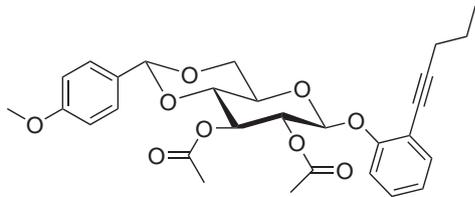
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.78 (dd, $J = 7.8, 1.5$ Hz, 1H), 7.38 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.31 (ddd, $J = 8.3, 7.4, 1.6$ Hz, 1H), 7.05 (dd, $J = 8.3, 1.4$ Hz, 1H), 6.89 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.83 (ddd, $J = 7.8, 7.4, 1.4$ Hz, 1H), 5.50 (s, 1H), 5.37–5.39 (m, 2H), 5.17–5.18 (m, 1H), 4.40 (dd, $J = 10.6, 5.0$ Hz, 1H), 3.81–3.88 (m, 2H), 3.80 (s, 3H), 3.69 (ddd, $J = 9.7, 9.7, 4.8$ Hz, 1H), 2.11 (s, 3H), 2.08 (s, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 170.2, 169.5, 160.3, 156.0, 139.7, 129.6, 129.2, 127.5, 125.0, 115.7, 113.7, 101.7, 100.1, 86.8, 78.0, 71.9, 71.8, 68.5, 66.7, 55.3, 21.2, 20.8.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3370 (w), 3243 (w), 2879 (w), 1751 (s), 1693 (m), 1614 (m), 1586 (w), 1519 (m), 1473 (m), 1438 (w), 1371 (m), 1303 (w), 1247 (s), 1219 (vs), 1169 (m), 1100 (s), 1076 (s), 1057 (s), 1036 (s), 987 (s), 968 (s), 931 (m), 902 (w), 880 (w), 829 (vs), 809 (m), 748 (s), 667 (m).

MS (EI): m/z (%) = 583 (<1) $[M]^+$, 366 (14), 365 (73), 306 (5), 305 (27), 263 (5), 245 (5), 229 (5), 180 (6), 179 (58), 169 (30), 137 (54), 136 (18), 135 (23), 127 (19), 121 (10), 109 (19), 97 (6), 81 (7), 43 (100).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{O}_9\text{I}+\text{Na}]^+$: 607.0436, gefunden: 607.0441.

2-Pent-1-inylphenylglukosid 16

Eine Lösung des Aryliodids **217** (262 mg, 448 μmol) in NEt_3 (2.5 mL) und DMF (1.5 mL) wird mit $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (9.5 mg, 14 μmol), CuI (2.5 mg, 14 μmol) und 1-Pentin (0.05 mL,

493 μmol) versetzt und in einem vorgeheizten Ölbad auf 50 °C erwärmt. Nach 7 h werden noch einmal $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (9.5 mg, 14 μmol), CuI (2.5 mg, 14 μmol) und 1-Pentin (0.05 mL, 493 μmol) zugegeben. Nach weiteren 60 min wird das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, mit EtOAc (20 mL) verdünnt und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingengt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/ EtOAc 4:1). Das Arylalkin **16** wird als gelboranger Feststoff erhalten (141 mg, 269 μmol ; 60 %).

DC (Hexan/ EtOAc 2:1): $R_f = 0.54$.

Schmelzbereich: 174–177 °C.

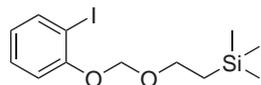
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.36–7.39 (m, 3H), 7.23 (ddd, $J = 8.4, 7.4, 1.7$ Hz, 1H), 7.01 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.00 (ddd, $J = 7.5, 7.5, 1.1$ Hz, 1H), 6.89 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 5.50 (s, 1H), 5.33–5.40 (m, 2H), 5.21–5.23 (m, 1H), 4.40 (dd, $J = 10.6, 4.9$ Hz, 1H), 3.80–3.85 (m, 2H), 3.80 (s, 3H), 3.68 (ddd, $J = 9.7, 9.7, 4.9$ Hz, 1H), 2.41 (dt, $J = 7.2, 2.1$ Hz, 2H), 2.70 (s, 3H), 2.06 (s, 3H), 1.64 (sext, $J = 7.3$ Hz, 2H), 1.05 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 170.1, 169.4, 160.2, 157.2, 133.6, 129.2, 128.7, 127.5, 123.0, 115.6, 114.9, 113.6, 101.6, 99.9, 95.3, 78.1, 75.6, 72.0, 71.8, 68.5, 66.6, 55.3, 22.1, 21.6, 20.8, 20.7, 13.7.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2882 (w), 1755 (s), 1731 (s), 1614 (m), 1519 (m), 1490 (m), 1451 (w), 1431 (w), 1396 (m), 1372 (m), 1311 (m), 1258 (s), 1239 (vs), 1223 (vs), 1168 (m), 1101 (s), 1078 (s), 1061 (s), 1035 (vs), 988 (s), 970 (s), 936 (m), 901 (w), 883 (w), 825 (vs), 668 (w).

MS (ESI): m/z (%) = 563 (11), 547 (100) [$M+\text{Na}$] $^+$, 489 (16), 470 (10).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{O}_9+\text{Na}]^+$: 547.1939, gefunden: 547.1941.

2-Iod-1-((2-(trimethylsilyl)ethoxy)methoxy)benzol (218)

Eine Lösung von 2-Iodphenol (1.18 g, 5.31 mmol) und DMAP (13 mg, 0.11 mmol) in Toluol (10 mL) wird nacheinander mit SEM-Cl (1.13 mL, 6.37 mmol) und NEt_3 (0.89 mL, 6.37 mmol) versetzt und auf 85 °C erhitzt. Nach 2.5 h wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, mit EtOAc (20 mL) verdünnt, filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingengt. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Hexan/EtOAc 100:1) liefert **218** als farbloses Öl (1.28 g, 3.64 mmol; 69%).

DC (Hexan/EtOAc 30:1): $R_f = 0.49$.

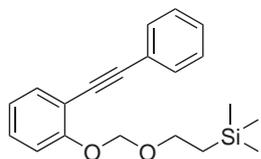
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.75 (dd, $J = 7.8, 1.6$ Hz, 1H), 7.26 (ddd, $J = 8.3, 7.3, 1.6$ Hz, 1H), 7.07 (dd, $J = 8.3, 1.4$ Hz, 1H), 6.73 (ddd, $J = 7.8, 7.3, 1.4$ Hz, 1H), 5.27 (s, 2H), 3.76–3.81 (m, 2H), 0.91–0.97 (m, 2H), -0.01 (s, 9H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 156.2, 139.4, 129.4, 123.5, 115.0, 93.4, 87.2, 66.7, 18.0, -1.4.

IR (film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3062 (w), 2953 (s), 2898 (m), 2797 (w), 1584 (m), 1571 (w), 1472 (vs), 1441 (m), 1409 (m), 1381 (w), 1300 (w), 1269 (m), 1249 (s), 1231 (s), 1153 (m), 1096 (s), 1046 (s), 1018 (s), 989 (s), 936 (m), 917 (m), 859 (s), 836 (s), 750 (s), 694 (m), 645 (m).

MS (EI): m/z (%) = 350 (3) [M] $^+$, 292 (46), 277 (100), 185 (5), 150 (21), 135 (5), 103 (6), 73 (49).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{IO}_2\text{Si}+\text{Na}]^+$: 373.0091, gefunden: 373.0092.

2-((2-(Trimethylsilyl)ethoxy)methoxy)tolan (219)

Durch eine Lösung des Aryliodids **218** (1.11 g, 3.16 mmol) in NEt_3 (9 mL) wird für 90 s ein H_2/Ar -Gemisch (ca. 1:1 v/v) geleitet.²⁵ Nach Zugabe von $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (67 mg, 0.09 mmol) und CuI (18 mg, 0.09 mmol) wird Phenylacetylen (415 μL , 3.79 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch unter einer H_2/Ar -Atmosphäre auf 50 °C erwärmt. Nach 35 min wird das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, mit Toluol (10 mL) verdünnt, filtriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Säulenchromatographische Reinigung des Rück-

stands (Hexan/EtOAc 50:1) liefert **219** als gelbes Öl (987 mg, 3.04 mmol; 96 %).

DC (Hexan/EtOAc 30:1): $R_f = 0.29$; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 11.7.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.53–7.57 (m, 2H), 7.50 (dd, $J = 7.6, 1.7$ Hz, 1H), 7.26–7.38 (m, 4H), 7.16 (dd, $J = 8.4, 1.1$ Hz, 1H), 6.99 (dd, $J = 7.5, 7.5$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 1H), 5.34 (s, 2H), 3.82–3.88 (m, 2H), 0.95–1.00 (m, 2H), -0.01 (s, 9H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 157.9, 133.4, 131.6, 129.6, 128.3, 128.1, 123.6, 121.7, 115.4, 113.9, 93.5, 93.2, 85.8, 66.5, 18.1, -1.4.

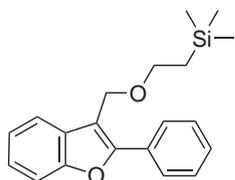
IR (film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3062 (w), 3033 (w), 2953 (s), 2897 (m), 2219 (w), 1594 (m), 1574 (w), 1497 (s), 1483 (s), 1450 (m), 1408 (w), 1381 (w), 1305 (w), 1273 (m), 1249 (s), 1228 (s), 1145 (m), 1106 (m), 1088 (s), 1044 (m), 991 (s), 937 (m), 917 (m), 859 (s), 836 (s), 754 (vs), 691 (s), 517 (w).

MS (EI): m/z (%) = 324 (7) [M] $^+$, 266 (57), 251 (100), 235 (8), 207 (8), 165 (11), 73 (33).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Si}+\text{Na}]^+$: 347.1438, gefunden: 347.1436.

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Si}$: C [%] = 74.03; H [%] = 7.45, gefunden: C [%] = 73.95; H [%] = 7.48.

2-Phenyl-3-((2-(trimethylsilyl)ethoxy)methoxy)benzo[*b*]furan (**17**)



Das Tolan **219** (597 mg, 1.84 mmol) und 4 Å Molekularsieb (500 mg, gepulvert) werden in Toluol (9 mL) suspendiert und für 5 min gerührt. Nach der Zugabe von PtCl_2 (49 mg, 0.18 mmol) wird für 5 min CO durch die Suspension geleitet. Dann wird das Reakti-

onsgemisch unter kräftigem Rühren unter einer CO-Atmosphäre (1 atm) in einem auf 85 °C vorgeheizten Ölbad für 90 min erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch filtriert und im Vakuum eingeeengt. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Hexan/EtOAc 50:1) liefert Benzofuran **17** als gelbes Öl (513 mg, 1.58 mmol; 86 %).

DC (Hexan/EtOAc 50:1): $R_f = 0.21$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 7.84–7.87 (m, 2H), 7.68–7.70 (m, 1H), 7.47–7.52 (m, 3H), 7.39–7.43 (m, 1H), 7.24–7.33 (m, 2H), 4.72 (s, 2H), 3.65–3.70 (m, 2H),

0.98–1.03 (m, 2H), -0.00 (s, 9H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 154.5, 154.2, 131.1, 130.6, 129.3, 129.3, 127.9, 125.0, 123.3, 120.5, 113.9, 111.5, 68.3, 62.9, 18.8, -1.1.

IR (film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3062 (m), 2951 (s), 2916 (m), 2892 (m), 2858 (m), 1592 (w), 1570 (w), 1495 (m), 1477 (m), 1455 (s), 1444 (s), 1420 (m), 1373 (m), 1344 (m), 1249 (s), 1201 (m), 1182 (m), 1129 (m), 1083 (s), 1068 (s), 1033 (m), 1007 (m), 965 (m), 920 (m), 859 (s), 836 (s), 765 (s), 745 (s), 696 (s), 613 (w).

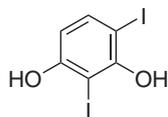
MS (EI): m/z (%) = 324 (40) [M] $^+$, 207 (100), 178 (25), 165 (5), 73 (16).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Si}+\text{Na}]^+$: 347.1438, gefunden: 347.1435.

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Si}$: C [%] = 74.03; H [%] = 7.45, gefunden: C [%] = 73.92; H [%] = 7.55.

Erste Synthesestrategie

2,4-Diiodresorcín (24) nach einer Vorschrift von WEITL²¹



Bei Raumtemperatur wird innerhalb von 200 min eine Lösung von KI (11.1 g, 66.7 mmol) und KIO_3 (7.13 g, 33.3 mmol) in H_2O (250 mL) zu einer Lösung von Resorcín (**23**) (5.51 g, 50.0 mmol) und konz. Salzsäure (8.35 mL, 100 mmol) in H_2O (125 mL) getropft. Nach 100 min wird die Reaktionsmischung mit EtOAc extrahiert (4 x 50 mL), die organischen Phasen vereinigt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das verbliebene rotbraune Öl wird aus CCl_4 (28 mL) umkristallisiert und der verbliebene Feststoff mit eisgekühltem CCl_4 (3 x je 5 mL) gewaschen. Nach Trocknung im Vakuum verbleibt **24** als beiger Feststoff (11.0 g, 30.4 mmol; 61 %).

Schmelzbereich: 79–86 °C.

DC (Hexan/EtOAc 4:1): R_f = 0.35; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 8.9.

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.50 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 6.43 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 5.76 (s, 1H), 5.47 (s, br, 1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 156.7, 153.9, 138.3, 109.3, 74.7, 71.4.

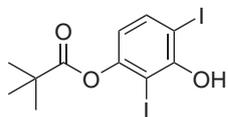
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3442 (s), 3254 (s), 1845 (w), 1581 (m), 1563 (m), 1431 (s), 1359

(s), 1303 (s), 1232 (m), 1193 (s), 1170 (s), 1124 (m), 1038 (w), 1001 (s), 797 (s).

MS (EI): m/z (%) = 362 (100) $[M]^+$, 344 (7), 108 (16).

HRMS (EI): m/z berechnet für $[C_6H_4I_2O_2]^+$: 361.8301, gefunden: 361.8303.

2,6-Diiod-3-(pivaloyloxy)phenol (**25**)



2,4-Diiodresorcin (**24**)²¹ (7.98 g, 22.1 mmol) wird in CH_2Cl_2 (660 mL) gelöst und die Lösung auf 0 °C gekühlt. Dann werden Pivaloylchlorid (2.77 mL, 22.5 mmol) und NEt_3 (3.12 mL, 22.5 mmol)

zutropft. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt und nach 19 h mit dest. H_2O (150 mL) versetzt. Die Phasen werden separiert und die wässr. Phase mit EtOAc (3 x je 100 mL, 2 x je 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingedampft. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Hexan/EtOAc 10:1) liefert **25** als farblose Kristalle (6.33 g, 14.2 mmol; 64 %).

Schmelzbereich: 109–110 °C.

DC (Hexan/EtOAc 10:1): R_f = 0.23; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 10.8.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.67 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 6.46 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 5.89 (s, 1H), 1.41 (s, 9H).

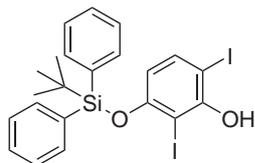
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 175.7, 154.9, 152.9, 138.5, 116.6, 80.5, 78.1, 39.4, 27.3.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3429 (s), 3075 (w), 2974 (m), 2931 (w), 2870 (w), 1746 (vs), 1558 (w), 1455 (m), 1403 (m), 1301 (m), 1277 (m), 1173 (m), 1107 (s), 1039 (m), 1029 (m), 892 (m), 781 (m), 665 (w), 610 (w), 516 (w).

MS (EI): m/z (%) = 446 (43) $[M]^+$, 362 (100), 85 (36), 57 (61), 41 (9), 29 (6).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[C_{11}H_{12}I_2O_3+Na]^+$: 468.8765, gefunden: 468.8768.

Elementaranalyse: berechnet für $C_{11}H_{12}I_2O_3$: C [%] = 29.62; H [%] = 2.71, gefunden: C [%] = 29.48; H [%] = 2.67.

3-(*tert*-Butyldiphenylsilyloxy)-2,6-diiodphenol (28)

2,4-Diiodresorcin (**24**)²¹ (181 mg, 0.50 mmol) wird in CH₂Cl₂ (15 mL) gelöst und die Lösung auf 0 °C gekühlt. Dann werden TBDPSCl (130 μL, 0.50 mmol) und Imidazol (34 mg, 0.50 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt und nach 7 h mit dest. H₂O (15 mL) versetzt. Die Phasen werden separiert und die wässr. Phase mit EtOAc (3 x je 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingedampft. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Hexan/EtOAc 50:1) liefert **28** als beigen, öligen Feststoff (183 mg, 0.30 mmol; 61 %).

DC (Hexan/EtOAc 50:1): $R_f = 0.22$.

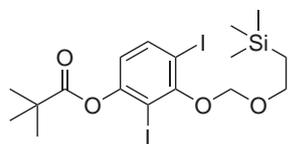
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.69 – 7.72 (m, $J = 6.6$ Hz, 4H), 7.37 – 7.47 (m, 6H), 7.16 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 5.86 (s, 1H), 5.78 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 1.16 (s, 9H).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 156.2, 154.6, 137.9, 135.4, 131.6, 130.2, 128.0, 113.0, 79.9, 71.3, 26.4, 19.6.

IR (film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3449 (s), 3070 (w), 3048 (w), 3019 (w), 2954 (w), 2931 (m), 2894 (w), 2857 (m), 1589 (w), 1566 (m), 1469 (s), 1427 (m), 1403 (m), 1362 (w), 1329 (m), 1292 (m), 1207 (m), 1115 (s), 1050 (m), 1037 (m), 998 (w), 835 (m), 823 (m), 746 (m), 702 (vs), 621 (m), 587 (m), 569 (w), 503 (s), 488 (m).

MS (EI): m/z (%) = 543 (100) [M]⁺, 416 (17), 339 (4), 287 (4), 181 (4), 135 (4), 105 (3).

HRMS (ESI): m/z berechnet für [C₂₂H₂₂I₂O₂Si+Na]⁺: 622.9370, gefunden: 622.9373.

2,4-Diiod-1-(pivaloyloxy)-3-((2-(trimethylsilyl)ethoxy)methoxy)benzol (26)

Eine Lösung des Phenols **25** (4.00 g, 8.97 mmol) in Toluol (35 mL) wird nacheinander mit (2-(Chlormethoxy)ethyl)trimethylsilan (2.86 mL, 16.14 mmol), DMAP (33 mg, 0.27 mmol) und NEt₃ (2.47 mL, 17.75 mmol) versetzt und auf 85 °C erhitzt. Nach 2.5 h wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, mit EtOAc (300 mL) verdünnt und filtriert. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile verbleibt ein gelber Rückstand (8.2 g),

der nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/EtOAc 50:1) **26** als farbloses Öl liefert (4.86 g, 8.43 mmol; 94 %).

DC (Hexan/EtOAc 10:1): $R_f = 0.63$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.77 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 6.63 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 5.19 (s, 2H), 4.03–4.07 (m, 2H), 1.04–1.08 (m, 2H), 1.41 (s, 9H), 0.05 (s, 9H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 175.7, 157.6, 153.1, 139.5, 120.4, 98.2, 89.9, 87.2, 68.7, 39.3, 27.3, 18.2, -1.3.

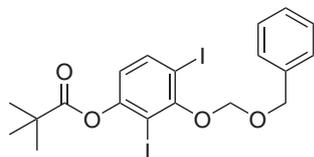
IR (film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2954 (s), 2896 (m), 1759 (s), 1559 (w), 1479 (m), 1461 (m), 1440 (s), 1417 (m), 1396 (m), 1367 (s), 1275 (m), 1249 (s), 1210 (m), 1156 (s), 1100 (vs), 1031 (s), 994 (s), 937 (m), 905 (m), 881 (m), 859 (s), 836 (s), 786 (w), 755 (w), 728 (w), 693 (w), 667 (w).

MS (ESI): m/z (%) = 599 (100) [$M+\text{Na}$] $^+$.

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{I}_2\text{O}_4\text{Si}+\text{Na}]^+$: 598.9582, gefunden: 598.9584.

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{I}_2\text{O}_4\text{Si}$: C [%] = 35.43; H [%] = 4.55, gefunden: C [%] = 35.65; H [%] = 4.63.

3-(Benzyloxymethoxy)-2,4-diiod-1-(pivaloyloxy)benzol (**27**)



Eine Lösung des Phenols **25** (2.47 g, 5.54 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL) wird bei Raumtemperatur nacheinander mit BOMCl (60 mol%, 1.39 mL, *ca.* 6 mmol) und DIPEA (1.14 mL,

6.65 mmol) versetzt. Nach 1 h wird das Reaktionsgemisch mit dest. H_2O (20 mL) gewaschen und die wässr. Phase mit EtOAc extrahiert (3 x je 10 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingedampft. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Hexan/EtOAc 15:1) ergibt **27** als farbloses Öl, das zu einem Wachs erstarrt (1.78 g, 3.14 mmol; 57 %).

DC (Hexan/EtOAc 10:1): $R_f = 0.38$.

Schmelzbereich: 41–43 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.78 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 7.28–7.43 (m, 5H), 6.64 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 5.29 (s, 2H), 5.05 (s, 2H), 1.41 (s, 9H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 175.7, 157.8, 153.2, 139.6, 137.3, 128.5,

127.9, 127.9, 120.6, 98.1, 89.9, 87.2, 72.5, 39.4, 27.3.

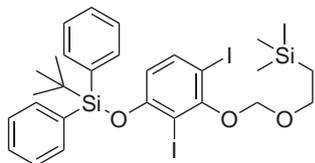
IR (film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3061 (w), 3029 (w), 2970 (m), 2905 (w), 2870 (w), 1755 (s), 1559 (w), 1497 (w), 1478 (m), 1454 (m), 1438 (s), 1417 (w), 1396 (w), 1242 (m), 1209 (s), 1159 (s), 1097 (vs), 1029 (s), 993 (s), 908 (s), 882 (m), 829 (w), 788 (w), 734 (m), 697 (m), 669 (w).

MS (EI): m/z (%) = 566 (1) [M]⁺, 536 (11), 409 (12), 325 (7), 282 (7), 91 (100), 85 (14), 57 (26).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{I}_2\text{O}_4+\text{Na}]^+$: 588.9343, gefunden: 588.9341.

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{I}_2\text{O}_4$: C [%] = 40.31; H [%] = 3.56, gefunden: C [%] = 40.33; H [%] = 3.60.

2,4-Diod-1-(*tert*-Butyldiphenylsilyloxy)-3-((2-(trimethylsilyl)ethoxy)methoxy)benzol (**29**)



Eine Lösung des Phenols **28** (160 mg, 267 μmol) in Toluol (1 mL) wird nacheinander mit (2-(Chlormethoxy)ethyl)trimethylsilan (141 μL , 798 μmol), DMAP (1 mg, 8 μmol) und NEt_3 (123 μL , 889 μmol) versetzt und auf 85 °C erhitzt. Nach 2 h wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, mit EtOAc (10 mL) verdünnt, filtriert und das Filtrat im Vakuum eingedunstet. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Hexan/EtOAc 50:1) liefert **29** als ein farbloses Öl (200 mg, 245 μmol ; 91%, verunreinigt mit ca. 28 % (NMR) 2,2,12,12-Tetramethyl-5,7,9-trioxa-2,12-disilatridecan).

DC (Hexan/EtOAc 50:1): R_f = 0.48.

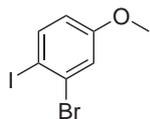
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.68–7.72 (m, 4H), 7.36–7.47 (m, 6H), 7.24 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 5.94 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 5.21 (s, 2H), 4.07–4.11 (m, 2H), 1.15 (s, 9H) 1.07–1.11 (m, 2H), 0.07 (s, 9H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 157.3, 156.8, 138.7, 135.4, 131.5, 130.2, 128.0, 116.6, 98.0, 88.8, 80.6, 68.6, 26.4, 19.7, 18.2, -1.3.

MS (EI): m/z (%) = 617 (12), 616 (32), 615 (100), 488 (10), 73 (19).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{I}_2\text{O}_3\text{Si}_2+\text{Na}]^+$: 753.0185, gefunden: 753.0181.

3-Brom-4-iodanisol (31) nach einer Methode von ORITO *et al.*²²



Eine Lösung von 3-Bromanisol (7.48 g, 40.0 mmol) in CH_2Cl_2 (150 mL) wird mit Iod (15.23 g, 60.0 mmol) und rotem HgO (13.00 g, 60.0 mmol) versetzt. Die resultierende tiefviolette Suspension wird für 43 h unter Rückfluss erhitzt. Dann wird weiteres Iod (2.44 g, 9.61 mmol) zugegeben und das Gemisch für weitere 50 h unter Rückfluss erhitzt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Suspension wird durch Celite[®] 545 (grob) filtriert, das Filtrat mit einer $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (10 %ig, 50 mL) gewaschen und die wässr. Phase mit CH_2Cl_2 (2x je 25 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl -Lösung (25 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der orangefarbene Rückstand (12.2 g) wird säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/EtOAc 100:1) und liefert **31** als farbloses Öl (10.55 g, 33.7 mmol; 84 %).

DC (Hexan/EtOAc 100:1): $R_f = 0.31$; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 7.7.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.69 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, H-5), 7.19 (d, $J = 2.9$ Hz, 1H, H-2), 6.60 (dd, $J = 8.8, 2.8$ Hz, 1H, H-6), 3.78 (s, 3H, O-Me).

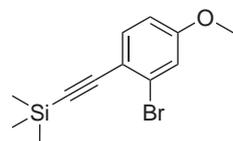
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 160.2 (C-1), 140.3 (C-5), 129.9 (C-3), 118.4 (C-2), 115.4 (C-6), 89.5 (C-4), 55.6 (O-Me).

IR (film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3083 (w), 3004 (w), 2960 (w), 2935 (w), 2833 (w), 1580 (s), 1557 (m), 1468 (s), 1436 (m), 1388 (w), 1371 (w), 1287 (s), 1262 (m), 1226 (s), 1182 (m), 1093 (m), 1036 (s), 1000 (m), 860 (w), 843 (m), 801 (m), 680 (w), 591 (m), 569 (w).

MS (EI): m/z (%) = 312 (100) [M]⁺, 297 (16), 269 (9), 170 (14), 75 (9), 63 (37).

HRMS (EI): m/z berechnet für $[\text{C}_7\text{H}_6\text{BrIO}]^+$: 311.8647, gefunden: 311.8650.

((2-Brom-4-methoxyphenyl)ethinyl)trimethylsilan (37)



Durch eine Lösung von Aryliodid **31** (313 mg, 1.00 mmol) in NET_3 (4 mL) wird für 90 s ein H_2/Ar -Gemisch (*ca.* 1:1 v/v) geleitet.²⁵

Nach Zugabe von $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (21 mg, 0.03 mmol) und CuI (6 mg, 0.03 mmol) wird Ethinyltrimethylsilan (108 mg, 155 μL , 1.10 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch unter einer H_2/Ar -Atmosphäre auf 50 °C erwärmt. Nach 90 min wird das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, mit Toluol (5 mL) verdünnt, filtriert und

das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der rotbraune Rückstand (305 mg) wird säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/EtOAc 100:1) und liefert **37** als oranges Öl (259 mg, 0.91 mmol; 91 %).

DC (Hexan/EtOAc 100:1): $R_f = 0.36$; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 8.4.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.40 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H, H-5), 7.11 (d, $J = 2.6$ Hz, 1H, H-2), 6.78 (dd, $J = 8.5, 2.6$ Hz, 1H, H-6), 3.79 (s, 3H, O-Me), 0.26 (s, 9H, SiMe_3).

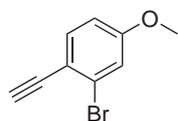
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 159.9 (C-1), 134.3 (C-5), 126.6 (C-3), 117.7 (C-2), 117.5 (C-4), 113.4 (C-6), 103.1 (Ar-C \equiv C), 97.6 (Ar-C \equiv C), 55.6 (O-Me), -0.07 (SiMe_3).

IR (film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3071 (w), 3007 (w), 2960 (m), 2161 (s), 1589 (s), 1560 (w), 1544 (w), 1489 (vs), 1463 (m), 1436 (m), 1289 (s), 1270 (m), 1250 (s), 1222 (s), 1212 (s), 1181 (w), 1036 (s), 880 (s), 844 (vs), 781 (m), 760 (m), 700 (w), 634 (w), 479 (w).

MS (EI): m/z (%) = 282 (50) [M] $^+$, 267 (98), 239 (5), 173 (7), 145 (8).

HRMS (EI): m/z berechnet für $[\text{C}_{12}\text{H}_{15}^{81}\text{BrOSi}]^+$: 284.0056, gefunden: 284.0057.

3-Brom-4-ethinylanisol (**39**)



Eine Lösung des Trimethylsilylalkins **37** (214 mg, 0.76 mmol) in Methanol (4 mL) wird mit K_2CO_3 (522 mg, 3.78 mmol) versetzt und für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit dest. H_2O (10 mL) verdünnt und mit MTBE (1 x je 15 mL; 2 x je 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung (5 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. **39** wird als rotbraunes Öl (150 mg, 0.71 mmol; 94 %) erhalten.

DC (Hexan/EtOAc 100:1): $R_f = 0.39$; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 6.6.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.44 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H, H-5), 7.12 (d, $J = 2.6$ Hz, 1H, H-2), 6.81 (dd, $J = 8.6, 2.5$ Hz, 1H, H-6), 3.81 (s, 3H, O-Me), 3.28 (s, 1H, C \equiv C-H).

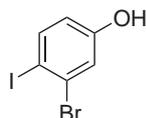
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 160.2 (C-1), 134.8 (C-5), 126.3 (C-3), 117.8 (C-2), 116.4 (C-4), 113.5 (C-6), 81.9 (Ar-C \equiv C), 80.1 (C \equiv C-H), 55.6 (O-Me).

IR (film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3289 (s), 3069 (w), 3008 (w), 2965 (w), 2940 (w), 2837 (w), 2109 (w), 1601 (s), 1557 (m), 1488 (s), 1461 (m), 1438 (m), 1395 (w), 1290 (s), 1270 (m), 1230 (s), 1202 (m), 1182 (w), 1034 (s), 866 (m), 844 (m), 813 (m), 708 (w), 679 (w), 657 (w), 616 (w), 589 (w), 563 (w).

MS (EI): m/z (%) = 210 (100) [M]⁺, 195 (16), 180 (2), 167 (21), 116 (10), 101 (7), 88 (22), 74 (9), 62 (23).

HRMS (EI): m/z berechnet für [C_9H_7BrO]⁺: 209.9680, gefunden: 209.9679.

3-Brom-4-iodphenol (**32**)



Eine Lösung des Anisols **31** (5.11 g, 16.32 mmol) in CH_2Cl_2 (125 mL) wird langsam mit einer Lösung von BBr_3 in CH_2Cl_2 (1.0 M, 18.0 mL) versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 9 h werden weitere 16.3 mL und nach 25 h noch einmal 5.0 mL der BBr_3 -Lösung zugegeben. 20 h nach der letzten Zugabe ist der Umsatz vollständig, die Reaktionsmischung wird auf Eis (250 g) gegeben und unter Rühren auf Raumtemperatur aufgewärmt. Die Phasen werden separiert und die wässr. Phase mit EtOAc (3 x je 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung (40 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingedampft. Das verbliebene rote Öl (5.53 g) wird säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/EtOAc 6:1) und liefert **32** als beigen Feststoff (4.00 g, 13.39 mmol; 83 %). Die abgetrennte Mischfraktion (718 mg) wird aus Hexan umkristallisiert und ergibt **32** als farblosen kristallinen Feststoff (412 mg, 1.38 mmol; 8 %).

Schmelzbereich: 78–81 °C.

DC (Hexan/EtOAc 6:1): R_f = 0.34; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 8.8.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.66 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 7.17 (d, J = 2.8 Hz, 1H), 6.55 (dd, J = 8.6, 2.8 Hz, 1H), 4.93 (s, 1H).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 156.2, 140.6, 130.0, 120.1, 116.5, 89.7.

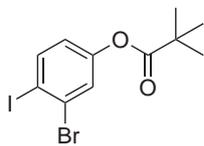
IR (film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3224 (s, br), 2995 (m), 1572 (vs), 1443 (s), 1380 (w), 1347 (w), 1266 (s), 1241 (s), 1220 (vs), 1091 (m), 1005 (m), 851 (s), 813 (s), 680 (w), 586 (m), 565 (w), 438 (w).

MS (EI): m/z (%) = 298 (100) [M]⁺, 171 (13), 143 (13), 92 (10), 63 (27), 53 (6).

HRMS (EI): m/z berechnet für $[\text{C}_6\text{H}_4\text{BrIO}]^+$: 297.8493, gefunden: 297.8490.

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrIO}$: C [%] = 24.11; H [%] = 1.35, gefunden: C [%] = 23.92; H [%] = 1.30.

Pivalinsäure(3-brom-4-iodphenyl)ester (**33**)



Eine Lösung des Phenols **32** (3.96 g, 12.66 mmol) in CH_2Cl_2 (50 mL) wird auf 0°C gekühlt und nacheinander mit Pivaloylchlorid (1.72 mL, 13.93 mmol) und NEt_3 (1.94 mL, 13.93 mmol) versetzt und für 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Das Eisbad wird entfernt und das Gemisch weitere 2 h gerührt. Anschließend wird die nun trübe Reaktionsmischung mit dest. H_2O (50 mL) gewaschen und die Phasen separiert. Die wässr. Phase wird mit EtOAc (3 x je 10 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit einer ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der schwach grüne Rückstand (4.91 g) wird säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/EtOAc 50:1) und liefert **33** als farbloses Öl (4.80 g, 12.53 mmol; 99 %).

DC (Hexan/EtOAc 50:1): R_f = 0.24; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 9.4.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.83 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 7.37 (d, J = 2.6 Hz, 1H), 6.77 (dd, J = 8.6, 2.6 Hz, 1H), 1.34 (s, 9H).

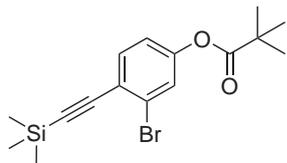
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 176.4, 151.5, 140.4, 129.8, 126.2, 122.2, 96.8, 39.1, 27.0.

IR (film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2974 (s), 2934 (m), 2906 (w), 2872 (w), 1756 (vs), 1574 (m), 1479 (m), 1456 (s), 1396 (m), 1369 (m), 1277 (m), 1252 (s), 1194 (s), 1109 (vs), 1088 (s), 1028 (m), 1009 (s), 942 (w), 903 (m), 875 (w), 849 (w), 820 (w), 792 (w), 757 (w), 673 (w), 634 (w), 554 (w).

MS (EI): m/z (%) = 382 (9) $[M]^+$, 298 (30), 85 (41), 63 (12), 57 (100), 41 (14).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{BrIO}_2+\text{Na}]^+$: 404.8958, gefunden: 404.8961.

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{BrIO}_2$: C [%] = 34.49; H [%] = 3.16, gefunden: C [%] = 34.58; H [%] = 3.22.

Pivalinsäure(3-brom-4-((trimethylsilyl)ethinyl)phenyl)ester (38)

Durch eine Lösung des Aryliodids **33** (4.63 g, 12.09 mmol) in NEt_3 (50 mL) wird für 5 min ein H_2/Ar -Gemisch geleitet.²⁵ Nach Zugabe von $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (254 mg, 0.36 mmol) und CuI (69 mg, 0.36 mmol) wird durch die resultierende Suspension für weitere 30 s das H_2/Ar -Gemisch geleitet. Dann wird Ethynyltrimethylsilan (1.79 mL, 12.69 mmol) zugegeben und das Gemisch unter H_2/Ar -Atmosphäre in einem vorgeheizten Ölbad auf 40°C erwärmt. Nach 1 h wird das Heizbad entfernt und die abgekühlte Lösung filtriert. Der Filterkuchen wird mit Toluol (*ca.* 100 mL) gewaschen und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Das braune Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/ EtOAc 50:1) und liefert **38** als gelbes Öl (4.17 g, 11.8 mmol; 97%), das nach einigen Stunden zu einem amorphen Feststoff erstarrt.

DC (Hexan/ EtOAc 50:1): $R_f = 0.23$; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 10.0.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.49 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.33 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H), 6.98 (dd, $J = 8.5, 2.3$ Hz, 1H), 1.34 (s, 9H), 0.27 (s, 9H).

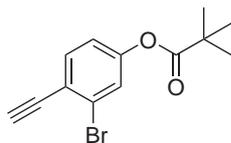
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 176.4, 151.0, 133.9, 125.8, 125.7, 122.7, 120.5, 102.4, 99.6, 39.1, 27.0, -0.2.

IR (film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2964 (s), 2936 (m), 2905 (m), 2874 (w), 2165 (m), 1758 (vs), 1592 (m), 1556 (w), 1477 (vs), 1396 (m), 1369 (w), 1251 (s), 1191 (s), 1105 (vs), 1039 (m), 1029 (m), 905 (m), 863 (vs), 845 (vs), 799 (w), 786 (w), 760 (m), 701 (w), 679 (w), 641 (w), 612 (w), 566 (w).

MS (EI): m/z (%) = 352 (10) [M]⁺, 337 (4), 268 (18), 253 (29), 85 (26), 57 (100), 41 (9).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{BrO}_2\text{Si}+\text{Na}]^+$: 375.0386, gefunden: 375.0390.

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{BrO}_2\text{Si}$: C [%] = 54.39; H [%] = 5.99, gefunden: C [%] = 54.55; H [%] = 5.86.

3-Brom-4-ethinyl-1-(pivaloyoxy)benzol (40)

Variante 1: Eine auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Lösung des Trimethylsilylalkins **38** (4.05 g, 11.46 mmol) in CH_2Cl_2 wird mit $\text{TBAF}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (4.50 g, *ca.* 14 mmol) versetzt und 15 min gerührt. Dann wird die

Lösung in dest. H_2O (50 mL) überführt und die Phasen separiert. Die wässr. Phase wird mit EtOAc (2x je 10 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über Na_2SO_4 und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibt ein gelbes Öl. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Hexan/EtOAc 20:1) liefert **40** als gelben Feststoff (2.37 g, 8.43 mmol; 74 %).

Variante 2 nach einer Methode von ROSSI *et al.*:²⁷

Eine Lösung des Trimethylsilylalkins **38** (4.24 g, 12.0 mmol) in Aceton (90 mL) wird mit dest. H_2O (22 mL) und AgNO_3 (204 mg, 1.20 mmol) versetzt und für 65 h im Dunklen bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird das Reaktionsgemisch in eine ges. NaCl-Lösung (150 mL) gegeben und mit Et_2O (6x je 60 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung (3x je 30 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingedampft. Nach säulenchromatographischer Reinigung des Rückstands (Hexan/EtOAc 50:1) verbleibt **40** als gelber Feststoff (3.26 g, 11.6 mmol; 96 %).

Schmelzbereich: 75–76 $^{\circ}\text{C}$.

DC (Hexan/EtOAc 20:1): $R_f = 0.36$; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 8.2.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 7.53 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 7.35 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H), 7.01 (dd, $J = 8.5, 2.4$ Hz, 1H), 3.36 (s, 1H), 1.34 (s, 9H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 176.4, 151.3, 134.5, 125.8, 125.7, 121.7, 120.7, 81.7, 81.3, 39.2, 27.0.

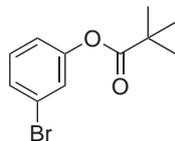
IR (film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3266 (vs), 2973 (s), 2936 (w), 2873 (w), 1745 (vs), 1592 (s), 1572 (w), 1554 (w), 1477 (vs), 1397 (m), 1371 (m), 1279 (s), 1257 (m), 1210 (s), 1184 (s), 1113 (vs), 1036 (s), 906 (s), 887 (s), 838 (m), 800 (w), 762 (w), 710 (w), 693 (m), 663 (m), 606 (w), 573 (w).

MS (EI): m/z (%) = 280 (12) [M]⁺, 196 (47), 85 (30), 62 (8), 57 (100), 41 (16), 29 (9).

HRMS (EI): m/z berechnet für $[C_{13}H_{13}BrO_2]^+$: 280.0099, gefunden: 280.0102.

Elementaranalyse: berechnet für $C_{13}H_{13}BrO_2$: C [%] = 55.54; H [%] = 4.66, gefunden: C [%] = 55.42; H [%] = 4.61.

Pivalinsäure(3-bromphenyl)ester (**35**)



Eine Lösung von 3-Bromphenol (220 mg, 1.27 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) wird nacheinander mit Pivaloylchlorid (172 μ L, 1.40 mmol) und NEt_3 (195 μ L, 1.40 mmol) versetzt und für 12 h bei Raumtemperatur gerührt.

Anschließend wird die nun trübe Reaktionsmischung mit dest. H_2O (5 mL) gewaschen und die Phasen separiert. Die wässr. Phase wird mit CH_2Cl_2 (1 x 5 mL; 1 x 10 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit einer ges. NaCl-Lösung (5 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Ester **35** wird als schwach gelbes Öl (322 mg, 1.25 mmol; 99 %) isoliert, das ohne weitere Reinigung eingesetzt wird.

DC (Hexan/EtOAc 30:1): R_f = 0.44; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 7.0.

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.36 (ddd, J = 8.0, 1.9, 1.0 Hz, 1H), 7.24–7.27 (m, 2H), 7.01 (ddd, J = 8.1, 2.2, 1.0 Hz, 1H), 1.35 (s, 9H).

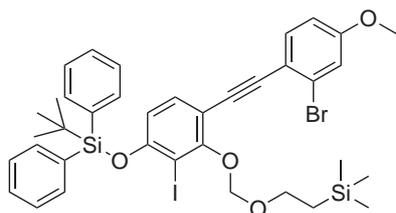
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 176.7, 151.6, 130.4, 128.8, 125.1, 122.3, 120.4, 39.1, 27.1.

IR (film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2975 (m), 2935 (w), 2907 (w), 2874 (w), 1755 (vs), 1584 (s), 1471 (s), 1426 (w), 1397 (w), 1367 (w), 1277 (m), 1265 (m), 1197 (s), 1111 (vs), 1063 (w), 1029 (w), 911 (w), 870 (w), 769 (w), 679 (w).

MS (EI): m/z (%) = 258 (5), 256 (5) [M]⁺, 174 (35), 172 (36), 85 (30), 57 (100), 41 (22), 29 (13).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[C_{11}H_{13}BrO_2+Na]^+$: 278.9991, gefunden: 278.9990.

2'-Brom-4-(*tert*-Butyldiphenylsilyloxy)-3-iod-4'-methoxy-2-((2-(trimethylsilyl)ethoxy)methoxy)tolan (41)



Durch eine Lösung des Aryliodids **29** (137 mg, 188 μmol), $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (5 mg, 7 μmol) und CuI (2.5 mg, 13 μmol) in NEt_3 (1 mL) wird für 60 s ein H_2/Ar -Gemisch (*ca.* 1:1 *v/v*) geleitet.²⁵ Dann wird das Alkin **39** (46 mg, 218 μmol) zugegeben und das Gemisch unter H_2/Ar -Atmosphäre in einem vorgeheizten Ölbad auf 55 °C erwärmt. Nach 19 h wird das Heizbad entfernt und die abgekühlte Lösung filtriert. Der Filterkuchen wird mit Toluol (*ca.* 5 mL) gewaschen und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Der dunkelbraune Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/EtOAc 20:1) und liefert das Tolan **41** als gelbes Öl (50 mg, 61 μmol ; 32 %). Weiteres Produkt (*ca.* 22 % (NMR)) liegt im Gemisch mit nicht umgesetztem Aryliodid **29** vor.

DC (Hexan/EtOAc 20:1): $R_f = 0.33$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.72–7.75 (m, 4H), 7.37–7.48 (m, 7H), 7.12 (d, $J = 2.6$ Hz, 1H), 7.04 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 6.80 (dd, $J = 8.7, 2.6$ Hz, 1H), 6.13 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 5.53 (s, 2H), 4.03–4.07 (m, 2H), 3.80 (s, 3H), 1.18 (s, 9H) 1.01–1.06 (m, 2H), 0.02 (s, 9H).

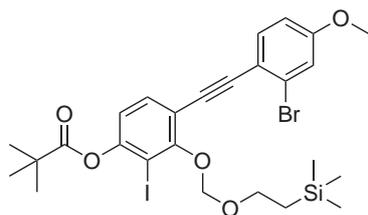
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 159.8, 159.2, 156.6, 135.4, 133.9, 133.7, 131.7, 130.2, 128.0, 126.0, 117.8 117.7, 114.3, 113.6, 109.6, 98.0, 91.3, 88.7, 88.2, 68.4, 55.6, 26.5, 26.4, 19.7, 18.2, -1.4.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2952 (w), 2858 (w), 1598 (m), 1493 (s), 1462 (m), 1428 (m), 1323 (m), 1284 (s), 1249 (m), 1225 (s), 1113 (m), 1029 (s), 938 (m), 834 (s), 695 (s).

MS (EI): m/z (%) = 815 (7), 814 (15), 812 (13) $[M]^+$, 757 (15), 756 (14), 755 (13), 701 (14), 700 (40), 699 (100), 698 (38), 697 (90), 573 (17), 572 (39), 571 (18), 570 (35), 309 (11), 197 (11), 135 (16), 73 (36).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[\text{C}_{37}\text{H}_{42}\text{BrIO}_4\text{Si}_2+\text{Na}]^+$: 835.0742, gefunden: 835.0752.

2'-Brom-3-iod-4'-methoxy-4-(pivaloyloxy)-2-((2-(trimethylsilyl)ethoxy)methoxy)tolan (42)



Durch eine Lösung des Aryliodids **26** (108 mg, 187 μmol), $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (5 mg, 7 μmol) und CuI (1.5 mg, 8 μmol) in NEt_3 (1 mL) wird für 60 s ein H_2/Ar -Gemisch (*ca.* 1:1 *v/v*) geleitet.²⁵ Dann wird das Alkin **39** (48 mg, 230 μmol) zugegeben und das Gemisch unter H_2/Ar -Atmosphäre in einem vorgeheizten Ölbad auf 55 °C erwärmt. Nach 2 h wird das Heizbad entfernt und die abgekühlte Lösung filtriert. Der Filterkuchen wird mit Toluol (*ca.* 5 mL) gewaschen und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Das verbleibende dunkelbraune Öl wird säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/EtOAc 20:1) und liefert Tolan **42** als gelbes Öl (139 mg, 183 μmol ; 98 %, verunreinigt mit 2,2,12,12-Tetramethyl-5,7,9-trioxa-2,12-disilatridecan, *ca.* 33 % (NMR)).

DC (Hexan/EtOAc 20:1): $R_f = 0.17$.

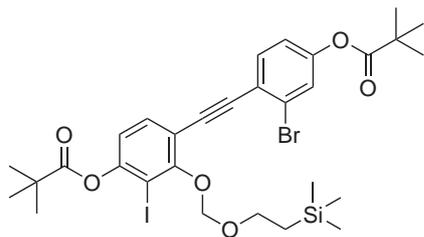
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.51 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.45 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 7.15 (d, $J = 2.5$ Hz, 1H), 6.84 (d, $J = 8.6, 2.5$ Hz, 1H), 5.52 (s, 2H), 3.97–4.01 (m, 2H), 3.82 (s, 3H), 3.62–3.67 (m, 2H), 1.42 (s, 9H) 0.97–1.01 (m, 2H), -0.01 (s, 9H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 175.7, 160.1, 159.0, 152.7, 134.1, 134.0, 126.2, 118.1, 117.9, 117.2, 114.5, 113.6, 98.1, 92.7, 90.1, 87.5, 68.4, 55.6, 39.4, 27.3, 18.1, -1.4.

MS (EI): m/z (%) = 660 (4), 658 (4) $[M]^+$, 603 (18), 602 (64), 601 (18), 600 (60), 519 (24), 518 (100), 517 (25), 516 (96), 503 (19), 501 (18), 422 (22), 73 (74), 57 (74).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{BrIO}_5\text{Si}+\text{Na}]^+$: 681.0139, gefunden: 681.0144.

2'-Brom-3-iod-4,4'-bis(pivaloyloxy)-2-((2-(trimethylsilyl)ethoxy)methoxy)-tolan (43)



Durch eine Lösung des Aryliodids **26** (6.11 g, 10.6 mmol) in NEt_3 (50 mL) wird für 7 min ein H_2/Ar -Gemisch (*ca.* 1:1 *v/v*) geleitet.²⁵ Nach Zugabe von $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (225 mg, 0.32 mmol) und CuI (61 mg, 0.32 mmol) wird durch die resultierende Suspension

für weitere 60 s das H_2/Ar -Gemisch geleitet. Dann wird das Alkin **40** (3.24 g, 11.5 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch unter einer H_2/Ar -Atmosphäre auf 55°C erwärmt. Nach 2.5 h wird das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Der Filterkuchen wird mit Toluol (100 mL) gewaschen, das Filtrat im Vakuum eingengt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/EtOAc 20:1). Tolan **43** wird als viskoses gelbes Öl (6.03 g, 8.27 mmol; 78 %) erhalten.

DC (Hexan/EtOAc 20:1): $R_f = 0.24$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.54 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.53 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 7.38 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H), 7.04 (dd, $J = 8.6, 2.2$ Hz, 1H), 6.85 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 5.52 (s, 2H), 3.97–4.01 (m, 2H), 1.43 (s, 9H), 1.35 (s, 9H), 0.97–1.02 (m, 2H), 0.00 (s, 9H).

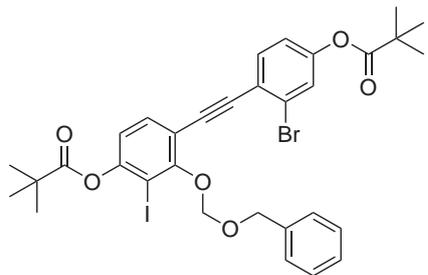
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 176.3, 175.7, 159.2, 153.0, 151.2, 134.2, 133.7, 125.9, 125.4, 122.4, 120.7, 118.2, 114.0, 98.2, 92.0, 90.1, 89.0, 68.5, 39.4, 39.2, 27.3, 27.0, 18.1, -1.4.

IR (film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2973 (s), 2906 (m), 2874 (m), 1757 (vs), 1595 (m), 1555 (w), 1489 (s), 1480 (s), 1459 (m), 1417 (w), 1396 (m), 1371 (m), 1275 (m), 1249 (s), 1211 (s), 1191 (s), 1154 (m), 1101 (vs), 1030 (s), 1001 (s), 938 (m), 906 (s), 859 (s), 836 (s), 796 (w), 756 (w), 693 (w).

MS (ESI): m/z (%) = 751 (100) [$M+\text{Na}$]⁺.

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{BrIO}_6\text{Si}+\text{Na}]^+$: 751.0558, gefunden: 751.0563.

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{BrIO}_6\text{Si}$: C [%] = 49.39; H [%] = 5.25, gefunden: C [%] = 49.31; H [%] = 5.17.

2'-Brom-3-iod-4,4'-bis(pivaloyloxy)-2-(benzyloxymethoxy)tolan (44)

Durch eine Lösung des Aryliodids **40** (596 mg, 1.05 mmol) in NEt₃ (5 mL) wird für 5 min ein H₂/Ar-Gemisch (ca. 1:1 *v/v*) geleitet.²⁵ Nach Zugabe von [Pd(PPh₃)₂Cl₂] (22 mg, 0.03 mmol) und CuI (6 mg, 0.03 mmol) wird durch die resultierende Suspensi-

on für weitere 60 s das H₂/Ar-Gemisch geleitet. Dann wird das Alkin **27** (296 mg, 1.05 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch unter einer H₂/Ar-Atmosphäre auf 55 °C erwärmt. Nach 2 h wird das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Der Filterkuchen wird mit Toluol (50 mL) gewaschen und das Filtrat im Vakuum eingengt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/EtOAc 10:1). **44** wird als gelbes Öl (563 mg, 0.78 mmol; 75 %) erhalten.

DC (Hexan/EtOAc 10:1): $R_f = 0.33$.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.55 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.48 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.36 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H), 7.25–7.35 (m, 5H), 7.00 (dd, $J = 8.5, 2.3$ Hz, 1H), 6.87 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 5.59 (s, 2H), 5.00 (s, 2H), 1.43 (s, 9H), 1.35 (s, 9H).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 176.4, 175.7, 159.3, 153.1, 151.2, 137.3, 134.2, 133.7, 128.4, 127.9, 127.8, 125.9, 125.5, 122.4, 120.8, 118.4, 114.1, 97.9, 92.1, 90.1, 89.0, 72.2, 39.4, 39.2, 27.3, 27.0.

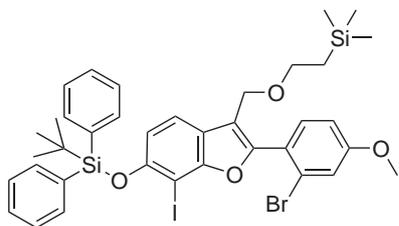
IR (film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3065 (w), 3031 (w), 2974 (s), 2934 (m), 2906 (m), 2873 (m), 1756 (s), 1594 (m), 1555 (w), 1489 (s), 1480 (s), 1458 (s), 1396 (m), 1371 (m), 1275 (m), 1253 (s), 1209 (s), 1191 (s), 1159 (s), 1101 (vs), 1030 (s), 1002 (s), 906 (s), 885 (m), 830 (w), 796 (w), 739 (m), 698 (m), 603 (w), 570 (w).

MS (EI): m/z (%) = 718 (1) [M]⁺, 688 (10), 604 (36), 520 (15), 91 (54), 85 (11), 57 (100).

HRMS (ESI): m/z berechnet für [C₃₂H₃₂BrIO₆+Na]⁺: 741.0319, gefunden: 741.0324.

Elementaranalyse: berechnet für C₃₂H₃₂BrIO₆: C [%] = 53.43; H [%] = 4.48, gefunden: C [%] = 53.52; H [%] = 4.56.

2-(2-Brom-4-methoxyphenyl)-6-(*tert*-Butyldiphenylsilyloxy)-7-iod-3-((2-(trimethylsilyl)ethoxy) methyl)benzo[*b*]furan (45a)



Das Tolan **41** (50 mg, 61 μmol) und 4 Å Molekularsieb (70 mg, gepulvert) werden in Toluol (0.5 mL) suspendiert und für 5 min gerührt. Nach der Zugabe von PtCl_2 (1 mg, 4 μmol) wird für 30 s CO durch die Lösung geleitet.

Die kräftig gerührte Mischung wird dann unter CO-Atmosphäre (1 atm) in einem auf 85 °C vorgeheizten Ölbad für 5.5 h erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch filtriert und im Vakuum eingengt. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Hexan/EtOAc 20:1) ergibt Benzofuran **45a** als gelbes Öl (9 mg, 11 μmol ; 18 %) neben Benzofuran **45b** als farbloses Öl (11 mg, 16 μmol ; 26 %) und unumgesetztem Tolan **41** (4 mg, 5 μmol ; 8 %).

DC (Hexan/EtOAc 20:1): $R_f = 0.20$.

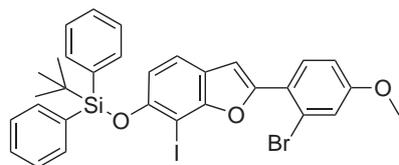
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.75–7.79 (m, 4H), 7.36–7.45 (m, 7H), 7.25 (d, $J = 2.6$ Hz, 1H), 7.16 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 6.94 (dd, $J = 8.6, 2.6$ Hz, 1H), 6.39 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 4.41 (s, 2H), 3.86 (s, 3H), 3.40–3.46 (m, 2H), 1.18 (s, 9H), 0.82–0.85 (m, 2H), -0.08 (s, 9H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3 , charakteristische Signale): δ [ppm] = 160.9, 153.2, 151.8, 135.5, 133.3, 132.3, 130.0, 127.9, 124.8, 122.1, 119.9, 118.5, 114.8, 113.3, 95.7, 67.6, 63.3, 55.7, 26.5, 19.8, 18.2, -1.5.

MS (EI): m/z (%) = 816 (14), 815 (37), 814 (80), 813 (34), 812 (67) [M]⁺, 759 (16), 758 (43), 757 (100), 756 (42), 755 (87), 699 (19), 698 (12), 697 (29), 695 (13), 655 (14), 653 (13), 632 (12), 631 (30), 630 (69), 629 (29), 628 (60), 575 (10), 574 (21), 514 (15), 513 (11), 512 (14), 449 (10), 448 (27), 447 (13), 433 (21), 432 (37), 431 (14), 417 (15), 253 (23), 216 (16), 197 (11), 135 (11), 73 (31).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[\text{C}_{37}\text{H}_{42}\text{BrIO}_4\text{Si}_2+\text{Na}]^+$: 835.0742, gefunden: 835.0746.

2-(2-Brom-4-methoxyphenyl)-7-iod-6-(*tert*-Butyldiphenylsilyloxy)benzo[*b*]furan (45b)



DC (Hexan/EtOAc 20:1): $R_f = 0.38$.

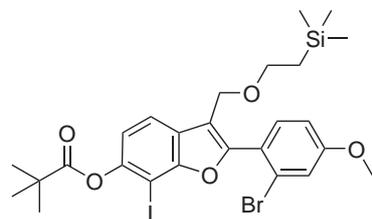
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.95 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 7.73–7.79 (m, 4H), 7.36–7.47 (m, 7H), 7.23 (d, $J = 2.6$ Hz, 1H), 7.02 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.00 (dd, $J = 8.8, 2.6$ Hz, 1H), 6.37 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 3.86 (s, 3H), 1.19 (s, 9H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 159.6, 155.8, 153.2, 152.9, 135.5, 132.3, 130.5, 130.0, 127.9, 123.5, 122.4, 120.9, 120.3, 119.3, 115.0, 113.9, 106.1, 69.9, 55.6, 26.5, 19.8.

MS (EI): m/z (%) = 685 (18), 684 (47), 683 (17), 682 (43) [M] $^+$, 628 (21), 627 (62), 626 (21), 625 (58), 501 (35), 500 (100), 499 (41), 498 (94), 485 (10).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{BrIO}_3\text{Si}+\text{Na}]^+$: 704.9928, gefunden: 704.9918.

2-(2-Brom-4-methoxyphenyl)-7-iod-6-(pivaloyloxy)-3-((2-(trimethylsilyl)ethoxy)methyl)benzo[*b*]furan (46a)



Das Tolan **42** (33 mg, 50 μmol) und 4 Å Molekularsieb (46 mg, gepulvert) werden in Toluol (0.8 mL) suspendiert und das Gemisch für 45 min gerührt. Nach Zugabe von PtCl_2 (1 mg, 4 μmol) wird für 30 s CO durch die Suspension geleitet. Die kräftig gerührte Mischung wird dann unter CO-Atmosphäre (1 atm) in einem auf 85 °C vorgeheizten Ölbad für 1 h erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch filtriert und im Vakuum eingedunstet. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Hexan/EtOAc 10:1) ergibt Benzofuran **46a** als gelbes Öl (20 mg, 30 μmol ; 61 %) neben ca. 4 mg (15 %) eines farblosen Feststoffs, vermutlich 2-(2-Brom-4-methoxyphenyl)-7-iod-6-(pivaloyloxy)benzo[*b*]furan (**46b**).

DC (Hexan/EtOAc 10:1): $R_f = 0.31$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.67 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.43 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 7.26 (d, $J = 2.6$ Hz, 1H), 6.99 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 6.96 (dd, $J = 8.6, 2.5$ Hz, 1H), 4.52 (s, 2H), 3.87 (s, 3H), 3.46–3.50 (m, 2H), 1.46 (s, 9H), 0.87–0.92 (m, 2H), -0.03 (s,

9H).

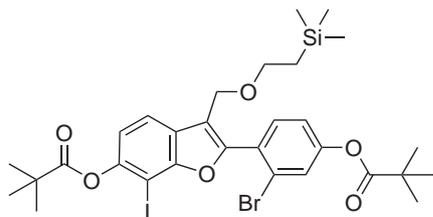
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 176.5, 161.1, 155.6, 153.3, 149.3, 133.3, 126.1, 124.8, 123.1, 120.7, 118.6, 117.9, 116.0, 113.3, 72.1, 67.5, 63.2, 55.7, 39.4, 27.4, 18.2, -1.4.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2956 (w), 2857 (w), 1754 (s), 1595 (m), 1491 (m), 1466 (m), 1408 (m), 1290 (m), 1262 (m), 1248 (m), 1219 (s), 1186 (m), 1098 (vs), 1029 (vs), 832 (vs), 754 (m), 733 (m), 692 (m), 667 (m).

MS (EI): m/z (%) = 661 (32), 660 (100), 659 (32), 658 (93) [M] $^+$, 577 (23), 576 (85), 575 (24), 574 (81), 543 (19), 541 (18), 460 (43), 459 (26), 458 (44), 457 (20), 379 (22), 378 (56), 377 (15), 363 (19), 251 (15), 73 (39), 57 (49).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{BrIO}_5\text{Si}+\text{Na}]^+$: 681.0139, gefunden: 681.0139.

2-(2-Brom-4-pivaloyloxyphenyl)-7-iod-6-(pivaloyloxy)-3-((2-(trimethylsilyl)ethoxy)methyl)benzo[*b*]furan (47)



Das Tolan **43** (2.23 g, 3.06 mmol) und 4 Å Molekularsieb (1.10 g, gepulvert) werden in Toluol (16 mL) suspendiert und das Gemisch für 5 min gerührt. Nach der Zugabe von PtCl_2 (81 mg, 0.31 mmol) wird für

7 min CO durch die Suspension geleitet. Die kräftig gerührte Mischung wird dann unter CO-Atmosphäre (1 atm) in einem auf 85 °C vorgeheizten Ölbad für 4 h erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch filtriert und im Vakuum eingedunstet. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Hexan/EtOAc 10:1) ergibt **47** als beigen Feststoff (1.85 g, 2.53 mmol; 83 %).

Schmelzbereich: 145–146 °C.

DC (Hexan/EtOAc 10:1): R_f = 0.35.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.68 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.54 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.48 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 7.17 (dd, J = 8.3, 2.3 Hz, 1H), 7.00 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 4.53 (s, 2H), 3.48–3.52 (m, 2H), 1.46 (s, 9H), 1.38 (s, 9H), 0.89–0.93 (m, 2H), -0.02 (s, 9H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 176.5, 176.5, 155.7, 152.4, 152.4, 149.5,

133.1, 128.2, 126.6, 125.9, 124.2, 120.9, 120.7, 118.1, 116.7, 72.2, 67.7, 63.2, 39.4, 39.2, 27.4, 27.1, 18.2, -1.4.

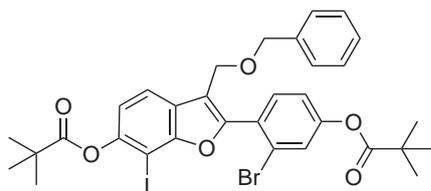
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2971 (m), 2906 (w), 2873 (w), 1756 (s), 1614 (w), 1589 (w), 1477 (m), 1409 (m), 1397 (m), 1367 (w), 1331 (w), 1276 (w), 1250 (m), 1195 (s), 1102 (vs), 1029 (m), 982 (w), 922 (w), 907 (w), 885 (w), 858 (m), 836 (m), 756 (w), 693 (w).

MS (EI): m/z (%) = 728 (34) [M]⁺, 644 (34), 611 (5), 528 (9), 444 (6), 364 (16), 85 (12), 73 (23), 57 (100).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[C_{30}H_{38}BrIO_6Si+Na]^+$: 751.0558, gefunden: 751.0551.

Elementaranalyse: berechnet für $C_{30}H_{38}BrIO_6Si$: C [%] = 49.39; H [%] = 5.25, gefunden: C [%] = 49.47; H [%] = 5.21.

2-(2-Brom-4-pivaloyloxyphenyl)-7-iod-6-(pivaloyloxy)-3-(benzyloxymethyl)-benzo[*b*]furan (48)



Das Tolan **44** (254 mg, 0.35 mmol) und 4 Å Molekularsieb (320 mg, gepulvert) werden in Toluol (4 mL) suspendiert und das Gemisch für 5 min gerührt. Nach der Zugabe von $PtCl_2$ (10 mg, 0.04 mmol) wird für

3 min CO durch die Lösung geleitet. Die kräftig gerührte Mischung wird dann unter CO-Atmosphäre (1 atm) in einem auf 85 °C vorgeheizten Ölbad für 3 h erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch filtriert und im Vakuum eingengt. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Hexan/EtOAc 10:1) ergibt **48** als gelboranges Öl (155 mg, 0.22 mmol; 61 %).

DC (Hexan/EtOAc 10:1): R_f = 0.25.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.66 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.52 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.48 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 7.24–7.32 (m, 5H), 7.14 (dd, J = 8.4, 2.3 Hz, 1H), 7.01 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 4.62 (s, 2H), 4.48 (s, 2H), 1.46 (s, 9H), 1.39 (s, 9H).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 176.5, 176.4, 155.8, 152.8, 152.5, 149.6, 137.8, 133.1, 128.4, 128.1, 127.9, 127.8, 126.7, 125.8, 124.2, 120.8, 120.7, 118.2, 116.3, 77.2, 72.2, 63.0, 39.4, 39.2, 27.4, 27.1.

IR (film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3064 (w), 3030 (w), 2972 (s), 2932 (m), 2906 (m), 2871 (m), 1756

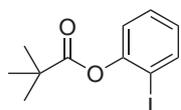
(s), 1589 (m), 1566 (w), 1478 (s), 1409 (s), 1396 (s), 1385 (m), 1367 (m), 1330 (m), 1276 (m), 1256 (m), 1194 (s), 1102 (vs), 1028 (s), 983 (m), 941 (w), 904 (m), 884 (m), 829 (w), 795 (w), 736 (m), 697 (m), 585 (w).

MS (EI): m/z (%) = 718 (36) $[M]^+$, 634 (41), 528 (10), 444 (8), 364 (11), 91 (29), 57 (100).

HRMS (EI): m/z berechnet für $[C_{32}H_{32}BrIO_6]^+$: 718.0427, gefunden: 718.0425.

Elementaranalyse: berechnet für $C_{32}H_{32}BrIO_6$: C [%] = 53.43; H [%] = 4.48, gefunden: C [%] = 53.42; H [%] = 4.55.

Pivalinsäure(2-iodphenyl)ester (**49**)



Eine auf 0 °C gekühlte Lösung von 2-Iodphenol (1.10 g, 5.00 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) wird tropfenweise mit Pivaloylchlorid (0.68 mL, 5.50 mmol) und NEt_3 (0.76 mL, 5.50 mmol) versetzt. Nach 30 min wird das Eisbad entfernt und das Gemisch für weitere 2.5 h gerührt. Dann wird die Reaktionsmischung mit dest. H_2O (10 mL) gewaschen und die wässr. Phase mit EtOAc (10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Hexan/EtOAc 50:1) liefert **49** als farbloses Öl (1.45 g, 4.76 mmol; 95 %).

DC (Hexan/EtOAc 50:1): R_f = 0.31; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 7.7.

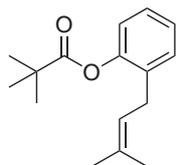
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.83 (dd, J = 7.9, 1.5 Hz, 1H), 7.35 (ddd, J = 8.1, 7.4, 1.5 Hz, 1H), 7.07 (dd, J = 8.1, 1.5 Hz, 1H), 6.96 (ddd, J = 7.9, 7.5, 1.5 Hz, 1H), 1.42 (s, 9H).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 176.1, 151.3, 139.5, 129.3, 127.3, 122.9, 90.2, 39.2, 27.3.

IR (film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3064 (w), 2974 (m), 2933 (w), 2905 (w), 2872 (w), 1759 (s), 1577 (w), 1479 (m), 1466 (s), 1440 (m), 1397 (m), 1367 (w), 1276 (m), 1258 (m), 1206 (s), 1118 (s), 1103 (vs), 1029 (m), 1019 (s), 942 (w), 891 (w), 831 (w), 746 (s), 647 (w).

MS (EI): m/z (%) = 304 (21) $[M]^+$, 220 (100), 92 (9), 85 (23), 57 (68), 41 (17).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[C_{11}H_{13}IO_2+Na]^+$: 326.9852, gefunden: 326.9854.

Pivalinsäure(2-(3-methylbut-2-enyl)phenyl)ester (50)

Eine Suspension von aktiviertem Zinkstaub (59 mg, 0.90 mmol) in THF (1.0 mL) wird bei 0 °C tropfenweise mit Prenylbromid (134 μ L, 0.90 mmol) versetzt und für 2 h gerührt.³⁵ Dann wird [Pd(dppf)Cl₂] (22 mg, 30 μ mol) zugegeben und eine Lösung von **49** (91 mg, 0.30 mmol) in NMP (1.0 mL) zugetropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch innerhalb von 20 min auf 100 °C erhitzt und für 1 h gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird eine ges. NH₄Cl-Lösung (3 mL) zugegeben und das Reaktionsgemisch mit EtOAc (10 mL) verdünnt. Die Phasen werden separiert und die wässr. Phase mit EtOAc extrahiert (3 x je 5 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Hexan/EtOAc 50:1) liefert **50** als farbloses Öl (70 mg, 0.28 mmol; 95 %).

DC (Hexan/EtOAc 50:1): $R_f = 0.45$; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 8.2.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.13–7.24 (m, 3H), 6.96–6.98 (m, 1H), 5.26 (tsept, $J = 7.1, 1.4$ Hz, 1H), 3.23 (d, $J = 7.1$ Hz, 2H), 1.74–1.75 (m, 3H), 1.68–1.69 (m, 3H), 1.38 (s, 9H).

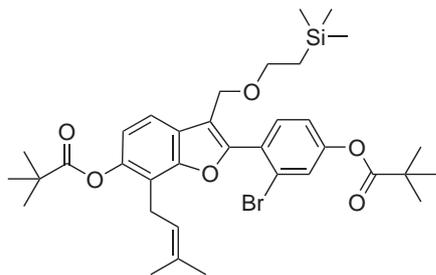
¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 176.9, 149.1, 133.5, 133.2, 129.8, 126.9, 125.8, 122.0, 121.6, 39.2, 28.3, 27.2, 25.7, 17.8.

IR (film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3063 (w), 3035 (w), 2973 (s), 2931 (m), 2914 (m), 2874 (m), 1751 (m), 1672 (w), 1584 (w), 1480 (s), 1453 (s), 1396 (m), 1376 (w), 1368 (w), 1278 (s), 1210 (s), 1172 (s), 1120 (vs), 1029 (w), 942 (w), 893 (w), 855 (w), 812 (w), 777 (w), 746 (s).

MS (EI): m/z (%) = 246 (9) [M]⁺, 161 (41), 147 (31), 133 (7), 107 (41), 91 (8), 85 (8), 57 (100), 41 (17).

HRMS (EI): m/z berechnet für [C₁₆H₂₂O₂+Na]⁺: 269.1512, gefunden: 269.1509.

2-(2-Brom-4-pivaloyloxyphenyl)-7-(3-methylbut-2-enyl)-6-(pivaloyloxy)-3-((2-(trimethylsilyl)ethoxy)methyl)benzo[*b*]furan (51)



Variante 1: Eine Suspension von aktiviertem Zinkstaub (14 mg, 200 μmol) in THF (0.1 mL) wird bei 0 °C tropfenweise mit Prenylbromid (24 μL , 200 μmol) versetzt und für 2 h gerührt.³⁵ Dann wird mit [Pd(dppf)Cl₂] (2.5 mg, 3 μmol) und nach weiteren

5 min **47** (25 mg, 34 μmol) und NMP (0.1 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird auf 100 °C erhitzt und für 3 h gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird eine ges. NH₄Cl-Lösung (1 mL) zugegeben und das Reaktionsgemisch mit EtOAc (4 mL) verdünnt. Die Phasen werden separiert und die wässr. Phase mit EtOAc extrahiert (2 x je 4 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Hexan/EtOAc 20:1) liefert ein farbloses Öl (10 mg, davon *ca.* 12 μmol **51**; 35 %), als Gemisch (*ca.* 4:1 *mol/mol* NMR) mit dem protiodeiodierten Aromaten.

Variante 2 nach einer Methode von KNOCHEL *et al.*³⁹

Eine Lösung des Aryliodids **47** (50 mg, 70 μmol) und [Li(acac)] (1 mg, 9 μmol) in NMP (0.1 mL) wird auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von Diisopropylzink in Toluol (1 M, 40 μL , 40 μmol) versetzt. Nach 5 min wird die Lösung auf 25 °C erwärmt und nach weiteren 30 min auf –30 °C gekühlt. Dann werden nacheinander eine Lösung von CuCN · 2 LiCl in THF (0.1 M, 70 μL , 7 μmol) und frisch dest. Prenylbromid (40 μL , 340 μmol) zugesetzt. Die Mischung wird für 2 h gerührt und dann bei 0 °C mit ges. NH₄Cl-Lösung (1 mL) versetzt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit EtOAc (10 mL) verdünnt und mit dest. H₂O (10 mL) gewaschen. Die wässr. Phase wird mit EtOAc extrahiert (2 x je 10 mL), die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum zur Trockne eingengt. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Hexan/EtOAc 10:1) liefert **51** als farbloses Öl (36 mg, 53 μmol ; 76 %).

DC (Hexan/EtOAc 10:1): $R_f = 0.38$.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.55 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.52 (d, $J = 8.4$ Hz,

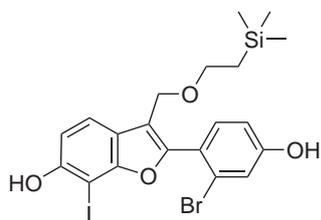
1H), 7.48 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H), 7.16 (dd, $J = 8.4, 2.3$ Hz, 1H), 6.93 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 5.30 (m, 1H), 4.53 (s, 2H), 3.45–3.54 (m, 4H), 1.75 (s, 3H), 1.66 (s, 3H), 1.41 (s, 9H), 1.38 (s, 9H), 0.92 (m, 2H), -0.02 (s, 9H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 177.3, 176.5, 153.5, 152.0, 151.9, 146.4, 133.0, 132.6, 128.9, 126.6, 126.0, 124.0, 121.2, 120.5, 118.2, 118.0, 117.8, 115.9, 67.6, 62.9, 39.2 (2C), 27.3, 27.1, 25.7, 23.4, 18.2, 18.0, -1.4.

MS (EI): m/z (%) = 670 (42) [M] $^+$, 586 (20), 553 (9), 451 (11), 306 (6), 250 (10), 85 (12), 73 (28), 57 (100).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[\text{C}_{35}\text{H}_{47}\text{BrO}_6\text{Si}+\text{Na}]^+$: 693.2218, gefunden: 693.2215.

2-(2-Brom-4-hydroxyphenyl)-7-iod-3-((2-(trimethylsilyl)ethoxy)methyl)-benzo[*b*]furan-6-ol (52)



Eine Suspension von **47** (50 mg, 68 μmol) in MeOH (2 mL) und bei Raumtemperatur mit K_2CO_3 (19 mg, 137 μmol) versetzt. Nach 3.5 h wird dest. H_2O (10 mL) zugegeben, mit Salzsäure (2 M) angesäuert (pH 6) und danach mit EtOAc

(10 mL) extrahiert. Dann werden die Phasen separiert, die wässr. Phase mit Salzsäure (2 M) auf pH 1 gebracht und mit EtOAc extrahiert (3x je 10 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingedampft. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Hexan/EtOAc 2:1) liefert **52** als harziges Öl (30 mg, 53 μmol ; 79 %).

DC (Hexan/EtOAc 2:1): $R_f = 0.38$.

^1H -NMR (400 MHz, D_6 -Aceton): δ [ppm] = 9.18 (s, br, 2H), 8.36 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.45 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.27 (d, $J = 2.5$ Hz, 1H), 7.00 (dd, $J = 8.4, 2.5$ Hz, 1H), 6.96 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 4.49 (s, 2H), 3.50–3.54 (m, 2H), 0.86–0.90 (m, 2H), -0.04 (s, 9H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, D_6 -Aceton): δ [ppm] = 160.3, 157.0, 156.2, 152.4, 134.6, 125.3, 123.1, 122.2, 121.7, 120.8, 117.0, 115.6, 112.2, 67.9, 65.0, 63.7, 18.7, -1.2.

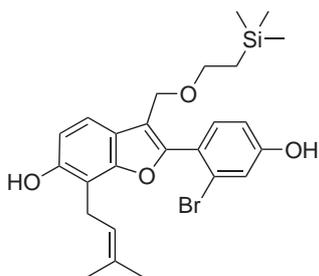
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3394 (m, br), 3088 (m, br), 2951 (m), 2923 (m), 2895 (m), 2873 (m), 1600 (s), 1573 (m), 1478 (s), 1414 (s), 1347 (w), 1283 (s), 1250 (s), 1218 (m), 1175 (s), 1108 (w), 1082 (s), 1066 (m), 1046 (m), 1031 (m), 1006 (w), 990 (w), 863 (s), 837

(s), 811 (w), 765 (w), 695 (w), 668 (w), 612 (w).

MS (EI): m/z (%) = 560 (76) $[M]^+$, 444 (40), 380 (10), 364 (100), 317 (5), 273 (5), 237 (12), 208 (6), 199 (6), 181 (7), 152 (8), 73 (49), 45 (5).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[C_{20}H_{22}BrIO_4Si+Na]^+$: 582.9408, gefunden: 582.9408.

2-(2-Brom-4-hydroxyphenyl)-7-(3-methylbut-2-enyl)-3-((2-(trimethylsilyl)ethoxy)methyl)benzo[b]furan-6-ol (53) nach einer Methode von KNOCHEL *et al.*³⁷



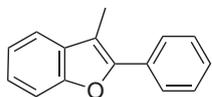
Eine Suspension von LiCl (8 mg, 178 μ mol) in THF (0.5 mL) wird mit **52** (25 mg, 44 μ mol) versetzt und auf -30°C gekühlt. Dann wird tropfenweise eine Lösung von MeMgCl in THF (2.7 M, 33 μ L, 89 μ mol) zugegeben. Nach 30 min wird eine Lösung von *i*-PrMgCl in THF (2.0 M, 45 μ L, 89 μ mol) zugetropft und das Gemisch innerhalb von 5 min auf 0°C aufgewärmt. Der Umsatz des I-Mg-Austauschs wird mittels HPLC/MS verfolgt. Dabei wird ein Aliquot mit ges. NH_4Cl -Lösung protoniert und das Verhältnis von **52** zum protiodeiodierten Benzofuran bestimmt. Nach 130 min (ca. 85 % Umsatz) wird das Reaktionsgemisch wieder auf -30°C gekühlt und für 70 min gerührt. Dann werden nacheinander eine Lösung von $\text{CuCN} \cdot 2\text{LiCl}$ in THF (0.1 M, 45 μ L, 4.5 μ mol) und Prenylbromid (13 μ L, 111 μ mol) zugesetzt. Die Mischung wird für weitere 70 min gerührt und danach bei 0°C mit MeOH (250 μ L) versetzt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit ges. NH_4Cl -Lösung (2 mL), CH_2Cl_2 (5 mL) verdünnt und mit dest. H_2O (5 mL) gewaschen. Die wässr. Phase wird mit CH_2Cl_2 extrahiert (3 x je 5 mL), die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum zur Trockne eingengt. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Hexan/EtOAc 4:1) liefert **53** (10.6 mg, 21 μ mol; 48 %).

DC (Hexan/EtOAc 2:1): $R_f = 0.64$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_6 -Aceton): δ [ppm] = 9.20 (s, 1H), 8.32 (s, 1H), 7.43 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.36 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.26 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H), 6.99 (dd, $J = 8.4, 2.5$ Hz, 1H), 6.87 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 4.49 (s, 2H), 3.58 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 3.50–3.54 (m, 2H), 1.78–1.79 (m, 3H), 1.63 (d, $J = 1.2$ Hz, 3H), 0.86–0.90 (m, 2H), -0.03 (s, 9H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, D_6 -Aceton): δ [ppm] = 160.0, 155.0, 153.5, 152.1, 134.5, 131.8, 125.0, 123.8, 123.3, 122.2, 120.9, 118.5, 116.1, 115.5, 112.7, 112.1, 67.8, 63.6, 25.9, 23.4, 18.7, 18.0, -1.2.

3-Methyl-2-phenylbenzo[*b*]furan (56) nach einer Methode von FALCK *et al.*⁴²



Eine Suspension von $\text{CrCl}_2 \cdot 1.8 \text{ THF}$ (86 mg, 0.34 mmol) und LiI (61 mg, 0.46 mmol) in einer Mischung aus zuvor entgastem EtOAc und H_2O (1 mL, 200:1 *v/v*) wird mit Ether **17** (37 mg, 0.11 mmol) versetzt und auf 75°C erwärmt. Nach 19 h wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, mit dest. H_2O (10 mL) verdünnt und mit Et_2O extrahiert (4 x je 10 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (10 mL) und dest. H_2O (10 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingedampft. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Hexan/ EtOAc 50:1) ergibt **56** als farbloses Öl (17 mg, 0.08 mmol; 72 %).

DC (Hexan/ EtOAc 50:1): $R_f = 0.60$; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 9.4.

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.72–7.75 (m, 2H), 7.37–7.47 (m, 4H), 7.14–7.30 (m, 3H), 2.40 (s, 3H).

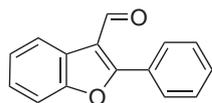
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 153.8, 150.7, 131.4, 131.2, 128.6, 127.9, 126.7, 124.3, 122.3, 119.3, 111.3, 110.9, 9.5.

IR (film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3058 (m), 2949 (m), 2922 (m), 2866 (m), 1608 (w), 1596 (w), 1571 (w), 1494 (m), 1476 (m), 1456 (s), 1443 (s), 1385 (w), 1362 (w), 1344 (w), 1293 (w), 1260 (s), 1213 (s), 1114 (m), 1100 (m), 1069 (m), 1006 (m), 877 (w), 807 (w), 766 (s), 743 (vs), 717 (w), 693 (s), 664 (w), 530 (w), 490 (w).

MS (EI): m/z (%) = 208 (100) [M]⁺, 178 (15), 131 (12), 104 (6), 89 (6), 76 (6).

HRMS (EI)(neg): m/z berechnet für [$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}-\text{H}$]⁻: 207.0810, gefunden: 207.0811.

Die analytischen Daten stimmen mit bereits publizierten Werten überein.^{117,118}

2-Phenylbenzo[*b*]furan-3-carbaldehyd (57)

Eine Lösung von **17** (23 mg, 71 μmol) in CH_2Cl_2 (0.9 mL) wird mit dest. H_2O (0.1 mL) und DDQ (32 mg, 142 μmol) versetzt. Nach 3.3 h wird das Reaktionsgemisch mit EtOAc (5 mL) verdünnt und mit ges. NaHCO_3 -Lösung (5 mL) gewaschen. Die wässr. Phase wird mit EtOAc extrahiert (2 x je 5 mL), die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingedampft. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Hexan/EtOAc 10:1) ergibt **57** als schwach beigen Feststoff (16 mg, 70 μmol ; 98 %).

DC (Hexan/EtOAc 10:1): $R_f = 0.25$; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 10.4.

Schmelzbereich: 70–71 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 10.36 (s, 1H), 8.27–8.31 (m, 1H), 7.85–7.89 (m, 2H), 7.55–7.60 (m, 4H), 7.37–7.44 (m, 2H).

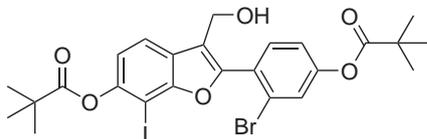
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 186.6, 165.3, 154.0, 131.1, 129.1 (2C), 128.6, 126.0, 125.4, 124.8, 122.7, 117.5, 111.1.

IR (film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3061 (w), 2838 (w), 2759 (w), 1668 (vs), 1604 (w), 1590 (w), 1583 (w), 1560 (m), 1492 (w), 1477 (s), 1453 (s), 1444 (s), 1401 (m), 1377 (s), 1342 (w), 1284 (w), 1255 (w), 1199 (s), 1136 (w), 1109 (w), 1071 (s), 1027 (w), 1008 (w), 911 (m), 841 (s), 769 (m), 745 (s), 693 (s), 674 (m), 577 (w), 539 (m), 488 (m).

MS (EI): m/z (%) = 222 (93) [M]⁺, 221 (100), 194 (12), 165 (45), 139 (8), 111 (5), 82 (7), 63 (5).

HRMS (ESI): m/z für $[\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2+\text{Na}]^+$: 245.0573, gefunden: 245.0571.

Die analytischen Daten stimmen mit bereits publizierten Werten überein.¹¹⁹

2-(2-Brom-4-pivaloyloxyphenyl)-7-iod-6-(pivaloyloxy)-3-(hydroxymethyl)-benzo[*b*]furan (58)

Eine Lösung von **48** (5 mg, 7 μmol) in CH_2Cl_2 (0.5 mL) wird mit dest. H_2O (5 μL) und DDQ (16 mg, 70 μmol) versetzt und auf 80 °C erhitzt. Nach 19 h wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel im Ar-Strom verdampft. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Hex-

an/EtOAc 4:1) ergibt **58** als gelbes Öl (4 mg, 6 μ mol; 91 %).

DC (Hexan/EtOAc 4:1): $R_f = 0.17$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.73 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.55 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.49 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H), 7.18 (dd, $J = 8.4, 2.3$ Hz, 1H), 7.02 (d, $J = 8.3$ Hz, 4.75 (s, 2H), 1.67 (s, br, 1H), 1.46 (s, 9H), 1.38 (s, 9H).

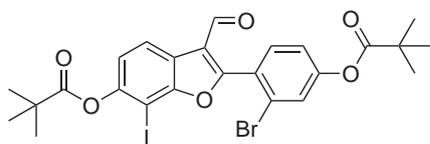
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 176.5, 176.5, 155.8, 152.5, 151.8, 149.7, 133.1, 128.0, 126.6, 125.6, 124.0, 120.9, 120.6, 118.5, 118.3, 72.4, 56.4, 39.4, 39.2, 27.4, 27.1.

IR (film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3402 (w), 2975 (m), 2932 (w), 2873 (w), 1756 (s), 1590 (w), 1566 (w), 1477 (m), 1470 (m), 1410 (m), 1397 (m), 1367 (w), 1330 (m), 1276 (m), 1257 (m), 1194 (s), 1100 (vs), 1029 (m), 989 (w), 886 (w), 832 (w), 799 (w), 757 (w).

MS (EI): m/z (%) = 628 (18) [M]⁺, 544 (33), 460 (11), 85 (11), 57 (100).

HRMS (EI): m/z berechnet für $[\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{BrIO}_6]^+$: 627.9958, gefunden: 627.9957.

2-(2-Brom-4-pivaloyloxyphenyl)-7-iod-6-(pivaloyloxy)benzo[*b*]furan-3-carbaldehyd (**59**)



Der Ether **47** (1.82 g, 2.49 mmol) wird in einer Mischung aus MeCN (250 mL) und dest. H_2O (7.5 mL) gelöst, mit $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (CAN) (4.10 g,

7.48 mmol) versetzt und das Reaktionsgemisch für 16 h bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit dest. H_2O (400 mL) versetzt und extrahiert (2 x je 150 mL MTBE, 1 x 50 mL EtOAc, 2 x je 50 mL Et_2O). Die vereinigten organischen Extrakte werden über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingedunstet. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Hexan/EtOAc 6:1) ergibt **59** als beigen Schaum (1.40 g, 2.23 mmol; 89 %).

Schmelzbereich: 176–177 °C.

DC (Hexan/EtOAc 6:1): $R_f = 0.44$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 9.99 (s, 1H), 8.21 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.63 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.57 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H), 7.26 (dd, $J = 8.4, 2.3$ Hz, 1H), 7.12 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 1.46 (s, 9H), 1.39 (s, 9H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 186.1, 176.3, 176.2, 163.8, 155.8, 153.5, 150.7, 133.5, 127.3, 126.3, 124.0, 122.8, 122.0, 121.1, 120.2, 119.6, 72.2, 39.4, 39.3, 27.3, 27.0.

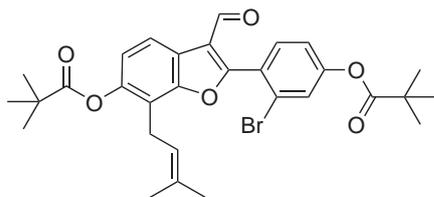
IR (film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3085 (w), 2975 (s), 2934 (m), 2872 (m), 2784 (w), 1758 (vs), 1680 (s), 1605 (m), 1578 (m), 1474 (s), 1400 (s), 1370 (m), 1326 (w), 1275 (m), 1258 (m), 1235 (m), 1196 (s), 1099 (vs), 1032 (s), 982 (m), 922 (m), 903 (m), 885 (m), 832 (m), 796 (m), 755 (w), 677 (w), 586 (w), 538 (w).

MS (EI): m/z (%) = 626 (10) [M] $^+$, 542 (12), 463 (13), 379 (13), 85 (18), 57 (100).

HRMS (EI): m/z berechnet für $[\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{BrIO}_6]^+$: 625.9801, gefunden: 625.9799.

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{BrIO}_6$: C [%] = 47.87; H [%] = 3.86, gefunden: C [%] = 48.00; H [%] = 3.93.

2-(2-Brom-4-pivaloyloxyphenyl)-7-(3-methylbut-2-enyl)-6-(pivaloyloxy)benzo[b]furan-3-carbaldehyd (60) nach einer Methode von KNOCHEL *et al.*³⁹



Eine Lösung des Aldehyds **59** (280 mg, 0.45 mmol) und $[\text{Li}(\text{acac})]$ (5 mg, 45 μmol) in NMP (0.55 mL) wird auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von Diisoproylzink in Toluol (1 M, 0.25 mL)

versetzt. Nach 4.5 h werden der orangen Lösung nacheinander frisch dest. Prenylbromid (0.16 mL, 1.35 mmol) und eine Lösung von $\text{CuCN} \cdot 2\text{LiCl}$ in THF (0.1 M, 0.45 mL) zugesetzt. Die Mischung wird für weitere 2 h bei 0 °C gerührt und dann 5 Tropfen einer ges. NH_4Cl -Lösung zugegeben. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit EtOAc (20 mL) verdünnt, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum zur Trockne eingengt. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Hexan/EtOAc 10:1) liefert **60** als schwach gelben Feststoff (184 mg, 0.32 mmol; 72 %).

DC (Hexan/EtOAc 10:1): R_f = 0.21.

Schmelzbereich: 141–142 °C.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 9.99 (s, 1H), 8.08 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.58 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.56 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 7.25 (dd, J = 8.4, 2.2 Hz, 1H), 7.05 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 5.28 (tsept, J = 7.0, 1.4 Hz, 1H), 3.51 (d, J = 7.0 Hz, 2H), 1.74–1.76

(m, 3H), 1.66–1.68 (m, 3H), 1.42 (s, 9H), 1.39 (s, 9H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 186.2, 177.2, 176.3, 163.7, 153.6, 153.3, 147.5, 133.5, 133.1, 127.2, 126.9, 123.9, 121.9, 121.0, 120.7, 120.1, 120.0, 119.4, 118.7, 39.3, 39.3, 27.2, 27.0, 25.7, 23.5, 18.0.

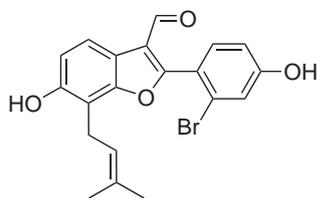
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3077 (w), 2970 (s), 2929 (m), 2872 (m), 2762 (w), 1756 (s), 1673 (s), 1599 (m), 1578 (m), 1479 (s), 1461 (m), 1415 (s), 1396 (s), 1377 (m), 1367 (m), 1344 (w), 1277 (m), 1261 (m), 1232 (w), 1195 (s), 1112 (vs), 1032 (s), 1000 (m), 941 (w), 911 (m), 892 (m), 873 (m), 826 (m), 801 (m), 758 (w), 703 (w), 638 (w), 592 (w), 536 (w).

MS (EI): m/z (%) = 568 (12) [M] $^+$, 484 (14), 467 (11), 405 (18), 321 (11), 265 (6), 85 (11), 57 (100).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{BrO}_6+\text{Na}]^+$: 591.1353, gefunden: 591.1351.

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{BrO}_6$: C [%] = 63.27; H [%] = 5.84, gefunden: C [%] = 63.27; H [%] = 5.78.

2-(2-Brom-4-hydroxyphenyl)-6-hydroxy-7-(3-methylbut-2-enyl)benzo[*b*]-furan-3-carbaldehyd (**61**)



Durch eine Lösung von **60** (229 mg, 0.40 mmol) in MeOH (8 mL) und CH_2Cl_2 (3 mL) wird für 1 min Ar geleitet und dann K_2CO_3 (139 mg, 1.01 mmol) zugegeben. Nach 16 h wird die Reaktionsmischung mit einer ges. NH_4Cl -Lösung (10 mL)

versetzt und mit dest. H_2O (15 mL) und EtOAc (15 mL) verdünnt. Die Phasen werden separiert, die wässr. Phase (*ca.* pH 7) mit EtOAc (10 mL) extrahiert, mit Salzsäure (2 M) auf pH 2 gebracht und noch einmal mit EtOAc (10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingedunstet. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Hexan/EtOAc 2:1) ergibt **61** als gelben Feststoff (129 mg, 0.32 mmol; 80 %).

Schmelzbereich: 182–184 °C.

DC (Hexan/EtOAc 2:1): R_f = 0.30.

^1H -NMR (400 MHz, D_6 -Aceton): δ [ppm] = 9.92 (s, 1H), 9.00 (s, br, 2H), 7.80 (d, J

= 8.4 Hz, 1H), 7.64 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.34 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H), 7.08 (dd, $J = 8.4$, 2.4 Hz, 1H), 7.00 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 5.41 (tsept, $J = 7.3$, 1.4 Hz, 1H), 3.61 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 1.79–1.80 (m, 3H), 1.64–1.65 (m, 3H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, D_6 -Aceton): δ [ppm] = 186.9, 164.7, 161.3, 155.2, 154.6, 135.3, 132.4, 124.8, 122.8, 121.7, 121.4, 120.2, 119.9, 117.6, 115.9, 114.6, 112.6, 25.9, 23.3, 18.0.

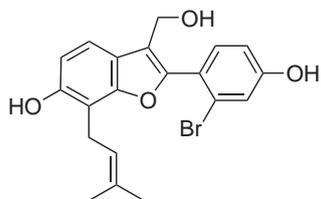
IR (film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3395 (s, br), 2962 (m), 2927 (m), 2856 (m), 1657 (vs), 1627 (m), 1604 (vs), 1583 (m), 1516 (m), 1494 (m), 1421 (s), 1382 (s), 1292 (s), 1235 (s), 1166 (m), 1109 (s), 1033 (m), 1002 (m), 903 (w), 863 (m), 847 (w), 817 (m), 697 (w), 619 (w).

MS (EI): m/z (%) = 400 (55) [M] $^+$, 345 (23), 321 (99), 277 (6), 265 (100), 237 (5), 199 (6), 181 (10), 152 (9).

HRMS (ESI, neg): m/z berechnet für $[\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{BrO}_4 + \text{Na} - \text{H}]^-$: 399.0238, gefunden: 399.0240.

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{BrO}_4$: C [%] = 59.87; H [%] = 4.27, gefunden: C [%] = 59.77; H [%] = 4.22.

2-(2-Brom-4-hydroxyphenyl)-3-(hydroxymethyl)-7-(3-methylbut-2-enyl)-benzo[*b*]furan-6-ol (**65**)



Eine Lösung von **60** (320 mg, 0.56 mmol) in Toluol (5.5 mL) wird auf -78°C gekühlt, tropfenweise mit einer Lösung von DIBAL-H in Hexan (1.0 M, 0.27 mL, 0.27 mmol) versetzt und nach 30 min auf -5°C aufgewärmt. Anschließend wird ges. NH_4Cl -Lösung (0.5 mL) zugegeben, auf Raumtemperatur erwärmt, mit EtOAc (150 mL) verdünnt, durch Celite[®] 545 (grob) filtriert und das Filtrat eingedampft. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Hexan/EtOAc 1:1) liefert **65** als schwach beigen Feststoff (145 mg, 0.36 mmol; 64 %).

DC (Hexan/EtOAc 1:1): $R_f = 0.24$.

Schmelzbereich: 150–151 $^\circ\text{C}$.

^1H -NMR (400 MHz, D_6 -Aceton): δ [ppm] = 9.15 (s, 1H), 8.27 (s, 1H), 7.47 (d, $J =$

8.4 Hz, 1H), 7.41 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.26 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H), 6.98 (dd, $J = 8.4$, 2.4 Hz, 1H), 6.86 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 5.43 (tsept, $J = 7.2$, 1.5 Hz, 1H), 4.64 (d, $J = 5.5$ Hz, 2H), 3.98 (t, $J = 5.5$ Hz, 1H), 3.58 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.78–1.79 (m, 3H), 1.63–1.64 (m, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, D_6 -Aceton): δ [ppm] = 159.8, 155.0, 153.4, 151.1, 134.5, 131.8, 124.9, 123.9, 123.4, 122.2, 120.9, 118.8, 118.6, 115.5, 112.6, 112.1, 56.0, 25.9, 23.3, 18.0.

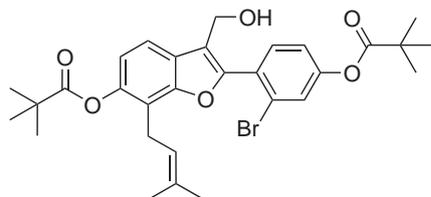
IR (film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3518 (m), 3363 (s, br), 2968 (m), 2924 (m), 2668 (w), 1625 (m), 1598 (s), 1582 (m), 1511 (w), 1490 (s), 1422 (vs), 1374 (s), 1283 (s), 1228 (s), 1169 (m), 1099 (m), 1034 (s), 1008 (m), 982 (m), 876 (m), 849 (m), 817 (m), 807 (m), 722 (w), 670 (w), 606 (w).

MS (EI): m/z (%) = 402 (88) [M] $^+$, 346 (100), 317 (12), 199 (19), 181 (12), 152 (7), 121 (6), 57 (7), 41 (8).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{BrO}_4 + \text{Na}]^+$: 425.0359, gefunden: 425.0360.

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{BrO}_4$: C [%] = 59.57; H [%] = 4.75, gefunden: C [%] = 59.40; H [%] = 4.85.

2-(2-Brom-4-(pivaloyloxy)phenyl)-6-(pivaloyloxy)-3-(hydroxymethyl)-7-(3-methylbut-2-enyl)benzo[*b*]furan (64)



Eine Lösung von **60** (24 mg, 42 μmol) in MeOH (0.5 mL) und CH_2Cl_2 (0.5 mL) wird auf 0 °C gekühlt und mit NaBH_4 (2.5 mg, 63 μmol) versetzt. Nach 2 h wird die Reaktionsmischung in dest. H_2O (10 mL)

aufgenommen und mit EtOAc extrahiert (3 x je 5 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung (5 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Es verbleibt **64** als farbloses Öl (13 mg, 23 μmol ; 54 %).

DC (Hexan/EtOAc 2:1): $R_f = 0.49$.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.59 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.51 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.48 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H), 7.16 (dd, $J = 8.4$, 2.3 Hz, 1H), 6.95 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 5.29 (tsept, $J = 7.0$, 1.4 Hz, 1H), 4.75 (d, $J = 5.8$ Hz, 2H), 3.50 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H),

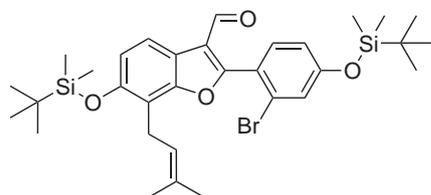
1.74–1.75 (m, 3H), 1.66–1.67 (m, 3H), 1.64 (t, $J = 5.8$ Hz, 1H), 1.41 (s, 9H), 1.38 (s, 9H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 177.3, 176.5, 153.6, 152.2, 151.4, 146.6, 132.9, 132.7, 128.7, 126.6, 125.6, 123.9, 121.1, 120.7, 118.5, 118.0, 117.8, 117.8, 56.2, 39.2 (2C), 27.3, 27.1, 25.7, 23.4, 18.0.

MS (EI): m/z (%) = 570 (41) [M] $^+$, 486 (45), 469 (15), 430 (9), 402 (6), 346 (11), 199 (5), 85 (11), 57 (100).

HRMS (ESI): m/z berechnet [$\text{C}_{30}\text{H}_{35}\text{BrO}_6+\text{Na}$] $^+$: 593.1509, gefunden: 593.1507.

2-(2-Brom-4-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)phenyl)-6-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)-7-(3-methylbut-2-enyl)benzo[*b*]furan-3-carbaldehyd (**62**)



Durch eine Lösung von **61** (59 mg, 0.15 mmol) in DMF (1 mL) wird für 2 min Argon geleitet. Dann werden TBSCl (111 mg, 0.74 mmol), Imidazol (50 mg, 0.74 mmol) und DMAP (4 mg, 0.03 mmol)

zugegeben und die Lösung für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird anschließend mit einer ges. NH_4Cl -Lösung (1 mL), dest. H_2O (10 mL) und EtOAc (10 mL) versetzt. Die Phasen werden separiert und die wässr. Phase mit EtOAc (2 x je 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl -Lösung (5 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingedunstet. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Hexan/EtOAc 20:1) ergibt **62** als farbloses Öl (73 mg, 0.12 mmol; 79 %).

DC (Hexan/EtOAc 20:1): $R_f = 0.29$.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 9.95 (s, 1H), 7.90 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.42 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.26 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H), 6.93 (dd, $J = 8.4, 2.4$ Hz, 1H), 6.90 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 5.36 (tsept, $J = 7.0, 1.4$ Hz, 1H), 3.59 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H), 1.77–1.78 (m, 3H), 1.67–1.68 (m, 3H), 1.05 (s, 9H), 1.02 (s, 9H), 0.29 (s, 6H), 0.28 (s, 6H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 186.8, 164.1, 158.3, 154.4, 152.0, 133.7, 132.1, 125.5, 124.1, 122.7, 121.9, 119.4, 119.1, 119.0, 118.0, 117.0, 116.2, 25.8, 25.7, 25.5, 23.2, 18.3, 18.2, 18.0, -4.1, -4.4.

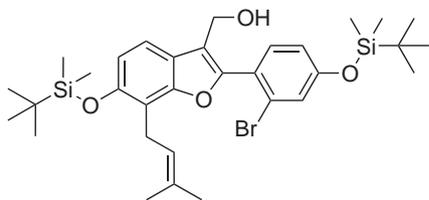
IR (film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2954 (m), 2929 (m), 2858 (m), 1675 (s), 1601 (m), 1578 (m), 1543 (w), 1489 (s), 1472 (s), 1414 (m), 1390 (m), 1377 (m), 1362 (w), 1335 (w), 1292 (s), 1254 (s), 1225 (s), 1194 (w), 1168 (m), 1143 (w), 1104 (m), 1044 (s), 1005 (m), 932 (s), 906 (s), 869 (m), 837 (s), 823 (s), 809 (s), 778 (s), 742 (m), 719 (m), 676 (m).

MS (EI): m/z (%) = 632 (15), 631 (42), 630 (100), 629 (40), 628 (87) [M]⁺, 550 (25), 549 (49), 519 (12), 518 (32), 517 (94), 516 (31), 515 (85), 230 (17), 229 (16), 73 (65).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[C_{32}H_{45}BrO_4Si_2+H]^+$: 629.2113, gefunden: 629.2115.

Elementaranalyse: berechnet für $C_{32}H_{45}BrO_4Si_2$: C [%] = 61.03; H [%] = 7.20, gefunden: C [%] = 60.95; H [%] = 7.28.

(2-(2-Brom-4-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)phenyl)-6-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)-3-(hydroxymethyl)-7-(3-methylbut-2-enyl)benzo[*b*]furan (66)



Eine Lösung von **62** (43 mg, 68 μ mol) in MeOH (0.6 mL) und CH_2Cl_2 (0.6 mL) wird auf 0 °C gekühlt und mit $NaBH_4$ (4 mg, 106 μ mol) versetzt.

Nach 1 h wird die Reaktionsmischung in dest. H_2O (10 mL) aufgenommen und mit EtOAc extrahiert (1 x 10 mL, 2 x 5 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingedunstet. Es verbleibt **66** als farbloses Öl (42 mg, 66 μ mol; 97 %).

DC (Hexan/EtOAc 20:1): R_f = 0.11.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.42 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.35 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.21 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 6.88 (dd, J = 8.4, 2.4 Hz, 1H), 6.83 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 5.39 (tsept, J = 6.9, 1.2 Hz, 1H), 4.72 (s, 2H), 3.58 (d, J = 6.9 Hz, 2H), 1.77–1.78 (m, 3H), 1.66–1.67 (m, 3H), 1.05 (s, 9H), 1.02 (s, 9H), 0.27 (s, 6H), 0.27 (s, 6H).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 157.1, 154.3, 151.1, 151.0, 133.0, 131.7, 124.8, 124.6, 124.1, 122.3, 121.8, 118.9, 116.9, 116.9, 116.2, 115.4, 56.4, 25.8, 25.7, 25.6, 23.3, 18.3, 18.2, 18.0, -4.1, -4.4.

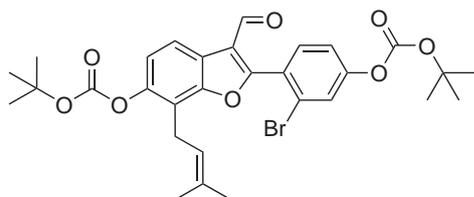
IR (film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3334 (w, br), 2955 (m), 2929 (m), 2858 (m), 1622 (w), 1591 (m), 1543 (w), 1487 (s), 1472 (m), 1417 (m), 1390 (m), 1362 (m), 1341 (m), 1287 (s), 1254 (s), 1223 (s), 1198 (m), 1171 (m), 1096 (m), 1048 (s), 1004 (m), 932 (s), 902 (s), 866

(s), 835 (s), 805 (s), 776 (vs), 742 (m), 675 (m).

MS (EI): m/z (%) = 634 (16), 633 (41), 632 (100), 631 (40), 630 (88) [M]⁺, 520 (14), 519 (41), 518 (14), 517 (39), 73 (43).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[C_{32}H_{47}BrO_4Si_2+Na]^+$: 653.2089, gefunden: 653.2085.

2-(2-Brom-4-(*tert*-butyloxycarbonyloxy)phenyl)-6-(*tert*-butyloxycarbonyloxy)-7-(3-methylbut-2-enyl)benzo[*b*]furan-3-carbaldehyd (63**)**



Eine Lösung von **61** (23 mg, 57 μ mol) in THF (1 mL) wird nacheinander mit DIPEA (25 μ L, 151 μ mol), DMAP (1 mg, 8 μ mol) und Boc₂O (38 mg, 172 μ mol) versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 3 h wird die Reaktionsmischung auf Kieselgel adsorbiert. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan/EtOAc 6:1) ergibt **63** als farbloses Öl (34 mg, 57 μ mol; 99 %).

Nach 3 h wird die Reaktionsmischung auf Kieselgel adsorbiert. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan/EtOAc 6:1) ergibt **63** als farbloses Öl (34 mg, 57 μ mol; 99 %).

DC (Hexan/EtOAc 6:1): R_f = 0.44.

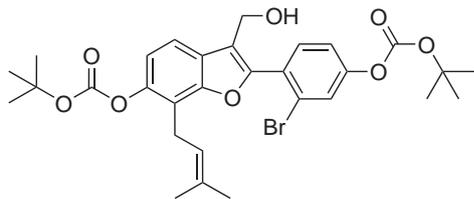
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 9.98 (s, 1H), 8.08 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.68 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 7.57 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.35 (dd, J = 8.4, 2.3 Hz, 1H), 7.19 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 5.30 (tsept, J = 7.2, 1.4 Hz, 1H), 3.59 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 1.77–1.78 (m, 3H), 1.67–1.68 (m, 3H), 1.59 (s, 9H), 1.57 (s, 9H).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 186.1, 163.8, 153.4, 153.1, 152.0, 150.8, 147.5, 133.4, 133.1, 127.0, 126.9, 123.9, 122.0, 120.6, 120.4, 120.1, 120.0, 119.4, 118.7, 84.8, 83.6, 27.7, 27.6, 25.7, 23.4, 17.9.

MS (ESI): m/z (%) = 1321 (9) [$2M+3MeOH+Na$]⁺, 1305 (17) [$2M+2MeOH+K$]⁺, 1289 (43) [$2M+2MeOH+Na$]⁺, 1273 (47) [$2M+MeOH+K$]⁺, 1257 (90) ⁺, 1225 (100) [$2M+Na$]⁺, 655 (12) [$M+MeOH+Na$]⁺, 650 (10) [$M+MeOH+NH_4$]⁺, 639 (10) [$M+K$]⁺, 623 (29) [$M+Na$]⁺, 618 (21) [$M+NH_4$]⁺.

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[C_{30}H_{33}BrO_8+Na]^+$: 623.1251, gefunden: 623.1262.

2-(2-Brom-4-(*tert*-butyloxycarbonyloxy)phenyl)-6-(*tert*-butyloxycarbonyloxy)-3-(hydroxymethyl)-7-(3-methylbut-2-enyl)benzo[*b*]furan (67)



Eine Lösung von **63** (34 mg, 57 μ mol) in MeOH (0.5 mL), und CH₂Cl₂ (0.5 mL) wird auf 0 °C gekühlt und mit NaBH₄ (3 mg, 86 μ mol) versetzt.

Nach 2 h wird die Reaktionsmischung in dest. H₂O (10 mL) aufgenommen und mit EtOAc extrahiert (3 x je 5 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung (5 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Es verbleibt **67** als farbloses Öl (32 mg, 52 μ mol; 92 %).

DC (Hexan/EtOAc 4:1): $R_f = 0.19$.

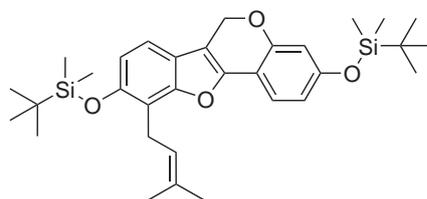
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.60 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H), 7.59 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.51 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.27 (dd, $J = 8.4, 2.4$ Hz, 1H), 7.09 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 5.31 (tsept, $J = 7.3, 1.4$ Hz, 1H), 4.73 (s, 2H), 3.57 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 1.77–1.78 (m, 3H), 1.65–1.67 (m, 4H), 1.59 (s, 9H), 1.57 (s, 9H).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 153.4, 152.3, 152.0, 151.5, 151.1, 146.6, 132.9, 132.7, 128.8, 126.3, 125.7, 123.9, 120.8, 120.4, 118.5, 118.1, 117.8, 117.7, 84.5, 83.4, 56.1, 27.7, 27.6, 25.7, 23.4, 17.9.

MS (EI): m/z (%) = 604 (7), 602 (6) [M]⁺, 504 (28), 502 (27), 404 (99), 402 (100), 348 (53), 346 (52).

HRMS (ESI): m/z berechnet für [C₃₀H₃₅BrO₈+Na]⁺: 625.1408, gefunden: 625.1412.

3,9-Bis(*tert*-butyldimethylsilyloxy)-10-(3-Methylbut-2-enyl)-pterocarpin (70)



[Pd(OAc)₂] (1 mg, 4 μ mol), Phosphinligand **68**⁴⁶ (3 mg, 6 μ mol) und Cs₂CO₃ (24 mg, 75 μ mol) werden in ein verschraubbares SCHLENK-Gefäß gegeben, dieses evakuiert und mit Argon befüllt (je 3 x).

Dann wird eine Lösung des Alkohols **66** (20 mg, 32 μ mol) in Toluol (0.25 mL) zugegeben und das Gemisch in geschlossenem Gefäß auf 50 °C erwärmt. Nach 22 h wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt, mit EtOAc (5 mL) verdünnt und

durch Celite[®] 545 (grob) filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingengt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/EtOAc 20:1). **70** wird als oranges Öl erhalten (4.5 mg, 8 μ mol; 26 %).

DC (Hexan/EtOAc 20:1): $R_f = 0.61$.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.34 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.00 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 6.75 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 6.47 (dd, $J = 8.2, 2.3$ Hz, 1H), 6.43 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H), 5.54 (s, 2H), 5.34 (tsept, $J = 7.2, 1.4$ Hz, 1H), 3.60 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.87–1.88 (m, 3H), 1.68–1.69 (m, 3H), 1.04 (s, 9H), 0.99 (s, 9H), 0.25 (s, 6H), 0.22 (s, 6H).

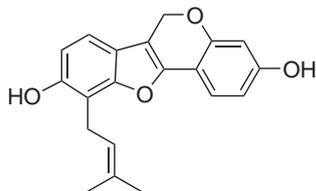
¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 157.6, 155.7, 155.6, 151.3, 147.8, 132.5, 122.6, 121.4, 120.2, 117.2, 116.0, 115.9, 113.8, 111.2, 109.0, 107.0, 66.2, 26.2, 26.0 (2C), 23.9, 18.8, 18.7, 18.3, -3.8, -4.1.

IR (film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2956 (m), 2929 (m), 2857 (m), 1712 (w), 1648 (w), 1608 (m), 1560 (w), 1505 (m), 1488 (s), 1472 (m), 1421 (m), 1376 (m), 1376 (m), 1345 (m), 1254 (s), 1178 (m), 1156 (m), 1136 (s), 1098 (w), 1073 (m), 1045 (s), 1016 (m), 978 (w), 946 (m), 903 (s), 861 (s), 835 (vs), 803 (vs), 777 (vs), 700 (m), 667 (m).

MS (EI): m/z (%) = 550 (100) [M]⁺, 493 (3), 437 (8), 190 (9), 73 (20).

HRMS (EI): m/z berechnet für [C₃₂H₄₆O₄Si₂]⁺: 550.2935, gefunden: 550.2929.

Erypoegin H (**9**)



Variante 1: Durch eine Lösung des Silylethers **70** (15 mg, 27 μ mol) in THF (4 mL) wird bei 0 °C für 90 s Argon geleitet. Dann wird eine zuvor ebenfalls entgaste Lösung von TASF in DMF (1 mL) und dest. H₂O (4 μ L) zugegeben. Die orangefarbene Lösung verfärbt sich grün und wird für 1 h bei 0 °C gerührt. Dann wird Eis zugegeben und auf Raumtemperatur aufgewärmt. Das Reaktionsgemisch wird mit dest. H₂O (5 mL) verdünnt und mit EtOAc extrahiert (3 x je 5 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung des Rückstands (Hexan/EtOAc 2:1) verbleibt Erypoegin H (**9**) als oranger, öliges Feststoff (6.2 mg, 19.2 μ mol; 71 %).

Variante 2: Eine Lösung von PPh₃ (193 mg, 0.74 mmol) und Imidazol (75 mg, 1.10 mmol)

in Et₂O (60 mL) und MeCN (20 mL) wird bei 0 °C mit Iod (187 mg, 0.74 mmol) versetzt und für 10 min gerührt. Dann wird ein Lösung des rohen Alkohols **80** (50 mg, ca. 0.14 mmol) in Et₂O (18.8 mL) und Acetonitril (6.2 mL) zugetropft. Nach 90 min bei 0 °C wird die Reaktionsmischung mit einer halbges. Na₂SO₃ (10 mL) gewaschen. Die wässr. Phase wird mit Salzsäure (2 M) auf pH 4 gebracht und mit EtOAc extrahiert (2 x je 10 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung des Rückstands (Hexan/EtOAc 2:1) wird Erypoeigin H (**9**) als gelbes Öl erhalten (32 mg, 98 μmol; 70 % über 2 Stufen).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.35 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.04 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 6.77 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 6.46 (dd, *J* = 8.0 Hz, *J* = 2.4 Hz, 1H), 6.45 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 5.54 (s, 2H), 5.39 (m, *J* = 7.3 Hz, 1H), 5.32 (s, br, 2H), 3.69 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H), 1.90 (d, *J* = 0.8 Hz, 3H), 1.78 (d, *J* = 1.2 Hz, 3H).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 156.7, 155.1, 154.5, 151.9, 147.0, 135.3, 121.2, 120.9, 119.1, 116.0, 112.6, 111.2, 110.1, 108.4, 106.1, 103.9, 65.7, 25.8, 23.1, 17.9.

UV (MeOH/H₂O 4:1): λ_{max} [nm] = 350, 334, 242, 210, 204.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3379 (s, br), 3051 (w), 2964 (m), 2924 (m), 2855 (m), 1652 (m), 1613 (s), 1585 (m), 1510 (s), 1493 (m), 1453 (m), 1424 (s), 1382 (s), 1357 (m), 1321 (m), 1289 (m), 1230 (m), 1153 (m), 1137 (vs), 1101 (w), 1072 (w), 1032 (m), 1016 (s), 975 (w), 848 (w), 804 (s), 736 (w).

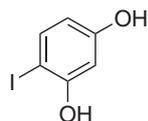
MS (EI): *m/z* (%) = 322 (77) [*M*]⁺, 266 (100), 237 (6), 152 (5).

HRMS (EI): *m/z* berechnet für [C₂₀H₁₈O₄]⁺: 322.1205, gefunden: 322.1207.

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten Werten des Naturstoffs überein.¹⁵

Zweite Synthesestrategie

4-Iodresorcin (73) nach einer Vorschrift von THOMSEN *et al.*⁴⁹



Eine auf 0 °C gekühlte Lösung von Resorcin (5.53 g, 50.2 mmol) in Et₂O (50 mL) wird tropfenweise mit einer Lösung von ICl (8.24 g, 50.8 mmol) in Et₂O (100 mL) versetzt. Nach der Zugabe wird noch 1 h bei Raum-

temperatur gerührt und anschließend mit einer wässr. Na₂SO₃-Lösung (50 mL, 2%ig *w/w*) gewaschen. Die wässr. Phase wird mit Et₂O (50 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird auf Kieselgel adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (CHCl₃/HOAc 9:1). Die vereinigten Produktfraktionen werden im Vakuum getrocknet und anschließend mit einem CHCl₃/CCl₄-Gemisch (1:2 *v/v*) digeriert (3 x je 10 mL). **73** wird als rötlicher Feststoff erhalten (5.49 g, 23.3 mmol; 46 %).

Schmelzbereich: 74–78 °C.

DC (CHCl₃/HOAc 9:1): $R_f = 0.20$; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 7.3.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.46 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 6.54 (d, $J = 2.8$ Hz, 1H), 6.27 (dd, $J = 8.6, 2.8$ Hz, 1H), 5.22 (s, br, 1H), 4.87 (s, br, 1H).

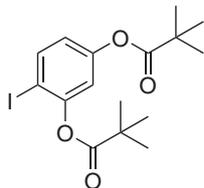
¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 157.6, 155.7, 138.3, 110.4, 102.7, 74.7.

IR (film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3364 (vs), 3204 (s), 2896 (w), 1607 (s), 1584 (vs), 1486 (s), 1476 (s), 1454 (vs), 1378 (m), 1334 (s), 1304 (vs), 1245 (s), 1214 (s), 1188 (s), 1162 (s), 1137 (s), 1115 (s), 1020 (m), 969 (s), 856 (s), 831 (m), 795 (s), 738 (w), 692 (w), 645 (w).

MS (EI): m/z (%) = 236 (100) [M]⁺, 109 (9), 81 (23), 69 (12), 53 (16).

HRMS (EI): m/z berechnet für [C₆H₅IO₂]⁺: 235.9334, gefunden: 235.9334.

1,3-Bis(pivaloyloxy)-4-iodbenzol (**74**)



Eine Lösung von 4-Iodresorcin (**73**)⁴⁹ (5.45 g, 23.1 mmol) in CH₂Cl₂ (35 mL) wird auf 0 °C gekühlt und nacheinander mit Pivaloylchlorid (6.26 mL, 50.8 mmol) und NEt₃ (7.06 mL, 50.8 mmol) versetzt und für 5 min gerührt. Das Eisbad wird entfernt und die Lösung weitere 60 min gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung mit dest. H₂O (50 mL) gewaschen und die Phasen separiert. Die wässr. Phase wird mit EtOAc (2 x je 25 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit einer ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingedampft. Nach säulenchromatographischer Reinigung des Rückstands (Hexan/EtOAc 20:1) verbleibt Diester **74** als farbloses Öl (9.31 g, 23.0 mmol; 99 %).

DC (Hexan/EtOAc 20:1): $R_f = 0.36$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.79 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 6.90 (d, J = 2.6 Hz, 1H), 6.75 (d, J = 8.6 Hz, J = 2.6 Hz, 1H), 1.41 (s, 9H), 1.34 (s, 9H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 176.3, 175.7, 151.8, 151.7, 139.3, 120.7, 116.7, 85.6, 39.3, 39.1, 27.3, 27.0.

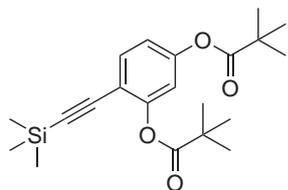
IR (film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2975 (s), 2935 (m), 2874 (m), 1759 (vs), 1585 (m), 1469 (s), 1397 (m), 1367 (w), 1273 (m), 1256 (m), 1232 (m), 1145 (s), 1117 (s), 1095 (vs), 1023 (s), 942 (w), 901 (m), 826 (w), 791 (w), 756 (m), 691 (w).

MS (EI): m/z (%) = 404 (31) [M] $^+$, 320 (36), 277 (5), 236 (53), 85 (56), 57 (100).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{IO}_4+\text{Na}]^+$: 427.0377, gefunden: 427.0374.

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{IO}_4$: C [%] = 47.54; H [%] = 5.24, gefunden: C [%] = 47.36; H [%] = 5.18.

1,3-Bis(pivaloyloxy)-4-(trimethylsilylethynyl)benzol (**75**)



Durch eine Lösung von Iodid **74** (9.26 g, 22.9 mmol) in NEt_3 (100 mL) wird für 7 min ein H_2/Ar -Gemisch geleitet.²⁵ Nach Zugabe von $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (241 mg, 0.34 mmol) und CuI (65 mg, 0.34 mmol) wird durch die resultierende Suspension

weitere 30 s das H_2/Ar -Gemisch geleitet. Dann wird Ethynyltrimethylsilan (3.56 mL, 25.2 mmol) zugegeben und das Gemisch unter H_2/Ar -Atmosphäre in einem vorgeheizten Ölbad auf 50°C erwärmt. Nach 45 min wird das Heizbad entfernt und die abgekühlte Lösung filtriert. Der Filterkuchen wird mit Toluol (100 mL) gewaschen und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Das verbliebene braune Öl wird säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/ EtOAc 30:1) und liefert Phenylalkin **75** als schwachgelbes Öl (8.00 g, 21.4 mmol; 93 %).

DC (Hexan/ EtOAc 30:1): R_f = 0.39.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.49 (dd, J = 8.4, 0.4 Hz, 1H), 6.92 (dd, J = 8.4, 2.3 Hz, 1H), 6.89 (dd, J = 2.3, 0.4 Hz, 1H), 1.39 (s, 9H), 1.33 (s, 9H), 0.22 (s, 9H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 176.3, 175.9, 152.3, 151.4, 133.9, 118.8, 116.1, 114.5, 99.2, 99.0, 39.1, 39.1, 27.2, 27.0, -0.1.

IR (film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2973 (s), 2936 (m), 2907 (m), 2875 (m), 2162 (s), 1761 (vs), 1606

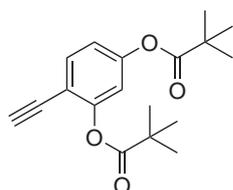
(m), 1575 (w), 1494 (s), 1480 (s), 1462 (m), 1417 (m), 1397 (s), 1368 (m), 1274 (s), 1251 (s), 1218 (m), 1194 (s), 1144 (s), 1108 (vs), 1092 (vs), 1029 (s), 942 (w), 903 (s), 863 (s), 844 (s), 796 (w), 759 (s), 700 (w), 643 (w).

MS (EI): m/z (%) = 374 (32) $[M]^+$, 290 (40), 233 (6), 206 (56), 191 (29), 175 (5), 85 (22), 57 (100).

HRMS (EI): m/z berechnet für $[C_{21}H_{30}O_4Si]^+$: 374.1913, gefunden: 374.1914.

Elementaranalyse: berechnet für $C_{21}H_{30}O_4Si$: C [%] = 67.34; H [%] = 8.07, gefunden: C [%] = 67.22; H [%] = 8.15.

1,3-Bis(pivaloyloxy)-4-ethinylbenzol (72) nach einer Methode von ROSSI *et al.*²⁷



Eine Lösung des Trimethylsilylalkins **75** (7.81 g, 20.9 mmol) in Aceton (160 mL) wird mit dest. H_2O (38 mL) und $AgNO_3$ (352 mg, 2.09 mmol) versetzt und für 63 h im Dunklen bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird das Reaktionsgemisch in eine ges. NaCl-

Lösung (200 mL) gegeben und mit Et_2O (3 x je 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung (10 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingedampft. Nach säulenchromatographischer Reinigung des Rückstands (Hexan/ $EtOAc$ 50:1) verbleibt **72** als Öl (6.22 g, 20.6 mmol; 99 %).

DC (Hexan/ $EtOAc$ 50:1): R_f = 0.08; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 9.4.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.52 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 6.94 (dd, J = 8.4, 2.3 Hz, 1H), 6.90 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 3.19 (s, 1H), 1.38 (s, 9H), 1.34 (s, 9H).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 176.3, 176.5, 152.8, 151.8, 133.9, 118.9, 116.2, 113.5, 81.8, 78.2, 39.2, 39.1, 27.2, 27.0.

IR (film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3273 (m), 2976 (s), 2936 (m), 2909 (m), 2874 (m), 2113 (w), 1759 (vs), 1607 (m), 1577 (w), 1494 (s), 1480 (s), 1463 (m), 1419 (m), 1397 (m), 1368 (m), 1274 (s), 1259 (s), 1246 (s), 1183 (w), 1145 (s), 1106 (vs), 1090 (vs), 1029 (s), 942 (w), 903 (m), 833 (w), 797 (w), 758 (w).

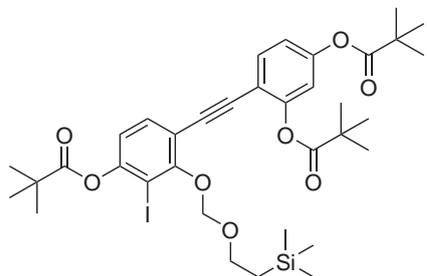
MS (EI): m/z (%) = 302 (24) $[M]^+$, 218 (33), 134 (62), 85 (36), 57 (100), 41 (12).

HRMS (EI): m/z berechnet für $[C_{18}H_{22}O_4]^+$: 302.1518, gefunden: 302.1517.

Elementaranalyse: berechnet für $C_{18}H_{22}O_4$: C [%] = 71.50; H [%] = 7.33, gefunden:

C [%] = 71.43; H [%] = 7.40.

**3-Iod-2',4,4'-tris(pivaloyloxy)-2-(2-(trimethylsilyl)ethoxy)methoxytolan
(76)**



Durch eine Lösung des Aryliodids **26** (4.44 g, 7.70 mmol) in NEt₃ (40 mL) wird für 5 min ein H₂/Ar-Gemisch (*ca.* 1:1 *v/v*) geleitet.²⁵ Nach Zugabe von [Pd(PPh₃)₂Cl₂] (162 mg, 0.23 mmol) und CuI (44 mg, 0.23 mmol) wird durch die resultierende Suspension

weitere 60 s das H₂/Ar-Gemisch geleitet. Dann wird das Alkin **72** (2.45 g; 7.70 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch unter einer H₂/Ar-Atmosphäre auf 55 °C erwärmt. Nach 50 min wird das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, mit EtOAc (100 mL) verdünnt und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingeeengt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/EtOAc 20:1). Das Tolan **76** wird als beiger Schaum erhalten (4.29 g, 5.72 mmol; 74 %).

DC (Hexan/EtOAc 20:1): $R_f = 0.36$.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.54 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.41 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 6.98 (dd, $J = 8.4$ 2.3 Hz, 1H), 6.94 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H), 6.83 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 5.41 (s, 2H), 3.93–3.98 (m, 2H), 1.42 (s, 9H), 1.36 (s, 9H), 1.35 (s, 9H), 0.95–1.00 (m, 2H), -0.01 (s, 9H).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 176.3, 176.1, 175.7, 159.5, 153.0, 152.1, 151.8, 133.6, 133.4, 119.1, 118.1, 116.4, 114.2, 114.1, 98.0, 90.1, 90.0, 88.7, 68.4, 39.4, 39.2, 39.2, 27.3, 27.2, 27.1, 18.1, -1.4.

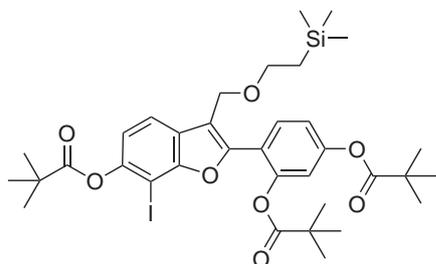
IR (film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3073 (w), 2974 (s), 2936 (s), 2907 (m), 2874 (m), 1759 (vs), 1607 (w), 1576 (w), 1500 (s), 1480 (s), 1461 (s), 1419 (m), 1397 (s), 1370 (s), 1274 (s), 1260 (s), 1248 (s), 1223 (s), 1146 (s), 1097 (vs), 1030 (s), 1001 (s), 939 (m), 903 (s), 886 (m), 859 (s), 836 (s), 756 (w), 693 (w).

MS (EI): m/z (%) = 692 (36), 635 (5), 608 (22), 551 (6), 524 (13), 440 (9), 85 (10), 73 (24), 57 (100).

HRMS (ESI): m/z berechnet für [C₃₅H₄₇IO₈Si+Na]⁺: 773.1977, gefunden: 773.1975.

Elementaranalyse: berechnet für $C_{35}H_{47}IO_8Si$: C [%] = 56.00; H [%] = 6.31, gefunden: C [%] = 56.12; H [%] = 6.26.

2-(1,3-Bis(pivaloyloxy)phenyl)-7-iod-6-(pivaloyloxy)-3-((2-(trimethylsilyl)ethoxy)methyl)benzo[*b*]furan (77)



Das Tolan **76** (4.25 g, 5.66 mmol) und 4 Å Molekularsieb (1.77 g, gepulvert) werden in Toluol (30 mL) suspendiert und für 5 min gerührt. Nach der Zugabe von $PtCl_2$ (150 mg, 0.56 mmol) wird durch die Suspension für 7 min CO geleitet. Dann wird die kräftig gerührte Mischung unter CO-Atmosphäre (1 atm) in einem auf 85 °C vorgeheizten Ölbad für 5.5 h erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch filtriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Hexan/EtOAc 10:1) liefert Benzofuran **77** als beigen Schaum (3.56 g, 4.74 mmol; 84 %).

DC (Hexan/EtOAc 10:1): $R_f = 0.25$.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.65 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.53 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.09 (dd, $J = 8.4, 2.3$ Hz, 1H), 7.03 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H), 6.99 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 4.53 (s, 2H), 3.51–3.55 (m, 2H), 1.45 (s, 9H), 1.38 (s, 9H), 1.17 (s, 9H), 0.92–0.96 (m, 2H), -0.01 (s, 9H).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 176.4, 176.4, 176.2, 155.6, 152.8, 151.0, 150.3, 149.4, 132.3, 126.1, 120.5, 120.3, 118.9, 118.0, 117.0, 116.7, 71.9, 67.7, 62.7, 39.4, 39.2, 39.1, 27.4, 27.1, 27.1, 18.3, -1.4.

IR (film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2974 (m), 2935 (w), 2907 (w), 2872 (w), 1758 (vs), 1600 (w), 1479 (m), 1468 (m), 1408 (m), 1397 (m), 1367 (w), 1261 (m), 1218 (m), 1187 (m), 1147 (m), 1113 (vs), 1097 (vs), 1029 (m), 903 (w), 860 (m), 836 (m), 756 (w), 692 (w).

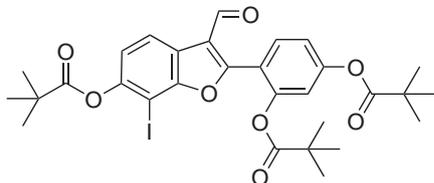
MS (EI): m/z (%) = 750 (87) [M]⁺, 722 (11), 666 (35), 638 (26), 633 (16), 553 (12), 548 (15), 464 (27), 380 (31), 85 (12), 73 (25), 57 (100).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[C_{35}H_{47}IO_8Si+Na]^+$: 773.1977, gefunden: 773.1969.

Elementaranalyse: berechnet für $C_{35}H_{47}IO_8Si$: C [%] = 56.00; H [%] = 6.31, gefun-

den: C [%] = 55.95; H [%] = 6.35.

2-(1,3-Bis(pivaloyloxy)phenyl)-7-iod-6-(pivaloyloxy)benzo[*b*]furan-3-carbaldehyd (78)



Der Ether **77** (87 mg, 0.12 mmol) wird in einer Mischung aus MeCN (12 mL) und dest. H₂O (0.36 mL) gelöst und mit (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ (191 mg, 0.35 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 36 h bei

Raumtemperatur gerührt und dann H₂O (15 mL) und CH₂Cl₂ (20 mL) zugegeben. Die Phasen werden separiert und die wässr. Phase mit CH₂Cl₂ extrahiert (2 x je 10 mL). Die vereinigten organischen Extrakte werden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Hexan/EtOAc 10:1) liefert Aldehyd **78** als farblosen Schaum (62 mg, 0.95 mmol; 82 %).

DC (Hexan/EtOAc 10:1): $R_f = 0.21$.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 10.01 (s, 1H), 8.19 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.67 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.19 (dd, $J = 8.4, 2.4$ Hz, 1H), 7.12 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H), 7.10 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 1.46 (s, 9H), 1.39 (s, 9H), 1.18 (s, 9H).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 186.5, 176.2, 176.2, 176.0, 162.1, 155.8, 154.0, 150.6, 150.2, 132.6, 122.6, 122.0, 120.1, 119.5, 119.5, 118.5, 117.4, 72.0, 39.4, 39.3, 39.1, 27.3, 27.0, 26.9.

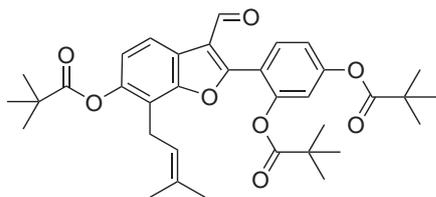
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2975 (s), 2935 (m), 2874 (m), 2754 (w), 1760 (vs), 1678 (s), 1614 (m), 1589 (m), 1478 (s), 1399 (s), 1370 (m), 1326 (w), 1263 (s), 1221 (s), 1187 (s), 1112 (vs), 1094 (vs), 1065 (s), 1029 (s), 981 (w), 910 (m), 884 (m), 834 (w), 812 (w), 797 (w), 756 (w).

MS (EI): m/z (%) = 628 (17) [M]⁺, 547 (100), 480 (7), 463 (40), 396 (7), 379 (12), 85 (7), 57 (98).

HRMS (ESI): m/z berechnet für [C₃₀H₃₃IO₈+Na]⁺: 671.1112, gefunden: 671.1117.

Elementaranalyse: berechnet für C₃₀H₃₃IO₈: C [%] = 55.56; H [%] = 5.13, gefunden: C [%] = 55.51; H [%] = 5.11.

2-(1,3-Bis(pivaloyloxy)phenyl)-7-(3-methylbut-2-enyl)-6-(pivaloyloxy)benzo[b]furan-3-carbaldehyd (79) nach einer Methode von KNOCHEL *et al.*³⁹



Eine Lösung des Aryliodids **78** (1.11 g, 1.70 mmol) und [Li(acac)] (18 mg, 0.17 mmol) in NMP (2 mL) wird auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von Diisopropylzink in Toluol (1 M, 1.02 mL)

versetzt. Nach 8 h werden der orangen Lösung nacheinander frisch destilliertes Prenylbromid (0.49 mL, 4.26 mmol) und eine Lösung von CuCN · 2 LiCl in THF (0.1 M, 1.70 mL) zugesetzt. Die Mischung wird für weitere 15 h bei 0 °C gerührt bevor 5 Tropfen einer ges. NH₄Cl-Lösung zugegeben werden. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit EtOAc (30 mL) verdünnt, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum bis zur Trockne eingeengt. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Hexan/EtOAc 10:1) liefert **79** als gelben Feststoff (863 mg, 1.46 mmol; 86 %).

Schmelzbereich: 63–65 °C.

DC (Hexan/EtOAc 10:1): $R_f = 0.32$.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 10.00 (s, 1H), 8.06 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.63 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.19 (dd, $J = 8.5, 2.2$ Hz, 1H), 7.09 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H), 7.03 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 5.19–5.24 (m, 1H), 3.51 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 1.75 (s, 3H), 1.68 (s, 3H), 1.40 (s, 9H), 1.39 (s, 9H), 1.14 (s, 9H).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 186.7, 177.1, 176.2, 176.1, 161.5, 153.7, 153.7, 150.1, 147.5, 133.1, 132.3, 122.0, 120.7, 120.0, 119.9, 119.5, 119.3, 119.3, 118.5, 117.3, 39.3, 39.3, 39.1, 27.2, 27.1, 26.8, 25.6, 23.4, 18.0.

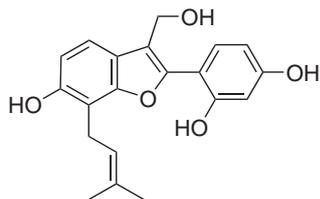
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2976 (s), 2935 (m), 2874 (m), 1758 (vs), 1678 (s), 1615 (m), 1588 (m), 1480 (s), 1462 (m), 1397 (m), 1378 (m), 1369 (m), 1275 (m), 1262 (m), 1222 (m), 1110 (vs), 1031 (m), 942 (w), 902 (w), 872 (w), 833 (w), 799 (w), 758 (w).

MS (EI): m/z (%) = 590 (20) [M]⁺, 489 (98), 405 (21), 321 (7), 85 (5), 57 (100).

HRMS (ESI): m/z berechnet für [C₃₅H₄₂O₈+Na]⁺: 613.2772, gefunden: 613.2769.

Elementaranalyse: berechnet für C₃₅H₄₂O₈: C [%] = 71.17; H [%] = 7.17, gefunden: C [%] = 71.28; H [%] = 7.16.

4-(6-Hydroxy-3-(hydroxymethyl)-7-(3-methylbut-2-enyl)-2-(3-resorcinyloxy)-benzo[*b*]furan (80)



Eine auf 0 °C gekühlte Suspension von LiAlH₄ (67 mg, 1.76 mmol) in THF (2 mL) wird tropfenweise mit einer Lösung des Aldehyds **79** (295 mg, 0.50 mmol) in THF (1.5 mL) versetzt. Nach 24 h werden zum Reaktionsgemisch zunächst

EtOAc und anschließend dest. H₂O zugetropft. Die Phasen werden separiert, die wässr. Phase mit Salzsäure (1 M) auf pH 1 gebracht und mit EtOAc extrahiert (2 x je 10 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum zur Trockne eingengt. **80** verbleibt als beiger Schaum (178 mg), der ohne weitere Reinigung für die nächste Reaktion eingesetzt wird.

DC (Hexan/EtOAc 1:1): $R_f = 0.26$.

¹H-NMR (400 MHz, D₆-Aceton): δ [ppm] = 8.30 (s, br, 3H), 7.37 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.35 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 6.85 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 6.50 – 6.54 (m, 2H), 5.39–5.43 (m, 1H), 4.71 (s, 2H), 3.59 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 1.81 (s, 3H), 1.65 (s, 3H).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, D₆-Aceton): δ [ppm] = 160.5, 157.2, 154.9, 153.1, 150.3, 132.6, 131.9, 123.3, 122.9, 117.9, 117.2, 112.5, 112.0, 110.6, 108.6, 104.4, 55.8, 25.9, 23.4, 18.0.

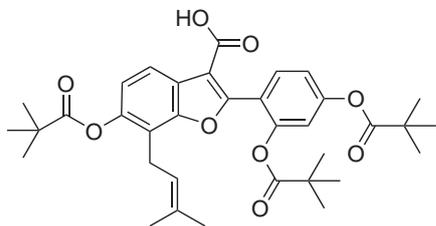
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3341 (s, br), 2963 (m), 2925 (m), 1727 (w), 1626 (vs), 1510 (s), 1493 (m), 1426 (vs), 1375 (s), 1313 (m), 1285 (m), 1237 (m), 1166 (s), 1125 (m), 1073 (w), 1035 (m), 1009 (m), 977 (s), 886 (w), 846 (w), 806 (m).

MS (ESI, neg): m/z (%) = 339 (100) [$M-H$]⁻.

HRMS (ESI, neg): m/z berechnet für [C₂₀H₁₉O₅-H]⁻: 339.1238, gefunden: 339.1234.

Synthese von Sojagol und Phaseol

2-(2,4-Bis(pivaloyloxy)phenyl)-7-(3-methylbut-2-enyl)-6-(pivaloyloxy)benzofuran-3-carbonsäure (81) nach einer Methode von PINNICK *et al.*⁵⁰



Eine Lösung des Aldehyds **79** (100 mg, 0.17 mmol) in *t*-BuOH (4 mL) wird mit 2-Methylbuten (1 mL) und anschließend tropfenweise mit einer Lösung von Na₂ClO₂ (1.1 M) und NaH₂PO₄ (0.83 M) in dest.

H₂O (1.45 mL) versetzt. Nach 1 h wird das Reaktionsgemisch mit dest. H₂O (15 mL) und EtOAc (15 mL) verdünnt und die Phasen separiert. Die wässr. Phase wird mit Salzsäure (2 M) auf pH 1 gebracht und mit EtOAc (10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum zur Trockne eingengt. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Hexan/EtOAc/HOAc 400:200:1) liefert die Carbonsäure **81** als farblosen Schaum (96 mg, 0.16 mmol; 93 %).

DC (Hexan/EtOAc/HOAc 400:200:1): $R_f = 0.21$.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.94 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.61 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.12 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.10 (m, 1H), 7.01 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 5.18–5.22 (m, 1H), 3.49 (d, $J = 6.6$ Hz, 2H), 1.72 (s, 3H), 1.76 (s, 3H), 1.40 (s, 9H), 1.38 (s, 9H), 1.10 (s, 9H).

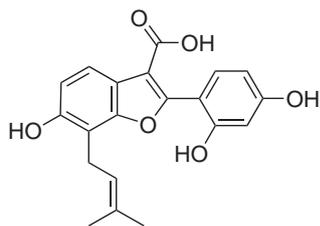
¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 177.1, 176.3, 175.9, 168.1, 158.3, 153.3, 153.1, 150.0, 147.1, 133.0, 132.1, 123.6, 120.8, 120.5, 120.0, 119.3, 118.6, 118.3, 116.3, 110.9, 39.2 (2C), 39.1, 27.2, 27.1, 26.8, 25.6, 23.4, 18.0.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2977 (s), 2935 (m), 2911 (m), 2875 (m), 2683 (w), 2598 (w), 1758 (vs), 1690 (s), 1620 (m), 1591 (m), 1494 (s), 1480 (s), 1461 (m), 1417 (m), 1397 (m), 1369 (m), 1275 (s), 1262 (s), 1221 (m), 1148 (s), 1113 (vs), 1030 (s), 996 (w), 942 (w), 901 (w), 833 (w), 807 (w), 758 (w).

MS (ESI): m/z (%) = 629 (100) [$M+Na$]⁺.

HRMS (ESI): m/z berechnet für [C₃₅H₄₂O₉+Na]⁺: 629.2721, gefunden: 629.2723.

Elementaranalyse: berechnet für C₃₅H₄₂O₉: C [%] = 69.29; H [%] = 6.98, gefunden: C [%] = 69.24; H [%] = 7.06.

2-(3-Resorcinyl)-6-hydroxy-7-(3-methylbut-2-enyl)benzo[*b*]furan-3-carbonsäure (82)


Durch eine Suspension des Pivaloylestere **81** (48 mg, 0.08 mmol) in MeOH (1 mL) wird Argon geleitet und anschließend eine entgaste Lösung von KOMe (50 mg, 0.71 mmol) in MeOH (1 mL) zugesetzt. Die Suspension klärt nach einigen Stunden zu einer gelben Lösung auf. Nach 4 d wird die Lösung mit einer ges. NH₄Cl-Lösung (*ca.* 3 mL) versetzt, mit dest. H₂O (10 mL) verdünnt, mit Salzsäure (2 M) auf pH 1 gebracht und mit EtOAc (2 x je 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. **82** verbleibt als braunes Öl (34 mg), das ohne weitere Reinigung in der nächsten Reaktion eingesetzt wird.

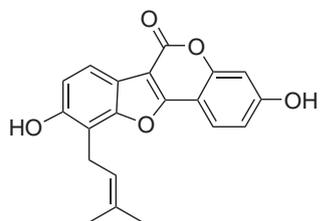
DC (Hexan/EtOAc/HOAc 250:250:1): $R_f = 0.30$.

¹H-NMR (300 MHz, D₆-Aceton): δ [ppm] = 7.93 (s, br, 4H), 7.78 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.47 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 6.90 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 6.51–6.55 (m, 2H), 5.40 (tsept, $J = 7.3, 1.3$ Hz, 1H), 3.59 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 1.81 (s, 3H), 1.65 (s, 3H).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, D₆-Aceton): δ [ppm] = 170.1, 161.3, 159.1, 157.6, 154.5, 153.4, 133.0, 131.9, 123.1, 121.5, 120.7, 113.3, 113.0, 112.9, 111.6, 108.5, 106.2, 25.9, 23.3, 18.0.

MS (ESI)(neg): m/z (%) = 729 (60) [2M–2H+Na][–], 691 (8), 353 (16) [M–H][–], 309 (100) [M–CO₂H][–].

HRMS (ESI, neg): m/z berechnet für [C₂₀H₁₈O₆–H][–]: 353.1030, gefunden: 353.1031.

Phaseol (11)


Eine Lösung der Carbonsäure **82** (16.5 mg, 46.5 μ mol) in MeCN (27.5 mL) wird nacheinander mit DMAP (3 mg, 23 μ mol) und DCC (48 mg, 233 μ mol) versetzt. Nach 1 h wird das Reaktionsgemisch im Vakuum eingeeengt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/EtOAc 2:1). **11** wird als beiger Feststoff erhalten (12 mg, 35.7 μ mol; 77 % über 2 Stufen).

¹H-NMR (400 MHz, D₆-Aceton): δ [ppm] = 7.92 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 7.62 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.05 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.02 (dd, J = 8.6, 2.3 Hz, 1H), 6.95 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 5.43 (tsept, J = 7.4, 1.4 Hz, 1H), 3.70 (d, J = 7.4 Hz, 2H), 1.91–1.92 (m, 3H), 1.69 (d, J = 1.1 Hz, 3H).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, D₆-Aceton): δ [ppm] = 161.9, 160.6, 158.5, 156.1, 156.0, 155.0, 132.6, 123.5, 122.5, 118.9, 116.6, 114.5, 114.4, 113.4, 106.1, 104.1, 103.9, 25.8, 23.4, 18.0.

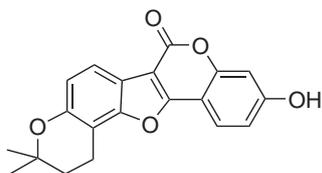
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3417 (s, br), 2928 (s), 2852 (m), 1713 (m), 1627 (s), 1574 (m), 1431 (w), 1378 (w), 1264 (m), 1157 (m), 1132 (m), 1088 (m), 1026 (m), 971 (s), 813 (w), 630 (w).

MS (EI): m/z (%) = 337 (13), 336 (54) [M]⁺, 281 (44), 280 (100), 252 (7).

HRMS (ESI): m/z berechnet für [C₂₀H₁₆O₅+Na]⁺: 359.0890, gefunden: 359.0894.

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten Werten des Naturstoffs überein.^{51a,c}

Sojagol (**10**)



Eine Lösung der Carbonsäure **82** (6 mg, 17 μ mol) in HOAc (1 mL) wird tropfenweise mit Schwefelsäure (40 %ig) (0.5 mL) versetzt und für 20 min gerührt. Dann wird die Lösung mit NaOAc (500 mg) versetzt, mit EtOAc verdünnt (ca. 40 mL) und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingengt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/EtOAc 2:1). **10** verbleibt als farbloser amorpher Feststoff (3 mg, 9 μ mol; 52 % über 2 Stufen).

DC (Hexan/EtOAc 1:1): R_f = 0.66.

¹H-NMR (400 MHz, D₆-Aceton): δ [ppm] = 7.90 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 7.66 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 7.01 (dd, J = 8.6 Hz, J = 2.2 Hz, 1H), 6.95 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 6.88 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 3.09 (t, J = 6.8 Hz, 2H), 1.96 (t, J = 6.8 Hz, 2H), 1.39 (s, 6H).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, D₆-Aceton): δ [ppm] = 162.0, 160.6, 158.5, 156.1, 155.1, 154.2, 123.5, 119.4, 116.2, 116.2, 114.4, 107.3, 106.0, 104.1, 103.9, 75.6, 32.1, 26.8, 17.3.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3446 (s, br), 2976 (w), 2931 (w), 1717 (s), 1627 (vs), 1607 (s),

1575 (w), 1497 (m), 1427 (m), 1368 (m), 1326 (w), 1263 (m), 1236 (w), 1160 (m), 1123 (m), 1087 (w), 1048 (m), 1008 (w), 948 (w), 811 (w).

MS (EI): m/z (%) = 337 (26), 336 (75) $[M]^+$, 319 (4), 280 (100), 252 (7).

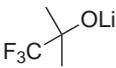
HRMS (ESI): m/z berechnet für $[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_5+\text{Na}]^+$: 359.0890, gefunden: 359.0887.

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten Werten des Naturstoffs überein.^{51c}

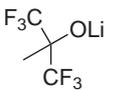
6.2.2 Synthese der Liganden und Komplexe

AAV1: Eine Lösung des Alkohols in Et₂O wird auf -78 °C gekühlt und tropfenweise mit einem Äquivalent *n*-BuLi in Hexan (1.6 M) versetzt. Nach 10 min wird das Kühlbad entfernt, auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel im Vakuum eingedampft. Der verbliebene Feststoff wird ohne weitere Reinigung eingesetzt und unter Argon gelagert.

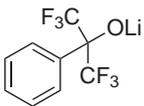
Lithium-2-trifluormethylpropan-2-olat (220) nach einer Vorschrift von JOHNSON *et al.*^{102b}


 Gemäß **AAV1** wird 2-Trifluormethylpropan-2-ol (4.36 g, 34.1 mmol) in Et₂O (50 mL) mit *n*-BuLi in Hexan (1.6 M, 21.3 mL) versetzt. Das Lithiumsalz wird als schwach beiger Feststoff isoliert (4.09 g, 30.5 mmol; 90 %).

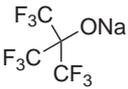
Lithium-hexafluor-2-methylpropan-2-olat (140) nach einer Vorschrift von GRUBBS *et al.*¹²⁰


 Gemäß **AAV1** wird Hexafluor-2-methylpropan-2-ol (5.02 g, 27.6 mmol) in Et₂O (100 mL) mit *n*-BuLi in Hexan (1.6 M, 17.2 mL) versetzt. Das Lithiumsalz wird als farbloser Feststoff isoliert (4.12 g, 21.9 mmol; 79 %).

Lithium-hexafluor-2-phenylpropan-2-olat (141)


 Gemäß **AAV1** wird Hexafluor-2-phenylpropan-2-ol (6.23 g, 25.5 mmol) in Et₂O (50 mL) mit *n*-BuLi in Hexan (1.6 M, 16.0 mL) versetzt. Das Lithiumsalz wird als farbloser Feststoff isoliert (6.15 g, 24.6 mmol; 96 %).

Natrium-nonafluor-*tert*-butan-2-olat (142) nach einer Vorschrift von DEAR *et al.*¹²¹


 Eine Suspension von NaH (489 mg, 20.4 mmol) in THF (15 mL) wird bei 0 °C tropfenweise mit Nonafluor-*tert*-butan-2-ol (4.81 g, 20.4 mmol) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird das Eisbad entfernt und solange gerührt bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist (*ca.* 12 h). Dann wird das Lösungsmittel im Va-

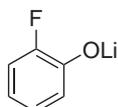
kuum entfernt. Das verbliebene Natriumsalz wird als farbloser Feststoff erhalten (4.76 g, 18.4 mmol; 91 %).

Lithium-pentafluorphenolat (144)



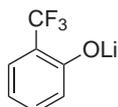
Gemäß **AAV1** wird Pentafluorphenol (7.99 g, 43.4 mmol) in Et₂O (50 mL) mit *n*-BuLi in Hexan (1.6 M, 27.1 mL) versetzt. Das Lithiumsalz wird als farbloser Feststoff isoliert (9.22 g; quant.).

Lithium-2-fluorphenolat (145)



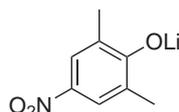
Gemäß **AAV1** wird 2-Fluorphenol (6.05 g, 54.0 mmol) in Et₂O (100 mL) mit *n*-BuLi in Hexan (1.6 M, 33.7 mL) versetzt. Das Lithiumsalz wird als farbloser Feststoff isoliert (7.44 g; quant.).

Lithium-2-trifluormethylphenolat (146)



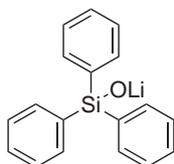
Gemäß **AAV1** wird 2-Trifluormethylphenol (4.84 g, 29.9 mmol) in Et₂O (100 mL) mit *n*-BuLi in Hexan (1.6 M, 18.7 mL) versetzt. Das Lithiumsalz wird als ockerfarbener Feststoff isoliert (5.30 g, quant.).

Lithium-2,6-dimethyl-4-nitrophenolat (147)

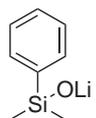


Gemäß **AAV1** wird 2,6-Dimethyl-4-nitrophenol (5.32 g, 31.9 mmol) in Et₂O (50 mL) und THF (150 mL) mit *n*-BuLi in Hexan (1.6 M, 19.9 mL) versetzt. Das Lithiumsalz wird als rotbrauner Feststoff isoliert (5.54 g; quant.).

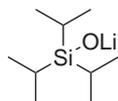
Lithium-triphenylsilanolat (149)



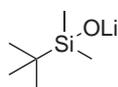
Gemäß **AAV1** wird Triphenylsilanol (5.06 g, 18.3 mmol) in Et₂O (100 mL) mit *n*-BuLi in Hexan (1.6 M, 11.5 mL) versetzt. Das Lithiumsalz wird als farbloser Feststoff isoliert (4.99 g, 17.7 mmol; 96 %).

Lithium-dimethylphenylsilanolat (150)

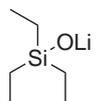
Gemäß **AAV1** wird Dimethylphenylsilanol (1.04 g, 6.85 mmol) in Et₂O (20 mL) mit *n*-BuLi in Hexan (1.6 M, 4.28 mL) versetzt. Das Lithiumsalz wird als beiger Feststoff isoliert (996 mg, 6.30 mmol; 92 %).

Lithium-tri-*iso*-propylsilanolat (151)

Gemäß **AAV1** wird Tri-*iso*-propylsilanol (1.00 g, 5.74 mmol) in Et₂O (20 mL) mit *n*-BuLi in Hexan (1.6 M, 3.59 mL) versetzt. Das Lithiumsalz wird als farbloser Feststoff isoliert (901 mg, 5.00 mmol; 87 %).

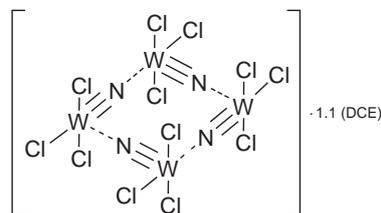
Lithium-*tert*-butyldimethylsilanolat (152)

Gemäß **AAV1** wird *tert*-Butyldimethylsilanol (4.93 g, 37.3 mmol) in Et₂O (100 mL) mit *n*-BuLi in Hexan (1.6 M, 23.3 mL) versetzt. Das Lithiumsalz wird als farbloser Feststoff isoliert (4.58 g, 33.1 mmol; 89 %).

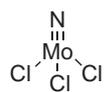
Lithium-triethylsilanolat (153)

Gemäß **AAV1** wird Triethylsilanol (4.89 g, 36.9 mmol) in Et₂O (100 mL) mit *n*-BuLi in Hexan (1.6 M, 23.1 mL) versetzt. Das Lithiumsalz wird als farbloser Feststoff isoliert (4.79 g, 34.7 mmol; 94 %).

Wolfram(VI)trichloronitrid ([N≡WCl₃]₄·1.1 DCE) (135) nach einer Vorschrift von MCCARLEY *et al.*¹⁰⁸



Eine Lösung von WCl₆ (49.9 g, 126 mmol) in 1,2-Dichloroethan (575 mL) wird tropfenweise mit einer Lösung von Me₃SiN₃ (16.7 mL, 126 mmol) in 1,2-Dichlorethan (100 mL) versetzt und das Gemisch für 3 d unter Rückfluss erhitzt. Der ausgefallene gelbe Feststoff wird abfiltriert, mit 1,2-Dichlorethan (100 mL) gewaschen, in einen Feststoff-Extraktor überführt und für 8 d mit 1,2-Dichlorethan unter Rückfluss extrahiert. Der verbliebene Feststoff wird im Vakuum getrocknet und liefert **135** als feines gelboranges Pulver (24.8 g, 18.7 mmol; 59 %).

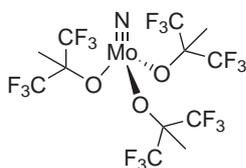
Molybdän(VI)trichloronitrid (136)

Eine Suspension von $[\text{MoCl}_4(\text{MeCN})_2]$ (**213**)¹¹⁶ (2.00 g, 6.25 mmol) in MeCN (100 mL) wird mit NaN_3 (496 mg, 7.63 mmol) versetzt und bei 30 °C gerührt.

Nach 15 h wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der verbliebene braune Feststoff im dynamischen Vakuum sublimiert (80–170 °C, 10^{-3} mbar). **136** wird als rotbrauner Feststoff erhalten (983 mg, 4.54 mmol; 73 %).

MS (EI): m/z (%) = 217 (100) $[M]^+$, 182 (61).

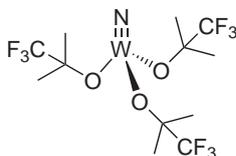
Tris(hexafluor-2-methylpropan-2-yloxy)molybdän(VI)nitrid (109) nach einer Vorschrift von JOHNSON *et al.*¹⁰⁵



Eine Suspension von $[\text{MoCl}_4(\text{MeCN})_2]$ (**213**)¹¹⁶ (1.24 g, 3.88 mmol) in MeCN (62 mL) wird mit NaN_3 (302 mg, 4.65 mmol) versetzt und die Mischung für 13 h bei 30 °C gerührt. Die resultierende dunkelrote Suspension wird im Vakuum zur Trockne eingengt und der Rückstand in Toluol

(62 mL) aufgenommen. Nach Zugabe von $\text{LiOC}((\text{CF}_3)_2\text{Me})$ (**140**) (2.28 g, 12.0 mmol) in drei Portionen wird das Gemisch für 19 h bei 30 °C gerührt. Dann wird die Suspension im Vakuum zur Trockne eingengt und der braune Rückstand im dynamischen Vakuum sublimiert (60 °C, 10^{-3} mbar). **109** wird als schwach gelber Feststoff erhalten (1.16 g, 1.78 mmol; 46 %).

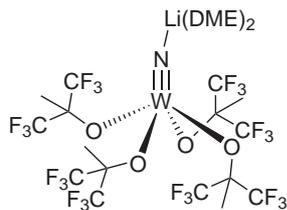
Tris(2-trifluormethylpropan-2-yloxy)wolfram(VI)nitrid (110) nach einer Vorschrift von JOHNSON *et al.*^{102b}



Eine Suspension von $[\text{NWCl}_3]_4 \cdot 1.1 \text{ DCE}$ (**135**)¹⁰⁸ (1.57 g, 1.18 mmol) in Toluol (30 mL) wird mit DME (430 μL , 4.78 mmol) und $\text{LiOC}(\text{CF}_3\text{Me}_2)$ (**220**) (1.97 g, 14.7 mmol) versetzt und die Mischung

für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die resultierende Suspension wird dann auf 85 °C erwärmt, heiß durch Celite[®] 545 (grob) filtriert und der Filterkuchen mit heißem Toluol (3 x 15 mL) gewaschen. Das Filtrat wird im Vakuum zur Trockne eingengt und der Rückstand in Et_2O (15 mL) aufgenommen. Die Suspension wird durch eine Fritte filtriert und die Lösung innerhalb von 24 h auf -80 °C gekühlt. **110** kristallisiert als gelber Feststoff (860 mg, 1.49 mmol; 31 %).

[Li(DME)₂][N≡W(OC(CF₃)₂CH₃)₄] (116) nach einer Vorschrift von JOHNSON *et al.*^{102b}



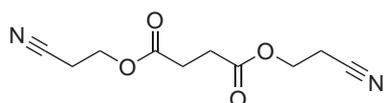
Eine Suspension von [NWCl₃]₄·1.1 DCE (**135**)¹⁰⁸ (1.32 g, 1.00 mmol) in Toluol (30 mL) wird mit DME (850 μL, 8.20 mmol) versetzt und für 1 h gerührt. Die Mischung färbt sich tief rot. Dann wird LiOC((CF₃)₂Me) (**140**) (3.03 g, 16.1 mmol) zugegeben und die Suspension für 18 h kräftig gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf 85 °C erwärmt, heiß durch Celite[®] 545 (grob) filtriert und der Filterkuchen mit heißem Toluol (2 x 10 mL) gewaschen. **116** kristallisiert direkt aus dem erkaltenden Filtrat als gelbbrauner Feststoff (1.61 g, 1.46 mmol; 37 %).

6.2.3 Nitril-Alkinmetathese

AAV2: Der Wolframkomplex **110** oder **116** wird in Toluol gelöst und mit dem entsprechenden Nitril versetzt. Dann wird in einem vorgeheizten Ölbad auf die angegebene Temperatur erwärmt. Nach der angegebenen Zeit wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, auf Kieselgel adsorbiert und das Produkt säulenchromatographisch gereinigt.

AAV3: Der Wolframkomplex **110** oder **116** wird mit dem Nitril in ein verschraubbares SCHLENK-Gefäß eingewogen, dieses evakuiert und mit Argon befüllt (3x). Toluol und gegebenenfalls Hex-3-in werden zugegeben und das Reaktionsgemisch in einem vorgeheizten Ölbad auf die angegebene Temperatur erwärmt. Nach der angegebenen Zeit wird auf Raumtemperatur abgekühlt, auf Kieselgel adsorbiert und das Produkt säulenchromatographisch gereinigt.

Bernsteinsäurebis(2-cyanoethyl)ester (**108**)



Eine Lösung von 3-Hydroxypropionitril (2.17 mL, 32.0 mmol) in CH₂Cl₂ (50 mL) wird bei 0 °C nacheinander mit Bernsteinsäuredichlorid (1.80 mL, 16.0 mmol), DMAP (39 mg, 0.32 mmol)

und Pyridin (2.58 mL, 32.0 mmol) versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 15 h wird das Reaktionsgemisch mit dest. H₂O (20 mL) gewaschen und die wässr. Phase mit EtOAc (2 x je 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung des Rückstands (*CombiFlash* Companion, Hexan → Hexan/MTBE 1:19) verbleibt **108** als oranges Öl (3.07 g, 13.7 mmol; 85 %).

DC (Hexan/EtOAc 1:2): $R_f = 0.42$; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 9.3.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.31 (dt, $J = 6.2, 0.7$ Hz, 4H), 2.71 (dt, $J = 6.3, 0.5$ Hz, 4H), 2.70 (d, $J = 0.7$ Hz, 4H).

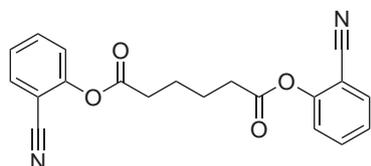
¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 171.4, 116.7, 59.0, 28.7, 17.9.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2970 (w), 2926 (w), 2855 (w), 2253 (w), 1732 (vs), 1458 (w), 1414 (m), 1392 (m), 1354 (m), 1334 (m), 1316 (m), 1266 (m), 1207 (m), 1149 (vs), 1074 (m), 1035 (s), 1001 (m), 957 (w), 900 (w), 842 (w), 810 (w), 668 (w).

MS (EI): m/z (%) = 155 (8), 154 (100), 153 (10), 101 (8), 56 (10), 55 (39), 54 (39), 28 (11).

HRMS (ESI): m/z berechnet für [C₁₀H₁₂N₂O₄+Na]⁺: 247.0689, gefunden: 247.0690.

Adipinsäurebis(2-cyanophenyl)ester (**111**)



Eine Lösung von 2-Hydroxybenzonnitril (2.87 g, 24.0 mmol) in CH₂Cl₂ (35 mL) wird bei 0 °C nacheinander mit Adipinsäuredichlorid (1.75 mL, 12.0 mmol), DMAP (29 mg, 0.24 mmol) und Pyridin (1.94 mL, 24.0 mmol) versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 15 h wird das Reaktionsgemisch filtriert, der Filterkuchen mit EtOAc gewaschen und das Filtrat auf Kieselgel adsorbiert. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*CombiFlash* Companion, Hexan → MTBE → EtOAc) verbleibt **111** als farbloser Feststoff (3.99 g, 11.5 mmol; 95 %).

DC (Hexan/EtOAc 1:1): $R_f = 0.69$; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 14.9.

Schmelzbereich: 84–85 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.67 (ddd, $J = 7.8, 1.7, 0.5$ Hz, 2H), 7.63 (ddd, $J = 8.3, 7.6, 1.7$ Hz, 2H), 7.34 (ddd, $J = 7.7, 7.7, 1.1$ Hz, 2H), 7.29 (ddd, $J =$

8.3, 1.1, 0.5 Hz, 2H), 2.73–2.78 (m, 4H), 1.95–1.99 (m, 4H).

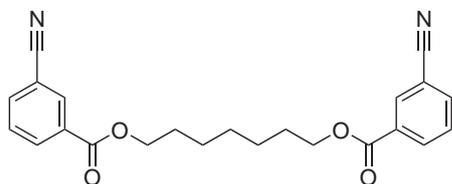
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 170.6, 152.3, 134.1, 133.2, 126.3, 123.3, 115.2, 107.1, 33.6, 24.0.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2970 (w), 2943 (w), 2238 (w), 1745 (vs), 1604 (m), 1574 (w), 1483 (m), 1450 (m), 1430 (m), 1271 (w), 1230 (s), 1205 (s), 1184 (s), 1104 (s), 1030 (m), 1006 (m), 963 (m), 905 (s), 884 (s), 832 (s), 778 (m), 756 (s), 736 (m), 716 (w).

MS (EI): m/z (%) = 231 (14), 230 (100), 202 (31), 184 (35), 160 (9), 120 (56), 119 (7), 111 (52), 102 (7), 90 (7), 83 (39), 55 (49), 41 (6).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4+\text{Na}]^+$: 371.1002, gefunden: 371.1004.

Heptan-1,7-diyl bis(3-cyanobenzoat) (**112**)



Eine auf 0 °C gekühlte Lösung von 1,7-Heptandiol (0.29 mL, 2.10 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) wird nacheinander mit 3-Cyanobenzoensäurechlorid (696 mg, 4.20 mmol), DMAP (51 mg, 0.42 mmol) und Pyri-

din (0.34 mL, 4.20 mmol) versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 12 h wird das Reaktionsgemisch mit CH_2Cl_2 (10 mL) verdünnt und nacheinander mit einer halbges. NaHCO_3 -Lösung (10 mL), Salzsäure (1 M, 10 mL) und einer ges. NaCl -Lösung gewaschen (5 mL). Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es verbleibt **112** als farbloser Feststoff (775 mg, 1.98 mmol, 95%), der ohne weitere Reinigung eingesetzt wird.

Schmelzbereich: 72–74 °C.

DC (Hexan/EtOAc 2:1): R_f = 0.56; **GC/MS** (80_40): t_R [min] = 16.3.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8.32 (dt, J = 1.7, 0.6 Hz, 2H), 8.27 (ddd, J = 7.9, 1.7, 1.3 Hz, 2H), 7.84 (ddd, J = 7.7, 1.6, 1.3 Hz, 2H), 7.59 (dt, J = 7.8, 0.6 Hz, 2H), 4.36 (t, J = 6.7 Hz, 4H), 1.81 (quint, J = 6.8 Hz, 4H), 1.45–1.51 (m, 6H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 164.6, 135.9, 133.6, 133.2, 131.7, 129.4, 117.9, 112.9, 65.8, 28.9, 28.6, 25.9.

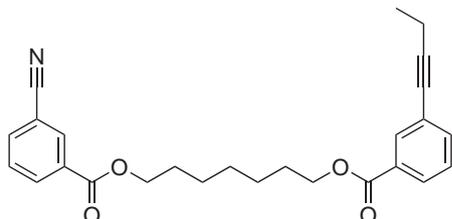
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3068 (w), 2937 (w), 2861 (w), 2231 (m), 1715 (s), 1604 (w), 1581 (w), 1470 (m), 1433 (m), 1276 (s), 1183 (s), 1109 (s), 973 (m), 934 (m), 896 (m),

817 (m), 749 (s), 680 (s).

MS (EI): m/z (%) = 390 (3) [M]⁺, 244 (5), 202 (6), 148 (15), 130 (100), 102 (33), 96 (55), 95 (7), 81 (18), 68 (41), 67 (24), 54 (12), 41 (5).

HRMS (ESI): m/z berechnet für [$C_{23}H_{22}N_2O_4+Na$]⁺: 413.1472, gefunden: 413.1471.

7-(3-(But-1-ynyl)benzoyloxy)heptyl 3-cyanbenzoat (**115**)



112 (42 mg, 109 μ mol) wird gemäß **AAV3** in Toluol (1 mL) mit Hex-3-in (6 μ L, 54 μ mol) dem Komplex **116** (5 mg, 5 μ mol) für 40 h umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan/EtOAc

4:1) liefert **115** (1 mg, 2 μ mol; 2 %) neben unumgesetztem **112**, welches nicht isoliert wurde.

DC (Hexan/EtOAc 4:1): R_f = 0.64.

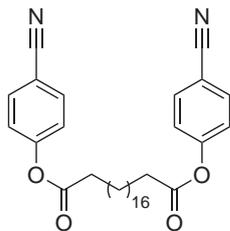
¹H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 8.32 (dt, J = 1.7, 0.6 Hz, 1H), 8.27 (ddd, J = 7.9, 1.7, 1.2 Hz, 1H), 8.05 (t, J = 1.7 Hz, 1H), 7.93 (dt, J = 7.9, 1.5 Hz, 1H), 7.84 (ddd, J = 7.7, 1.7, 1.3 Hz, 1H), 7.58 (dt, J = 7.8, 0.6 Hz, 1H), 7.56 (dt, J = 7.7, 1.4 Hz, 1H), 7.36 (dt, J = 7.8, 0.5 Hz, 1H), 4.36 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 4.31 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 2.43 (q, J = 7.5 Hz, 2H), 1.76–1.82 (m, 4H), 1.44–1.50 (m, 4H), 1.23–1.26 (m, 5H).

¹³C{¹H}-NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 166.1, 164.6, 135.9, 135.7, 133.6, 133.2, 132.5, 131.7, 130.5, 129.4, 128.5, 128.3, 124.3, 118.0, 112.8, 92.7, 79.0, 65.8, 65.1, 29.7, 28.9, 28.6, 28.5, 25.9, 13.8, 13.1.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2933 (m), 2856 (w), 1719 (vs), 1462 (w), 1431 (w), 1276 (s), 1224 (s), 1186 (m), 1104 (m), 1083 (m), 1025 (m), 802 (w), 752 (s), 681 (m).

MS (EI): m/z (%) = 418 (7), 417 (23) [M]⁺, 285 (13), 174 (11), 157 (33), 156 (100), 130 (16), 129 (21), 128 (20), 127 (7), 102 (6), 97 (7), 55 (18).

HRMS (ESI): m/z berechnet für [$C_{26}H_{27}NO_4+Na$]⁺: 440.1832, gefunden: 440.1833.

Eicosandisäurebis-(4-cyanophenyl)ester (113)

Eicosandicarbonsäure (1.82 g, 5.32 mmol) wird in Thionylchlorid (10 mL) gelöst, auf 55 °C erwärmt und solange gerührt bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Das überschüssige Thionylchlorid wird im Vakuum abdestilliert, der verbliebene Feststoff in CH₂Cl₂ (10 mL) aufgenommen und die Lösung auf 0 °C gekühlt.

Dann wird der Ansatz nacheinander mit 4-Hydroxybenzonnitril (1.27 g, 10.6 mmol), DMAP (199 mg, 1.63 mmol) und Pyridin (0.86 mL, 10.6 mmol) versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 12 h wird das Reaktionsgemisch mit CH₂Cl₂ (10 mL) verdünnt und nacheinander mit einer halbges. NaHCO₃-Lösung (10 mL), Salzsäure (1 M, 10 mL) und einer ges. NaCl-Lösung gewaschen (5 mL). Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (CH₂Cl₂) liefert **113** als farblosen Feststoff (2.01 g, 3.70 mmol; 69 %).

Schmelzbereich: 108–110 °C.

DC (CH₂Cl₂): $R_f = 0.57$.

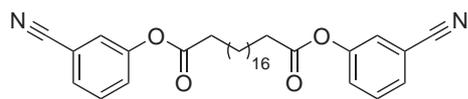
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.68 (d, $J = 8.9$ Hz, 4H), 7.22 (d, $J = 8.9$ Hz, 4H), 2.58 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H), 1.75 (quint, $J = 7.5$ Hz, 4H), 1.26–1.44 (m, 28H).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 171.4, 154.0, 133.6, 122.7, 118.3, 109.6, 34.3, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.4, 29.2, 29.0, 24.8.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2916 (s), 2851 (m), 2227 (m), 1760 (s), 1601 (m), 1501 (m), 1470 (m), 1410 (w), 1379 (w), 1360 (w), 1331 (w), 1296 (w), 1263 (w), 1214 (s), 1187 (w), 1169 (s), 1112 (s), 1090 (s), 1039 (m), 1019 (w), 997 (w), 919 (s), 848 (s), 824 (m), 719 (m).

MS (EI): m/z (%) = 427 (30), 426 (100), 398 (5), 307 (5), 279 (5), 120 (20), 109 (5), 97 (7), 95 (8), 83 (10), 81 (7), 71 (9), 69 (13), 67 (5), 57 (13), 55 (20), 43 (13), 41 (8).

HRMS (ESI): m/z berechnet für [C₃₄H₄₄N₂O₄+Na]⁺: 567.3193, gefunden: 567.3197.

Eicosandisäurebis(3-cyanophenyl)ester (114)

Eicosandicarbonsäure (1.88 g, 5.49 mmol) wird in Thionylchlorid (10 mL) gelöst, auf 55 °C erwärmt

und solange gerührt bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Das überschüssige Thionylchlorid wird im Vakuum abdestilliert, der verbliebene Feststoff in CH₂Cl₂ (10 mL) aufgenommen und die Lösung auf 0 °C gekühlt. Dann wird der Ansatz nacheinander mit 3-Hydroxybenzonnitril (1.31 g, 11.0 mmol), DMAP (134 mg, 1.10 mmol) und Pyridin (0.89 mL, 11.0 mmol) versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 12 h wird das Reaktionsgemisch mit CH₂Cl₂ (250 mL) verdünnt und nacheinander mit Salzsäure (0.5 M, 100 mL) und einer ges. NaCl-Lösung gewaschen (50 mL). Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (CH₂Cl₂) liefert **114** als farblosen Feststoff (2.68 g, 4.92 mmol; 90 %).

Schmelzbereich: 97–98 °C.

DC (CH₂Cl₂): $R_f = 0.76$.

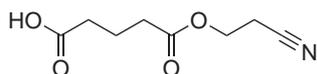
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.46–7.54 (m, 4H), 7.40–7.41 (m, 2H), 7.35 (ddd, $J = 7.8, 2.3, 1.5$ Hz, 2H), 2.57 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H), 1.75 (quint, $J = 7.5$ Hz, 4H), 1.26–1.44 (m, 28H).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 171.6, 150.9, 130.3, 129.4, 126.6, 125.4, 117.8, 113.5, 34.2, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.4, 29.2, 29.0, 24.8.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2917 (s), 2849 (s), 2230 (w), 1754 (s), 1583 (m), 1480 (m), 1472 (m), 1428 (m), 1409 (w), 1382 (m), 1337 (w), 1317 (m), 1302 (w), 1261 (w), 1236 (s), 1227 (m), 1187 (w), 1142 (vs), 1114 (s), 1093 (m), 938 (m), 900 (m), 889 (m), 804 (s), 721 (s), 679 (s).

MS (EI): m/z (%) = 427 (29), 426 (100) [M]⁺, 307 (7), 154 (5), 109 (5), 98 (6), 97 (7), 95 (7), 83 (9), 81 (6), 71 (6), 69 (12), 57 (10), 55 (16), 41 (5).

HRMS (ESI): m/z berechnet für [C₃₄H₄₄N₂O₄+Na]⁺: 567.3193, gefunden: 567.3196.

Glutarsäuremono(2-cyanoethyl)ester (221)

Eine Lösung von Glutarsäureanhydrid (4.38 g, 38.4 mmol) und DMAP (47 mg, 0.38 mmol) in CH_2Cl_2 (100 mL) wird bei 0°C mit 3-Hydroxypropionitril (2.60 mL, 38.4 mmol) und NEt_3 (5.34 mL, 38.4 mmol) versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 15 h wird das Reaktionsgemisch mit Salzsäure (1 M, 100 mL) gewaschen und die wässr. Phase mit EtOAc (2 x je 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es verbleibt **221** als farbloses Öl (6.34 g, 34.2 mmol, 89 %), das ohne weitere Reinigung eingesetzt wird.

DC (Hexan/EtOAc/HOAc 50:50:1): $R_f = 0.38$.

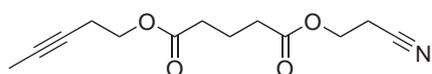
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 10.94 (s, br, 1H), 4.29 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H), 2.71 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H), 2.47 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 2.45 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 1.97 (quint, $J = 7.3$ Hz, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 178.7, 172.3, 116.7, 58.7, 32.8, 32.7, 19.5, 18.0.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2972 (w), 2254 (w), 1732 (vs), 1706 (vs), 1454 (w), 1415 (m), 1393 (m), 1359 (w), 1226 (s), 1146 (vs), 1059 (m), 1031 (m), 1004 (m), 927 (w), 840 (w), 786 (m).

MS (EI): m/z (%) = 168 (11), 167 (11), 140 (8), 139 (42), 115 (97), 114 (15), 113 (16), 97 (6), 87 (53), 86 (56), 85 (13), 73 (8), 70 (6), 69 (6), 68 (8), 67 (6), 60 (16), 55 (43), 54 (100), 45 (55), 43 (49), 42 (62), 41 (46), 39 (19), 28 (13), 27 (32).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_4+\text{H}]^+$: 186.0766, gefunden: 186.0764.

Glutarsäure(2-cyanoethyl)(pent-3-ynyl)ester (117)

Eine Lösung von Pent-3-inol (1.26 g, 15.0 mmol) in CH_2Cl_2 (40 mL) wird bei 0°C nacheinander mit DCC (3.71 g, 18.0 mmol) und DMAP (183 mg, 1.50 mmol) versetzt. Dann wird die Mischung auf -15°C gekühlt und nach 15 min **221** (2.78 g, 15.0 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt und nach 14 h mit einer ges. NaHCO_3 -Lösung (2 x 10 mL) und einer ges. NaCl -Lösung gewaschen (10 mL). Die

organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Hexan/EtOAc 2:1) liefert **117** als farblosen öligen Feststoff (2.10 g, 8.35 mmol, 56%).

DC (Hexan/EtOAc 2:1): $R_f = 0.29$; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 9.8.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 4.27 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H), 4.11 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H), 2.69 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H), 2.42–2.46 (m, 4H), 2.39 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.95 (quint, $J = 7.3$ Hz, 2H), 1.75 (dt, $J = 2.5, 0.7$ Hz, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 172.4, 172.2, 116.7, 77.2, 74.6, 62.8, 58.6, 33.0, 32.8, 19.8, 19.2, 17.9, 3.4.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2968 (w), 2254 (w), 1731 (vs), 1454 (w), 1418 (m), 1391 (w), 1339 (w), 1316 (w), 1231 (m), 1142 (s), 1061 (m), 1031 (m), 1004 (m), 791 (w).

MS (EI): m/z (%) = 251 (<1) [M] $^+$, 186 (9), 181 (13), 169 (7), 168 (81), 140 (31), 139 (5), 115 (8), 98 (8), 87 (7), 67 (40), 66 (100), 65 (10), 55 (11), 54 (19), 43 (6), 42 (14), 41 (20), 39 (8), 27 (6).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_4 + \text{Na}]^+$: 274.1050, gefunden: 274.1051.

Bis(2-cyanoethyl)'-hex-3-in-1,6-diyl diglutarat (**118**)



Eine Lösung von **110** (35 mg, 0.06 mmol, 10 mol%) in Toluol

(10 mL) wird mit **117** (145 mg, 0.58 mmol) versetzt und in einem vorgeheiztem Ölbad auf 95 °C erhitzt. Nach 22 h wird das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und auf Kieselgel adsorbiert. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan/EtOAc 1:1 → 1:2) liefert **118** als farbloses Öl (60.0 mg, 0.13 mmol, 46 %) neben nicht umgesetztem **117** (61.4 mg, 0.24 mmol) als farblosen Feststoff.

Schmelzbereich: 71–72 °C.

DC (Hexan/EtOAc 1:2): $R_f = 0.41$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 4.29 (t, $J = 6.3$ Hz, 4H), 4.14 (t, $J = 6.9$ Hz, 4H), 2.71 (t, $J = 6.3$ Hz, 4H), 2.49 (t, $J = 6.9$ Hz, 4H), 2.46 (t, $J = 7.4$ Hz, 4H), 2.41 (t, $J = 7.3$ Hz, 4H), 1.97 (quint, $J = 7.2$ Hz, 4H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 172.5, 172.3, 116.7, 77.4, 62.6, 58.6,

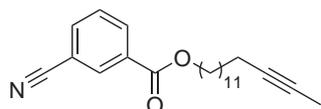
33.0, 32.9, 19.9, 19.2, 18.0.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2972 (w), 2255 (w), 1740 (vs), 1458 (w), 1410 (m), 1398 (s), 1361 (m), 1340 (w), 1267 (s), 1228 (w), 1217 (w), 1160 (s), 1062 (m), 1028 (m), 991 (s), 951 (m), 919 (m), 856 (w), 755 (m).

MS (EI): m/z (%) = 378 (1), 264 (9), 168 (30), 140 (14), 79 (11), 78 (100), 54 (8).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[C_{22}H_{28}N_2O_8+Na]^+$: 471.1738, gefunden: 471.1738.

3-Cyanobenzoessäurepentadec-13-inylester (**119**)



Eine Lösung von Pentadec-13-inol (368 mg, 1.64 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wird bei 0 °C nacheinander mit 3-Cyanobenzoensäurechlorid (272 mg, 1.64 mmol), DMAP (20 mg, 0.16 mmol) und Pyridin (0.13 mL, 1.64 mmol) versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 12 h wird das Reaktionsgemisch mit EtOAc (10 mL) verdünnt und nacheinander mit einer halbges. $NaHCO_3$ -Lösung (10 mL), Salzsäure (1 M, 10 mL) und einer ges. NaCl-Lösung gewaschen (5 mL). Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. **119** verbleibt als beiger Feststoff (547 mg, 1.55 mmol, 94%), der ohne weitere Reinigung eingesetzt wird.

Schmelzbereich: 51 – 53 °C.

DC (Hexan/EtOAc 1:1): R_f = 0.93; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 14.5.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 8.32 (ddd, J = 1.7, 1.7, 0.6 Hz, 1H), 8.26 (ddd, J = 7.9, 1.7, 1.3 Hz, 1H), 7.83 (ddd, J = 7.7, 1.6, 1.3 Hz, 1H), 7.58 (ddd, J = 7.8, 7.8, 1.6 Hz, 1H), 4.34 (t, J = 6.7 Hz, 2H), 2.11 (tq, J = 7.2, 2.4 Hz, 2H), 1.74–1.81 (m, 5H), 1.27–1.50 (m, 18H).

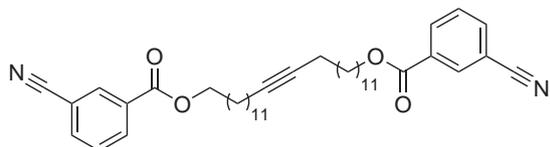
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 164.6, 135.8, 133.6, 133.2, 131.8, 129.4, 117.9, 112.9, 79.4, 75.3, 66.0, 29.6, 29.5, 29.5, 29.5, 29.2, 29.2, 29.1, 28.9, 28.6, 26.0, 18.7, 3.5.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2917 (s), 2849 (m), 2230 (m), 1720 (s), 1605 (w), 1583 (w), 1477 (m), 1468 (m), 1431 (m), 1398 (w), 1282 (s), 1185 (s), 1163 (m), 1124 (w), 1105 (m), 1040 (w), 1006 (w), 976 (w), 961 (m), 932 (m), 895 (w), 818 (w), 781 (w), 753 (s), 720 (m), 680 (m).

MS (EI): m/z (%) = 353 (17) $[M]^+$, 130 (26), 110 (5), 109 (10), 102 (12), 96 (10), 95 (27), 94 (5), 93 (8), 83 (7), 82 (13), 81 (22), 80 (5), 79 (10), 69 (15), 68 (100), 67 (24), 55 (23), 54 (11), 53 (6), 41 (16).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[C_{23}H_{31}NO_2+Na]^+$: 376.2247, gefunden: 376.2251.

Hexacos-13-in-1,26-diyl bis(3-cyanobenzoat) (**222**)



119 (22 mg, 62 μ mol) wird gemäß **AAV2** in Toluol (2 mL) mit dem Komplex **110** (7 mg, 12 μ mol) umgesetzt. Nach 3.5 h bei 80 °C

wird das Gemisch auf 95 °C erhitzt und weitere 20 h gerührt. Säulenchromatographische Reinigung (Hex/EtOAc 4:1) liefert **222** als farblosen Feststoff (5.7 mg, 9 μ mol; 28 %) neben unumgesetztem **119** als farbloses Öl (8.1 mg, 23 μ mol; 37 %).

DC (Hexan/EtOAc 4:1): R_f = 0.41.

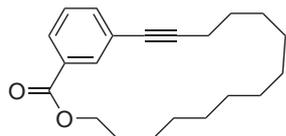
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 8.32 (dt, J = 1.7 Hz, J = 0.6 Hz, 2H), 8.28 (ddd, J = 7.9, 1.7, 1.2 Hz, 2H), 7.83 (ddd, J = 7.8, 1.7, 1.3 Hz, 2H), 7.58 (dt, J = 7.8, 0.6 Hz, 2H), 4.35 (t, J = 6.7 Hz, 4H), 2.13 (t, J = 7.1 Hz, 4H), 1.77 (quint, J = 7.1 Hz, 4H), 1.27–1.50 (m, 36H).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 164.7, 135.8, 133.6, 133.2, 131.8, 129.4, 118.0, 112.9, 80.2, 66.0, 29.6, 29.6, 29.5, 29.5, 29.3, 29.2, 29.2, 28.9, 28.6, 26.0, 28.8.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2957 (w), 2917 (s), 2850 (m), 1715 (s), 1477 (m), 1435 (w), 1285 (s), 1188 (s), 1108 (w), 1092 (w), 802 (w), 755 (m), 680 (w).

MS (EI): m/z (%) = 653 (21), 652 (44) $[M]^+$, 409 (6), 408 (10), 395 (10), 394 (15), 381 (8), 380 (13), 368 (20), 637 (74), 366 (15), 355 (5), 354 (28), 353 (100), 352 (16), 339 (11), 338 (16), 325 (15), 324 (15), 311 (10), 310 (9), 206 (13), 150 (16), 149 (16), 148 (25), 138 (9), 137 (11), 136 (22), 135 (29), 131 (9), 130 (91), 124 (18), 123 (20), 122 (23), 121 (41), 111 (8), 110 (30), 109 (42), 108 (20), 107 (22), 102 (23), 97 (23), 96 (61), 95 (86), 94 (30), 93 (35), 91 (10), 83 (35), 82 (82), 81 (95), 80 (40), 79 (39), 69 (48), 68 (58), 67 (81), 66 (6), 57 (12), 55 (67), 54 (27), 43 (16), 41 (24).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[C_{42}H_{56}N_2O_4+Na]^+$: 675.4132, gefunden: 675.4134.

3-Oxabicyclo[16.3.1]docosa-1(22),18,20-trien-16-in-2-on (120)

Variante 1: **119** (40 mg, 113 μmol) wird gemäß **AAV3** in Toluol (10 mL) mit Komplex **116** (52 mg, 47 μmol) für 14 h bei 95 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan/EtOAc 6:1 \rightarrow 4:1) liefert **120** (12 mg, 38 μmol ; 34 %) neben **223** (3 mg, 5 μmol ; 8 %).

Variante 2: **119** (40 mg, 113 μmol) wird gemäß **AAV3** in Toluol (10 mL) mit Komplex **116** (22 mg, 20 μmol) für 3.5 h bei 110 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan/EtOAc 6:1) liefert **120** (3.2 mg, 10 μmol ; 9 %) neben **222** (5.8 mg, 9 μmol ; 16 %) und **224** (2.1 mg, 6 μmol ; 5 %).

Variante 3: **119** (40 mg, 113 μmol) wird gemäß **AAV3** in Toluol (10 mL) mit Komplex **116** (21 mg, 19 μmol) für 1 h bei 130 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan/EtOAc 6:1) liefert **120** (9 mg, 29 μmol ; 25 %) neben **222** (3.7 mg, 6 μmol ; 10 %) und **224** (6.7 mg, 20 μmol ; 17 %).

DC (Hexan/EtOAc 4:1): $R_f = 0.66$; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 13.3.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8.00–8.01 (m, 1H), 7.98 (dt, $J = 7.8, 1.4$ Hz, 1H), 7.55 (dt, $J = 7.7, 1.4$ Hz, 1H), 7.38 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 4.33 (t, $J = 5.3$ Hz, 2H), 2.47 (t, $J = 5.7$ Hz, 2H), 1.77 (quint, $J = 6.1$ Hz, 2H), 1.37–1.61 (m, 18H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 166.1, 135.2, 132.6, 130.7, 128.9, 128.4, 124.4, 91.3, 80.4, 65.8, 29.3, 29.2, 28.4 (2C), 28.2, 28.1, 27.9, 27.8, 27.6, 26.9, 19.0.

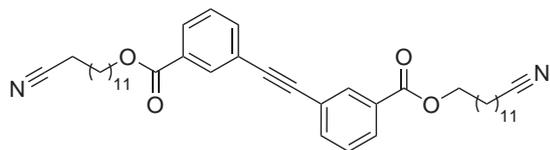
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2926 (s), 2855 (m), 1721 (s), 1295 (s), 1223 (s), 1107 (w), 1081 (w), 754 (m).

MS (EI): m/z (%) = 312 (100) [M] $^+$, 214 (9), 202 (24), 201 (19), 200 (13), 189 (10), 188 (46), 187 (35), 186 (18), 185 (10), 184 (18), 183 (12), 172 (10), 171 (13), 170 (22), 169 (22), 162 (14), 159 (12), 157 (13), 156 (24), 155 (34), 145 (10), 144 (23), 143 (36), 142 (45), 141 (42), 135 (13), 130 (13), 129 (72), 128 (50), 127 (21), 121 (14), 117 (31), 116 (23), 115 (63), 114 (52), 113 (14), 109 (17), 96 (11), 95 (44), 94 (13), 93 (16), 91 (24), 83 (21), 82 (17), 81 (44), 80 (22), 79 (19), 77 (15), 69 (55), 68 (13), 67 (46), 57 (24), 55 (93), 43 (42), 42 (12), 41 (90), 39 (14), 29 (34), 27 (11).

HRMS (ESI): m/z berechnet für [$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_2 + \text{Na}$] $^+$: 335.1981, gefunden: 335.1984.

Die analytischen Daten stimmen mit bereits publizierten Werten überein.⁵⁶

3,3'-(Ethin-1,2-diyl)dibenzoessäurebis(12-cyandodecyl)ester (223)



DC (Hexan/EtOAc 4:1): $R_f = 0.15$.

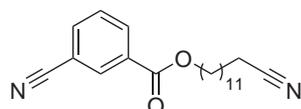
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8.20–8.22 (m, 2H), 8.02 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.72 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.45 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 4.34 (t, $J = 6.7$ Hz, 4H), 2.32 (t, $J = 7.8$ Hz, 4H), 1.79 (quint, $J = 7.1$ Hz, 4H), 1.65 (quint, $J = 7.5$ Hz, 4H), 1.26–1.47 (m, 32H).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2923 (m), 2849 (m), 1720 (s), 1465 (w), 1435 (w), 1281 (w), 1240 (s), 1105 (m), 967 (w).

MS (EI): m/z (%) = 654 (13), 653 (46), 652 (100) [M]⁺, 459 (17), 442 (26), 266 (39), 249 (23), 233 (9), 204 (5), 97 (5), 83 (5), 69 (6), 55 (10).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[\text{C}_{42}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_4+\text{Na}]^+$: 675.4132, gefunden: 675.4128.

3-Cyanobenzoessäure(12-cyanododecyl)ester (224)

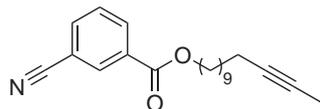


$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8.32 (s, 1H), 8.27 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 8.27 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.84 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.59 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 4.35 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H), 2.33 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H), 1.78 (quint, $J = 6.9$ Hz, 2H), 1.66 (quint, $J = 7.4$ Hz, 2H), 1.26–1.48 (m, 16H).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2926 (s), 2854 (m), 1724 (s), 1466 (w), 1433 (w), 1296 (s), 1276 (s), 1187 (s), 1106 (m), 1085 (w), 753 (m).

MS (EI): m/z (%) = 340 (2) [M]⁺, 300 (3), 193 (13), 192 (8), 165 (8), 164 (22), 151 (13), 150 (41), 148 (44), 137 (19), 136 (77), 130 (100), 124 (13), 123 (18), 122 (88), 111 (21), 110 (22), 108 (12), 103 (11), 102 (54), 98 (10), 97 (79), 96 (20), 94 (10), 83 (44), 70 (13), 69 (31), 56 (16), 55 (54), 43 (14), 41 (39), 29 (12).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2+\text{Na}]^+$: 363.2043, gefunden: 363.2043.

3-Cyanbenzoesäuretridec-11-inylester (121)

Eine Lösung von Tridec-11-inol (589 mg, 3.00 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) wird bei 0°C nacheinander mit 3-Cyanbenzoesäurechlorid (497 mg, 3.00 mmol), DMAP (36 mg, 0.30 mmol) und Pyridin (0.24 mL, 3.00 mmol) versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 3 h wird das Reaktionsgemisch mit EtOAc (10 mL) verdünnt und nacheinander mit einer halbges. NaHCO_3 -Lösung (10 mL), Salzsäure (1 M, 10 mL) und einer ges. NaCl-Lösung gewaschen (5 mL). Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. **121** verbleibt als farbloser Feststoff (885 mg, 2.72 mmol, 91%), der ohne weitere Reinigung eingesetzt wird.

Schmelzbereich: 61–62 °C.

DC (Hexan/EtOAc 6:1): $R_f = 0.57$; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 13.0.

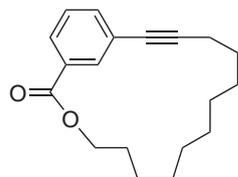
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8.32 (dt, $J = 1.7, 0.6$ Hz, 1H), 8.26 (ddd, $J = 7.9, 1.7, 1.3$ Hz, 1H), 7.83 (ddd, $J = 7.7, 1.6, 1.3$ Hz, 1H), 7.58 (dt, $J = 7.8, 0.6$ Hz, 1H), 4.34 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H), 2.08–2.13 (m, 2H), 1.74–1.81 (m, 5H), 1.28–1.50 (m, 14H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 164.6, 135.8, 133.6, 133.2, 131.8, 129.4, 117.9, 112.9, 79.4, 75.3, 65.9, 29.4, 29.4, 29.2, 29.1, 29.1, 28.9, 28.6, 26.0, 18.7, 3.4.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2930 (m), 2918 (m), 2849 (m), 2230 (w), 1721 (s), 1604 (w), 1478 (m), 1467 (w), 1431 (m), 1294 (w), 1277 (s), 1187 (s), 1121 (m), 1103 (m), 1087 (w), 1031 (w), 1016 (w), 990 (w), 981 (w), 961 (m), 933 (m), 895 (w), 818 (w), 781 (w), 752 (s), 721 (w), 679 (m).

MS (EI): m/z (%) = 325 (18) [M] $^+$, 148 (5), 130 (27), 109 (6), 102 (15), 95 (20), 81 (19), 79 (11), 69 (15), 68 (100), 67 (22), 55 (19), 54 (13), 41 (16).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{NO}_2 + \text{Na}]^+$: 348.1934, gefunden: 348.1937.

3-Oxabicyclo[14.3.1]eicosa-1(20),16,18-trien-14-in-2-on (122)

121 (37 mg, 113 μmol) wird gemäß **AAV3** in Toluol (10 mL) mit Komplex **116** (26 mg, 23 μmol) für 4.5 h umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan/EtOAc 6:1) liefert **122** (7.8 mg, 27 μmol ; 24%) neben unumgesetztem **121** (1.4 mg, 4 μmol ; 4%),

225 (4.5 mg, 7.5 μmol ; 13 %) und **226** (4.2 mg, 13 μmol ; 12 %).

Schmelzbereich: 61–62 °C.

DC (Hexan/EtOAc 6:1): $R_f = 0.77$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8.14 (t, $J = 1.7$ Hz, 1H), 7.95 (dt, $J = 7.8, 1.5$ Hz, 1H), 7.49 (dt, $J = 7.7, 1.4$ Hz, 1H), 7.37 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 4.27–4.30 (m, 2H), 2.42–2.45 (m, 2H), 1.76–1.82 (m, 2H), 1.47–1.63 (m, 14H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 166.0, 134.4, 133.7, 130.6, 128.5, 128.4, 124.4, 95.6, 92.4, 65.8, 29.5, 28.9, 28.8, 28.8, 28.7, 27.5, 27.4, 26.6, 19.4.

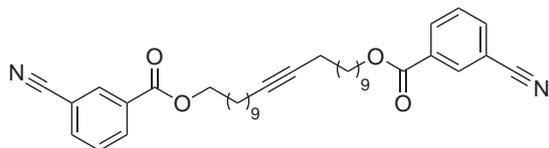
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2925 (s), 2854 (m), 1717 (s), 1466 (w), 1293 (s), 1226 (s), 1114 (m), 753 (s).

MS (EI): m/z (%) = 285 (21), 284 (100) [M]⁺, 214 (8), 200 (13), 188 (19), 187 (24), 186 (31), 171 (13), 170 (22), 169 (18), 162 (12), 156 (22), 155 (28), 145 (9), 144 (41), 143 (25), 142 (46), 141 (35), 130 (10), 129 (54), 128 (34), 127 (14), 123 (17), 117 (20), 116 (21), 115 (41), 114 (36), 91 (11), 81 (40), 80 (8), 79 (11), 69 (15), 68 (13), 67 (31), 55 (32), 41 (22).

HRMS (ESI): m/z berechnet für [$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_2 + \text{Na}$]⁺: 307.1668, gefunden: 307.1672.

Die analytischen Daten stimmen mit bereits publizierten Werten überein.⁸⁵

Docos-11-in-1,22-diylbis(3-cyanobenzoat) (**225**)



DC (Hexan/EtOAc 6:1): $R_f = 0.35$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8.32 (dt, $J = 1.7, 0.6$ Hz, 2H), 8.26 (ddd, $J = 7.9, 1.7, 1.3$ Hz, 2H), 7.83 (ddd, $J = 7.7, 1.7, 1.3$ Hz, 2H), 7.58 (dt, $J = 7.8, 0.6$ Hz, 2H), 4.35 (t, $J = 6.7$ Hz, 4H), 2.10–2.16 (m, 4H), 1.78 (quint, $J = 7.0$ Hz, 4H), 1.26–1.49 (m, 28H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 164.6, 135.8, 133.6, 133.2, 131.9, 129.4, 117.9, 113.0, 80.2, 66.0, 29.5, 29.2, 29.2, 29.1, 28.9, 28.6, 26.0, 18.8.

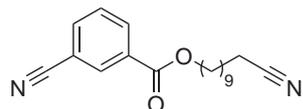
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2926 (s), 2854 (m), 1723 (s), 1466 (w), 1276 (s), 1186 (s), 1104 (m), 1085 (m), 752 (s), 680 (w).

MS (EI): m/z (%) = 597 (20), 596 (47) [M]⁺, 366 (16), 352 (14), 340 (14), 339 (57),

338 (14), 326 (17), 325 (63), 324 (13), 192 (15), 178 (33), 150 (17), 149 (23), 148 (19), 136 (27), 135 (40), 131 (10), 130 (100), 123 (14), 122 (30), 121 (54), 110 (26), 109 (29), 108 (28), 107 (26), 102 (28), 97 (12), 96 (49), 95 (65), 94 (35), 93 (41), 91 (12), 83 (21), 82 (58), 81 (82), 80 (45), 79 (43), 69 (36), 68 (49), 67 (72), 55 (50), 54 (26), 41 (21).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[C_{33}H_{48}N_2O_4+Na]^+$: 619.3506, gefunden: 619.3511.

3-Cyanobenzoessäure(10-cyanodecyl)ester (226)



DC (Hexan/EtOAc 6:1): $R_f = 0.25$.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 8.32 (dt, $J = 1.7, 0.6$ Hz, 1H), 8.27 (ddd, $J = 7.9, 1.7, 1.2$ Hz, 1H), 7.84 (ddd, $J = 7.7, 1.6, 1.3$ Hz, 1H), 7.59 (dt, $J = 7.8, 0.6$ Hz, 1H), 4.35 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H), 2.34 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H), 1.78 (quint, $J = 7.1$ Hz, 2H), 1.66 (quint, $J = 7.4$ Hz, 2H), 1.40–1.48 (m, 4H), 1.26–1.38 (m, 8H).

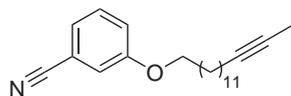
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 164.6, 135.8, 133.6, 133.2, 131.8, 129.4, 119.8, 117.9, 113.0, 65.9, 29.5, 29.3, 29.2, 29.2, 28.7, 28.6, 26.0, 25.4, 17.1.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2928 (s), 2855 (m), 1723 (s), 1466 (w), 1294 (m), 1227 (m), 1187 (m), 1106 (w).

MS (EI): m/z (%) = 202 (9), 182 (7), 164 (10), 148 (39), 137 (18), 136 (69), 131 (10), 130 (100), 123 (15), 122 (85), 110 (8), 108 (20), 102 (43), 97 (21), 96 (12), 94 (17), 83 (16), 82 (10), 69 (18), 55 (25), 41 (17).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[C_{19}H_{24}N_2O_2+Na]^+$: 335.1730, gefunden: 335.1729.

3-(Pentadec-13-inyloxy)benzonnitril (123)



Eine Lösung von 3-Hydroxybenzonnitril in THF (18 mL) wird auf 0 °C gekühlt und nacheinander mit Pentadec-13-inol (1,21 g, 5.40 mmol), PPh_3 (1.42 g, 5.40 mmol) und DEAD (40 % in Toluol w/w , 2.35 g, 5.40 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 20 h bei 0 °C gerührt, dann auf Raumtemperatur aufgewärmt, im Vakuum eingengt, der Rückstand in EtOAc (40 mL) aufgenommen und nacheinander mit Natronlauge (1 M, 20 mL) und ges. NaCl-Lösung (10 mL) gewaschen. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmit-

tel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Hexan/EtOAc 50:1 → 30:1) liefert **123** als farblosen Feststoff (1.44 g, 4.41 mmol; 82 %).

Schmelzbereich: 63–65 °C.

DC (Hexan/EtOAc 10:1): $R_f = 0.39$; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 13.4.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.29–7.34 (m, 1H), 7.18 (dt, $J = 7.6, 1.2$ Hz, 1H), 7.07–7.10 (m, 2H), 3.93 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H), 2.08 (tq, $J = 7.3, 2.4$ Hz, 2H), 1.72–1.79 (m, 5H), 1.38–1.47 (m, 4H), 1.22–1.35 (m, 14H).

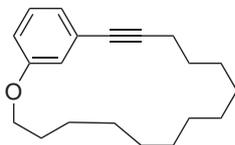
¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 159.2, 130.2, 124.2, 119.7, 118.7, 117.3, 113.1, 79.4, 75.2, 68.4, 29.5, 29.5, 29.5 (2C), 29.3, 29.1, 29.1, 29.0, 28.9, 25.9, 18.7, 3.4.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2921 (s), 2850 (s), 2230 (w), 1606 (w), 1577 (s), 1485 (m), 1474 (m), 1463 (s), 1441 (m), 1428 (m), 1390 (w), 1321 (m), 1295 (s), 1255 (s), 1152 (s), 1042 (s), 1030 (s), 896 (m), 887 (s), 794 (s), 789 (s), 726 (s), 685 (s).

MS (EI): m/z (%) = 326 (7), 325 (26) [M]⁺, 282 (6), 119 (11), 109 (22), 97 (15), 96 (20), 95 (61), 83 (30), 82 (24), 81 (49), 79 (12), 69 (39), 68 (100), 67 (47), 57 (12), 55 (64), 53 (13), 43 (23), 41 (43), 29 (11).

HRMS (ESI): m/z berechnet für [C₂₂H₃₁NO+Na]⁺: 348.2298, gefunden: 348.2295.

2-Oxabicyclo[15.3.1]henicosa-1(21),17,19-trien-15-in (**124**)



123 (36 mg, 109 μ mol) wird gemäß **AAV3** in Toluol (10 mL) mit Komplex **116** (20 mg, 18 μ mol) für 1.5 h bei 110 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan/EtOAc 6:1) liefert **124**

als farbloses Öl (7 mg, 25 μ mol; 23 %).

DC (Hexan/EtOAc 50:1): $R_f = 0.80$; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 12.1.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.17 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 6.93–6.97 (m, 2H), 6.82 (ddd, $J = 8.3, 2.6, 1.1$ Hz, 1H), 4.10 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 2.43–2.46 (m, 2H), 1.71–1.78 (m, 2H), 1.56–1.59 (m, 2H), 1.28–1.46 (m, 16H).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 158.4, 129.4, 125.1, 123.2, 117.5, 116.9, 90.4, 81.5, 68.3, 29.0, 28.8, 28.6, 27.9, 27.9, 27.8, 27.7, 27.2, 27.2, 24.8, 19.2.

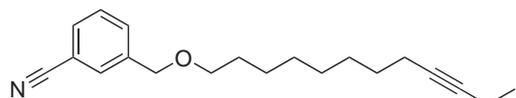
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2923 (s), 2853 (s), 1595 (s), 1574 (s), 1487 (m), 1461 (m), 1429 (m), 1316 (m), 1285 (s), 1263 (m), 1181 (s), 1156 (m), 1033 (m), 853 (m), 783 (s), 686

(s).

MS (EI): m/z (%) = 285 (22), 284 (100) $[M]^+$, 174 (12), 173 (14), 160 (23), 159 (27), 158 (13), 157 (9), 146 (15), 145 (28), 144 (15), 134 (9), 133 (33), 132 (21), 131 (20), 115 (13), 107 (19), 95 (11), 81 (12), 69 (10), 67 (12), 55 (24), 43 (10), 41 (26).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[C_{20}H_{28}O+Na]^+$: 307.2032, gefunden: 307.2034.

3-((Dodec-9-inyloxy)methyl)benzonnitril (**125**)



Eine Suspension von NaH (236 mg, 9.83 mmol)

in DMF (5 mL) wird mit Dodec-9-inol (1.62 g,

8.87 mmol) versetzt und für 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird 3-Cyanobenzylbromid (1.76 g, 9.00 mmol) zugegeben und die Mischung für weitere 15 h gerührt. Nach weiterer Zugabe von 3-Cyanobenzylbromid (425 mg, 2.17 mmol), 4 h Rühren, weiterer Zugabe von NaH (118 mg, 4.92 mmol) und weiteren 2 h Rühren wird die Reaktionsmischung mit eiskalter, ges. NH_4Cl -Lösung (100 mL) versetzt. Das Gemisch wird mit EtOAc (200 mL) extrahiert und die organische Phase mit dest. H_2O (20 mL) und ges. NaCl-Lösung (20 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Hexan/EtOAc 10:1 \rightarrow 4:1) liefert **125** als farbloses Öl (989 mg, 3.33 mmol; 37 %) neben unumgesetztem Dodec-9-inol (664 mg, 3.64 mmol; 41 %).

DC (Hexan/EtOAc 4:1): $R_f = 0.59$.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.63–7.64 (m, 1H), 7.55–7.57 (m, 2H), 7.42–7.46 (m, 1H), 4.51 (s, 2H), 3.48 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.10–2.18 (m, 4H), 1.62 (quint, $J = 7.0$ Hz, 2H), 1.47 (quint, $J = 6.8$ Hz, 2H), 1.29–1.39 (m, 8H), 1.11 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H).

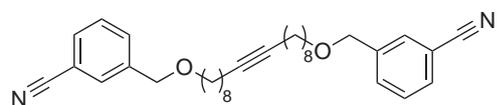
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 140.4, 131.6, 131.1, 130.8, 129.1, 118.8, 112.5, 81.6, 79.5, 71.6, 71.0, 29.6, 29.3, 29.1, 29.1, 28.8, 26.1, 18.7, 14.4, 12.4.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2931 (s), 2855 (s), 2230 (m), 1483 (w), 1461 (m), 1434 (m), 1358 (m), 1147 (m), 1091 (vs), 791 (s), 687 (s).

MS (EI): m/z (%) = 297 (22) $[M]^+$, 117 (18), 116 (96), 107 (10), 83 (11), 82 (74), 81 (29), 79 (19), 69 (17), 68 (100), 67 (53), 55 (30), 41 (32).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{NO}+\text{Na}]^+$: 320.1985, gefunden: 320.1983.

3,3'-(Octadec-9-in-1,18-diylbis(oxy))bis(methylen)dibenzonitril (**227**)



Variante 1: **125** (35 mg, 118 μmol) wird gemäß **AAV3** in Toluol (10 mL) mit Komplex **116**

(24 mg, 22 μmol) für 38 h bei 95 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan/EtOAc 15:1 \rightarrow 10:1 \rightarrow 4:1) liefert **227** als braunes Öl (5.7 mg, 11 μmol ; 19 %) neben unumgesetztem **125** (5.1 mg, 17 μmol ; 15 %) und zwei weiteren nicht identifizierten Verbindungen.

Variante 2: **125** (49 mg, 165 μmol) wird gemäß **AAV3** in 1,2,4-Trichlorbenzol (10 mL) mit Komplex **116** (27 mg, 24 μmol) für 38 h bei 95 °C und 20 mbar umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan \rightarrow Hexan/EtOAc 10:1 \rightarrow 4:1) liefert **227** (20.8 mg, 41 μmol ; 50 %) neben unumgesetztem **125** (18.2 mg, 61 μmol ; 37 %).

DC (Hexan/EtOAc 6:1): $R_f = 0.22$.

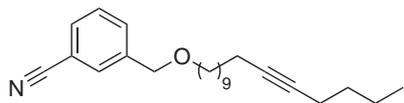
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.63–7.64 (m, 2H), 7.54–7.58 (m, 4H), 7.41–7.46 (m, 2H), 4.51 (s, 4H), 3.48 (t, $J = 6.6$ Hz, 4H), 2.10–2.15 (m, 4H), 1.58–1.67 (m, 4H), 1.28–1.51 (m, 20H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 140.4, 131.6, 131.1, 130.8, 129.1, 118.8, 112.4, 80.2, 71.6, 71.0, 29.7, 29.3, 29.1, 29.1, 28.8, 26.1, 18.7.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2933 (s), 2851 (s), 2225 (m), 1479 (w), 1461 (w), 1437 (w), 1426 (w), 1365 (m), 1232 (w), 1146 (m), 1131 (m), 1122 (m), 1103 (s), 1091 (s), 1034 (m), 886 (m), 789 (s), 686 (s).

MS (EI): m/z (%) = 512 (11) $[M]^+$, 396 (11), 149 (12), 121 (17), 117 (15), 116 (100), 107 (11), 96 (11), 95 (22), 93 (15), 83 (10), 82 (12), 81 (31), 79 (15), 69 (11), 67 (26), 55 (17).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_2+\text{Na}]^+$: 535.3295, gefunden: 535.3300.

3-((Hexadec-11-inyloxy)methyl)benzonitril (126)

Eine Suspension von NaH (255 mg, 10.6 mmol) in THF (20 mL) wird mit Hexadec-11-inol (2.19 g, 9.19 mmol) versetzt und für 90 min bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird 3-Cyanobenzylbromid (1.76 g, 9.00 mmol) zugegeben und die Mischung für weitere 4 h bei Raumtemperatur und 18 h bei 60 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird abgekühlt und mit eiskalter, ges. NH₄Cl-Lösung (100 mL) versetzt. Das Gemisch wird mit EtOAc (60 mL) extrahiert und die organische Phase mit dest. H₂O (15 mL) und ges. NaCl-Lösung (15 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Hexan/EtOAc 20:1 → 10:1) liefert **126** als gelbes Öl (2.62 g, 7.40 mmol, 81 %).

DC (Hexan/EtOAc 6:1): $R_f = 0.58$.

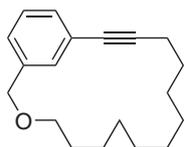
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.63–7.65 (m, 1H), 7.54–7.58 (m, 2H), 7.44 (ddd, $J = 8.5, 6.8, 0.5$ Hz, 1H), 4.51 (s, 2H), 3.48 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H), 2.10–2.16 (m, 4H), 1.58–1.67 (m, 2H), 1.28–1.51 (m, 18H), 0.90 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 140.4, 131.6, 131.1, 131.0, 129.1, 118.8, 112.5, 80.2, 80.1, 71.6, 71.1, 31.3, 29.7, 29.5, 29.5, 29.4, 29.1, 29.1, 28.8, 26.1, 21.9, 18.7, 18.4, 13.6.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2927 (vs), 2855 (s), 2230 (m), 1464 (m), 1434 (m), 1357 (w), 1147 (m), 1106 (s), 1091 (s), 791 (s), 687 (vs).

MS (EI): m/z (%) = 354 (5), 353 (19) [M]⁺, 324 (16), 310 (10), 117 (17), 116 (100), 110 (53), 109 (14), 97 (12), 96 (96), 95 (44), 93 (12), 83 (11), 82 (28), 81 (96), 79 (17), 69 (20), 68 (31), 67 (55), 55 (35), 54 (36), 43 (10), 41 (23).

HRMS (EI): m/z berechnet für [C₂₄H₃₅NO]⁺: 353.2719, gefunden: 353.2718.

3-Oxabicyclo[14.3.1]eicosa-1(20),16,18-trien-14-in (127)

126 (32 mg, 91 μ mol) wird gemäß **AAV3** in Toluol (10 mL) mit Komplex **116** (21 mg, 18 μ mol) für 26 h bei 95 °C umgesetzt. Dann wird erneut Komplex **116** (12 mg, 11 μ mol) zugegeben und für weitere 19 h gerührt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan/EtOAc 20:1 → 15:1 → 10:1) lie-

fert **127** als farbloses Öl (11 mg, 41 μ mol; 45 %) neben vier weiteren nicht identifizierten Verbindungen.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.61 (s, br, 1H), 7.18–7.24 (m, 2H), 7.04 (d, J = 7.0 Hz, 1H), 4.54 (s, 2H), 3.51 (t, J = 5.6 Hz, 2H), 2.42 (t, J = 5.0 Hz, 2H), 1.37–1.68 (m, 16H).

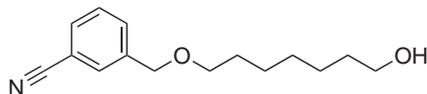
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 139.3, 130.7, 129.2, 128.0, 125.7, 124.4, 91.0, 81.5, 71.7, 69.8, 29.2, 29.1, 28.9, 28.4, 28.1, 28.0, 27.6, 26.2, 19.3.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2925 (vs), 2853 (s), 1721 (m), 1703 (m), 1460 (m), 1431 (m), 1294 (m), 1225 (m), 1164 (m), 1105 (s), 1081 (s), 908 (m), 788 (s), 754 (m), 732 (m), 690 (s).

MS (EI): m/z (%) = 271 (19), 270 (88) [M] $^+$, 185 (12), 184 (9), 183 (22), 172 (23), 171 (42), 170 (17), 169 (21), 158 (35), 157 (60), 156 (29), 155 (35), 145 (13), 144 (54), 143 (53), 142 (35), 141 (43), 131 (67), 130 (86), 129 (100), 128 (76), 127 (26), 118 (15), 117 (16), 116 (14), 115 (54), 105 (28), 104 (21), 102 (13), 91 (25), 81 (13), 79 (13), 77 (11), 67 (16), 55 (21), 41 (26), 29 (11).

HRMS (EI): m/z berechnet für $[\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}]^+$: 270.1984, gefunden: 270.1983.

3-((7-Hydroxyheptyloxy)methyl)benzonitril (**131**)



Eine Suspension von NaH (355 mg, 14.8 mmol) in THF (50 mL) wird mit 1,7-Heptandiol (2.06 mL, 14.8 mmol) versetzt und für 90 min bei 40 °C gerührt. Dann wird 3-Cyanobenzylbromid (2.90 g, 14.8 mmol) hinzugegeben und das Gemisch auf 60 °C erwärmt. Nach 62 h wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, auf eiskalte ges. NH_4Cl -Lösung (100 mL) gegeben und mit EtOAc (75 mL) verdünnt. Die Phasen werden separiert und die wässr. Phase mit EtOAc (50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung (10 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingedampft. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Hexan/EtOAc 2:1 \rightarrow 1:1) liefert **131** als schwach beiges Öl (1.62 g, 6.56 mmol, 44 %).

DC (Hexan/EtOAc 2:1): R_f = 0.21.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.63–7.64 (m, 1H), 7.54–7.57 (2H), 7.44 (t, J

= 7.7 Hz, 1H), 4.51 (s, 2H), 3.63 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 3.48 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 1.53–1.66 (m, 4H), 1.35–1.41 (m, 6H).

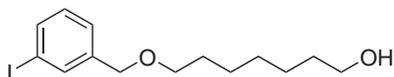
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 140.4, 131.6, 131.1, 130.8, 129.1, 118.8, 112.4, 71.6, 71.0, 62.9, 32.7, 29.6, 29.2, 26.1, 25.7.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3423 (m, br), 2931 (s), 2856 (s), 2230 (m), 1482 (w), 1459 (w), 1434 (w), 1359 (m), 1240 (w), 1147 (m), 1090 (vs), 1057 (s), 924 (w), 890 (w), 792 (s), 726 (w), 687 (s).

MS (EI): m/z (%) = 247 (3) [M] $^+$, 132 (31), 117 (50), 116 (100), 95 (24), 89 (20), 69 (12), 55 (34), 41 (17).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_2 + \text{Na}]^+$: 270.1464, gefunden: 270.1465.

7-(3-Iodbenzyloxy)heptan-1-ol (**132**)



Eine Suspension von NaH (370 mg, 15.4 mmol) in THF (50 mL) wird mit 1,7-Heptandiol (2.14 mL, 15.4 mmol)

versetzt und für 90 min bei 40 °C gerührt. Dann wird 3-Iodbenzylbromid (4.58 g, 15.4 mmol) hinzugegeben und das Gemisch auf 60 °C erwärmt. Nach 21 h wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, auf eiskalte ges. NH_4Cl -Lösung (100 mL) gegeben und mit EtOAc (75 mL) verdünnt. Die Phasen werden separiert und die wässr. Phase mit EtOAc (50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung (10 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Hexan/EtOAc 4:1) liefert **132** als farbloses Öl (2.24 g, 6.43 mmol, 42 %).

DC (Hexan/EtOAc 4:1): $R_f = 0.16$.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.69–7.70 (m, 1H), 7.60 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.28 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.07 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 4.43 (s, 2H), 3.63 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 3.45 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 1.53–1.65 (m, 4H), 1.33–1.41 (m, 6H).

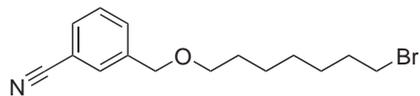
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 141.2, 136.5, 136.5, 130.1, 126.7, 94.4, 71.9, 70.7, 63.0, 32.7, 29.6, 29.2, 26.2, 25.7.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3375 (w, br), 2929 (s), 2854 (s), 1566 (m), 1471 (w), 1422 (w), 1354 (w), 1198 (w), 1100 (vs), 1060 (vs), 772 (s).

MS (EI): m/z (%) = 349 (9), 348 (60) $[M]^+$, 234 (14), 233 (53), 232 (18), 218 (33), 217 (100), 113 (11), 107 (19), 95 (28), 91 (28), 90 (54), 89 (21), 71 (11), 69 (11), 55 (39), 41 (15).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[C_{14}H_{21}IO_2+Na]^+$: 371.0478, gefunden: 371.0477.

3-((7-Bromheptyloxy)methyl)benzonnitril (**133**)



Eine Lösung von **131** (1.59 g, 6.42 mmol) in CH_2Cl_2 (100 mL) wird bei 0 °C mit PPh_3 (3.37 g, 12.8 mmol) und CBr_4 (2.98 g, 8.99 mmol) versetzt. Anschließend wird das Eisbad entfernt und das Gemisch für 3 h gerührt und dest. H_2O (100 mL) sowie EtOAc (100 mL) zugegeben. Die zweiphasige Suspension wird durch Celite[®] 545 (grob) filtriert, die Phasen separiert und die wässr. Phase mit EtOAc (50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und auf Kieselgel adsorbiert. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan/EtOAc 4:1) liefert **133** als farbloses Öl (1.83 g, 5.91 mmol, 92 %).

DC (Hexan/EtOAc 4:1): R_f = 0.65.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.63–7.64 (m, 1H), 7.54–7.57 (m, 2H), 7.44 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 4.51 (s, 2H), 3.49 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 3.40 (t, J = 6.8 Hz, 2H), 1.86 (quint, J = 7.1 Hz, 2H), 1.59–1.67 (m, 2H), 1.32–1.48 (m, 6H).

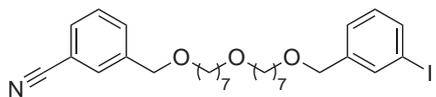
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 140.3, 131.6, 131.1, 130.8, 129.1, 118.8, 112.4, 71.6, 70.9, 33.9, 32.7, 29.5, 28.5, 28.0, 26.0.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2932 (s), 2856 (s), 2229 (m), 1483 (w), 1460 (w), 1435 (w), 1357 (w), 1255 (w), 1108 (vs), 1091 (vs), 791 (s), 687 (s).

MS (EI): m/z (%) = 311 (2), 309 (2) $[M]^+$, 147 (10), 134 (11), 118 (10), 117 (100), 116 (94), 95 (30), 89 (15), 55 (24), 41 (13).

HRMS (EI): m/z berechnet für $[C_{15}H_{20}BrNO]^+$: 309.0728, gefunden: 309.0726.

3-((7-(7-(3-Iodbenzyloxy)heptyloxy)heptyloxy)methyl)benzonnitril (**134**)



Eine Suspension von NaH (138 mg, 5.75 mmol) in DMF (2 mL) wird mit **132** versetzt und das Gemisch

für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird das Bromid **133** in DMF (2 mL) zugegeben. Nach 22 h wird mit weiterem NaH (80 mg, 3.33 mmol) versetzt. Nach weiteren 16 h wird die Reaktionsmischung in eiskalte, ges. NH₄Cl-Lösung (100 mL) gegeben und anschließend mit EtOAc (80 mL) extrahiert. Die organische Phase wird mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Hexan/EtOAc 20:1 → 10:1 → 6:1 → 2:1) liefert **134** als farbloses Öl (1.45 g, 2.51 mmol, 44 %).

DC (Hexan/EtOAc 4:1): $R_f = 0.43$.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.69–7.70 (m, 1H), 7.63–7.64 (m, 1H), 7.59–7.62 (m, 1H), 7.55–7.57 (m, 2H), 7.42–7.46 (m, 1H), 7.27–7.30 (m, 1H), 7.07 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 4.51 (s, 2H), 4.43 (s, 2H), 3.48 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 3.45 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H), 3.39 (t, $J = 6.7$ Hz, 4H), 3.38 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H), 1.53–1.65 (m, 8H), 1.31–1.40 (m, 10H).

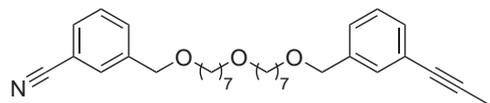
¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 141.2, 140.4, 136.5, 136.4, 131.6, 131.1, 130.8, 130.1, 129.1, 126.6, 118.8, 112.5, 94.3, 71.9, 71.6, 71.0, 70.9, 70.9, 70.7, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.3 (2C), 26.1 (2C), 26.1, 26.1.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2931 (s), 2854 (s), 2229 (w), 1463 (w), 1433 (w), 1356 (m), 1104 (vs), 774 (s), 687 (s).

MS (EI): m/z (%) = 577 (15) [M]⁺, 248 (26), 233 (12), 232 (12), 230 (37), 229 (13), 218 (13), 217 (100), 215 (16), 134 (11), 117 (14), 116 (95), 115 (17), 113 (29), 97 (86), 95 (27), 91 (15), 90 (25), 89 (13), 69 (15), 55 (50), 41 (11).

HRMS (ESI): m/z berechnet für [C₂₉H₄₀NO₃I+Na]⁺: 600.1945, gefunden: 600.1942.

3-((7-(7-(3-(Prop-1-ynyl)benzyloxy)heptyloxy)heptyloxy)methyl)benzonitril (**128**)



Eine Lösung von **134** (539 mg, 0.93 mmol) in NEt₃ (5 mL) wird mit [Pd(PPh₃)₂Cl₂] (20 mg, 28 μmol)

und CuI (5 mg, 28 μmol) versetzt. Dann wird Propin durch die Mischung geleitet. Nach 1 h wird das Reaktionsgemisch mit EtOAc (20 mL) verdünnt, filtriert und das Filtrat auf Kieselgel adsorbiert. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan/EtOAc 4:1) lie-

fert **128** als gelbes Öl (450 mg, 0.92 mmol, 99 %).

DC (Hexan/EtOAc 4:1): $R_f = 0.45$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.63 (s, br, 1H), 7.54–7.57 (m, 2H), 7.43 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.35 (s, br, 1H), 7.28–7.30 (m, 1H), 7.23–7.25 (m, 2H), 4.50 (s, 2H), 4.44 (s, 2H), 3.48 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 3.43 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 3.38 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 3.38 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H), 2.04 (s, 3H), 1.54–1.64 (m, 8H), 1.31–1.40 (m, 12H).

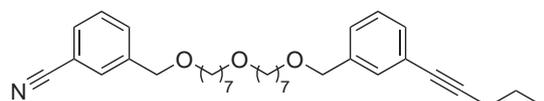
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 140.4, 138.8, 131.5, 131.1, 130.8, 130.6, 130.5, 129.1, 128.2, 126.7, 124.0, 118.8, 112.4, 85.7, 79.7, 72.4, 71.6, 71.0, 70.9, 70.8, 70.5, 29.7, 29.7, 29.7, 29.6, 29.3, 29.3, 26.1 (2C), 26.1, 26.1, 4.3.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2931 (s), 2854 (s), 2230 (w), 1483 (w), 1462 (w), 1433 (w), 1358 (m), 1104 (vs), 788 (s), 688 (s).

MS (EI): m/z (%) = 490 (14), 489 (37) [M] $^+$, 474 (6), 273 (15), 230 (7), 159 (25), 146 (10), 145 (10), 131 (11), 130 (43), 129 (100), 128 (46), 117 (11), 116 (61), 115 (13), 113 (18), 97 (46), 95 (16), 55 (31).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[\text{C}_{32}\text{H}_{43}\text{NO}_3 + \text{Na}]^+$: 512.3135, gefunden: 512.3130.

3-((7-(7-(3-(Pent-1-ynyl)benzyloxy)heptyloxy)heptyloxy)methyl)benzotrifluorid (129)



Eine Lösung von **134** (506 mg, 0.88 mmol)

in NEt_3 (5 mL) wird mit $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (18 mg, $26 \mu\text{mol}$), CuI (5 mg, $26 \mu\text{mol}$) und Pent-1-in (0.19 mL, 1.90 mmol) versetzt und die Mischung bei Raumtemperatur gerührt. Nach 6 h wird das Reaktionsgemisch mit EtOAc (20 mL) verdünnt, filtriert und das Filtrat auf Kieselgel adsorbiert. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan/EtOAc 4:1) liefert **129** als gelbes Öl (451 mg, 0.87 mmol, 99 %).

DC (Hexan/EtOAc 4:1): $R_f = 0.53$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.63–7.64 (m, 1H), 7.54–7.57 (m, 2H), 7.44 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.36–7.37 (m, 1H), 7.29–7.31 (m, 1H), 7.23–7.25 (m, 2H), 4.50 (s, 2H), 4.45 (s, 2H), 3.48 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 3.44 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 3.39 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H), 3.38 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H), 2.38 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 1.52–1.67 (m, 10H), 1.31–1.40

(m, 12H), 1.05 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H).

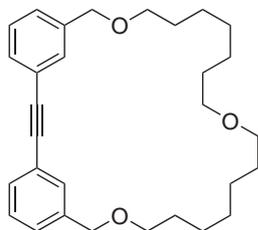
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 140.4, 138.8, 131.6, 131.1, 130.8, 130.7, 130.6, 129.1, 128.2, 126.7, 124.1, 118.8, 112.5, 90.2, 80.7, 72.4, 71.6, 71.0, 70.9, 70.9, 70.5, 29.7, 29.7, 29.7, 29.6, 29.3, 29.3, 26.1 (3C), 26.1, 22.2, 21.4, 13.5.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2931 (s), 2855 (s), 2230 (w), 1483 (w), 1463 (w), 1432 (w), 1358 (m), 1105 (vs), 789 (s), 688 (s).

MS (EI): m/z (%) = 517 (22) [M] $^+$, 474 (12), 418 (7), 301 (15), 230 (9), 187 (26), 159 (9), 158 (35), 157 (99), 156 (100), 155 (13), 143 (17), 141 (27), 129 (22), 128 (22), 117 (11), 116 (63), 113 (16), 97 (49), 95 (15), 55 (34).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[\text{C}_{34}\text{H}_{47}\text{NO}_3+\text{Na}]^+$: 540.3448, gefunden: 540.3449.

Trioxacycloheptacosin **130**



Variante 1: **129** (54 mg, 104 μmol) wird gemäß **AAV3** in Toluol (10 mL) mit Komplex **116** (25 mg, 23 μmol) für 66 h bei 95 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan/EtOAc 10:1 \rightarrow 2:1) liefert **130** als farbloses Öl (4.4 mg, 10 μmol ; 9%) neben unumgesetztem **129** (9.2 mg, 18 μmol ; 17%) und **228** (22.6 mg, 23 μmol ; 44%).

Variante 2: **128** (50 mg, 102 μmol) wird gemäß **AAV3** in Toluol (10 mL) mit Komplex **116** (26 mg, 23 μmol) für 2 h bei 95 °C umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan/EtOAc 10:1 \rightarrow 6:1 \rightarrow 2:1) liefert **228** als gelbes Öl (32 mg, 35 μmol ; 68%) neben unumgesetztem **128** (6.5 mg, 13 μmol ; 13%).

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.63–7.64 (m, 2H), 7.45 (dt, $J = 7.7$ Hz, $J = 1.4$ Hz, 2H), 7.31 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.20–7.23 (m, 2H), 4.49 (s, 4H), 3.48 (t, $J = 6.3$ Hz, 4H), 3.37 (t, $J = 6.3$ Hz, 4H), 1.59–1.66 (m, 4H), 1.52–1.56 (m, 4H), 1.31–1.45 (m, 12H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 139.0, 131.1, 130.6, 128.2, 127.7, 123.5, 89.4, 72.5, 70.8, 70.5, 29.7, 29.7, 29.3, 26.2, 26.1.

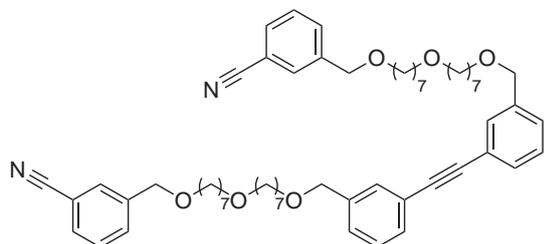
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2930 (s), 2855 (s), 1604 (w), 1487 (w), 1463 (w), 1358 (m), 1108 (s), 787 (m), 691 (m).

MS (EI): m/z (%) = 449 (9), 448 (27) [M] $^+$, 221 (13), 219 (11), 207 (12), 206 (42),

205 (55), 204 (100), 203 (14), 202 (23), 191 (10), 189 (12), 102 (23), 97 (14), 55 (14).

HRMS (EI): m/z berechnet für $[\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{O}_3]^+$: 448.2977, gefunden: 448.2974.

3,3'-Bis(19-(3-cyanophenyl)-2,10,18-trioxanonadecanyl)tolan (228)



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.62–7.64 (m, 2H), 7.54–7.57 (m, 4H), 7.49–7.50 (m, 2H), 7.41–7.45 (m, 4H), 7.30–7.34 (m, 4H), 4.50 (s, br, 4H), 4.49 (s, br, 4H), 3.45–3.50 (m, 8H), 3.38 (t, $J = 6.7$ Hz, 8H),

1.53–1.66 (m, 16H), 1.32–1.41 (m, 24H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 140.4, 139.0, 131.6, 131.1, 130.8, 130.7 (2C), 129.1, 128.4, 127.5, 123.3, 118.8, 112.4, 89.3, 72.4, 71.6, 71.0, 70.9, 70.9, 70.6, 29.7 (2C), 29.7, 29.6, 29.3, 29.3, 26.1 (3C), 26.1.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2930 (s), 2854 (s), 1485 (w), 1462 (w), 1434 (w), 1358 (m), 1103 (vs), 790 (s), 688 (s).

MS (EI): m/z (%) = 924 (4) $[M]^+$, 563 (10), 344 (20), 248 (11), 235 (14), 230 (15), 221 (12), 220 (14), 219 (29), 207 (15), 206 (30), 205 (100), 204 (66), 116 (71), 113 (20), 97 (67), 95 (20), 55 (34).

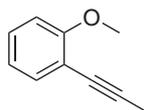
HRMS (ESI): m/z berechnet für $[\text{C}_{60}\text{H}_{80}\text{N}_2\text{O}_3+\text{Na}]^+$: 947.5909, gefunden: 947.5918.

6.2.4 Alkinmetathese

AAV4: Eine Suspension des Wolframnitrids **135**¹⁰⁸ in Toluol wird mit DME versetzt und für 30–120 min kräftig gerührt. Dann wird Ph_3SiOLi (**149**) zugegeben und weitere 1–2 h kräftig gerührt. Nach Verdünnung der Suspension mit Toluol wird das Alkin zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird dann bei 80 °C und 750 mbar für die angegebene Zeit gerührt, anschließend auf Kieselgel adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt.

AAV5: Eine Suspension des Molybdännitrids **136** und Ph_3SiOLi (**149**) in Toluol wird für 50–120 min kräftig gerührt. Dann wird die Suspension mit Toluol verdünnt und das Alkin zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird dann bei 80 °C und 750 mbar für die angegebene Zeit gerührt, anschließend auf Kieselgel adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt.

2-(Prop-1-ynyl)anisol (**157**)



Eine Lösung von 2-Iodanisol (5.61 g, 24.0 mmol) in NEt_3 (50 mL) wird mit CuI (137 mg, 0.72 mmol) und $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (504 mg, 0.72 mmol) versetzt. Dann wird Propin durch die Mischung geleitet. Nach 45 min wird das Reaktionsgemisch über Kieselgel filtriert und der Filterkuchen mit EtOAc (30 mL) gewaschen. Fraktionierte Destillation des Filtrats (Sdp.: 106–108 °C, 7 mbar) liefert **157** als gelbes Öl (3.13 g, 21.4 mmol; 89 %).

DC (Hexan/ EtOAc 30:1): $R_f = 0.30$; **GC/MS** (50_20): t_R [min] = 6.8.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.38 (dd, $J = 7.5, 1.8$ Hz, 1H), 7.24 (ddd, $J = 8.3, 7.5, 1.7$ Hz, 1H), 6.84–6.90 (m, 2H), 3.88 (d, $J = 0.2$ Hz, 3H), 2.12 (s, 3H).

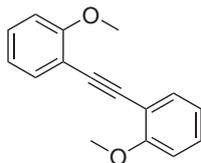
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 159.8, 133.6, 128.9, 120.4, 113.0, 110.4, 90.0, 75.8, 55.8, 4.8.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2916 (w), 2836 (w), 1712 (w), 1595 (w), 1575 (w), 1491 (s), 1463 (m), 1433 (m), 1293 (m), 1263 (s), 1237 (s), 1181 (m), 1161 (m), 1115 (s), 1048 (s), 1023 (s), 934 (w), 793 (w), 747 (vs), 686 (w).

MS (EI): m/z (%) = 147 (11), 146 (100) [M] $^+$, 145 (20), 131 (34), 115 (10), 103 (11), 77 (12).

HRMS (EI): m/z berechnet für $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}]^+$: 146.0732, gefunden: 146.0731.

Die analytischen Daten stimmen mit bereits publizierten Werten überein.^{69c,94}

2,2'-Dimethoxytolan (165)

Variante 1: Gemäß **AAV4** wird Wolframnitrid **135** (11 mg, 8 μmol ; 17 mol%) für 45 min mit DME (10 μL , 96 μmol) in Toluol (0.5 mL) gerührt, mit Ph_3SiOLi (**149**) (37 mg, 131 μmol) versetzt und die Suspension weitere 60 min gerührt. Nach Verdünnen mit Toluol (1.5 mL) und Zugabe des Alkins **157** (29 mg, 198 μmol) wird das Reaktionsgemisch bei 600 mbar für 20 h auf 80 °C erwärmt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan/EtOAc 50:1 \rightarrow 20:1) liefert **165** als farblosen Feststoff (12.6 mg, 53 μmol ; 53 %) neben unumgesetztem Alkin **157** (5.9 mg, verunreinigt mit Ph_3SiOH).

Variante 2: Gemäß **AAV5** wird Molybdännitrid **136** (6.6 mg, 31 μmol ; 16 mol%) in Toluol (0.5 mL) mit Ph_3SiOLi (**149**) (34 mg, 122 μmol) versetzt und die Suspension für 50 min gerührt. Nach Verdünnen mit Toluol (1.5 mL) und Zugabe des Alkins **157** (29 mg, 198 μmol) wird das Reaktionsgemisch bei 600 mbar für 20 h auf 80 °C erwärmt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan/EtOAc 50:1 \rightarrow 20:1) liefert **165** als farblosen Feststoff (10.2 mg, 43 μmol ; 43 %) neben unumgesetztem Alkin **157** (6.1 mg, verunreinigt mit Ph_3SiOH).

DC (Hexan/EtOAc 20:1): $R_f = 0.13$; **GC/MS** (50_20): t_R [min] = 11.6.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.53 (ddd, $J = 7.6, 1.7, 0.4$ Hz, 2H), 7.29 (ddd, $J = 8.4, 7.5, 1.8$ Hz, 2H), 6.93 (ddd, $J = 7.5, 7.5, 1.1$ Hz, 2H), 6.89 (dd, $J = 8.1, 1.0$ Hz, 2H), 3.93 (s, 6H).

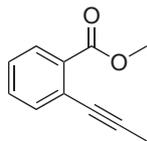
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 159.9, 133.6, 129.6, 120.4, 112.8, 110.7, 89.8, 55.9.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2999 (w), 2964 (w), 2833 (w), 1598 (m), 1574 (m), 1498 (s), 1464 (s), 1456 (m), 1432 (s), 1300 (w), 1292 (w), 1274 (s), 1241 (s), 1185 (m), 1163 (m), 1115 (s), 1047 (m), 1020 (s), 937 (w), 766 (w), 750 (vs).

MS (EI): m/z (%) = 239 (17), 238 (100) [M]⁺, 237 (30), 223 (22), 221 (13), 207 (10), 165 (18), 152 (12), 131 (26), 112 (8), 89 (6), 82 (8), 76 (8).

HRMS (EI): m/z berechnet für $[\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2]^+$: 238.0994, gefunden: 238.0995.

Die analytischen Daten stimmen mit bereits publizierten Werten überein.^{68b,94}

2-(Prop-1-ynyl)benzoesäuremethylester (156)

Eine Lösung von 2-Iodbenzoesäuremethylester (2.82 g, 10.8 mmol) in NEt_3 (50 mL) wird mit CuI (60 mg, 0.32 mmol) und $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (228 mg, 0.32 mmol) versetzt. Dann wird Propin durch die Mischung geleitet. Nach 5.5 h wird das Reaktionsgemisch abgekühlt, über Kieselgel filtriert, der Filterkuchen mit EtOAc (50 mL) gewaschen und im Vakuum eingeeengt. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (*CombiFlash Companion*, Hexan \rightarrow Hexan/ EtOAc 1:1) liefert **156** als schwach gelbes Öl (1.55 g, 8.90 mmol; 83 %).

GC/MS (50_20): t_R [min] = 7.9.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.88 (ddd, $J = 7.9, 1.4, 0.4$ Hz, 1H), 7.51 (dd, $J = 7.8, 1.4$ Hz, 1H), 7.42 (dt, $J = 7.6, 1.4$ Hz, 1H), 7.31 (dt, $J = 7.6, 1.4$ Hz, 1H), 3.92 (d, $J = 0.2$ Hz, 3H), 2.13 (s, 3H).

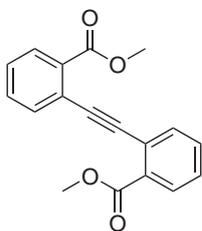
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 166.9, 134.2, 131.8, 131.5, 130.1, 127.1, 124.6, 91.4, 78.3, 52.1, 4.7.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2951 (w), 2917 (w), 2245 (w), 1729 (s), 1715 (s), 1566 (w), 1485 (m), 1446 (m), 1432 (m), 1293 (s), 1277 (s), 1247 (s), 1189 (w), 1128 (s), 1081 (s), 1042 (m), 960 (w), 754 (s), 700 (m).

MS (EI): m/z (%) = 175 (12), 174 (100) [M] $^+$, 159 (87), 144 (10), 143 (78), 131 (18), 116 (12), 115 (77), 114 (9), 103 (22), 89 (18), 63 (16).

HRMS (EI): m/z berechnet für $[\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2]^+$: 174.0681, gefunden: 174.0679.

Die analytischen Daten stimmen mit bereits publizierten Werten überein.^{69c,94}

Tolan-2,2'-dicarbonsäuremethylester (164)

Gemäß **AAV5** wird Molybdänitrid **136** (7 mg, 32 μmol ; 16 mol%) in Toluol (0.5 mL) mit Ph_3SiOLi (**149**) (36 mg, 128 μmol) versetzt und die Suspension für 50 min gerührt. Nach Verdünnen mit Toluol (1.5 mL) und Zugabe des Alkins **156** (35 mg, 201 μmol) wird das Reaktionsgemisch bei 600 mbar für 22 h auf 80 °C erwärmt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan/ EtOAc 10:1 \rightarrow 6:1) liefert **164** als gelben Feststoff (19.8 mg, 67 μmol ; 67 %) neben unumgesetztem Alkin **156** (stark verunreinigt mit

Ph₃SiOH).

Schmelzbereich: 83–84 °C.

DC (Hexan/EtOAc 6:1): $R_f = 0.28$; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 11.9.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.97–8.00 (m, 2H), 7.73 (ddd, $J = 7.7, 1.2, 0.4$ Hz, 2H), 7.51 (dt, $J = 7.6, 1.4$ Hz, 2H), 7.39 (dt, $J = 7.7, 1.3$ Hz, 2H), 3.96 (s, 6H).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 166.6, 134.3, 131.8, 131.7, 130.4, 128.1, 123.8, 93.1, 52.2.

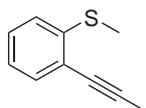
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2950 (w), 1725 (s), 1714 (s), 1595 (m), 1567 (m), 1491 (m), 1448 (w), 1431 (m), 1292 (s), 1250 (vs), 1189 (m), 1128 (s), 1077 (s), 1041 (m), 963 (w), 755 (s), 699 (s).

MS (EI): m/z (%) = 294 (11) [M]⁺, 280 (18), 279 (100), 265 (5), 264 (24), 248 (20), 220 (16), 176 (5), 163 (8), 132 (10), 102 (7), 88 (9).

HRMS (ESI): m/z berechnet für [C₁₈H₁₄O₄+Na]⁺: 317.0784, gefunden: 317.0785.

Die analytischen Daten stimmen mit bereits publizierten Werten überein.⁹³

2-(Prop-1-ynyl)thioanisol (**158**)



Eine Lösung von 2-Iodthioanisol (4.44 g, 17.7 mmol) in NEt₃ (50 mL) wird mit CuI (101 mg, 0.53 mmol) und [Pd(PPh₃)₂Cl₂] (373 mg, 0.53 mmol) versetzt. Dann wird Propin durch die Mischung geleitet. Nach 100 min wird das Reaktionsgemisch über Kieselgel filtriert und der Filterkuchen mit EtOAc (30 mL) gewaschen. Fraktionierte Destillation des Filtrats (Sdp.: 121–125 °C, 7 mbar) liefert **158** als gelbes Öl (2.29 g, 14.1 mmol; 80 %).

DC (Hexan/EtOAc 30:1): $R_f = 0.48$; **GC/MS** (50_20): t_R [min] = 7.8.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.36 (dd, $J = 7.6, 1.5$ Hz, 1H), 7.25 (dt, $J = 7.7, 1.4$ Hz, 1H), 7.12 (dd, $J = 8.1, 1.0$ Hz, 1H), 7.05 (dt, $J = 7.5, 1.2$ Hz, 1H), 2.48 (s, 3H), 2.14 (s, 3H).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 141.0, 132.3, 128.0, 124.1, 123.8, 122.0, 92.7, 77.2, 15.0, 4.6.

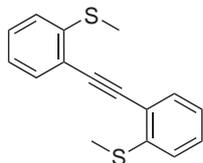
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3058 (w), 2983 (w), 2915 (m), 2848 (w), 2229 (w), 1581 (m), 1463 (s), 1430 (s), 1375 (w), 1319 (w), 1279 (m), 1240 (w), 1163 (w), 1128 (w), 1074

(s), 1039 (s), 974 (m), 953 (m), 747 (vs), 720 (s), 663 (s).

MS (EI): m/z (%) = 164 (5), 163 (12), 162 (100) [M]⁺, 161 (22), 148 (7), 147 (69), 128 (19), 115 (14), 103 (10), 45 (7), 39 (4).

HRMS (EI): m/z berechnet für $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{S}]^+$: 162.0503, gefunden: 162.0502.

2,2'-Bis(methylthio)tolan (166)



Variante 1: Gemäß **AAV4** wird Wolframnitrid **135** (11 mg, 8 μmol ; 17 mol%) für 45 min mit DME (10 μL , 96 μmol) in Toluol (0.5 mL) gerührt, mit Ph_3SiOLi (**149**) (40 mg, 142 μmol) versetzt und die Suspension weitere 60 min gerührt. Nach Verdünnen mit Toluol (1.5 mL) und Zugabe des Alkins **158** (32 mg, 197 μmol) wird das Reaktionsgemisch bei 600 mbar für 20 h auf 80 °C erwärmt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan/EtOAc 50:1) liefert **166** als farblosen Feststoff (2.5 mg, 9 μmol ; 9 %) neben unumgesetztem Alkin **158** (27.2 mg, verunreinigt mit Ph_3SiOH).

Variante 2: Gemäß **AAV5** wird Molybdännitrid **136** (9 mg, 42 μmol ; 21 mol%) in Toluol (0.5 mL) mit Ph_3SiOLi (**149**) (48 mg, 170 μmol) versetzt und die Suspension für 50 min gerührt. Nach Verdünnen mit Toluol (1.5 mL) und Zugabe des Alkins **158** (32 mg, 197 μmol) wird das Reaktionsgemisch bei 600 mbar für 20 h auf 80 °C erwärmt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan/EtOAc 50:1) liefert **166** als farblosen Feststoff (17.1 mg, 64 μmol ; 64 %) neben unumgesetztem Alkin **158** (11.1 mg, verunreinigt mit Ph_3SiOH).

Schmelzbereich: 123–124 °C.

DC (Hexan/EtOAc 50:1): R_f = 0.29; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 12.3.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.55 (dd, J = 7.6 Hz, J = 1.5 Hz, 2H), 7.31 (ddd, J = 8.0 Hz, J = 7.4 Hz, J = 1.5 Hz, 2H), 7.19 (d, J = 7.3 Hz, 2H), 7.12 (dt, J = 7.5 Hz, J = 1.2 Hz, 2H), 2.52 (s, 6H).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 141.6, 132.6, 128.8, 124.2 (2C), 121.4, 93.2, 15.3.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3085 (w), 3055 (w), 2914 (w), 2855 (w), 1953 (w), 1868 (w), 1826 (w), 1583 (m), 1469 (s), 1431 (s), 1278 (m), 1245 (m), 1074 (s), 1035 (s), 972 (m),

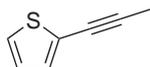
954 (s), 749 (vs), 717 (s), 680 (s).

MS (EI): m/z (%) = 270 (19) [M]⁺, 256 (10), 255 (55), 241 (17), 240 (100), 221 (18), 120 (10).

HRMS (EI): m/z berechnet für $[C_{16}H_{14}S_2]^+$: 270.0537, gefunden: 270.0534.

Die analytischen Daten stimmen mit bereits publizierten Werten überein.¹²²

2-(Prop-1-ynyl)thiophen (**159**)



Eine Lösung von 2-Iodthiophen (1.90 g, 9.06 mmol) in NEt_3 (50 mL) wird mit CuI (52 mg, 0.27 mmol) und $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (191 mg, 0.27 mmol) versetzt. Dann wird Propin durch die Mischung geleitet. Nach 1 h wird das Reaktionsgemisch filtriert, der Filterkuchen mit $EtOAc$ (30 mL) gewaschen. Fraktionierte Destillation des Filtrats (Sdp.: 80 °C, 15 mbar) liefert **159** als gelbes Öl (992 mg, 8.12 mmol; 90 %).

DC (Hexan/ $EtOAc$ 50:1): R_f = 0.63; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 4.2.

¹H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.16 (dd, J = 5.2, 1.1 Hz, 1H), 7.11 (ddd, J = 3.6, 1.1, 0.5 Hz, 1H), 6.93 (dd, J = 5.2, 3.6 Hz, 1H), 2.07 (d, J = 0.4 Hz, 3H).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 130.9, 126.7, 125.8, 124.2, 90.0, 72.9, 4.6.

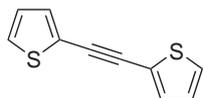
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3106 (w), 2914 (w), 2846 (w), 2232 (w), 1519 (w), 1427 (m), 1376 (w), 1242 (m), 1192 (s), 1080 (w), 1043 (m), 918 (w), 845 (s), 827 (s), 693 (vs).

MS (EI): m/z (%) = 123 (10), 122 (100) [M]⁺, 121 (66), 96 (17), 78 (11), 77 (15), 51 (10).

HRMS (EI): m/z berechnet für $[C_7H_6S]^+$: 122.0190, gefunden: 122.0189.

Die analytischen Daten stimmen mit bereits publizierten Werten überein.^{62,69c,94,123}

1,2-Di(thiophen-2-yl)ethin (**167**)



Variante 1: Gemäß **AAV4** wird Wolframnitrid **135** (9.5 mg, 7 μ mol; 15 mol%) für 45 min mit DME (10 μ L, 96 μ mol) in Toluol (0.5 mL) gerührt, mit Ph_3SiOLi (**149**) (32 mg, 113 μ mol) versetzt und die Suspension weitere 60 min gerührt. Nach Verdünnen mit Toluol (1.5 mL) und Zugabe des Alkins **159**

(24 mg, 196 μmol) wird das Reaktionsgemisch bei 600 mbar auf 80 °C erwärmt. Nach 3 h ist der Umsatz (GC/MS) größer als 90 %. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan/EtOAc 100:1) liefert **167** als farblosen Feststoff (3.2 mg, 17 μmol ; 17 %).

Variante 2: Gemäß **AAV5** wird Molybdänitrid **136** (7.5 mg, 35 μmol ; 18 mol%) in Toluol (0.5 mL) mit Ph_3SiOLi (**149**) (40 mg, 140 μmol) versetzt und die Suspension für 50 min gerührt. Nach Verdünnen mit Toluol (1.5 mL) und Zugabe des Alkins **159** (24 mg, 196 μmol) wird das Reaktionsgemisch bei 600 mbar für 19 h auf 80 °C erwärmt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan/EtOAc 100:1) liefert **167** als farblosen Feststoff (9.1 mg, 48 μmol ; 49 %).

Schmelzbereich: 99–100 °C.

DC (Hexan/EtOAc 50:1): $R_f = 0.49$; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 8.5.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.31 (dd, $J = 5.1, 1.1$ Hz, 2H), 7.28 (dd, $J = 3.6, 1.2$ Hz, 2H), 7.01 (dd, $J = 5.2, 3.6$ Hz, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 132.1, 127.6, 127.1, 122.9, 86.2.

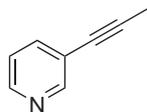
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3100 (w), 1527 (w), 1432 (w), 1406 (w), 1195 (m), 1040 (m), 849 (s), 824 (s), 748 (w), 723 (w), 694 (vs).

MS (EI): m/z (%) = 192 (9), 191 (13), 190 (100) [M]⁺, 158 (8), 146 (10), 145 (13), 114 (9), 69 (7).

HRMS (EI): m/z berechnet für $[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2]^+$: 189.9911, gefunden: 189.9909.

Die analytischen Daten stimmen mit bereits publizierten Werten überein.⁶²

3-(Prop-1-ynyl)pyridin (**160**)



Eine Lösung von 3-Iodpyridin (1.15 g, 5.61 mmol) in NEt_3 (50 mL) wird mit CuI (47 mg, 0.25 mmol) und $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (172 mg, 0.25 mmol) versetzt. Dann wird Propin durch die Mischung geleitet und auf 50 °C erwärmt. Nach 19 h wird das Reaktionsgemisch abgekühlt, über Kieselgel filtriert und der Filterkuchen mit EtOAc (30 mL) gewaschen. Fraktionierte Destillation des Filtrats (Sdp.: 86–87 °C, 18 mbar) liefert **160** als gelbes Öl (571 mg, 4.87 mmol; 87 %).

GC/MS (50_20): t_R [min] = 5.5.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8.60 (d, $J = 1.3$ Hz, 1H), 8.46 (dd, $J = 4.9,$

1.5 Hz, 1H), 7.64 (dt, $J = 7.8, 1.8$ Hz, 1H), 7.18 (ddd, $J = 7.9, 4.9, 0.9$ Hz, 1H), 2.05 (s, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 152.3, 147.9, 138.3, 122.8, 121.1, 89.4, 76.5, 4.3.

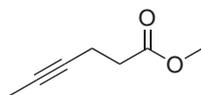
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3030 (w), 2917 (w), 2256 (w), 2220 (w), 1559 (m), 1475 (s), 1406 (s), 1272 (w), 1187 (m), 1122 (w), 1100 (w), 1023 (s), 968 (m), 803 (vs), 704 (vs).

MS (EI): m/z (%) = 118 (7), 117 (100) [M] $^+$, 116 (11), 90 (22), 89 (61), 64 (7), 63 (25).

HRMS (EI): m/z berechnet für $[\text{C}_8\text{H}_7\text{N}]^+$: 117.0578, gefunden: 117.0577.

Die analytischen Daten stimmen mit bereits publizierten Werten überein.^{69c,94}

4-Hexinsäuremethylester (**161**)



Eine Lösung von Hex-4-insäure (**214**) (2.92 g, 26.0 mmol) in MeOH (15 mL) wird mit *para*-Toluolsulfonsäure-Hydrat (49 mg, 0.26 mmol) versetzt und in Gegenwart von Molekularsieb 4 Å für 4 d unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird dann auf Raumtemperatur abgekühlt, mit Et_2O extrahiert (50 mL), die organische Phase mit ges. NaHCO_3 -Lösung (2 x je 20 mL) und ges. NaCl -Lösung (10 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Fraktionierte Destillation des Rückstands (Sdp.: 102–103 °C, 85 mbar) liefert **161** als farbloses Öl (2.35 g, 18.6 mmol; 72 %).

DC (Hexan/ EtOAc / HOAc 200:100:1): $R_f = 0.77$.

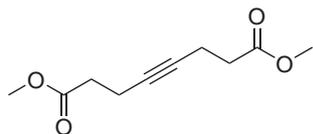
^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 3.69 (s, 3H), 2.41–2.52 (m, 4H), 1.75 (t, $J = 2.4$ Hz, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 172.6, 77.1, 76.3, 51.7, 33.7, 14.7, 3.4.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2923 (w), 1737 (vs), 1437 (m), 1365 (m), 1293 (m), 1249 (m), 1196 (m), 1163 (s), 1040 (m), 983 (w), 835 (w).

MS (EI): m/z (%) = 126 (10) [M] $^+$, 125 (8), 111 (21), 98 (100), 97 (24), 95 (27), 67 (64), 66 (29), 65 (25), 59 (11), 53 (25), 52 (7), 51 (11), 50 (6), 41 (57), 39 (42), 29 (10), 28 (12), 27 (24).

HRMS (EI): m/z berechnet für $[\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2]^+$: 126.0681, gefunden: 126.680.

Oct-4-indisäuredimethylester (168)

Gemäß **AAV5** wird Molybdänitrid **136** (108 mg, 0.50 mmol; 10 mol%) in Toluol (10 mL) mit Ph_3SiOLi (**149**) (520 mg, 1.84 mmol) versetzt und die Suspension für 120 min

gerührt. Nach Verdünnen mit Toluol (40 mL) und Zugabe des Alkins **161** (630 mg, 4.99 mmol) wird das Reaktionsgemisch bei 600 mbar für 22 h auf 80 °C erwärmt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan/EtOAc 20:1 → 10:1 → 4:1) liefert **168** als gelbes Wachs (199 mg, 1.00 mmol; 40 %).

DC (Hexan/EtOAc 10:1): $R_f = 0.17$; **GC/MS** (50_20): t_R [min] = 7.9.

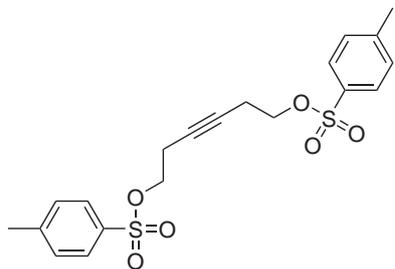
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 3.69 (s, 6H), 2.44–2.52 (m, 8H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 172.5, 79.0, 51.7, 33.7, 14.7.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2961 (w), 1731 (s), 1434 (m), 1422 (m), 1374 (m), 1302 (m), 1281 (m), 1193 (m), 1166 (s), 1146 (s), 1047 (m), 1017 (w), 968 (m), 887 (m), 775 (m), 708 (w).

MS (EI): m/z (%) = 198 (28) [M] $^+$, 170 (48), 168 (10), 167 (100), 166 (20), 156 (10), 151 (8), 139 (24), 138 (18), 134 (13), 125 (33), 124 (11), 123 (12), 111 (34), 110 (31), 109 (12), 107 (20), 97 (95), 96 (33), 95 (23), 80 (12), 79 (82), 78 (17), 77 (38), 67 (26), 66 (12), 65 (30), 59 (50), 55 (30), 54 (11), 53 (20), 52 (18), 51 (18), 45 (10), 43 (23), 42 (11), 41 (21), 39 (44), 29 (14), 28 (31), 27 (22).

HRMS (EI): m/z berechnet für $[\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4]^+$: 198.0892, gefunden: 198.0891.

Hex-3-in-1,6-diyl bis(tosylat) (169)

Variante 1: Gemäß **AAV4** wird Wolframnitrid **135** (11.5 mg, 9 μmol ; 18 mol%) für 45 min mit DME (10 μL , 96 μmol) in Toluol (0.5 mL) gerührt, mit Ph_3SiOLi (**149**) (38 mg, 135 μmol) versetzt und die Suspension weitere 60 min gerührt. Nach Verdünnen mit Toluol (1.5 mL)

und Zugabe des Alkins **162** (47 mg, 197 μmol) wird das Reaktionsgemisch bei 600 mbar für 21 h auf 80 °C erwärmt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan/EtOAc 10:1 → 6:1 → 2:1) liefert **169** als gelben Feststoff (18.8 mg, 44 μmol ; 45 %) neben unumge-

setztem Alkin **162** (stark verunreinigt mit Ph_3SiOH).

Variante 2: Gemäß **AAV5** wird Molybdänitrid **136** (7 mg, $32 \mu\text{mol}$; 17 mol%) in Toluol (0.5 mL) mit Ph_3SiOLi (**149**) (38 mg, $135 \mu\text{mol}$) versetzt und die Suspension für 60 min gerührt. Nach Verdünnen mit Toluol (1.5 mL) und Zugabe des Alkins **162** (44 mg, $185 \mu\text{mol}$) wird das Reaktionsgemisch bei 600 mbar für 21 h auf 80°C erwärmt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan/EtOAc 10:1 \rightarrow 6:1 \rightarrow 2:1) liefert **169** als farbloses Öl (24 mg, $57 \mu\text{mol}$; 61 %) neben unumgesetztem Alkin **162** (4.7 mg, verunreinigt mit Ph_3SiOH).

DC (Hexan/EtOAc 4:1): $R_f = 0.14$; **GC/MS** (80_40): t_R [min] = 18.4.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.77–7.80 (m, 4H), 7.34–7.36 (m, 4H), 4.01 (t, $J = 7.0$ Hz, 4H), 2.44–2.47 (m, 10H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 145.0, 132.9, 129.9, 127.9, 76.8, 67.7, 21.6, 19.6.

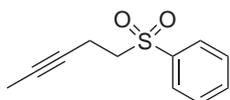
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2955 (w), 2920 (w), 1597 (w), 1453 (w), 1352 (s), 1293 (w), 1190 (m), 1170 (s), 1096 (m), 969 (s), 898 (m), 841 (m), 813 (s), 761 (m), 662 (s).

MS (EI): m/z (%) = 423 (5), 422 (21) [M] $^+$, 251 (11), 250 (10), 186 (6), 156 (8), 155 (86), 139 (21), 92 (9), 91 (100), 90 (7), 79 (10), 78 (62), 77 (9), 66 (7), 65 (47).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{S}_2+\text{Na}]^+$: 445.0750, gefunden: 445.0750.

Die analytischen Daten stimmen mit bereits publizierten Werten überein.¹⁰⁹

(Pent-3-inylsulfonyl)benzol (**163**)



Eine Lösung von Pent-3-inol (996 mg, 11.8 mmol) in CH_2Cl_2 (100 mL) wird bei 0°C mit PPh_3 (4.66 g, 17.8 mmol) und CBr_4 (5.89 g, 17.8 mmol) versetzt. Das Eisbad wird entfernt und das Reaktionsgemisch für 19 h gerührt, mit Hexan (200 mL) verdünnt und durch Celite[®] 545 (grob) filtriert. Der Filterkuchen wird mit Hexan (50 mL) gewaschen und das Filtrat im Vakuum eingengt. Nach fraktionierter Destillation des Filtrats (Sdp.: $53\text{--}55^\circ\text{C}$, 40 mbar) wird 1-Brompent-3-in als gelbes Öl erhalten (2.15 g), das *ca.* 36 mol% CHBr_3 enthält. Das so erhaltene Rohprodukt (1-Brompent-3-in) (222 mg, *ca.* 0.76 mmol) wird in DMF (1.5 mL) gelöst und mit Natriumbenzolsulfonat (124 mg, 0.76 mmol) versetzt. Das Re-

aktionsgemisch wird für 19 h auf 80 °C erhitzt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit EtOAc (15 mL) verdünnt, mit dest. H₂O (10 mL), und ges. NaCl-Lösung (10 mL) gewaschen, und über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Hexan/EtOAc 10:1 → 6:1 → 4:1) liefert **163** als farbloses Öl (69 mg, 331 μmol; 27 % über 2 Stufen).

DC (Hexan/EtOAc 4:1): $R_f = 0.36$; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 10.1.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.88–7.91 (m, 2H), 7.62–7.67 (m, 1H), 7.53–7.58 (m, 2H), 3.23–3.26 (m, 2H), 2.51–2.56 (m, 2H), 1.62 (t, $J = 2.6$ Hz, 2H).

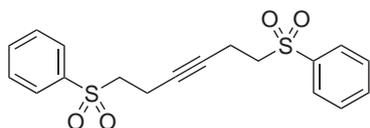
¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 138.7, 133.8, 129.2, 128.2, 78.1, 74.0, 55.0, 13.5, 3.3.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2920 (w), 1585 (w), 1446 (m), 1306 (s), 1290 (s), 1146 (s), 1133 (s), 1085 (s), 998 (w), 816 (w), 728 (s), 687 (s).

MS (ESI): m/z (%) = 209 (5) [$M+H$]⁺, 231 (100) [$M+Na$]⁺, 247 (10) [$M+K$]⁺, 439 (23) [$2M+Na$]⁺.

HRMS (ESI): m/z berechnet für [C₁₁H₁₂O₂S+Na]⁺: 231.0450, gefunden: 231.0450.

1,6-Bis(phenylsulfonyl)hex-3-in (**170**)



Gemäß **AAV5** wird Molybdänitrid **136** (9 mg, 42 μmol; 22 mol%) in Toluol (0.5 mL) mit Ph₃SiOLi (**149**) (42 mg, 149 μmol) versetzt und die Suspension für 90 min gerührt.

Nach Verdünnen mit Toluol (1.5 mL) und Zugabe des Alkins **163** (40 mg, 192 μmol) wird das Reaktionsgemisch bei 600 mbar für 20 h auf 80 °C erwärmt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan/EtOAc 4:1 → 2:1 → 1:1) liefert **170** als farblosen Feststoff (12.8 mg, 35 μmol; 37 %) neben unumgesetztem **163** als gelbes Öl (7.8 mg, verunreinigt mit ca. 10 % Ph₃SiOH (NMR)).

Schmelzbereich: 150–151 °C.

DC (Hexan/EtOAc 1:1): $R_f = 0.43$.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.87–7.90 (m, 4H), 7.63–7.68 (m, 2H), 7.54–7.60 (m, 4H), 3.14 (t, $J = 7.7$ Hz, 4H), 2.47 (t, $J = 7.7$ Hz, 4H).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 138.7, 134.0, 129.3, 128.2, 77.6, 54.6,

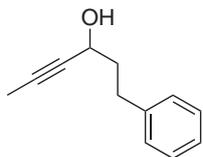
13.4.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2988 (w), 2915 (w), 1585 (w), 1447 (m), 1436 (w), 1299 (s), 1286 (s), 1241 (m), 1168 (m), 1136 (s), 1083 (s), 988 (m), 796 (s), 765 (s), 751 (S), 689 (s).

MS (ESI): m/z (%) = 401 (16) [$M+K$]⁺, 390 (40), 385 (100) [$M+Na$]⁺, 380 (9) [$M+NH_4$]⁺, 363 (25) [$M+H$]⁺.

HRMS (ESI): m/z berechnet für [$C_{18}H_{18}O_4S_2+Na$]⁺: 385.0539, gefunden: 385.0538.

1-Phenylhex-4-in-3-ol (**229**)



Eine Lösung von 3-Phenylpropanal (2.66 mL, 20.0 mmol) in THF (25 mL) wird auf 0 °C gekühlt und mit einer Lösung von Propinylmagnesiumbromid in THF (0.5 M, 44.0 mL, 22.0 mmol) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird das Eisbad entfernt und das Gemisch langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt. Nach 12 h wird das Reaktionsgemisch wieder auf 0 °C gekühlt und mit einer ges. NH_4Cl -Lösung (40 mL) versetzt, mit Et_2O extrahiert (3 x je 60 mL), die vereinigten organischen Phasen mit einer ges. $NaCl$ -Lösung (35 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und auf Kieselgel adsorbiert. Säulenchromatographische Reinigung (*CombiFlash* Companion, Hexan → Hexan/MTBE 1:1) liefert **229** als ein farbloses Öl (2.15 g, 12.4 mmol; 62 %).

DC (Hexan/ $EtOAc$ 6:1): R_f = 0.21; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 7.3.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.24–7.29 (m, 2H), 7.16–7.22 (m, 3H), 4.30–4.36 (m, 1H), 2.78 (t, J = 7.9 Hz, 2H), 1.95–2.05 (m, 2H), 1.90–1.94 (m, 1H), 1.85 (d, J = 2.2 Hz, 3H).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 141.4, 128.4, 128.3, 125.9, 81.3, 80.2, 62.0, 39.5, 31.4, 3.5.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3351 (br, w), 3062 (w), 3027 (w), 2919 (w), 2859 (w), 2228 (w), 1496 (m), 1454 (m), 1336 (w), 1055 (m), 1029 (m), 914 (w), 749 (m), 697 (s).

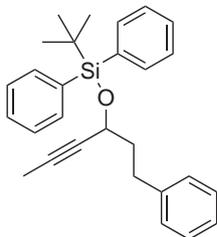
MS (EI): m/z (%) = 174 (19) [M]⁺, 173 (5), 160 (5), 159 (43), 157 (10), 156 (65), 155 (23), 146 (21), 145 (14), 142 (13), 141 (100), 132 (13), 131 (12), 129 (12), 128 (13), 117 (15), 116 (6), 115 (16), 106 (7), 105 (50), 104 (20), 103 (17), 92 (71), 91 (95), 79 (22),

78 (29), 77 (32), 70 (6), 69 (91), 65 (27), 51 (19), 41 (23), 39 (31).

HRMS (EI): m/z berechnet für $[C_{12}H_{14}O]^+$: 174.1045, gefunden: 174.1043.

Die analytischen Daten stimmen mit bereits publizierten Werten überein.¹²⁴

tert-Butyldiphenyl(1-phenylhex-4-in-3-yloxy)silan (**171**)



Eine Lösung des Alkohols **229** (2.09 g, 11.5 mmol) in CH_2Cl_2 (25 mL) wird auf 0 °C gekühlt und nacheinander mit TBDPSCl (3.47 g, 12.6 mmol), Imidazol (858 mg, 12.6 mmol) und DMAP (154 mg, 1.26 mmol) versetzt. Nach 1 h wird die Suspension auf Raumtemperatur erwärmt und nach 21 h mit einer ges. NH_4Cl -Lösung (25 mL)

versetzt. Das Reaktionsgemisch wird mit Et_2O extrahiert (1 x 150 mL, 1 x 50 mL), die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und auf Celite® 545 (grob) adsorbiert. Säulenchromatographische Reinigung (*CombiFlash* Companion, Hexan → Hexan/MTBE 1:1) liefert **171** als farbloses Öl (4.60 g, 11.1 mmol; 97 %).

DC (Hexan/ $EtOAc$ 10:1): R_f = 0.80; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 13.7.

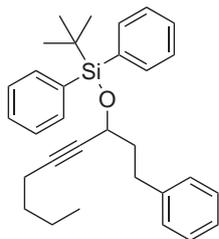
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.74–7.77 (m, 2H), 7.66–7.70 (m, 2H), 7.32–7.42 (m, 6H), 7.20–7.24 (m, 2H), 7.09–7.16 (m, 3H), 4.37 (tsext, J = 4.1 Hz, J = 2.0 Hz, 1H), 2.67–2.80 (m, 2H), 1.91–1.97 (m, 2H), 1.67 (d, J = 2.1 Hz, 3H), 1.09 (s, 9H).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 141.9, 136.0, 135.8, 134.0, 133.9, 129.6, 129.4, 128.4, 128.3, 127.5, 127.3, 125.7, 81.3, 80.4, 63.6, 40.2, 31.2, 27.0, 19.3, 3.4.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3071 (w), 3027 (w), 2931 (w), 2857 (w), 1603 (w), 1589 (w), 1496 (w), 1472 (w), 1427 (m), 1390 (w), 1361 (w), 1187 (w), 1105 (s), 1084 (s), 1070 (s), 1040 (s), 998 (m), 949 (m), 843 (w), 822 (s), 738 (s), 697 (vs).

MS (EI): m/z (%) = 357 (8), 356 (29), 355 (91), 328 (11), 327 (37), 277 (14), 222 (21), 221 (100), 201 (5), 200 (17), 199 (95), 181 (8), 161 (12), 135 (6), 105 (5), 91 (17), 77 (7).

HRMS (EI): m/z berechnet für $[C_{28}H_{32}OSi+Na]^+$: 435.2115, gefunden: 435.2114.

tert-Butyldiphenyl(1-phenylnon-4-in-3-yloxy)silan (175)

Gemäß **AAV5** wird Molybdännitrid **136** (6 mg, 28 μmol ; 27 mol%) in Toluol (0.5 mL) mit Ph_3SiOLi (**149**) (38 mg, 135 μmol) versetzt und die Suspension für 60 min gerührt. Nach Verdünnen mit Toluol (1.5 mL) und Zugabe des Propargylsilylethers **171** (42 mg, 102 μmol) und von Dec-5-in (27 μL , 150 μmol) wird das Reaktions-

gemisch bei 600 mbar für 20 h auf 80 °C erwärmt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan/EtOAc 100:1 \rightarrow 50:1) liefert **175** als farbloses Öl (39.2 mg, 86 μmol ; 85 %).

DC (Hexan/EtOAc 50:1): $R_f = 0.38$; **GC/MS** (80_40): t_R [min] = 10.6.

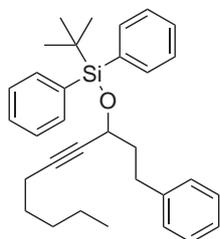
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.74–7.77 (m, 2H), 7.67–7.70 (m, 2H), 7.32–7.42 (m, 6H), 7.21–7.25 (m, 2H), 7.10–7.16 (m, 3H), 4.40 (tt, $J = 6.0, 1.9$ Hz, 1H), 2.68–2.81 (m, 2H), 2.06 (dt, $J = 6.9, 1.9$ Hz, 2H), 1.92–1.98 (m, 2H), 1.29–1.38 (m, 4H), 1.08 (s, 9H), 0.86 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 142.0, 136.0, 135.8, 134.1, 133.9, 129.6, 129.4, 128.4, 128.3, 127.5, 127.3, 125.7, 85.8, 81.1, 63.7, 40.4, 31.3, 30.6, 27.0, 21.9, 19.3, 18.3, 13.6.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2956 (m), 2930 (m), 2858 (m), 1496 (w), 1472 (w), 1455 (w), 1427 (m), 1361 (w), 1259 (w), 1105 (s), 1084 (s), 1071 (s), 1038 (s), 1006 (m), 998 (m), 821 (m), 801 (m), 738 (s), 697 (vs).

MS (EI): m/z (%) = 398 (21), 397 (62), 369 (9), 319 (7), 264 (24), 263 (100), 203 (16), 200 (16), 199 (89), 91 (14).

HRMS (EI): m/z berechnet für $[\text{C}_{31}\text{H}_{38}\text{OSi}+\text{Na}]^+$: 477.2584, gefunden: 477.2590.

tert-Butyldiphenyl(1-phenyldec-4-in-3-yloxy)silan (176)

Gemäß **AAV5** wird Molybdännitrid **136** (6.5 mg, 30 μmol ; 29 mol%) in Toluol (0.5 mL) mit Ph_3SiOLi (**149**) (35 mg, 123 μmol) versetzt und die Suspension für 160 min gerührt. Nach Verdünnen mit Toluol (1.5 mL) und Zugabe des Propargylsilylethers **171** (43 mg, 104 μmol) und von Oct-2-in (23 μL , 156 μmol) wird das Reaktions-

gemisch bei 600 mbar für 20 h auf 80 °C erwärmt. Säulenchromatographische Reinigung

(Hexan/Toluol 10:1 \rightarrow 4:1) liefert **176** als farbloses Öl (27.1 mg, 58 μ mol; 56 %) neben unumgesetztem **171** (10.6 mg, 26 μ mol; 25 %).

DC (Hexan/Toluol 10:1): $R_f = 0.28$; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 11.6.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.74–7.78 (m, 2H), 7.67–7.71 (m, 2H), 7.31–7.44 (m, 6H), 7.20–7.26 (m, 2H), 7.09–7.17 (m, 3H), 4.40 (tt, $J = 6.0, 1.9$ Hz, 1H), 2.75 (dt, $J = 8.0, 4.7$ Hz, 2H), 2.05 (dt, $J = 6.9, 1.9$ Hz, 2H), 1.95 (dt, $J = 9.0, 6.8$ Hz, 2H), 1.21–1.41 (m, 6H), 1.08 (s, 9H), 0.85–0.90 (m, 3H).

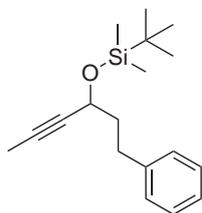
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 142.0, 136.0, 135.8, 134.0, 133.9, 129.6, 129.4, 128.4, 128.3, 127.5, 127.3, 125.7, 85.9, 81.1, 63.7, 40.4, 31.3, 31.0, 28.2, 27.0, 22.2, 19.3, 18.6, 14.0.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2931 (m), 2857 (m), 1455 (w), 1427 (m), 1106 (s), 1084 (s), 1041 (m), 822 (m), 739 (m), 698 (vs), 611 (m).

MS (EI): m/z (%) = 413 (8), 412 (28), 411 (78), 383 (9), 333 (8), 278 (25), 277 (97), 217 (17), 200 (18), 199 (100), 183 (9), 135 (7), 91 (13).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{OSi}+\text{Na}]^+$: 491.2741, gefunden: 491.2743.

tert-Butyldimethyl(1-phenylhex-4-in-3-yloxy)silan (**172**)



Eine Lösung des Alkohols **229** (314 mg, 1.80 mmol) in DMF (20 mL) wird nacheinander mit TBSCl (680 mg, 4.51 mmol) und Imidazol (308 mg, 4.52 mmol) versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 4 h wird die Reaktionsmischung in eine eiskalte ges. NH_4Cl -Lösung (50 mL) gegeben und mit EtOAc (50 mL) extrahiert. Die organische Phase wird mit dest. H_2O (25 mL) und ges. NaCl -Lösung (10 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingedampft. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Hexan/EtOAc 30:1) liefert **172** als farbloses Öl (431 mg, 1.49 mmol; 83 %).

DC (Hexan/Toluol 4:1): $R_f = 0.25$; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 8.8.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.25–7.29 (m, 2H), 7.15–7.21 (m, 3H), 4.34 (tq, $J = 6.3, 2.1$ Hz, 1H), 2.74 (dt, $J = 8.0, 4.8$ Hz, 2H), 1.92–1.98 (m, 2H), 1.83 (d, $J = 2.1$ Hz, 3H), 0.91 (s, 9H), 0.12 (s, 3H), 0.09 (s, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 142.0, 128.5, 128.3, 125.7, 80.7, 80.3,

62.6, 40.6, 31.5, 25.9, 18.3, 3.5, -4.4, -5.0.

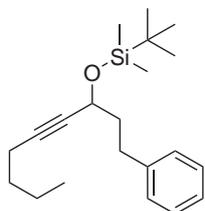
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2954 (m), 2929 (m), 2856 (m), 1471 (w), 1251 (m), 1088 (s), 1043 (m), 833 (s), 775 (s), 746 (m), 697 (s), 667 (m).

MS (EI): m/z (%) = 288 (<1) [M]⁺, 232 (8), 231 (40), 204 (6), 203 (34), 157 (18), 155 (16), 117 (8), 97 (38), 91 (44), 77 (5), 76, (8), 75 (100), 73 (17).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[C_{18}H_{28}OSi+Na]^+$: 311.1801, gefunden: 311.1799.

Die analytischen Daten stimmen mit bereits publizierten Werten überein.¹²⁵

tert-Butyldimethyl(1-phenylnon-4-in-3-yloxy)silan (**177**)



Gemäß **AAV5** wird Molybdännitrid **136** (6.5 mg, 30 μ mol; 29 mol%) in Toluol (0.5 mL) mit Ph_3SiOLi (**149**) (39 mg, 138 μ mol) versetzt und die Suspension für 145 min gerührt. Nach Verdünnen mit Toluol (1.5 mL) und Zugabe des Propargylsilylethers **172** (30 mg, 104 μ mol) und von Dec-5-in (28 μ L, 155 μ mol) wird das Reaktionsgemisch bei 600 mbar für 19 h auf 80 °C erwärmt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan/Toluol 10:1 \rightarrow 4:1) liefert **177** als farbloses Öl (23 mg, 70 μ mol; 67 %).

DC (Hexan/Toluol 4:1): R_f = 0.33; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 9.9.

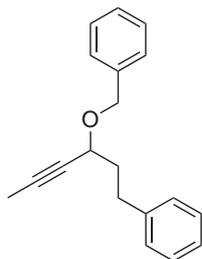
¹H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.25–7.29 (m, 2H), 7.15–7.21 (m, 3H), 4.36 (tq, J = 6.3, 2.0 Hz, 1H), 2.75 (dt, J = 7.8, 7.5 Hz, 2H), 2.20 (dt, J = 6.9, 2.0 Hz, 2H), 1.92–1.98 (m, 2H), 1.37–1.52 (m, 4H), 0.89–0.93 (m, 12H), 0.12 (s, 3H), 0.10 (s, 3H).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 142.0, 128.5, 128.3, 125.7, 84.9, 81.6, 62.6, 40.7, 31.6, 30.8, 25.9, 21.9, 18.4, 18.3, 13.6, -4.4, -5.0.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2955 (m), 2929 (m), 2857 (m), 1462 (w), 1250 (m), 1088 (s), 834 (s), 776 (s), 698 (s), 668 (m).

MS (EI): m/z (%) = 330 (<1) [M]⁺, 274 (16), 273 (69), 245 (17), 199 (20), 197 (10), 141 (14), 139 (31), 117 (17), 91 (35), 75 (100), 73 (17).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[C_{21}H_{34}OSi+Na]^+$: 353.2271, gefunden: 353.2271.

3-(Benzyloxy)hex-4-ynylbenzol (173)

Eine Lösung des Alkohols **229** (316 mg, 1.81 mmol) in DMF (20 mL) wird nacheinander mit NaH (91 mg, 3.79 mmol), BnBr (936 mg, 5.47 mmol) und Tetrabutylammoniumiodid (14 mg, 38 μ mol) versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 1 h wird die Reaktionsmischung in eine eiskalte ges. NH_4Cl -Lösung (50 mL) gegeben und mit EtOAc (50 mL) extrahiert. Die organische Phase wird mit einer ges. NaCl-Lösung (10 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingedampft. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Hexan/Toluol 1:1) liefert **173** als farbloses Öl (214 mg, 0.81 mmol; 45 %).

DC (Hexan/Toluol 4:1): $R_f = 0.28$; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 10.4.

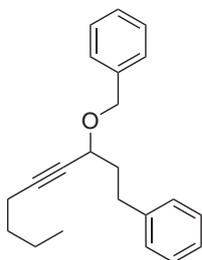
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.23–7.38 (m, 7H), 7.14–7.18 (m, 3H), 4.79 (d, $J = 11.8$ Hz, 1H), 4.47 (d, $J = 11.7$ Hz, 1H), 4.05 (tq, $J = 6.4, 2.1$ Hz, 1H), 2.78 (dt, $J = 8.9, 6.1$ Hz, 2H), 1.96–2.12 (m, 2H), 1.89 (d, $J = 2.1$ Hz, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 141.7, 138.3, 128.5, 128.3, 128.3, 128.0, 127.6, 125.8, 82.1, 78.1, 70.3, 68.2, 37.6, 31.5, 3.6.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3027 (w), 2920 (w), 2859 (w), 1496 (m), 1453 (m), 1335 (w), 1090 (s), 1070 (s), 1028 (s), 733 (s), 695 (vs).

MS (EI): m/z (%) = 264 (1) [M] $^+$, 173 (21), 156 (25), 155 (6), 141 (19), 129 (8), 105 (15), 92 (13), 91 (100), 77 (7), 65 (10).

HRMS (ESI): m/z berechnet für [$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O} + \text{Na}$] $^+$: 287.1406, gefunden: 287.1404.

3-(Benzyloxy)-1-phenylnon-4-in (178)

Gemäß **AAV5** wird Molybdänitrid **136** (8 mg, 37 μ mol; 38 mol%) in Toluol (0.5 mL) mit Ph_3SiOLi (**149**) (49 mg, 173 μ mol) versetzt und die Suspension für 120 min gerührt. Nach Verdünnen mit Toluol (1.5 mL) und Zugabe des Propargylethers **173** (26 mg, 98 μ mol) und von Dec-5-in (27 μ L, 153 μ mol) wird das Reaktionsgemisch bei 600 mbar für 20 h auf 80 °C erwärmt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan/Toluol 4:1 \rightarrow 1:1) liefert **178** als farbloses Öl (20.3 mg, 66 μ mol; 68 %).

DC (Hexan/Toluol 4:1): $R_f = 0.39$; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 11.5.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.24–7.38 (m, 7H), 7.15–7.18 (m, 3H), 4.79 (d, $J = 11.7$ Hz, 1H), 4.47 (d, $J = 11.7$ Hz, 1H), 4.08 (tt, $J = 6.5, 1.8$ Hz, 1H), 2.73–2.85 (m, 2H), 2.26 (dt, $J = 6.9, 1.9$ Hz, 2H), 1.96–2.13 (m, 2H), 1.40–1.57 (m, 4H), 0.93 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H).

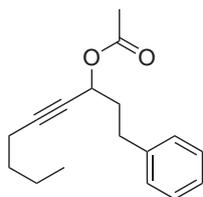
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 141.7, 138.3, 128.5, 128.3 (2C), 128.0, 127.5, 125.8, 86.9, 78.9, 70.3, 68.3, 37.7, 31.6, 30.8, 21.9, 18.4, 13.6.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3028 (w), 2931 (s), 2861 (m), 1496 (m), 1455 (s), 1336 (w), 1092 (s), 1029 (m), 735 (s), 698 (vs).

MS (EI): m/z (%) = 306 (2) [M] $^+$, 215 (13), 198 (9), 155 (7), 141 (6), 105 (13), 91 (100), 65 (6).

HRMS (EI): m/z berechnet für $[\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}]^+$: 306.1984, gefunden: 306.1981.

3-Acetoxy-1-phenylnon-4-in (**179**)



Gemäß **AAV5** wird Molybdänitrid **136** (10.5 mg, 48 μmol ; 48 mol%) in Toluol (0.5 mL) mit Ph_3SiOLi (**149**) (62 mg, 220 μmol) versetzt und die Suspension für 110 min gerührt. Nach Verdünnen mit Toluol (1.5 mL) und Zugabe des Propargylacetats **174** (21.5 mg,

99 μmol) und von Dec-5-in (27 μL , 152 μmol) wird das Reaktionsgemisch bei 600 mbar für 20 h auf 80 °C erwärmt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan/EtOAc 20:1) liefert **179** als farbloses Öl (18.1 mg, 70 μmol ; 71 %, verunreinigt mit ca. 6 % Ph_3SiOH (NMR)).

DC (Hexan/EtOAc 20:1): $R_f = 0.43$; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 9.3.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.25–7.30 (m, 2H), 7.17–7.20 (m, 3H), 5.37 (tt, $J = 6.5, 2.0$ Hz, 1H), 2.76 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H), 2.23 (dt, $J = 7.0, 2.0$ Hz, 2H), 2.02–2.09 (m, 5H), 1.37–1.55 (m, 4H), 0.92 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H).

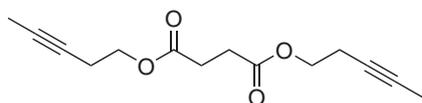
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 170.0, 141.0, 128.4, 128.4, 126.0, 86.7, 77.3, 64.1, 36.7, 31.4, 30.6, 21.9, 21.1, 18.4, 13.6.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2934 (m), 1741 (s), 1496 (w), 1455 (w), 1371 (m), 1230 (s), 1020 (m), 699 (m).

MS (EI): m/z (%) = 216 (13), 198 (22), 167 (15), 156 (25), 155 (38), 142 (11), 141 (29), 129 (9), 128 (9), 91 (49), 65 (12), 43 (100), 41 (17), 39 (12), 28 (11), 27 (12).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[C_{17}H_{22}O_2+Na]^+$: 281.1512, gefunden: 281.1510.

Bernsteinsäuredipent-3-ynylester (**137**)



Eine Lösung von Pent-3-inol (2.95 mL, 32.0 mmol) in CH_2Cl_2 (100 mL) wird bei 0 °C nacheinander mit DMAP (39 mg, 0.32 mmol), Bernsteinsäuredichlorid (1.80 mL, 16.0 mmol) und Pyridin (2.58 mL, 32.0 mmol) versetzt. Nach 75 min wird das Eisbad entfernt und die Mischung für weitere 20 h gerührt. Dann wird die Reaktionsmischung mit dest. H_2O (20 mL) gewaschen und die wässr. Phase mit EtOAc extrahiert (2 x je 10 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung des Rückstands (*CombiFlash* Companion, Hexan → Hexan/MTBE 3:2) verbleibt **137** als farbloser Feststoff (3.75 g, 15.0 mmol; 94 %).

Schmelzbereich: 43 – 44 °C.

DC (Hexan/EtOAc 6:1): R_f = 0.43; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 9.3.

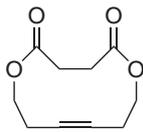
1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 4.15 (t, J = 7.0 Hz, 4H), 2.65 (s, 4H), 2.46 (tq, J = 7.1, 2.5 Hz, 4H), 1.78 (t, J = 2.6 Hz, 6H).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 172.0, 77.3, 74.6, 63.1, 29.0, 19.2, 3.4.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2964 (w), 2942 (w), 2918 (w), 2855 (w), 1731 (vs), 1702 (m), 1453 (w), 1432 (m), 1414 (m), 1389 (w), 1317 (s), 1286 (m), 1138 (s), 1071 (m), 1043 (m), 1006 (s), 917 (m), 890 (m), 806 (s), 660 (m).

MS (EI): m/z (%) = 250 (<1) $[M]^+$, 185 (6), 167 (8), 132 (19), 117 (20), 101 (11), 67 (100), 66 (47), 65 (13), 55 (5), 41 (25).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[C_{14}H_{18}O_4+Na]^+$: 273.1097, gefunden: 273.1097.

1,6-Dioxacyclododec-9-in-2,5-dion (138)

Variante 1: Der Molybdänkomplex **109** (38 mg, 58 μmol , 14 mol%) wird in Toluol (20 mL) gelöst, mit dem Diin **137** (106 mg, 424 μmol) versetzt und das Gemisch in einem vorgeheizten Ölbad auf 80 °C erwärmt. Nach 2 h wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und auf Kieselgel adsorbiert. Säulenchromatographische Reinigung liefert das Cycloalkin **138** als farbloses Öl (60.3 mg, 307 μmol ; 72 %) neben nicht umgesetztem Diin **137** (14.5 mg, 58 μmol) als farblosen Feststoff.

Variante 2: Gemäß **AAV4** wird Wolframnitrid **135** (9 mg, 7 μmol ; 14 mol%) für 80 min mit DME (10 μL , 96 μmol) in Toluol (0.5 mL) gerührt, mit Ph_3SiOLi (**149**) (31 mg, 109 μmol) versetzt und die Suspension weitere 2 h gerührt. Nach Verdünnen mit Toluol (9.5 mL) und Zugabe des Diins **137** (50 mg, 200 μmol) wird das Reaktionsgemisch für 1 h auf 80 °C erwärmt. Säulenchromatographische Reinigung liefert **138** als farbloses Öl (29.7 mg, 151 μmol ; 76 %) neben **139** als beigen Feststoff (2.8 mg, 6 μmol ; 6 %) und nicht umgesetztem Diin **137** (verunreinigt mit Ph_3SiOH).

Variante 3: Gemäß **AAV5** wird Molybdännitrid **136** (10.5 mg, 49 μmol ; 24 mol%) in Toluol (0.5 mL) mit Ph_3SiOLi (**149**) (58 mg, 205 μmol) versetzt und die Suspension für 2 h gerührt. Nach Verdünnen mit Toluol (9.5 mL) und Zugabe des Diins **137** (50 mg, 200 μmol) wird das Reaktionsgemisch für 75 min auf 80 °C erwärmt. Säulenchromatographische Reinigung liefert **138** als farbloses Öl (27.3 mg, 139 μmol ; 70 %) neben **139** als beigen Feststoff (4.0 mg, 9 μmol ; 9 %) und nicht umgesetztem Diin **137** (verunreinigt mit Ph_3SiOH).

DC (Hexan/EtOAc 6:1): $R_f = 0.17$; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 7.9.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 4.22 (t, $J = 5.7$ Hz, 4H), 2.66 (s, 4H), 2.43 (t, $J = 5.7$ Hz, 4H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 171.6, 78.7, 61.3, 29.8, 19.5.

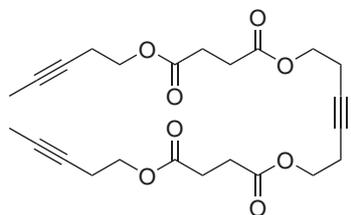
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2963 (w), 2917 (w), 1729 (vs), 1457 (w), 1421 (m), 1383 (m), 1335 (m), 1268 (s), 1158 (vs), 1030 (s), 1000 (m), 952 (w), 837 (w).

MS (EI): m/z (%) = 101 (13), 79 (8), 78 (100), 66 (60), 65 (16), 55 (9), 40 (13), 28 (11).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4+\text{Na}]^+$: 219.0628, gefunden: 219.0628.

Die analytischen Daten stimmen mit bereits publizierten Werten überein.^{68b,74}

Dipent-3-ynyl¹-hex-3-in-1,6-diyl disuccinat (**139**)



¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 4.15 (t, J = 6.9 Hz, 4H), 4.15 (t, J = 7.0 Hz, 4H), 2.65 (s, 8H), 2.43–2.50 (m, 8H), 1.77 (t, J = 2.6 Hz, 6H).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 172.0, 172.0,

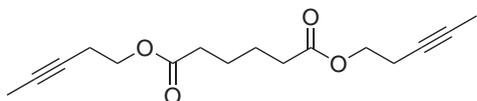
77.3 (2C), 74.6, 63.1, 62.8, 29.0, 29.0, 19.2 (2C), 3.4.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2966 (w), 2919 (w), 1730 (vs), 1450 (w), 1432 (w), 1415 (m), 1388 (w), 1373 (w), 1322 (s), 1236 (s), 1160 (s), 1043 (s), 1007 (s), 807 (s).

MS (EI): m/z (%) = 446 (<1) $[M]^+$, 263 (13), 197 (6), 167 (15), 144 (18), 132 (17), 129 (20), 117 (12), 97 (11), 79 (19), 78 (37), 77 (14), 67 (100), 66 (25), 65 (12), 41 (14).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_8+\text{Na}]^+$: 469.1838, gefunden: 469.1833.

Adipinsäuredipent-3-ynylester (**184**)



Eine Lösung von Pent-3-inol (642 mg, 7.63 mmol) in CH_2Cl_2 (11 mL) wird auf 0 °C gekühlt und nach-

einander mit Adipinsäuredichlorid (0.51 mL, 3.81 mmol), Pyridin (0.64 mL, 7.90 mmol) und DMAP (93 mg, 0.76 mmol) versetzt. Nach 5 min wird das Eisbad entfernt und das Reaktionsgemisch für 2 h gerührt, in Salzsäure (0.1 M, 25 mL) gegeben und mit Et_2O extrahiert (60 mL). Die organische Phase wird mit ges. NaCl-Lösung (5 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Hexan/ EtOAc 4:1 → 2:1) liefert **184** als farblosen Feststoff (932 mg, 3.35 mmol; 88 %).

GC/MS (70_20): t_R [min] = 10.3.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 4.11 (t, J = 6.9 Hz, 4H), 2.43 (tq, J = 7.2, 2.4 Hz, 4H), 2.31–2.35 (m, 4H), 1.75 (t, J = 2.5 Hz, 6H), 1.64–1.68 (m, 4H).

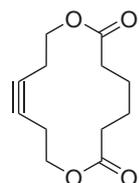
¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 173.0, 77.2, 74.7, 62.7, 33.7, 24.3, 19.2, 3.4.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2964 (w), 2919 (w), 1735 (vs), 1468 (w), 1413 (w), 1395 (m), 1371 (m), 1253 (s), 1163 (s), 1137 (s), 1071 (m), 1051 (m), 982 (s), 914 (w), 735 (w).

MS (EI): m/z (%) = 278 (<1) [M]⁺, 213 (8), 195 (34), 149 (12), 135 (16), 132 (32), 131 (11), 129 (17), 117 (44), 111 (42), 107 (11), 83 (15), 67 (100), 66 (73), 65 (26), 55 (21), 41 (27).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4+\text{Na}]^+$: 301.1410, gefunden: 301.1406.

1,8-Dioxacyclotetradec-11-in-2,7-dion (**185**)



Gemäß **AAV5** wird Molybdänitrid **136** (8.5 mg, 39 μmol ; 19 mol%) in Toluol (1 mL) mit Ph_3SiOLi (**149**) (63 mg, 223 μmol) versetzt und die Suspension für 60 min gerührt. Nach Verdünnen mit Toluol (9 mL) und Zugabe des Diins **184** (56 mg, 201 μmol) wird das Reaktionsgemisch bei 600 mbar für 14 h auf 80 °C erwärmt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan/EtOAc 4:1) liefert **185** als farblosen Feststoff (34 mg, 152 μmol ; 75 %).

DC (Hexan/EtOAc 4:1): R_f = 0.27; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 8.9.

Schmelzbereich: 109–110 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 4.12 (t, J = 5.7 Hz, 4H), 2.49–2.52 (m, 4H), 2.36–2.39 (m, 4H), 1.73–1.76 (m, 4H).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 173.1, 77.9, 62.5, 34.9, 25.0, 19.1.

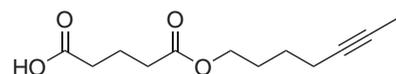
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2954 (w), 1722 (s), 1460 (w), 1425 (w), 1384 (w), 1341 (w), 1274 (m), 1235 (m), 1145 (m), 1065 (m), 1022 (m), 907 (s), 825 (w), 729 (vs).

MS (EI): m/z (%) = 78 (100), 66 (20), 55 (14).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4+\text{Na}]^+$: 247.0941, gefunden: 247.0940.

Die analytischen Daten stimmen mit bereits publizierten Werten überein.⁷⁴

Glutarsäuremonohept-5-inylester (**230**)



Eine auf 0 °C gekühlte Lösung von Hept-5-inol (992 mg, 8.84 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) wird nacheinander mit Glutarsäureanhydrid (1.01 g, 8.84 mmol), DMAP (110 mg, 0.90 mmol) und Pyridin (0.73 mL, 9.04 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtempera-

tur aufgewärmt, nach 12 h mit Et₂O (50 mL) verdünnt und mit Salzsäure (1 M, 50 mL) gewaschen. Die wässr. Phase wird mit Et₂O (2 x je 25 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Hexan/EtOAc/HOAc 400:100:1) liefert **186** als farbloses Öl (483 mg, 1.51 mmol; 17 %) und **230** als schwach gelbes Öl (1.14 g, 5.06 mmol; 57 %).

DC (Hexan/EtOAc/HOAc 400:100:1): $R_f = 0.28$.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 11.17 (s, br, 1H), 4.09 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H), 2.43 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 2.39 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 2.16 (tq, $J = 7.2, 2.4$ Hz, 2H), 1.95 (quint, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.68–1.78 (m, 5H), 1.48–1.58 (m, 2H).

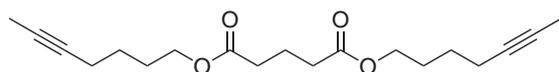
¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 179.0, 172.9, 78.5, 76.0, 64.2, 33.2, 33.0, 27.8, 25.4, 19.8, 18.4, 3.4.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3000 (w, br), 2922 (m), 1732 (s), 1706 (vs), 1415 (m), 1285 (m), 1152 (s), 1057 (m), 1015 (m), 933 (m), 798 (m).

MS (EI): m/z (%) = 139 (7), 116 (5), 115 (95), 112 (44), 97 (6), 94 (42), 93 (15), 87 (64), 84 (7), 80 (8), 79 (100), 77 (16), 68 (12), 67 (17), 66 (61), 55 (28), 53 (24), 45 (26), 43 (40), 42 (15), 41 (31), 39 (14), 27 (18).

HRMS (ESI): m/z berechnet für [C₁₂H₁₈O₄+Na]⁺: 249.1097, gefunden: 249.1096.

Glutarsäuredihept-5-inylester (**186**)



DC (Hexan/EtOAc 4:1): $R_f = 0.53$;

GC/MS (70_20): t_R [min] = 7.1.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.09 (t, $J = 6.5$ Hz, 4H), 2.36 (t, $J = 7.3$ Hz, 4H), 2.16 (tq, $J = 7.2, 2.4$ Hz, 4H), 1.94 (quint, $J = 7.4$ Hz, 2H), 1.77 (t, $J = 2.6$ Hz, 6H), 1.68–1.75 (m, 4H), 1.48–1.58 (m, 4H).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 173.0, 78.5, 76.0, 64.1, 33.3, 27.8, 25.4, 20.2, 18.4, 3.4.

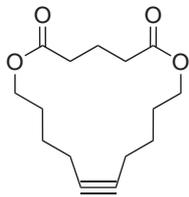
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2946 (m), 2921 (m), 2866 (w), 1731 (vs), 1437 (m), 1392 (m), 1373 (m), 1315 (m), 1171 (s), 1055 (m).

MS (EI): m/z (%) = 320 (<1) [M]⁺, 147 (6), 115 (38), 96 (8), 95 (100), 94 (22), 93

(12), 87 (11), 79 (40), 67 (28), 66 (17), 55 (20), 53 (16), 42 (8), 41 (14).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[C_{19}H_{28}O_4+Na]^+$: 343.1880, gefunden: 343.1881.

2,6-Dioxo-1,7-dioxacycloheptadec-12-in (**187**)



Gemäß **AAV5** wird Molybdänitrid **136** (9.5 mg, 44 μ mol; 22 mol%) in Toluol (1 mL) mit Ph_3SiOLi (**149**) (50 mg, 177 μ mol) versetzt und die Suspension für 120 min gerührt. Nach Verdünnen mit Toluol (9 mL) und Zugabe des Diins **186** (64 mg, 200 μ mol) wird das Reaktionsge-

misch bei 600 mbar für 19 h auf 80 °C erwärmt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan/EtOAc 10:1 \rightarrow 6:1 \rightarrow 4:1) liefert **187** als farbloses Öl (31 mg, 116 μ mol; 58 %).

DC (Hexan/EtOAc 4:1): R_f = 0.42; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 10.5.

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 4.12 (t, J = 6.3 Hz, 4H), 2.39 (t, J = 6.8 Hz, 4H), 2.15–2.21 (m, 4H), 1.98 (quint, J = 6.9 Hz, 2H), 1.73–1.82 (m, 4H), 1.49–1.59 (m, 4H).

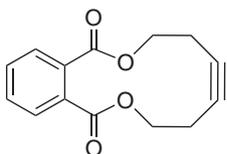
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 172.9, 80.5, 64.0, 33.1, 27.7, 25.6, 20.6, 18.4.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2947 (w), 1728 (vs), 1436 (w), 1364 (w), 1334 (w), 1242 (s), 1146 (s), 1053 (m), 1014 (m), 915 (m), 730 (s).

MS (EI): m/z (%) = 266 (1) $[M]^+$, 152 (17), 151 (12), 134 (67), 124 (18), 123 (12), 119 (33), 115 (44), 111 (28), 109 (13), 108 (57), 107 (13), 106 (42), 105 (33), 95 (13), 94 (29), 93 (97), 92 (35), 91 (99), 87 (52), 84 (10), 81 (25), 80 (33), 79 (100), 78 (32), 77 (52), 70 (10), 67 (60), 66 (24), 65 (31), 55 (64), 54 (14), 53 (27), 52 (38), 51 (11), 45 (21), 43 (40), 42 (76), 41 (88), 40 (25), 39 (38), 29 (23), 27 (26).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[C_{15}H_{22}O_4+Na]^+$: 289.1410, gefunden: 289.1413.

Benzo-[c]-1,6-dioxacyclododec-9-in-2,5-dion (**189**)



Gemäß **AAV5** wird Molybdänitrid **136** (9 mg, 42 μ mol; 21 mol%) in Toluol (1 mL) mit Ph_3SiOLi (**149**) (46 mg, 163 μ mol) versetzt und die Suspension für 30 min gerührt. Nach Verdünnen mit

Toluol (9 mL) und Zugabe von Phthalsäuredipent-3-iny-lester (**188**) (59 mg, 198 μ mol)

wird das Reaktionsgemisch bei 600 mbar für 18 h auf 80 °C erwärmt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan/EtOAc 4:1) liefert **189** als farblosen Feststoff (37 mg, 141 μ mol; 71 %, verunreinigt mit *ca.* 6 % Ph₃SiOH).

Schmelzbereich: 127–129 °C.

DC (Hexan/EtOAc 4:1): $R_f = 0.23$; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 10.5.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.68–7.70 (m, 2H), 7.51–7.55 (m, 2H), 4.40 (t, $J = 5.2$ Hz, 4H), 2.53 (t, $J = 5.3$ Hz, 4H).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 167.7, 133.1, 130.9, 128.4, 78.9, 62.7, 19.7.

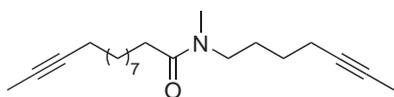
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2972 (w), 2954 (w), 2894 (w), 1737 (s), 1712 (vs), 1598 (w), 1578 (w), 1486 (w), 1455 (w), 1427 (w), 1389 (w), 1375 (w), 1341 (w), 1279 (s), 1255 (s), 1130 (s), 1084 (m), 1053 (m), 1008 (m), 798 (m), 786 (m), 743 (s), 709 (m).

MS (EI): m/z (%) = 244 (1) [M]⁺, 149 (38), 96 (8), 78 (100), 76 (7), 66 (40), 65 (17).

HRMS (ESI): m/z berechnet für [C₁₄H₁₂O₄+Na]⁺: 267.0628, gefunden: 267.0628.

Die analytischen Daten stimmen mit bereits publizierten Werten überein.⁷⁴

***N*-(Hex-4-ynyl)-*N*-methyltridec-11-insäureamid (**190**)** nach einer Vorschrift von MATHES⁸⁵



Eine Suspension von NaH (47 mg, 1.96 mmol) in DMF (8 mL) wird bei 0 °C nacheinander mit *N*-(Hex-4-ynyl)-

tridec-11-insäureamid (**196**) (300 mg, 0.99 mmol) und MeI (0.31 mL, 4.98 mmol) versetzt. Nach 5 min wird das Eisbad entfernt und das Reaktionsgemisch für 14 h gerührt, in eine ges. NaCl-Lösung (50 mL) gegeben und mit MTBE extrahiert (3 x je 20 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und auf Kieselgel adsorbiert. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan/EtOAc 4:1 → 2:1) liefert **190** als farbloses Öl (285 mg, 898 μ mol; 91 %).

DC (Hexan/EtOAc 1:1): $R_f = 0.53$.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, Rotamere): δ [ppm] = 3.37 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H), 3.27 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 2.91–2.97 (m, 3H), 2.26–2.33 (m, 2H), 2.07–2.19 (m, 4H), 1.77 (t, $J = 2.6$ Hz, 6H), 1.58–1.70 (m, 4H), 1.27–1.51 (m, 14H).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃, Rotamere): δ [ppm] = 173.0, 79.4 (2C), 75.3, 47.1,

33.6, 33.0, 29.5, 29.4, 29.4, 29.1, 29.1, 28.9, 27.5, 26.5, 26.2, 25.5, 25.1, 18.7, 18.5, 3.5, 3.4.

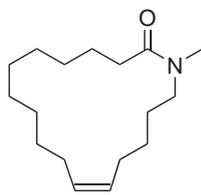
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2922 (s), 2855 (m), 1644 (vs), 1457 (m), 1402 (m), 1168 (w), 1091 (w), 723 (w).

MS (EI): m/z (%) = 317 (10) [M]⁺, 302 (7), 264 (12), 180 (14), 167 (26), 152 (29), 126 (12), 125 (34), 124 (25), 111 (11), 110 (24), 97 (12), 95 (25), 94 (12), 81 (11), 79 (10), 70 (40), 67 (21), 58 (12), 57 (13), 55 (27), 53 (14), 44 (100), 41 (22).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[C_{21}H_{35}NO+Na]^+$: 340.2611, gefunden: 340.2607.

Die analytischen Daten stimmen mit bereits publizierten Werten überein.⁸⁵

***N*-Methyl-2-oxoazacycloheptadec-12-in (191)**



Gemäß **AAV5** wird Molybdänitrid **136** (9 mg, 42 μ mol; 22 mol%) in Toluol (1 mL) mit Ph_3SiOLi (**149**) (40 mg, 142 μ mol) versetzt und die Suspension für 60 min gerührt. Nach Verdünnen mit Toluol (9 mL) und Zugabe des Diins **190** (62 mg, 195 μ mol) wird das Reaktionsgemisch bei 600 mbar für 16 h auf 80 °C erwärmt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan/EtOAc 2:1 \rightarrow 1:1) liefert **191** als farbloses Öl (24.1 mg, 91 μ mol; 47 %) neben unumgesetztem Diin **190** als farbloses Öl (8.3 mg, 26 μ mol; 13 %).

DC (Hexan/EtOAc 1:1): R_f = 0.22; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 11.4.

¹H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, Rotamere): δ [ppm] = 3.43 (t, J = 7.0 Hz, 1H), 3.27 (J = 7.6 Hz, 1H), 2.99 (s, 1H), 2.91 (s, 2H), 2.32–2.36 (m, 2H), 2.15–2.23 (m, 4H), 1.56–1.77 (m, 4H), 1.28–1.52 (m, 14H).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, $CDCl_3$, Rotamere): δ [ppm] = 173.0, 172.7, 80.9, 79.6, 49.8, 46.6, 35.3, 33.4, 33.0, 31.1, 29.4, 28.6, 28.5, 28.0, 28.0, 27.9, 27.9, 27.7, 27.5, 27.4, 27.1, 26.8, 26.8, 26.6, 26.2, 25.0, 23.9, 18.9, 18.7, 18.5, 18.4.

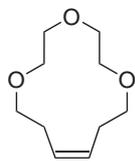
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2926 (s), 2855 (m), 1643 (vs), 1459 (m), 1437 (m), 1401 (m), 1333 (w), 1273 (w), 1170 (w), 1091 (w).

MS (EI): m/z (%) = 263 (20) [M]⁺, 262 (15), 248 (20), 124 (17), 111 (23), 110 (14), 93 (10), 91 (10), 86 (16), 81 (10), 79 (19), 73 (13), 70 (86), 67 (16), 58 (18), 57 (17), 55 (27), 44 (100), 41 (29), 40 (16).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[C_{17}H_{29}NO+Na]^+$: 286.2141, gefunden: 286.2139.

Die analytischen Daten stimmen mit bereits publizierten Werten überein.^{85,94}

1,4,7-Trioxacyclotridec-10-in (**193**)



Gemäß **AAV5** wird Molybdänitrid **136** (9 mg, 42 μ mol; 21 mol%) in Toluol (1 mL) mit Ph_3SiOLi (**149**) (44 mg, 156 μ mol) versetzt und die Suspension für 60 min gerührt. Nach Verdünnen mit Toluol

(9 mL) und Zugabe von 6,9,12-Trioxaheptadeca-2,15-diin (**192**) (50 mg, 201 μ mol) wird das Reaktionsgemisch bei 600 mbar für 16 h auf 80 °C erwärmt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan/EtOAc 4:1 \rightarrow 2:1 \rightarrow 1:1) liefert **193** als farbloses Öl (12.8 mg, 69 μ mol; 34 %) neben unumgesetztem Diin **192** als farbloses Öl (6.9 mg, 29 μ mol; 14 %).

DC (Hexan/EtOAc 2:1): $R_f = 0.14$; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 7.1.

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 3.67–3.77 (m, 6H), 3.53–3.65 (m, 6H), 2.39–2.43 (m, 4H).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 79.2, 70.1, 70.0, 69.1, 20.6.

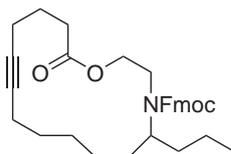
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2911 (s), 2860 (s), 1454 (w), 1359 (w), 1302 (w), 1250 (w), 1122 (vs), 1046 (m), 913 (w), 831 (w).

MS (EI): m/z (%) = 184 (<1) [M]⁺, 139 (21), 110 (16), 109 (62), 97 (17), 96 (51), 95 (34), 81 (16), 80 (11), 79 (65), 77 (23), 73 (26), 70 (17), 67 (43), 66 (100), 65 (54), 59 (11), 55 (11), 53 (15), 52 (21), 51 (12), 45 (73), 43 (39), 41 (33), 40 (50), 39 (37), 31 (16), 29 (22), 28 (79), 27 (21).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[C_{10}H_{16}O_3+Na]^+$: 207.0992, gefunden: 207.0990.

Die analytischen Daten stimmen mit bereits publizierten Werten überein.^{85,94}

N-(9-Fluorenylmethoxycarbonyl)-5-propyl-1-oxa-4-azacyclohexadec-11-in-16-on (**195**)



Gemäß **AAV5** wird Molybdänitrid **136** (8.5 mg, 39 μ mol; 19 mol%) in Toluol (1 mL) mit Ph_3SiOLi (**149**) (39 mg, 138 μ mol) versetzt und die Suspension für 90 min gerührt. Nach Verdünnen

mit Toluol (9 mL) und Zugabe von Diin **194** (113 mg, 203 μ mol) wird das Reaktionsge-

misch bei 600 mbar für 14 h auf 80 °C erwärmt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan/EtOAc 10:1 → 6:1 → 4:1) liefert **195** als farbloses Öl (60.2 mg, 120 μmol; 59 %).

DC (Hexan/EtOAc 4:1): $R_f = 0.38$.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, Rotamere): δ [ppm] = 7.73–7.76 (m, 2H), 7.53–7.58 (m, 2H), 7.26–7.41 (m, 4H), 4.54–4.70 (m, 2H), 4.18–4.25 (m, 1H), 3.68–3.85 (m, 1H), 2.91–3.02 (m, 1H), 2.39–2.65 (m, 2H), 2.02–2.28 (m, 4H), 1.66–1.83 (2H), 0.68–1.54 (m, 18H).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃, Rotamere): δ [ppm] = 173.2, 173.2, 156.8, 156.4, 144.2, 144.0, 144.0, 141.5, 141.4, 127.6, 127.6, 127.5, 127.1, 127.0, 124.6, 119.9, 119.9, 119.8, 82.6, 79.6, 79.4, 66.4, 66.2, 63.4, 60.3, 47.6, 47.3, 34.9, 34.6, 34.5, 32.4, 32.3, 28.4, 28.2, 26.7, 26.6, 23.5, 23.4, 19.5, 18.2, 17.7, 14.2, 14.0, 13.8.

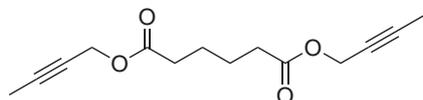
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2931 (m), 2859 (w), 1735 (s), 1688 (vs), 1450 (m), 1411 (m), 1328 (m), 1222 (m), 1155 (s), 1135 (s), 910 (m), 736 (vs).

MS (EI): m/z (%) = 501 (<1) [M]⁺, 179 (31), 178 (100).

HRMS (ESI): m/z berechnet für [C₃₂H₃₉NO₄+Na]⁺: 524.2771, gefunden: 524.2778.

Die analytischen Daten stimmen mit bereits publizierten Werten überein.⁷⁴

Adipinsäuredibut-2-inylester (**197**)



Eine Lösung von But-2-inol (1.09 g, 15.6 mmol) in CH₂Cl₂ (20 mL) wird auf 0 °C gekühlt und nacheinander mit Adipinsäuredichlorid (1.13 mL, 7.78 mmol), Pyridin (1.25 mL, 16.1 mmol) und DMAP (195 mg, 1.60 mmol) versetzt. Nach 5 min wird das Eisbad entfernt und das Reaktionsgemisch für 18 h gerührt, in Salzsäure (0.10 M, 40 mL) gegeben und mit Et₂O extrahiert (60 mL). Die organische Phase wird mit einer ges. NaCl-Lösung (10 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingedunstet. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Hexan/EtOAc 10:1 → 2:1) liefert **197** als farblosen Feststoff (1.71 g, 6.83 mmol; 88 %).

Schmelzbereich: 46–47 °C.

DC (Hexan/EtOAc 10:1): $R_f = 0.16$; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 9.5.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.63 (q, $J = 2.3$ Hz, 4H), 2.36 (t, $J = 6.6$ Hz,

4H), 1.85 (t, $J = 2.4$ Hz, 6H), 1.66–1.70 (m, 4H).

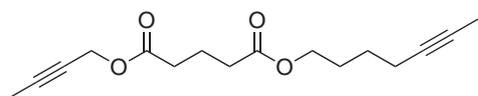
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 172.6, 83.2, 73.1, 52.7, 33.6, 24.2, 3.6.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2946 (w), 1734 (vs), 1438 (w), 1383 (w), 1350 (w), 1232 (m), 1152 (s), 1136 (s), 1076 (m), 1024 (m), 974 (m), 954 (m).

MS (EI): m/z (%) = 182 (8), 181 (66), 139 (21), 135 (25), 129 (72), 122 (55), 112 (42), 111 (100), 107 (11), 101 (29), 98 (9), 97 (14), 84 (16), 83 (43), 79 (10), 55 (41), 53 (83), 52 (11), 43 (19), 27 (11).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4+\text{Na}]^+$: 273.1097, gefunden: 273.1095.

Glutarsäurebut-2-inylhept-5-inylester (198)



Eine Lösung von But-2-inol in CH_2Cl_2 (10 mL) wird auf 0°C gekühlt und nacheinander mit DCC

(1.21 g, 5.84 mmol) und DMAP (71 mg, 0.58 mmol) versetzt. Dann wird auf -10°C gekühlt und nach 15 min eine Lösung von **230** (1.10 g, 4.87 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und nach 16 h durch Celite[®] 545 (grob) filtriert und eingedampft. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Hexan/EtOAc 6:1 \rightarrow 2:1) liefert **198** als farbloses Öl (1.05 g, 3.76 mmol; 77 %).

DC (Hexan/EtOAc 2:1): $R_f = 0.83$; GC/MS (70_20): t_R [min] = 10.3.

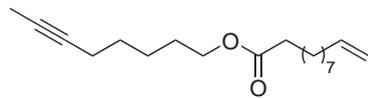
^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 4.64 (q, $J = 2.4$ Hz, 2H), 4.08 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H), 2.34–2.43 (m, 4H), 2.16 (tq, $J = 7.2, 2.4$ Hz, 2H), 1.90–2.00 (m, 2H), 1.85 (t, $J = 2.4$ Hz, 3H), 1.77 (t, $J = 2.6$ Hz, 3H), 1.67–1.75 (m, 2H), 1.47–1.57 (m, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 172.9, 172.3, 83.2, 78.5, 76.0, 73.1, 64.1, 52.8, 33.2, 33.1, 27.8, 25.4, 20.0, 18.4, 3.6, 3.4.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2946 (w), 2922 (w), 1732 (s), 1438 (m), 1314 (m), 1237 (m), 1147 (s), 1058 (m), 1022 (m), 970 (m).

MS (EI): m/z (%) = 278 (<1) $[M]^+$, 167 (20), 131 (11), 115 (98), 98 (11), 95 (49), 94 (18), 93 (16), 91 (12), 87 (33), 79 (44), 77 (15), 67 (30), 66 (21), 55 (29), 53 (100), 52 (19), 43 (20), 42 (27), 41 (35), 39 (17), 27 (30).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4+\text{Na}]^+$: 301.1410, gefunden: 301.1411.

Undec-10-ensäureoct-6-inylester (199)

Eine Lösung von Oct-6-inol (773 mg, 6.13 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL) wird auf 0°C gekühlt und nacheinander mit 10-Undecenoylchlorid (1.32 mL, 6.13 mmol), DMAP (37 mg, 0.30 mmol) und Pyridin (484 mg, 6.13 mmol) versetzt. Nach 1 h wird das Eisbad entfernt und die Reaktionslösung weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt, mit EtOAc verdünnt, mit ges. NH_4Cl -Lösung (20 mL) gewaschen, die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet und auf Kieselgel adsorbiert. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan/EtOAc 20:1) liefert Ester **199** als farbloses Öl (1.64 g, 5.60 mmol; 91 %).

DC (Hexan/EtOAc 20:1): $R_f = 0.39$; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 10.5.

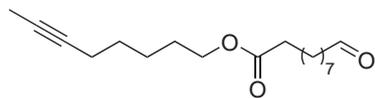
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.81 (ddt, $J = 17.1, 11.8, 5.9$ Hz, 1H), 4.91–5.01 (m, 2H), 4.06 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H), 2.29 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 2.11–2.16 (m, 2H), 2.00–2.06 (m, 2H), 1.77 (t, $J = 2.6$ Hz, 3H), 1.58–1.67 (m, 4H), 1.41–1.54 (m, 4H), 1.27–1.40 (m, 10H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 173.9, 139.2, 114.1, 78.9, 75.6, 64.2, 34.4, 33.8, 29.3, 29.2, 29.1, 29.0, 28.9, 28.6, 28.2, 25.2, 25.0, 18.6, 3.4.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2924 (s), 2856 (m), 1735 (vs), 1461 (w), 1237 (w), 1167 (m), 993 (w), 909 (m).

MS (EI): m/z (%) = 292 (2) [M] $^+$, 263 (6), 149 (19), 135 (11), 122 (8), 121 (11), 109 (34), 108 (40), 107 (22), 95 (14), 94 (15), 93 (100), 91 (12), 83 (22), 82 (11), 81 (45), 80 (20), 79 (43), 69 (34), 68 (22), 67 (87), 66 (26), 56 (9), 55 (97), 54 (16), 53 (21), 43 (27), 42 (9), 41 (58), 39 (13), 29 (15).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_2 + \text{Na}]^+$: 315.2295, gefunden: 315.2295.

10-Oxodecansäureoct-6-inylester (200)

Eine Lösung von Enin **199** (1.47 g, 5.02 mmol) und Sudanrot 7B (14 mg, $37 \mu\text{mol}$) in MeOH (35 mL) und CH_2Cl_2 (45 mL) wird auf -78°C gekühlt und solange Ozon durchgeleitet, bis die tiefrote Lösung sich orange verfärbt (ca. 45 min). Dann wird für 10 min Argon durch die Lösung geleitet und mit Dimethylsulfid (3.6 mL) versetzt. Die Lösung wärmt langsam über Nacht auf

Raumtemperatur auf und wird für 2 d gerührt. Dann wird das Reaktionsgemisch im Vakuum eingengt und auf Kieselgel adsorbiert. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan/EtOAc 10:1 → 6:1) liefert den Aldehyd **200** als oranges Öl (1.12 g, 3.79 mmol; 76 %).

DC (Hexan/EtOAc 10:1): $R_f = 0.18$; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 11.1.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 9.76 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H), 4.06 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H), 2.41 (dt, $J = 7.3, 1.8$ Hz, 2H), 2.28 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 2.11–2.16 (m, 2H), 1.77 (t, $J = 2.5$ Hz, 3H), 1.58–1.67 (m, 6H), 1.39–1.54 (m, 4H), 1.29–1.34 (m, 8H).

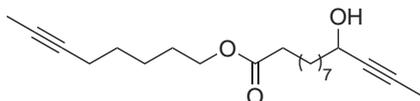
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 202.8, 173.9, 78.9, 75.6, 64.2, 43.9, 34.3, 29.1, 29.1, 29.0, 29.0, 28.6, 28.2, 25.2, 24.9, 22.0, 18.6, 3.4.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2926 (s), 2857 (m), 1733 (s), 1706 (vs), 1434 (m), 1169 (s), 943 (w).

MS (EI): m/z (%) = 294 (1) $[M]^+$, 169 (46), 126 (7), 125 (9), 123 (10), 109 (26), 108 (48), 107 (10), 94 (10), 93 (100), 91 (12), 81 (43), 80 (19), 79 (44), 69 (16), 68 (18), 67 (66), 66 (35), 57 (10), 56 (9), 55 (93), 54 (14), 53 (25), 43 (44), 42 (12), 41 (72), 39 (18), 29 (35), 28 (15), 27 (22).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_3+\text{Na}]^+$: 317.2087, gefunden: 317.2086.

10-Hydroxytridec-11-insäureoct-6-inylester (**201**)



Eine Lösung des Aldehyds **200** (1.04 g, 3.53 mmol) in THF (30 mL) wird auf -78°C gekühlt und mit einer

Lösung von Propinylmagnesiumbromid in THF (0.5 M, 7.1 mL, 3.53 mmol) versetzt. Nach 2.5 h wird das Kühlbad entfernt und langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt. Nach 2 h wird das Reaktionsgemisch in eisgekühlte ges. NH_4Cl -Lösung (200 mL) gegeben. Das Gemisch wird mit Et_2O extrahiert (1 x 150 mL, 1 x 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl -Lösung (20 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und auf Kieselgel adsorbiert. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan/EtOAc 6:1 → 4:1) liefert den Propargylalkohol **201** als gelbes Öl (772 mg, 2.31 mmol; 65 %).

DC (Hexan/EtOAc 4:1): $R_f = 0.29$; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 12.6.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.28–4.34 (m, 1H), 4.06 (t, J = 6.7 Hz, 2H), 2.28 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 2.13 (tq, J = 7.1, 2.4 Hz, 2H), 1.84 (d, J = 2.1 Hz, 3H), 1.77 (t, J = 2.6 Hz, 3H), 1.72 (d, J = 5.4 Hz, 1H), 1.57–1.68 (m, 6H), 1.39–1.54 (m, 6H), 1.28–1.32 (m, 8H).

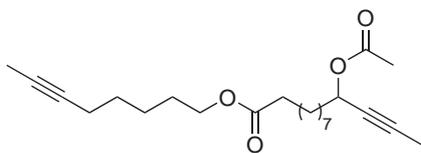
¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 173.9, 80.8, 80.5, 78.9, 75.6, 64.2, 62.7, 38.1, 34.4, 29.3, 29.2, 29.1, 29.1, 28.6, 28.2, 25.2, 25.1, 25.0, 18.6, 3.5, 3.4.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3443 (w, br), 2928 (s), 2857 (m), 2221 (w), 1732 (s), 1672 (m), 1171 (s), 1096 (m), 1040 (m), 725 (w).

MS (EI): m/z (%) = 319 (8), 207 (12), 173 (13), 159 (23), 149 (11), 147 (15), 145 (25), 135 (14), 133 (18), 131 (16), 126 (14), 123 (159), 121 (14), 119 (19), 111 (10), 109 (68), 108 (23), 107 (30), 106 (11), 105 (18), 98 (20), 97 (17), 95 (33), 94 (15), 93 (71), 91 (29), 84 (21), 81 (53), 80 (13), 79 (45), 77 (14), 69 (64), 68 (18), 67 (100), 66 (19), 57 (12), 55 (68), 53 (15), 43 (32), 41 (36), 39 (11).

HRMS (ESI): m/z für [C₂₁H₃₄O₃+Na]⁺: 357.2400, gefunden: 357.2397.

10-Acetoxytridec-11-insäureoct-6-inylester (**202**)



Eine Lösung des Alkohols **201** (274 mg, 0.82 mmol) in Pyridin (2.5 mL) wird mit Acetanhydrid (2.5 mL) versetzt und für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann

wird die Mischung auf 0 °C gekühlt und Methanol (5 mL) zugegeben. Nach 15 min wird die Reaktionslösung mit Et₂O (30 mL) verdünnt und mit ges. NH₄Cl-Lösung (3 x je 15 mL) und ges. NaCl-Lösung (10 mL) gewaschen, die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet und auf Kieselgel adsorbiert. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan/EtOAc 6:1) liefert den Propargylester **202** als farbloses Öl (269 mg, 0.71 mmol; 87 %).

DC (Hexan/EtOAc 4:1): R_f = 0.57; **GC/MS** (80_40): t_R [min] = 8.4.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.31 (tq, J = 6.6, 2.2 Hz, 1H), 4.06 (t, J = 6.7 Hz, 2H), 2.28 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 2.13 (tq, J = 7.1, 2.5 Hz, 2H), 2.06 (s, 3H), 1.84 (d, J = 2.2 Hz, 3H), 1.77 (t, J = 2.5 Hz, 3H), 1.57–1.73 (m, 6H), 1.38–1.54 (m, 6H), 1.27–1.32 (m, 8H).

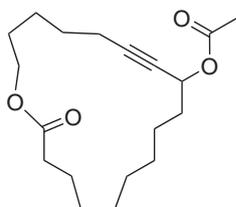
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 173.9, 170.1, 81.6, 78.9, 76.9, 75.6, 64.6, 64.2, 35.0, 34.4, 29.3, 29.1, 29.1, 29.1, 28.6, 28.2, 25.2, 25.0, 25.0, 21.1, 18.6, 3.6, 3.4.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2926 (m), 2857 (w), 1734 (vs), 1370 (w), 1231 (s), 1167 (m), 1018 (m).

MS (EI): m/z (%) = 334 (20), 319 (14), 207 (11), 191 (22), 187 (11), 173 (25), 161 (14), 160 (10), 159 (35), 151 (11), 149 (13), 148 (12), 147 (25), 146 (12), 145 (39), 135 (14), 134 (12), 133 (28), 131 (24), 126 (36), 125 (22), 123 (16), 121 (18), 120 (14), 119 (29), 111 (13), 110 (11), 109 (42), 108 (28), 107 (38), 106 (16), 105 (25), 97 (12), 95 (31), 94 (18), 93 (74), 91 (37), 84 (66), 81 (46), 80 (15), 79 (54), 77 (18), 69 (35), 68 (15), 67 (81), 66 (23), 65 (10), 57 (11), 55 (62), 53 (15), 43 (100), 41 (30).

HRMS (ESI): m/z für $[\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_4+\text{Na}]^+$: 399.2506, gefunden: 399.2502.

11-Acetoxy-2-oxo-1-oxacyclooctadec-12-in (**204**)



Gemäß **AAV5** wird Molybdänitrid **136** (9 mg, 42 μmol ; 21 mol%) in Toluol (1 mL) mit Ph_3SiOLi (**149**) (49 mg, 174 μmol) versetzt und die Suspension für 90 min gerührt. Nach Verdünnen mit Toluol (9 mL) und Zugabe des Diins **202** (75 mg, 199 μmol)

wird das Reaktionsgemisch bei 750 mbar für 19 h auf 80 °C erwärmt. Dann werden weiteres **136** (10 mg, 46 μmol ; 23 mol%) und Ph_3SiOLi (**149**) (50 mg, 177 μmol) zugegeben und weitere 22 h bei 750 mbar und 80 °C gerührt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan/EtOAc 10:1 \rightarrow 4:1) liefert **204** als farbloses Öl (*ca.* 27.7 mg, 86 μmol ; 43 %, unreinigt mit *ca.* 29 % Ph_3SiOH (NMR)). DC (Hexan/EtOAc 4:1): R_f = 0.58; GC/MS (80_40): t_R [min] = 7.3.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.37 (tt, J = 6.6, 1.9 Hz, 1H), 4.04–4.13 (m, 2H), 2.26–2.33 (m, 4H), 2.06 (s, 3H), 1.61–1.74 (m, 6H), 1.44–1.56 (m, 6H), 1.30–1.39 (m, 8H).

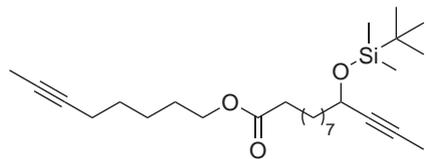
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 174.1, 170.1, 86.0, 78.0, 64.7, 64.6, 34.4, 34.0, 28.5, 28.0, 27.5, 27.5, 27.4, 26.6, 26.0, 24.2, 24.1, 21.1, 18.7.

MS (EI): m/z (%) = 322 (9) $[M]^+$, 280 (27), 262 (22), 180 (11), 179 (26), 165 (14), 161 (11), 156 (12), 151 (20), 147 (15), 139 (15), 138 (75), 137 (61), 136 (10), 135 (15),

134 (12), 133 (21), 125 (16), 124 (46), 123 (30), 121 (16), 120 (49), 119 (28), 111 (16), 110 (12), 109 (29), 108 (14), 107 (22), 106 (13), 105 (34), 98 (31), 97 (20), 95 (30), 94 (23), 93 (39), 91 (54), 81 (41), 80 (33), 79 (51), 67 (45), 55 (77), 43 (100), 41 (37).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[C_{19}H_{30}O_4+Na]^+$: 345.2036, gefunden: 345.2036.

10-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)tridec-11-insäureoct-6-inylester (**203**)



Eine Lösung des Alkohols **201** (69 mg, 207 μ mol) in DMF (1 mL) wird bei Raumtemperatur nacheinander mit TBSCl (33 mg, 217 μ mol), Imidazol (15 mg, 217 μ mol), und DMAP (3 mg, 25 μ mol) versetzt und für 24 h gerührt. Dann wird die Reaktionsmischung mit EtOAc (10 mL) verdünnt und mit ges. NH_4Cl -Lösung (10 mL) gewaschen. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Hexan/EtOAc 50:1 \rightarrow 20:1) liefert **203** als farbloses Öl (74 mg, 166 μ mol; 80 %).

DC (Hexan/EtOAc 20:1): $R_f = 0.37$; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 14.2.

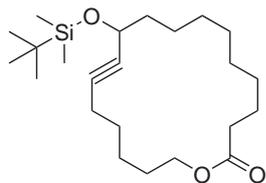
1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 4.27 (tq, $J = 6.4, 2.1$ Hz, 1H), 4.05 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H), 2.27 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 2.08–2.15 (m, 2H), 1.80 (d, $J = 2.1$ Hz, 3H), 1.76 (t, $J = 2.6$ Hz, 3H), 1.55–1.67 (m, 6H), 1.27–1.52 (14H), 0.88 (s, 9H), 0.10 (s, 3H), 0.08 (s, 3H).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 173.9, 81.1, 79.7, 78.8, 75.6, 64.1, 63.1, 38.9, 34.3, 29.3, 29.2, 29.2, 29.1, 28.6, 28.2, 25.8, 25.2, 25.2, 25.0, 18.6, 18.2, 3.5, 3.4, -4.5, -5.0.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2928 (m), 2856 (m), 1736 (s), 1462 (w), 1360 (w), 1249 (m), 1167 (m), 1076 (m), 938 (w), 834 (vs), 775 (s).

MS (EI): m/z (%) = 392 (25), 391 (83), 283 (11), 266 (15), 265 (73), 225 (10), 191 (11), 183 (56), 173 (38), 169 (10), 153 (17), 149 (18), 147 (14), 145 (14), 133 (12), 131 (18), 129 (12), 119 (11), 109 (89), 107 (34), 105 (15), 98 (10), 97 (98), 95 (37), 93 (54), 91 (22), 81 (73), 79 (41), 77 (15), 75 (99), 73 (65), 69 (14), 68 (12), 67 (100), 66 (20), 57 (11), 55 (52), 53 (16), 43 (22), 41 (28).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[C_{27}H_{48}O_3Si+Na]^+$: 471.3265, gefunden: 471.3266.

11-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-2-oxo-1-oxacyclooctadec-12-in (**205**)

Gemäß **AAV5** wird Molybdänitrid **136** (9.5 mg, 44 μ mol; 28 mol%) in Toluol (1 mL) mit Ph_3SiOLi (**149**) (44 mg, 156 μ mol) versetzt und die Suspension für 120 min gerührt. Nach Verdünnen mit Toluol (9 mL) und Zugabe des Diins **203** (70 mg, 156 μ mol)

wird das Reaktionsgemisch bei 600 mbar für 17 h auf 80 °C erwärmt. Säulenchromatographische Reinigung (*LOBAR*, Hexan/EtOAc 50:1) liefert **205** als farbloses Öl (32.9 mg, 83 μ mol; 53 %) und unumgesetztes Diin **203** als farbloses Öl (7.1 mg, 16 μ mol; 10 %).

DC (Hexan/EtOAc 20:1): $R_f = 0.32$; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 12.4.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 4.34–4.38 (m, 1H), 4.09 (t, $J = 5.4$ Hz, 2H), 2.31 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 2.24–2.28 (m, 2H), 1.33–1.71 (m, 20H), 0.9 (s, 9H), 0.11 (s, 3H), 0.10 (s, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 174.1, 84.1, 82.3, 64.7, 63.4, 38.4, 34.1, 28.5, 28.2, 27.6, 27.4, 27.4, 26.6, 25.9, 25.9, 24.1 (2C), 18.7, 18.3, -4.5, -4.9.

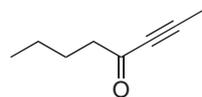
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2928 (s), 2856 (m), 1735 (s), 1461 (m), 1339 (w), 1249 (s), 1073 (s), 834 (vs), 775 (s).

MS (EI): m/z (%) = 379 (2), 338 (26), 337 (100), 319 (10), 225 (13), 133 (11), 131 (11), 121 (16), 107 (15), 105 (11), 95 (16), 93 (19), 91 (15), 81 (23), 79 (17), 75 (84), 73 (39), 67 (20), 55 (24), 41 (15), 40 (10).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[\text{C}_{23}\text{H}_{42}\text{O}_3\text{Si}+\text{Na}]^+$: 417.2795, gefunden: 417.2804.

Totalsynthese von (*R*)-Gallicynsäure I

Oct-2-in-4-on (**208**) nach einer Vorschrift von HANACK *et al.*¹¹⁵



Eine Suspension von AlCl_3 in CH_2Cl_2 (15 mL) wird auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von Valeroylchlorid (1.21 mL, 9.92 mmol) und Ethynyltrimethylsilan (1.48 mL, 9.92 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) versetzt. Die Innentemperatur wird dabei unterhalb von 8 °C gehalten (*ca.* 20 min). Nach beendeter Zugabe wird das Eisbad entfernt und für 90 min bei Raumtemperatur gerührt.

Dann wird die braune Reaktionslösung in Eiswasser (100 mL) gegeben und mit CH₂Cl₂ extrahiert (3 x je 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Fraktionierte Destillation des Rückstands (Sdp.: 68–72 °C, 11 mbar) liefert **208** als farbloses Öl (950 mg, 7.65 mmol; 77 %).

GC/MS (50_20): t_R [min] = 4.8.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.52 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 2.01 (s, 3H), 1.64 (quint, J = 7.5 Hz, 2H), 1.34 (sext, J = 7.4 Hz, 2H), 0.92 (t, J = 7.3 Hz, 3H).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 188.1, 89.4, 79.9, 44.8, 25.8, 21.8, 13.4, 3.7.

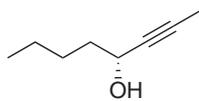
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2960 (w), 2875 (w), 2220 (m), 1670 (vs), 1248 (m), 1172 (s).

MS (EI): m/z (%) = 109 (8), 95 (6), 82 (63), 68 (5), 67 (100), 41 (11), 39 (27), 29 (7).

HRMS (CI): m/z berechnet für [C₈H₁₂O+H]⁺: 125.0966, gefunden: 125.0967.

Die analytischen Daten stimmen mit bereits publizierten Werten überein.¹¹⁵

(*R*)-Oct-2-in-4-ol (**210**)



Durch eine Lösung von Keton **208** (492 mg, 3.96 mmol) in *i*-PrOH (10 mL) wird für 10 min Argon geleitet und dann der Ru-Katalysator **209** (100 mg, 0.16 mmol) zugegeben. Die Lösung färbt sich von gelb über violett nach braun und wird nach 3 h im Vakuum eingengt. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Pentan/Et₂O 10:1) liefert **210** als gelbes Öl (355 mg, 2.81 mmol; 73 %). Der Enantiomerenüberschuss von 95 % wurde mittels GC durch Vergleich mit dem Racemat bestimmt (*Hewlett Packard 6890*, 25 m *Lipodex G*, stationäre Phase: Octakis-(2,3-di-*O*-pentyl-6-*O*-methyl)-8-cyclodextrin, Detektor: FID, Injektortemperatur: 220 °C, Temperaturprogramm: Vorheizen auf 60 °C, Aufheizen mit 1.2 °C·min⁻¹ bis 100 °C, 18 °C·min⁻¹ bis 320 °C und weitere 5 min bei 320 °C, Gas: 0.5 bar H₂; t_R = 24.3 min (*minor*), t_R = 25.0 min (*major*)).

DC (Hexan/EtOAc 10:1): R_f = 0.26.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.31–4.34 (m, 1H), 1.84–1.87 (m, 3H), 1.60–1.73 (m, 2H), 1.32–1.44 (m, 4H), 0.91 (t, J = 7.0 Hz, 3H).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 80.9, 80.5, 62.8, 37.9, 27.3, 22.4, 14.0,

3.5.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3335 (m, br), 2957 (s), 2932 (s), 2861 (s), 1458 (m), 1379 (m), 1151 (m), 1104 (m), 1036 (vs), 1007 (s), 889 (w), 741 (w).

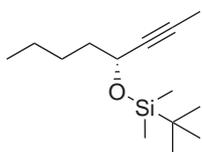
MS (EI): m/z (%) = 111 (9), 97 (14), 84 (16), 69 (100), 43 (12), 41 (34), 39 (24), 29 (11).

HRMS (CI): m/z berechnet für $[C_8H_{14}O+H]^+$: 127.1123, gefunden: 127.1121.

Drehwert $[\alpha]_D^{20} = +1.1$ ($c = 1.13$ in $CHCl_3$); Lit.: $[\alpha]_D = +1.9$.¹²⁶

Die analytischen Daten stimmen mit bereits publizierten Werten überein.¹²⁷

(R)-(tert-Butyldimethyl(oct-2-in-4-yloxy)silan (207)



Eine Lösung von **210** (309 mg, 1.98 mmol) in DMF (10 mL) und $CHCl_3$ (2 mL) wird mit TBSCl (362 mg, 2.40 mmol), Imidazol (164 mg, 2.40 mmol) und DMAP (45 mg, 0.36 mmol) versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 48 h wird das Reaktionsgemisch in ges. NH_4Cl -Lösung (50 mL) gegeben und mit Hexan extrahiert (3 x je 25 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Hexan/Toluol 10:1) liefert **207** als farbloses Öl (525 mg, 2.18 mmol; quant.).

DC (Hexan/Toluol 10:1): $R_f = 0.43$; **GC/MS** (50_20): t_R [min] = 7.0.

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 4.29 (tq, $J = 6.4, 2.1$ Hz, 1H), 1.82 (d, $J = 2.1$ Hz, 3H), 1.58–1.66 (m, 2H), 1.25–1.44 (m, 4H), 0.86–0.93 (m, 12H), 0.12 (s, 3H), 0.10 (s, 3H).

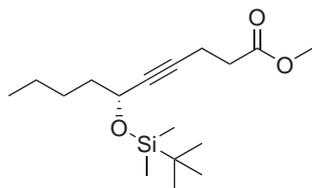
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 81.2, 79.7, 63.2, 38.7, 27.5, 25.9, 22.4, 18.3, 14.1, 3.5, -4.5, -5.0.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2957 (m), 2930 (m), 2858 (m), 1463 (w), 1342 (w), 1250 (m), 1077 (s), 1005 (w), 937 (w), 834 (vs), 775 (vs).

MS (EI): m/z (%) = 240 (<1) $[M]^+$, 184 (16), 183 (100), 143 (20), 127 (14), 97 (63), 75 (49), 73 (22).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[C_{14}H_{28}OSi+Na]^+$: 263.1802, gefunden: 263.1799.

Drehwert $[\alpha]_D^{20} = +41.5$ ($c = 1.03$ in $CHCl_3$).

(R)-6-(tert-Butyldimethylsilyloxy)dec-4-ensäuremethylester (211)

Molybdänitrid **136** (17 mg, 79 μmol , 16 mol%) und Ph_3SiOLi (**149**) (82 mg, 290 μmol , 60 mol%) werden in einem ausgeheizten SCHLENK-Gefäß eingewogen und in Toluol (1 mL) suspendiert. Die Suspension wird für 120 min bei Raumtemperatur kräftig gerührt und anschließend mit Toluol (9 mL) verdünnt. Nach Zugabe von **168** (60 mg, 300 μmol) und **207** (43 mg, 180 μmol) wird das Reaktionsgemisch in einem vorgeheiztem Ölbad auf 80 °C erwärmt und für 19 h bei 750 mbar gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur abgekühlt und auf Kieselgel adsorbiert. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan/EtOAc 20:1) liefert **211** als farbloses teilkristallines Öl (48 mg, 121 μmol ; ca. 67%, verunreinigt mit ca. 23% Ph_3SiOH (NMR)).

DC (Hexan/EtOAc 4:1): $R_f = 0.72$; **GC/MS** (70_20): t_R [min] = 8.7.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 4.30 (t, $J = 6.5$ Hz, 1H), 3.69 (s, 3H), 2.52–2.53 (m, 4H), 1.58–1.66 (m, 2H), 1.26–1.43 (m, 4H), 0.90 (s, 12H), 0.11 (s, 3H), 0.09 (s, 3H).

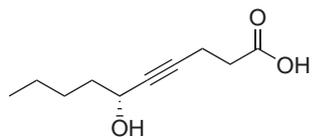
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 172.3, 82.9, 82.1, 63.1, 51.7, 38.6, 33.4, 27.4, 25.8, 22.3, 18.2, 14.7, 14.0, -4.5, -5.0.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2956 (m), 2931 (m), 2858 (w), 1740 (s), 1463 (w), 1438 (m), 1362 (m), 1251 (s), 1206 (m), 1166 (s), 1116 (m), 1081 (s), 835 (vs), 776 (s), 711 (m), 699 (m).

MS (EI): m/z (%) = 256 (14), 255 (75), 170 (14), 169 (100), 139 (35), 89 (34), 75 (25), 73 (29).

HRMS (ESI): m/z berechnet für $[\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{Si}+\text{Na}]^+$: 335.2013, gefunden: 335.2012.

Drehwert $[\alpha]_D^{20} = +16.5$ ($c = 0.94$ in CHCl_3).

(R)-Gallicynsäure I (206)

Eine Suspension von **211** (45 mg ca. 114 μmol) in MeOH/1,4-Dioxan/ H_2O (7 mL, 4:2:1 $v/v/v$) wird mit LiOH (18 mg, 0.75 mmol) versetzt und für 3 h kräftig gerührt. Dann wird

das Reaktionsgemisch mit EtOAc (20 mL) verdünnt und mit Salzsäure (0.5 M, 50 mL) gewaschen. Die wässr. Phase wird mit EtOAc (2 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es verbleibt ein gelbes Öl (41 mg), das in THF (4 mL) aufgenommen wird und bei 0 °C mit einer Lösung von TBAF in THF (1 M, 0.58 mL) versetzt wird. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, nach 16 h mit EtOAc (20 mL) verdünnt und mit Salzsäure (0.5 M, 20 mL) gewaschen. Die wässr. Phase wird mit EtOAc (2 x 20 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Hexan/EtOAc/HOAc 400:200:1 → 200:100:1) liefert Gallicyensäure I (**206**) als gelbliches Wachs (12.8 mg, 69 μmol; 61 %). Der Enantiomerenüberschuss von 95 % wird mittels HPLC durch Vergleich mit dem Racemat bestimmt (250 mm *Chiralcel* OD-H, Ø 4.6 mm, *n*-Heptan/2-Propanol/TFA = 95:5:0.1 (*v/v*), 0.5 mL·min⁻¹, 2.2 MPa, 298 K, RI; *t*_R = 24.4 min (*major*), *t*_R = 26.5 min (*minor*)).

DC (Hexan/EtOAc 4:1): *R*_f = 0.38.

¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD): δ [ppm] = 4.24 (t, *J* = 6.6 Hz, 1H), 2.48–2.49 (m, 4H), 1.54–1.68 (m, 2H), 1.30–1.45 (m, 4H), 0.92 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CD₃OD): δ [ppm] = 175.7, 83.8, 83.1, 62.9, 38.9, 34.5, 28.6, 23.5, 15.4, 14.4.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3395 (w, br), 2956 (m), 2930 (m), 2859 (m), 1686 (vs), 1430 (m), 1291 (m), 1214 (s), 1148 (m), 1052 (m), 996 (m).

MS (EI): *m/z* (%) = 183 (<1) [*M*–H]⁺, 151 (5), 128 (8), 127 (100), 110 (7), 109 (98), 99 (12), 96 (9), 95 (5), 82 (6), 81 (19), 57 (12), 55 (16), 53 (28), 43 (15), 41 (18), 39 (12), 29 (17), 27 (14).

HRMS (CI): *m/z* berechnet für [C₁₀H₁₆O₃+H]⁺: 185.1178, gefunden: 185.1176.

Drehwert [α]_D²⁷ = +8.1 (*c* = 0.75 in Aceton); Lit.: [α]_D²⁷ = +11.1 (*c* = 0.17 in Aceton).¹¹³

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten Werten des Naturstoffs überein.¹¹³

7 Anhang

7.1 Abkürzungsverzeichnis

Ac	Acetyl
Ad	Adamantyl
ACM	<i>alkyne cross metathesis</i>
Äq.	Äquivalent
Ar	Aryl
ATR	<i>attenuated total reflection</i>
Bn	Benzyl
br	breit (NMR-Spektroskopie)
Bu	Butyl
Bz	Benzoyl
d	Tag (<i>day</i>)
δ	chemische Verschiebung [ppm]
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
BOM	Benzyloxymethyl
CAN	Cer(IV)ammoniumnitrat
COD	Cyclooctadien
COSY	<i>correlated symmetry</i>
DCC	<i>N,N'</i> Dicyclohexylcarbodiimid
DCE	1,2-Dichlorethan
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyanobenzochinon (<i>2,3-dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone</i>)
de	Diastereomerenüberschuss (<i>diastereomeric excess</i>)
DEPT	<i>distortionless enhancement by polarization transfer</i>

dest.	destilliert
DIBAL-H	Di- <i>iso</i> -butylaluminiumhydrid
DIPEA	Di- <i>iso</i> -propylethylamin
DMAP	4- <i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMS	Dimethylsulfid
DMSO	Dimethylsulfoxid
ee	Enantiomerenüberschuss (<i>enantiomeric excess</i>)
EI	Elektronenstoß Ionisierung
ESI	Elektrospray Ionisierung
Et	Ethyl
ges.	gesättigt
h	Stunde (<i>hour</i>)
HPLC	Hochdruckflüssigkeitschromatographie (<i>high performance liquid chromatography</i>)
HRMS	hochauflösende Massenspektrometrie (<i>high resolution mass spectrometry</i>)
HSQC	<i>heteronuclear single-quantum correlation</i>
IR	Infrarot
<i>J</i>	Kopplungskonstante
kat.	katalytisch
λ	Wellenlänge
Me	Methyl
MHK	minimale Hemmkonzentration
min	Minute
MOM	Methoxymethyl
MRSA	methicillinresistenter <i>Staphylococcus aureus</i>
MS	Massenspektrometrie
MTBE	<i>tert</i> -Butylmethylether
<i>m/z</i>	Masse/Ladung
NACM	<i>nitrile-alkyne cross metathesis</i>

n. best.	nicht bestimmt
neg	negativ
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
Ph	Phenyl
Piv	Pivaloyl
ppm	<i>parts per million</i>
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -Propyl
quant.	quantitativ
RCAM	<i>ring-closing alkyne metathesis</i>
RCM	<i>ring-closing metathesis</i>
RCNAM	<i>ring-closing nitrile-alkyne metathesis</i>
RI	Brechungsindex (<i>refractive index</i>)
RP	Umkehrpase (<i>reverse phase</i>)
s	Sekunde
Sdp.	Siedepunkt
SEM	2-Trimethylsilylethoxymethyl
SG	Schutzgruppe
t_R	Retentionszeit [min]
TASF	Tris(dimethylamino)sulfoniumdifluortrimethylsilicat
TBAF	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumfluorid
TBS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
TCB	1,2,4-Trichlorbenzol
Tf	Trifluormethansulfonyl
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
Tos	Tosyl
TosDPEN	<i>N</i> - <i>para</i> -Tosyl-1,2-diphenyl-1,2-ethylendiamin
UV	Ultraviolett

wässr. wässrig

Zers. Zersetzung

Literaturverzeichnis

- [1] (a) W. C. Zeise, *Ann. Phys.* **1827**, *85*, 632. (b) W. C. Zeise, *Ann. Phys.* **1831**, *97*, 497–541.
- [2] (a) A. Fürstner, P. W. Davies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3410–3449; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3478–3519. (b) M. Méndez, V. Mamane, A. Fürstner, *Chemtracts* **2003**, *16*, 397–425. (c) G. C. Lloyd-Jones, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 215–236. (d) C. Aubert, O. Buisine, M. Malacria, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 813–834. (e) S. T. Diver, A. J. Giessert, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1317–1382. (f) C. Nieto-Oberhuber, S. López, E. Jiménez-Núñez, A. M. Echavarren, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5916–5923. (g) A. M. Echavarren, M. Méndez, M. P. Muñoz, C. Nevado, B. Martín-Matute, C. Nieto-Oberhuber, D. J. Cárdenas, *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 453–463. (h) A. M. Echavarren, C. Nevado, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 431–436. (i) C. Bruneau, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2380–2386; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2328–2334. (j) L. Añorbe, G. Domínguez, J. Pérez-Castells, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4938–4943. (k) S. Ma, S. Yu, Z. Gu, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 206–209; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 200–203. (l) A. Hoffmann-Röder, N. Krause, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 387–391. (m) A. Arcadi, S. Di Giuseppe, *Curr. Org. Chem.* **2004**, *8*, 795–812. (n) A. S. K. Hashmi, *Gold Bull.* **2004**, *37*, 51–65. (o) A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7150–7154; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6990–6993. (p) G. Dyker, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4407–4409; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4237–4239. (q) A. S. K. Hashmi, *Gold Bull.* **2003**, *36*, 3–9. (r) A. S. K. Hashmi, G. J. Hutchings, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8064–8105; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**,

- 45, 7896–7936. (s) L. Zhang, J. Sun, S. A. Kozmin, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2271–2296.
- [3] (a) A. Fürstner, F. Stelzer, H. Szillat, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11863–11869. (b) A. Fürstner, H. Szillat, F. Stelzer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6785–6786.
- [4] A. Fürstner, P. W. Davies, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15024–15025.
- [5] I. Nakamura, Y. Mizushima, Y. Yamamoto, *J. Amer. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15022–15023.
- [6] I. Nakamura, T. Sato, Y. Yamamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4473–4475; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4585–4587.
- [7] I. Nakamura, T. Sato, M. Terada, Y. Yamamoto, *Org. Lett.* **2008**, *10*, ASAP DOI: 10.1021/ol8007556.
- [8] T. Shimada, I. Nakamura, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10546–10547.
- [9] I. Nakamura, U. Yamagishi, D. Song, S. Konta, Y. Yamamoto, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 285–295.
- [10] T. S. K. Greß, *Dissertation*, Universität Dortmund, **2007**.
- [11] (a) S. Cacchi, S. Fabrizi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2873–2920. (b) G. Zeni, R. C. Larock, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2285–2309. (c) I. Nakamura, Y. Yamamoto, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2127–2198. (d) G. Kirsch, S. Hesse, A. Comel, *Curr. Org. Synth.* **2004**, *1*, 47–63.
- [12] (a) A. Fürstner, P. W. Davies, T. Gress, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8244–8245. (b) A. Fürstner, C. Aïssa, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6306–6307.
- [13] I. Nakamura, G. B. Bajracharya, H. Wu, K. Oishi, Y. Mizushima, I. D. Gridnev, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15423–15430.
- [14] N. C. Veitch, *Nat. Prod. Rep.* **2007**, *24*, 417–464.

- [15] H. Tanaka, T. Oh-Uchi, H. Etoh, M. Sako, M. Sato, T. Fukai, Y. Tateishi, *Phytochemistry* **2003**, *63*, 597–602.
- [16] H. Tanaka, M. Sato, T. Oh-Uchi, R. Yamaguchi, H. Etoh, H. Shimizu, M. Sako, H. Takeuchi, *Phytomedicine* **2004**, *11*, 331–337.
- [17] F. von Nussbaum, M. Brands, B. Hinzen, S. Weigand, D. Häbich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5072–5129; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5194–5254.
- [18] H. Tanaka, M. Sato, S. Fujiwara, M. Hirata, H. Etoh, H. Takeuchi, *Lett. Appl. Microbiol.*, *35*, 494–498.
- [19] (a) H. Zilg, H. Grisebach, *Phytochemistry* **1968**, *7*, 1765–1772. (b) J. Berlin, W. Barz, *Planta* **1971**, *98*, 300–314. (c) N. T. Keen, A. I. Zaki, J. J. Sims, *Phytochemistry* **1972**, *11*, 1031–1039. (d) N. T. Keen, O. C. Taylor, *Plant Physiol.* **1975**, *55*, 731–733. (e) J. Kouam, P. Tane, M. L. Alain, X. S. Noundou, M. I. Choudhary, Z. T. Fomum, *Nat. Prod. Commun.* **2007**, *2*, 835–840.
- [20] (a) M. J. O'Neill, S. A. Adesanya, M. F. Roberts, *Phytochemistry* **1984**, *23*, 2704–2705. (b) D. Morandi, J. L. Le Quere, *New Phytol.* **1991**, *117*, 75–79.
- [21] F. L. Weigl, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2044–2045.
- [22] K. Orito, T. Hatakeyama, M. Takeo, H. Sugimoto, *Synthesis* **1995**, 1273–1277.
- [23] K. J. Edgar, S. N. Falling, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5287–5291.
- [24] T. Muraki, H. Togo, M. Yokoyama, *Synlett* **1998**, 286–288.
- [25] A. Elangovan, Y.-H. Wang, T.-I. Ho, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1841–1844.
- [26] J. A. Marsden, M. M. Haley in *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions*, 2. Aufl., (Hrsg.: A. de Meijere, F. Diederich), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 319–345.
- [27] A. Carpita, L. Mannocci, R. Rossi, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 1859–1864.
- [28] S. Takemura, A. Hirayama, J. Tokunaga, F. Kawamura, K. Inagaki, K. Hashimoto, M. Nakata, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7501–7505.

- [29] J. Sohn, B. Kiburz, Z. Li, L. Deng, A. Safi, M. C. Pirrung, J. Rudolph, *J. Med. Chem.* **2003**, *46*, 2580–2588.
- [30] A. Fürstner, J.-A. Funel, M. Tremblay, L. C. Bouchez, C. Nevado, M. Waser, J. Ackerstaff, C. C. Stimson, *Chem. Commun.* **2008**, 2873–2875.
- [31] F. Kaiser, H.-G. Schmalz, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 7345–7355.
- [32] P. H. Lee, S.-Y. Sung, K. Lee, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3201–3204.
- [33] G. D. Allred, L. S. Liebeskind, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2748–2749.
- [34] (a) R. Czerwonka, K. R. Reddy, E. Baum, H.-J. Knölker, *Chem. Commun.* **2006**, 711–713. (b) H.-J. Knölker, E. Baum, K. R. Reddy, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 1171–1174. (c) L. S. Hegedus, S. Varaprath, *Organometallics* **1982**, *1*, 259–263. (d) K. Sato, S. Inoue, K. Saito, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1973**, 2289–2293. (e) D. C. Billington, *Chem. Soc. Rev.* **1985**, *14*, 93–120. (f) G. Wilke, B. Bogdanović, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrücke, D. Walter, H. Zimmermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, *5*, 151–164; *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 157–216.
- [35] A. Yanagisawa, S. Habaue, H. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5198–5200.
- [36] J. B. Campbell Jr., J. Wawerchak Firor, T. V. Davenport, *Synth. Comm.* **1989**, *19*, 2265–2272.
- [37] F. Kopp, A. Krasovskiy, P. Knochel, *Chem. Commun.* **2004**, 2288–2289.
- [38] (a) A. Krasovskiy, B. F. Straub, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 159–162; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 165–169. (b) C.-Y. Liu, H. Ren, P. Knochel, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 617–619. (c) H. Ila, O. Baron, A. J. Wagner, P. Knochel, *Chem. Commun.* **2006**, 583–593. (d) O. Baron, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3133–3135; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3193–3195. (e) C.-Y. Liu, P. Knochel, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2543–2546. (f) M. Lang, W. Steglich, *Synthesis* **2005**, 1019–1027. (d) A. Krasovskiy, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3333–3336; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3396–3399. (h) P. Knochel, W. Dohle, N.

- Gommermann, F. F. Kneisel, F. Kopp, T. Korn, I. Sapountzis, V. A. Vu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4302–4320; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4438–4456.
- [39] (a) F. F. Kneisel, M. Dochnahl, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1017–1021; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1032–1036. (b) L.-Z. Gong, P. Knochel, *Synlett* **2005**, 267–270. (c) F. F. Kneisel, H. Leuser, P. Knochel, *Synthesis* **2005**, 2625–2629.
- [40] (a) D. Strand, P.-O. Norrby, T. Rein, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1879–1891. (b) L. Bouissane, S. El Kazzouli, J.M. Léger, C. Jarry, E. M. Rakib, M. Khouili, G. Guillaumet, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 8218–8225. (c) C. Selenski, T. R. R. Pettus, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 9196–9203. (d) S. Garneau, L. Qiao, L. Chen, S. Walker, J. C. Vederas, *Bioorg. Med. Chem.* **2004**, *12*, 6473–6494. (e) L. A. Paquette, D. Backhaus, R. Braun, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11990–11991. (f) K. Jansson, T. Frejd, J. Kihlberg, G. Magnusson, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 753–756. (g) S. D. Burke, G. J. Pacofsky, A. D. Piscopio, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 3345–3348. (h) B. H. Lipshutz, J. J. Pegram, M. C. Morey, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 4603–4606.
- [41] (a) G. A. Olah, A. Husain, B. G. B. Gupta, S. C. Narang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1981**, *20*, 690–691; *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 705–706. (b) M. E. Jung, M. A. Lyster, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 3761–3764.
- [42] J. R. Falck, D. K. Barma, R. Baati, C. Mioskowski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1281–1283; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1321–1323.
- [43] (a) I. Paterson, C. J. Cowden, V. S. Rahn, M. D. Woodrow, *Synlett* **1998**, 915–917. (b) W. Wang, T. Li, G. Attardo, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6598–6602. (c) E. Lee-Ruff, F. J. Ablenas, *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 699–702.
- [44] G. A. Molander, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 29–68.
- [45] (a) N. Kataoka, Q. Shelby, J. P. Stambuli, J. F. Hartwig, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 5553–5566. (b) S.-I. Kuwabe, K. E. Torraca, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12202–12206. (c) K. E. Torraca, X. Huang, C. A. Parrish, S.

- L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10770–10771. (d) Q. Shelby, N. Kataoka, G. Mann, J. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10718–10719. (e) M. Palucki, J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10333–10334.
- [46] A. V. Vorogushin, X. Huang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8146–8149.
- [47] (a) I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2337–2364. (b) K. Kunz, U. Scholz, D. Ganzer, *Synlett* **2003**, 2428–2439.
- [48] P. J. Fagan, E. Hauptmann, R. Shapiro, A. Casalnuovo, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5043–5051.
- [49] (a) I. Thomsen, K. B. G. Torrsell, *Acta Chem. Scand.* **1991**, *45*, 539–542. (b) K. Hiroya, N. Suzuki, A. Yasuhara, Y. Egawa, A. Kasano, T. Sakamoto, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 4339–4346.
- [50] B. S. Bal, W. E. Childers, H. W. Pinnick, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 2091–2096.
- [51] (a) M. J. O'Neill, *Z. Naturforsch.* **1983**, *38c*, 698–700. (b) P. Caballero, C. M. Smith, F. R. Fronczek, N. H. Fischer, *J. Nat. Prod.* **1986**, *6*, 1126–1129. (c) N. Abe, H. Sato, S. Sakamura, *Agric. Biol. Chem.* **1987**, *51*, 349–353. (d) Y. Asada, W. Li, T. Yoshikawa, *Phytochemistry* **1999**, *50*, 1015–1019.
- [52] (a) W. Zhang, J. S. Moore, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 93–120. (b) A. Mortreux, O. Coutelier, *J. Mol. Catal. A* **2006**, *254*, 96–104. (c) P. Van de Weghe, P. Bissret, N. Blanchard, J. Eustache, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 5078–5108. (d) A. Fürstner, P. W. Davies, *Chem. Commun.* **2005**, 2307–2320. (e) A. Fürstner, In: Handbook of Metathesis, Vol. 2: Application in Organic Synthesis (R. H. Grubbs, Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, 432–462. (f) A. Gradillas, J. Pérez-Castells, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6086–6101; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6232–6247. (g) A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3012–3043; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3140–3172.

- [53] A. Fürstner, G. Seidel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1734–1736; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1758–1760.
- [54] B. M. Trost, Z. T. Ball, T. Jöge, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7922–7923.
- [55] A. Fürstner, K. Radkowski, *Chem. Commun.* **2002**, 2182–2183.
- [56] F. Lacombe, K. Radkowski, G. Seidel, A. Fürstner, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7315–7324.
- [57] K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4490–4527; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4564–4601.
- [58] F. Penella, R. L. Banks, G. C. Bailey, *Chem. Commun.* **1968**, 1548–1549.
- [59] A. Mortreux, M. Blanchard, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1974**, 786–787.
- [60] A. Bino, M. Ardon, E. Shirman, *Science* **2005**, *308*, 234–235.
- [61] T. J. Katz, J. McGinnis, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1592–1594.
- [62] W. Zhang, S. Kraft, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 329–335.
- [63] W. Zhang, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12796.
- [64] W. Zhang, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11863–11870.
- [65] W. Zhang, S. M. Brombosz, J. L. Mendoza, J. S. Moore, *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 10198–10201.
- [66] J. H. Wengrovius, J. Sancho, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3932–3934.
- [67] S. F. Pedersen, R. R. Schrock, M. R. Churchill, H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6808–6809.
- [68] (a) V. Sashuk, J. Ignatowska, K. Grela, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7448–7751. (b) K. Grela, J. Ignatowska, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3747–3749.

- [69] (a) G. Brizius, U. H. F. Bunz, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2829–2831. (b) U. H. F. Bunz, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 998–1010. (c) N. G. Pschirer, U. H. F. Bunz, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2481–2484. (d) L. Kloppenburg, D. Song, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7973–7974.
- [70] (a) N. Kaneta, K. Hikichi, S.-I. Asaka, M. Uemura, M. Mori, *Chem. Lett.* **1995**, 1055–1056. (b) N. Kaneta, T. Hirai, M. Mori, *Chem. Lett.* **1995**, 627–628.
- [71] (a) V. Huc, R. Weihofen, I. Martin-Jimenez, P. Oulié, C. Lepetit, G. Lavigne, R. Chauvin, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 1412–1414. (b) H. C. M. Vosloo, J. A. K. du Plessis, *J. Mol. Catal. A* **1998**, *133*, 205–211.
- [72] J. Sancho, R. R. Schrock, *J. Mol. Catal.* **1982**, *15*, 75–79.
- [73] J. H. Freudenberger, R. R. Schrock, *Organometallics* **1986**, *5*, 398–400.
- [74] A. Fürstner, O. Guth, A. Rumbo, G. Seidel, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11108–11113.
- [75] A. Fürstner, G. Seidel, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *606*, 75–78.
- [76] A. Fürstner, A. Rumbo, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2608–2611.
- [77] A. Fürstner, F. Stelzer, A. Rumbo, H. Krause, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1856–1871.
- [78] A. Fürstner, A.-S. Castanet, K. Radkowski, C. W. Lehmann, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1521–1528.
- [79] V. V. Vintonyak, M. E. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5209–5211; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5301–5303.
- [80] (a) N. Ghalit, A. J. Poot, A. Fürstner, D. T. S. Rijkers, R. M. J. Liskamp, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2961–2964. (b) M. Ijsselstijn, B. Aguilera, G. A. van der Marel, J. H. van Boom, F. L. van Delft, H. E. Schoemaker, H. S. Overkleeft, F. P. J. T. Rutjes, M. Overhand, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 4379–4382.

- [81] (a) S. Beer, *Dissertation*, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, **2008**. (b) S. Beer, C. G. Hrib, P. G. Jones, K. Brandhorst, J. Grunenberg, M. Tamm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8890–8894; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9047–9051. (c) S. Beer, K. Brandhorst, J. Grunenberg, C. G. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 981–984.
- [82] A. Poater, X. Solans-Monfort, E. Clot, C. Copéret, O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8207–8216.
- [83] A. Fürstner, C. Mathes, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9453–9454.
- [84] (a) C. E. Laplaza, A. L. Odom, W. M. Davis, C. C. Cummins, J. D. Protasiewicz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 4999–5000. (b) C. E. Laplaza, C. C. Cummins, *Science*, **1995**, *268*, 861–863. (c) C. C. Cummins, *Chem. Commun.*, **1998**, 1777–1786.
- [85] A. Fürstner, C. Mathes, C. W. Lehmann, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5299–5317.
- [86] A. Fürstner, O. Larionov, S. Flügge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5545–5548; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5641–5644.
- [87] A. Fürstner, D. De Souza, L. Parra-Rapado, J. T. Jensen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5358–5360; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5516–5518.
- [88] A. Fürstner, M. Bindl, L. Jean, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9275–9278; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9435–9438.
- [89] A. Fürstner, M. Bonnekessel, J. T. Blank, K. Radkowski, G. Seidel, F. Lacombe, B. Gabor, R. Mynott, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8762–8783.
- [90] A. Fürstner, D. De Souza, L. Turet, M. D. B. Fenster, L. Parra-Rapado, C. Wirtz, R. Mynott, C. W. Lehmann, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 115–134.
- [91] A. Fürstner, K. Grela, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1234–1236; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1292–1294.

- [92] A. Fürstner, K. Grela, C. Mathes, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11799–11805.
- [93] A. Fürstner, C. Mathes, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 221–223.
- [94] C. Mathes, *Dissertation*, Universität Dortmund, **2001**.
- [95] A. Fürstner, C. Mathes, K. Grela, *Chem. Commun.* **2001**, 1057–1059.
- [96] A. Fürstner, K. Radkowski, J. Grabowski, C. Wirtz, R. Mynott, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 8758–8762.
- [97] M. Chabanas, A. Baudouin, C. Copéret, J.-M. Basset, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2062–2063.
- [98] W. Zhang, J. S. Moore, *Macromolecules*, **2004**, *37*, 3973–3975.
- [99] H. Weissman, K. N. Plunkett, J. S. Moore, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 585–588; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 599–602.
- [100] O. Coutelier, G. Nowogrocki, J.-F. Paul, A. Mortreux, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2259–2263.
- [101] L. G. McCullough, M. L. Listemann, R. R. Schrock, M. R. Churchill, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6729–6730.
- [102] (a) A. M. Geyer, E. S. Wiedner, J. B. Gary, R. L. Gdula, N. C. Kuhlmann, M. J. A. Johnson, B. D. Dunietz, J. W. Kampf, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *129*, 3800–3801. (b) A. M. Geyer, R. L. Gdula, E. S. Wiedner, M. J. A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3800–3801.
- [103] (a) M. H. Chisholm, K. Folting-Streib, D. B. Tiedtke, F. Lemoigno, O. Eisenstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 110–112; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 61–63. (b) M. H. Chisholm, K. Folting-Streib, M. L. Lynn, D. B. Tiedtke, F. Lemoigno, O. Eisenstein, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2318–2326.
- [104] R. L. Gdula, M. J. A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9614–9615.

- [105] R. L. Gdula, M. J. A. Johnson, N. W. Ockwig, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9140–9142.
- [106] L. G. McCullough, R. R. Schrock, J. C. Dewan, J. C. Murdzek, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5987–5998.
- [107] J. Chatt, J. R. Dilworth, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1974**, 517–518.
- [108] M. R. Close, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4198–4201.
- [109] Y.-C. Tsai, P. L. Diaconescu, C. C. Cummins, *Organometallics* **2000**, *19*, 5260–5262.
- [110] A. B. Attygalle, K. D. McCormick, C. L. Blankespoor, T. Eisner, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 5204–5208.
- [111] T. Veysoglu, L. A. Mitscher, J. K. Swayze, *Synthesis* **1980**, 807–810.
- [112] C. M. Scrimgeour in *Aliphatic and Related Natural Product Chemistry*, 1. Aufl., (Hrsg.: F. D. Gunstone), The Royal Society of Chemistry, London, **1983**, *3*, S. 1–25.
- [113] Z.-Y. Zhou, F. Wang, J.-G. Tang, L.-Z. Fang, Z.-J. Dong, J.-K. Liu, *J. Nat. Prod.* **2008**, *71*, 223–226.
- [114] K. Matsumura, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8738–8739.
- [115] M. Hanack, J. R. Haßdenteufel, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 764–771.
- [116] J. R. Dilworth, R. L. Richards, G. J.-J. Chen, J. W. McDonald, *Inorg. Synth.* **1980**, *20*, 119–127.
- [117] R. Sanz, D. Miguel, A. Martínez, A. Pérez, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 4024–4027.
- [118] M. C. Willis, D. Taylor, A. T. Gillmore, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4755–4757.
- [119] J. Fournier dit Chabert, B. Marquez, L. Neville, L. Joucla, S. Broussous, P. Bouhours, E. David, S. Pellet-Rostaing, B. Marquet, N. Moreaub, M. Lemaire, *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, *15*, 4482–4497.

- [120] F. J. de la Mata, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1996**, *15*, 577–584.
- [121] R. E. A. Dear, W. B. Fox, R. J. Fredericks, E. E. Gilberta, D. K. Huggins, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2590–2591.
- [122] J. Kowalik, L. M. Tolbert, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3229–3231.
- [123] A. Carpita, A. Lezzi, R. Rossi, F. Marchetti, S. Merlino, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 621–625.
- [124] M. C. Pacheco, V. Gouverneur, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1267–1270.
- [125] Y. Kiyotsuka, H. P. Acharya, Y. Katayama, T. Hyodo, Y. Kobayashi, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1719–1722.
- [126] S. Ma, F. Yu, W. Gao, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 5943–5949.
- [127] N. Harrington-Frost, H. Leuser, M. I. Calaza, F. F. Kneisel, P. Knochel, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2111–2114.

Ich versichere, dass die vorliegende Arbeit eigenhändig durchgeführt und verfasst wurde. Alle Stellen, die aus publizierten oder unveröffentlichten Quellen wörtlich oder sinngemäß übernommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit wurde an keiner anderen Stelle eingereicht.

Mülheim an der Ruhr, den 25.09.2008