

Metall-katalysierte Enin-Zyklisierungen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

des Fachbereichs Chemie der Universität Dortmund

vorgelegt von

Andreas Schlecker

aus Mannheim

Mülheim an der Ruhr

2008

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

Tag der mündlichen Prüfung:

Die vorliegende Arbeit entstand unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Alois Fürstner am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr in der Zeit von Oktober 2005 bis September 2008.

Das Ziel ist das Ziel.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Alois Fürstner, für die herausfordernden und interessanten Aufgabenstellungen, die hervorragenden Arbeitsbedingungen, das entgegengebrachte Vertrauen und die gewährte wissenschaftliche Freiheit sowie seine stetige Unterstützung bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit.

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

Martin Bindl, Susanne Flügge und Eike Heilmann möchte ich für die sorgfältige Korrektur des Manuskripts danken.

Für seine Unterstützung und Hilfestellung während des Beginns der Arbeit danke ich Dr. Paul W. Davies.

Dem technischen Personal der Abteilung Helga Krause, Günter Seidel, Daniel Laurich, Karin Radkowski, Sigrid Holle, Roswitha Leichtweiß und Saskia Schulthoff gilt mein Dank dafür, dass sie mir immer mit Rat und Tat zur Seite standen. Frau Lickfeld danke ich für die große Hilfe bei organisatorischen Angelegenheiten.

Den analytischen Abteilungen des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung möchte ich für die Bearbeitung zahlreicher Analysen und die Diskussion der Ergebnisse danken. Mein besonderer Dank gilt dabei Herrn Dr. Mynott, Herrn Ettl, Frau Gabor, Frau Philipps und Frau Wirtz aus der NMR-Abteilung; Herrn Deege, Frau Hinrichs und Herrn Breitenbruch aus der HPLC-Abteilung; Herrn Jopek und Frau Blumenthal aus der MS-Abteilung; Herrn Dr. Goddard, Frau Dreier und Herrn Dr. Lehman aus der Kristallographie sowie Frau Rosentreter, Herr Kohler und Frau Ruthe aus der GC-Abteilung.

Mein großer Dank gilt auch allen Doktoranden und Postdocs der Arbeitsgruppe Fürstner für eine schöne Zeit innerhalb und außerhalb des Labors, insbesondere Bernhard Fasching, Philipp Buchgraber und Egmont Kattinig für die Bekehrung zum Kaffeetrinker.

Abschließend möchte ich ganz besonders meiner Familie für Ihre Unterstützung danken.

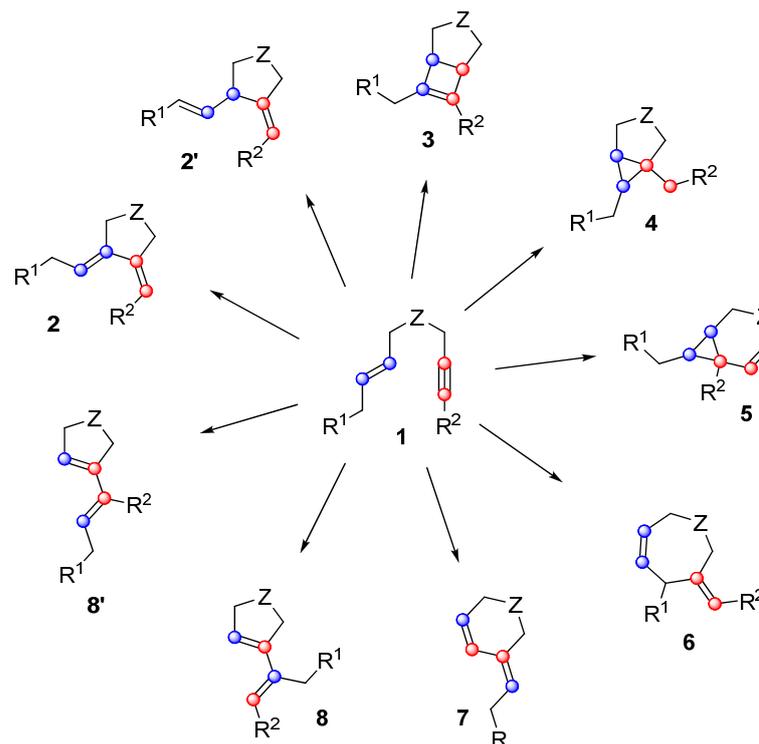
Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Metall-Katalysierte Zyklisierung von 1,7-Eninen	3
2.1. 1,2-Halogenverschiebung	3
2.1.1. Kenntnisstand und Aufgabenstellung	3
2.1.2. Optimierung der Reaktionsbedingungen	5
2.1.3. Synthese der Startmaterialien	8
2.2. Cyclobuten-Synthese	14
2.3. Zusammenfassung	29
3. Ohloff–Rautenstrauch-artige Zyklisierungen von 1,5-Eninen	32
3.1. Kenntnisstand und Aufgabenstellung	32
3.2. Anwendung der Ohloff–Rautenstrauch-Zyklisierung in der Synthese diverser Sesquiterpenderivate	35
3.2.1. Sesquiterpene	35
3.2.2. Synthese des Schlüsselintermediats 233	37
3.2.3. Synthese des Pheromons 234	44
3.2.4. Synthese von Sesquisabinen A und B	46
3.2.5. Synthese von Sesquithujen und 7- <i>epi</i> -Sesquithujen	46
3.2.6. Synthese der Sesquisabinen-Hydrate	47
3.2.7. Synthese von Epoxysesquithujen	48
3.2.8. Studien zur Synthese von Trinoranastrepten	49
3.3. Zusammenfassung	54
4. Experimenteller Teil	57
4.1. Allgemeine Arbeitsmethoden	57
4.2. Metall-katalysierte Zyklisierung von 1,7-Eninen	59
4.2.1. 1,2-Halogenverschiebung	59
4.2.2. Cyclobuten-Synthese	83
4.3. Ohloff–Rautenstrauch-artige Zyklisierungen von 1,5-Eninen	123
5. Anhang	149
5.1. Literatur	149
5. 2. Zuordnung der Benzofuranstrukturen in Kapitel 2.1.	157
5.3. Mosher-Ester-Analysen	158
5.4. Vergleich der NMR Spektren der synthetischen Proben mit denen der isolierten Naturstoffe	160
5.5. Kristallstruktur von 156	173
5.6. Abkürzungsverzeichnis	175

1. Einleitung

Viele biologisch aktive oder funktionell interessante chemische Verbindungen besitzen zyklische Strukturelemente, wobei das Spektrum von makrozyklischen Systemen bis hin zu den kleinstmöglichen 3-gliedrigen Ringen reicht. Für die Herstellung dieser Verbindungen sind effiziente synthetische Zugänge nötig. Nicht nur die zunehmende Komplexität der Zielverbindungen sondern auch die wichtiger werdenden ökologischen und ökonomischen Interessen erfordern dabei eine immer selektivere und effektivere Reaktionsführung. Aus diesem Grund gewinnen katalysierte Reaktionen, die im Idealfall ohne Neben- und Abfallprodukte ablaufen, stetig an Bedeutung.^[1-4]

Für kleine, häufig bi- oder polyzyklische Systeme werden in den letzten Jahren vermehrt Enine als Startmaterialien genutzt, da sie über metallkatalysierte Umlagerungen einen atomökonomischen und direkten Zugang zu komplexen Verbindungen ermöglichen. Je nach Katalysatorsystem, den Reaktionsbedingungen und/oder dem Aufbau der eingesetzten Substrate sind auf diesem Weg unterschiedliche Produkte zugänglich.^[5] Dies ist exemplarisch am Beispiel der wohl am intensivsten untersuchten Klasse der 1,6-Enine in Schema 1 dargestellt.



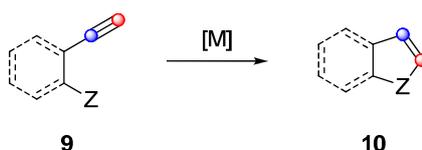
Schema 1: Gerüstumlagerungen und Zyklusisomerisierungen von 1,6-Eninen.

Bei der Bildung dieser Vielzahl an Produkten kommen unterschiedliche Mechanismen zum Tragen, die auch zur Klassifizierung der Reaktionen genutzt werden können:

- die oxidative Bildung eines Metallazyklus mit anschließender β -Eliminierung führt zu den Dienen **2** und **2'**;^[6-8]
- π -allyl-koodinierte, metallazyklische Zwischenstufen geben Diene **6**;^[9]

- katalytisch aktive Carben-Metall-Komplexe führen zu konjugierten 1,3-Dienen **8'** durch Enin-Metathese,^[10, 11]
- π -Säuren als Katalysatoren aktivieren die Dreifachbindung und geben über nicht-klassische Kationen und carbenoide Intermediate Vinylcyclopentene **8** und **8'**,^[12-20] Cyclobutene **3**^[20-22] und Cyclopropane **4**^[23-25] und **5**^[15, 26-28] sowie Diene **7**.^[29, 30]

Der Einsatz funktionalisierter 1,*n*-Enine vergrößert das zugängliche Produktspektrum noch einmal erheblich.^[5] Zudem ist es möglich, die aktivierte Dreifachbindung mit anderen Nucleophilen (beispielsweise Z = O, N, C, S, P) als Olefinen anzugreifen (Schema 2).^[31-35]



Schema 2: Heterozyklensynthese über aktivierte Dreifachbindungen.

Zahlreiche Metalle sind in der Lage, solche Umwandlungen zu katalysieren. Insbesondere jedoch die späten Übergangsmetalle der Gruppen 8-11 des Periodensystems zeigen fast durchgängig katalytische Aktivität. Einzig für Osmium sind bisher keine Zyklisierungsreaktionen von 1,*n*-Eninen beschrieben.^[5] Während Metalle wie Palladium oder Ruthenium schon seit vielen Jahren routinemäßig als Katalysatoren verwendet werden, ist die Chemie des Goldes in der homogenen Katalyse eng mit dem Aufkommen und der Weiterentwicklung der Enin-Zyklisierungen bzw. der elektrophilen Aktivierung von π -Systemen im Allgemeinen verknüpft.^[36, 37] Dabei zeichnet sich Gold durch seine Fähigkeit aus, einerseits als weiche π -Säure Dreifachbindungen aktivieren und andererseits intermediär entstehende „Carben-Zwischenstufen“ stabilisieren zu können.^[31]

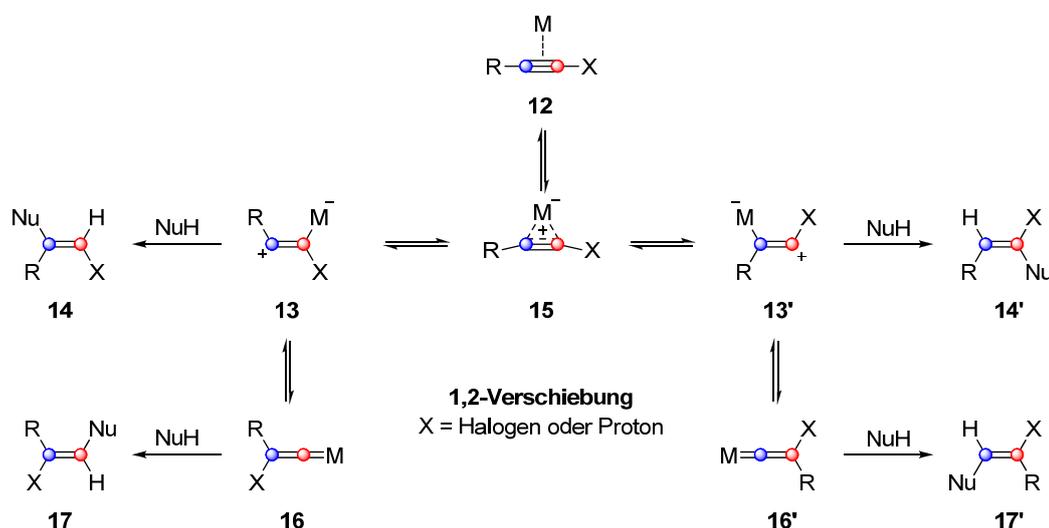
Auf der Grundlage der beschriebenen Arbeiten wurden in der vorliegenden Dissertation Zyklisierungen von 1,5- und 1,7-Eninen untersucht. Ziel war zum einen, ein tieferes Verständnis für die Reaktivitäten dieser Substratklassen zu erlangen, und zum anderen, die Anwendbarkeit dieser Reaktionen in synthetischen Aufgabenstellungen zu zeigen. Während der Einfluss der verwendeten Katalysatoren auf das Reaktionsprodukt besonders bei der Umsetzung der 1,7-Enine deutlich wird (siehe Kapitel 2), kann mit den umgesetzten 1,5-Eninen das Potential der Zyklisierungen in der Naturstoffsynthese verdeutlicht werden (siehe Kapitel 3).

2. Metall-katalysierte Zyklisierung von 1,7-Eninen

2.1. 1,2-Halogenverschiebung

2.1.1. Kenntnisstand und Aufgabenstellung

Zahlreiche Zyklusisomerisierungsreaktionen von Eninen werden durch die Koordination des Metallkatalysators an die Dreifachbindung initiiert. Je nach Stärke dieser Interaktion kann es sich dabei lediglich um die Polarisierung der π -Orbitale des Alkins durch das komplexierende Metall handeln; es ist aber auch möglich, dass das Metall im weiteren Verlauf kovalent an eines der Kohlenstoffatome der Dreifachbindung gebunden wird, so dass formal die Kationen **13** und **13'** gebildet werden. Durch den Angriff eines Nukleophils sind daraus unmittelbar **14** und **14'** zugänglich. Alternativ kann es auch zur Bildung von Vinylidenen **16** und **16'** kommen, wenn der nukleophile Angriff langsamer ist als 1,2-Verschiebung der Substituenten X oder R (Schema 3). **16** und **16'** können anschließend vom Nukleophil abgefangen und zu **17** und **17'** umgewandelt werden.^[38]

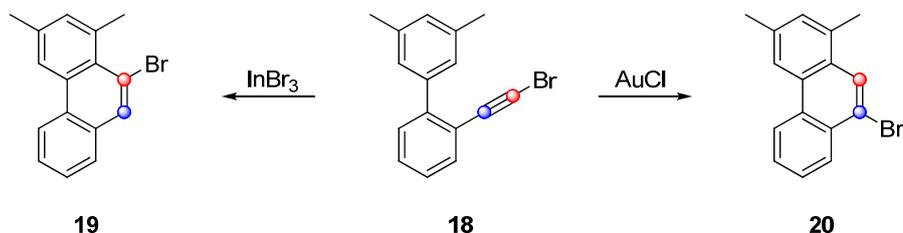


Schema 3: Vorschlag zum Mechanismus der 1,2-Verschiebung.

Bei der Diskussion ist zu beachten, dass die in Schema 3 gezeigten Zwischenstufen **13** und **13'** lediglich zur Verdeutlichung des Reaktionsablaufes dienen. Es ist vielmehr anzunehmen, dass die Reaktion stattdessen über kationische Intermediate analog **15** verläuft.^[13, 15, 16, 21, 39] Für die 1,2-Verschiebung geeignete Gruppen können die positive Ladung des Übergangszustandes gut stabilisieren. Dies können sowohl Protonen als auch Halogenatome sein. Auch wenn die 1,2-Verschiebung eines Kohlenstoffsubstituenten (R) nicht *a priori* ausgeschlossen werden kann (**16'**), so ist die 1,2-Verschiebung eines Halogenatoms oder eines Protons (X) wahrscheinlicher. Daher ist der Reaktionspfad *via* **16** der vermutlich maßgebliche. Zudem stimmt **17** mit den experimentell beobachteten Produkten überein.

1,2-Halogenverschiebungen in Zusammenhang mit Zyklusisomerisierungen von Eninen waren zu Beginn dieser Arbeit bereits in der Literatur beschrieben. *Iwasawa et al.* gelang die Zyklisierung von Alkynyljodiden in Gegenwart katalytischer Mengen $W(CO)_5(thf)$.^[40-42] *Liu et al.* konnten mit

TpRu(PPh₃)(MeCN)₂PF₆ bei der Zyklisierung von 1,5-Eninen ebenfalls 1,2-Verschiebungen der Halogensubstituenten beobachten.^[43] Fürstner *et al.* konnten bei der Synthese von Phenanthrenen mittels metall-katalysierter Zyklisierungen ausgehend von den gleichen Ausgangsverbindungen je nach Reaktionsbedingungen selektiv 9-Halophenanthrene **20** durch eine 1,2-Halogenverschiebung oder 10-Halophenanthrene **19** ohne eine solche Umlagerung herstellen (Schema 4).^[44]

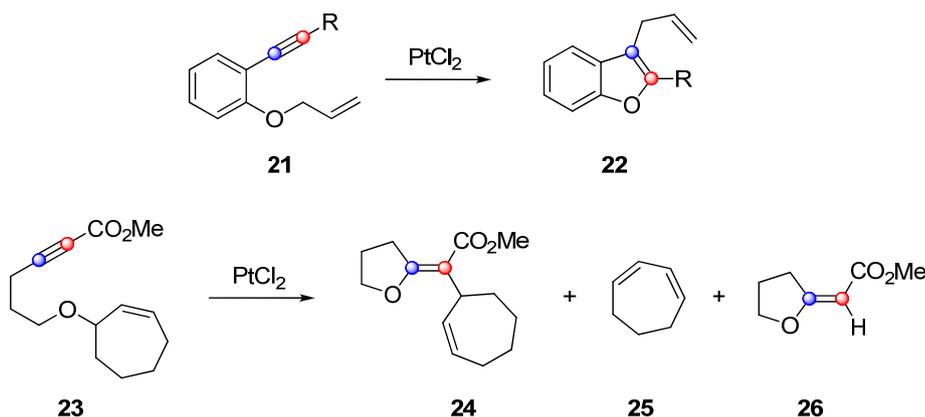


Schema 4: Synthese von 9- und 10-Brom-1,3-dimethylphenantren.

Die selektive Bildung der Reaktionsprodukte **19** und **20** lässt sich anhand des in Schema 3 gezeigten Mechanismus erklären. InBr₃ fungiert zwar ebenso wie AuCl als π -Säure und aktiviert die Dreifachbindung für den intramolekularen nukleophilen Angriff des elektronenreichen dimethylsubstituierten Phenylrestes. Im Gegensatz zu Au(I) kann In(III) aber die zur Darstellung von **20** erforderliche Vinyliden-Spezies **16** nicht in ausreichendem Maße stabilisieren und liefert daher 10-Brom-1,3-dimethylphenantren (**19**) als Produkt.^[5, 31]

In Analogie zur 1,2-Halogenverschiebung wurden auch 1,2-Protonenverschiebungen bei der Umsetzung terminaler Alkine beobachtet.^[38, 45] In diesem Zusammenhang gelang es *Buono et al.*, Palladium-Vinylidene mit Norbornadien in einer [2+1]-Zykloaddition abzufangen und somit ein weiteres Indiz für die Existenz von Vinylidenen als reaktive Zwischenstufen zu finden.^[46]

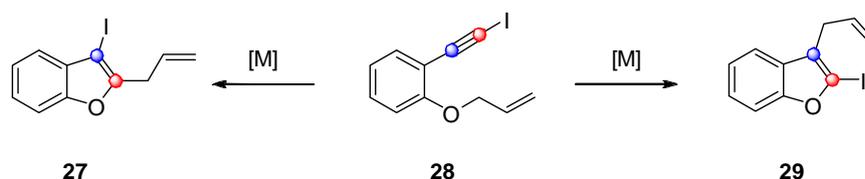
Eine andere Art der Verschiebung wurde bei den von *Fürstner et al.* und *Yamamoto et al.* beschriebenen Carboalkoxylierungen und Carboaminierungen von Dreifachbindungen beobachtet.^[13, 32, 47] Amine und Alkohole können aktivierte Dreifachbindungen unter Ausbildung heterozyklischer Systeme attackieren (siehe Kapitel 1, Schema 2). Tragen die Alkohol- oder Amin-Derivate kationenstabilisierende Gruppen, können diese wieder eingefangen und in das Produkt eingebaut werden (Schema 5).



Schema 5: Carboalkoxylierung von Alkinen.

In dieser Reaktion können neben Allyl- und Benzylgruppen auch MOM-, BOM- und SEM-Gruppen wandern. Da in Cross-Over-Experimenten kein Scrambling der wandernden Gruppen beobachtet werden konnte, deutet dies auf einen intramolekularen Prozess hin. Zudem legt die Isolierung von Cycloheptadien **25** als Nebenprodukt der Reaktion von **23** zu **24** die intermediäre Existenz eines allylischen Kations nahe, das zur Stabilisierung ein Proton abspaltet.^[13]

Eine Kombination der 1,2-Verschiebung und der Carboalkoxylierung in einer Reaktion schien interessant, da dies den selektiven Zugang zu 2,3-disubstituierten Benzofuranen wie **27** und **29** ermöglichen sollte (Schema 6). Erste Versuche hatten vor Beginn dieser Arbeit bereits vielversprechende Ergebnisse gezeigt.^[48] Auf Grundlage dieser Befunde sollte untersucht werden, ob es möglich ist, ein Set an Reaktionsbedingungen auszuarbeiten, das es gestattet, selektiv sowohl 2- als auch 3-halogensubstituierte Benzofurane (und Indole) wie **27** und **29** herzustellen.



Schema 6: Modell- und Testreaktion für die Synthese von 2- und 3-Iod-Benzofuranen.

2.1.2. Optimierung der Reaktionsbedingungen

Der Einfluss der Reaktionsbedingungen auf das Produktverhältnis¹ wurde im Wesentlichen am Modellsubstrat **28** untersucht. Anhand des in Schema 3 vorgeschlagenen Mechanismus wird ersichtlich, dass zur selektiven Synthese von Vinylidiod **27** ein Katalysator benötigt wird, der die intermediäre Bildung der Vinyliden-Spezies **16** stark begünstigt, so dass sie schneller als der nukleophile Angriff des Sauerstoffs an der aktivierten Dreifachbindung stattfindet. Umgekehrt erfordert die Bildung von Benzofuran **29** eine ausreichend starke π -Säure zur Aktivierung des Alkins, ohne das Vinyliden zu stabilisieren. Daher wurden zunächst verschiedene Metalle auf ihre

¹Die Zuordnung der in den Zykloisierungen erhaltenen Isomere zu ihren jeweiligen Strukturen wird im Anhang näher erläutert.

katalytischen Eigenschaften in der Umsetzung von Alkynyliodid **28** untersucht (Schema 6, Tabelle 1).

Tabelle 1: Katalytische Eigenschaften verschiedener Metalle in der Umsetzung von **28**.

Eintrag	Katalysator (mol%)	Lösungsmittel	Temperatur	Verhältnis 27/29 ^{a)}	Ausbeute ^{b)}
1	AuCl (12 %)	Toluol	80°C	4.1/1	77 %
2	AuCl ₃ (10 %)	Toluol	80°C	3.3/1	87 %
3	Ph ₃ PAuCl (10 %)	Toluol	100°C	4.2/1	63 %
4	PtCl ₂ (12 %)	Toluol	80°C	1/2.8	<60 %
5	InCl ₃ (5-50 %)	Toluol	80°C	-	- ^{c)}
6	InBr ₃ (20 %)	Toluol	80°C	1/1.3	< 55 %
7	[Rh(CO) ₂ Cl] ₂ /CO (10 %)	Toluol	80°C	1/2.5	<70 %
8	[Ir(COD)Cl] ₂ (12 %)	Toluol	80°C	1/5.6	<55 %
9	Ru(COD)Cl ₂ (10 %)	Toluol	80°C	1/-	25 %
10	Ru(COD)Cl ₂ /CO (10 %)	Toluol	80°C	1/10	62 %
11	Ru ₃ CO ₁₂ (10 %)	Toluol	80°C	1/5.8	55 %
12	Hg(OTf) ₂ (10 %)	Toluol	80°C	1/1.7	n.b. ^{d)}

^{a)} Die Selektivität der Reaktion wurde mittels ¹H NMR Spektroskopie ermittelt. ^{b)} Die Ausbeute bezieht sich auf die Massenbilanz der Reaktion nach der Filtration der Reaktionsmischung durch ein Silicagelpolster zum Abtrennen von Katalysator und zersetztem Startmaterial und dem Entfernen der Lösungsmittel *in vacuo*. Ist die Ausbeute mit <XX % angegeben, war das auf diese Weise erhaltene Rohprodukt noch in größerem Maße verunreinigt. ^{c)} kein Umsatz, Versuch durchgeführt von Paul Davies^[48] ^{d)} Die mit Hg(OTf)₂ katalysierte Reaktion war langsam und zeigte keine hohe Selektivität. Daher wurde auf eine Aufarbeitung verzichtet.

Die Analyse der Ergebnisse zeigt, dass die besten Resultate bei Verwendung von Au- und Ru-Katalysatoren erhalten wurden. Au-Katalysatoren lieferten als Hauptprodukt Benzofuran **27** in guten Ausbeuten und Selektivitäten (Einträge 1-3). Die Bevorzugung des Produktes der 1,2-Verschiebung wurde bereits von *Fürstner et al.* für die selektive Bildung von 9-Halophentrenen mit AuCl (Schema 4) beobachtet und mit der Fähigkeit von Au zur Stabilisierung der Vinyliden-Spezies **16** erklärt (Schema 3).^[31, 44]

Ru(COD)Cl₂ lieferte unter einer Argonatmosphäre ausschließlich Benzofuran **27**, allerdings nur in 25%iger Ausbeute (Eintrag 9). Die Reaktion verlief dabei sehr langsam, unvollständig und unter Zersetzung des Startmaterials. Hingegen bildeten Ru-Katalysatoren in Gegenwart von CO Benzofuran **28** als Hauptprodukt (Einträge 10 und 11). Diese unterschiedliche Selektivität der Ruthenium-Katalysatoren lässt sich ebenfalls anhand des in Schema 3 gezeigten Mechanismus mittels der Stabilität der Vinyliden-Spezies **16** erklären. Deren Bildung mit elektronenreichen Ru-Komplexen wie Ru(COD)Cl₂ steht im Einklang mit der Literatur.^[8, 45, 49, 50] CO-kordiniertes Ruthenium hingegen verfügt nicht mehr über genug Elektronendichte, um die Vinyliden-Spezies **16** ausreichend stabilisieren zu können und ergibt daher bevorzugt Benzofuran **28**.

Da jedoch die Ausbeuten bei der Verwendung von Ru(COD)Cl₂ in Toluol bei 80°C gering waren, wurde im weiteren Verlauf versucht, durch die Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel (DME, DMF, 1,2-Dichlorethan, Cyclohexan, Heptan, Dichlormethan und Et₂O) die Reaktionsbedingungen zu optimieren. Allerdings konnte keine Verbesserungen erzielt werden. Daher wurde anstelle von Ru(COD)Cl₂ auf Au(I) als Katalysator zurückgegriffen und versucht, dessen Selektivität zugunsten der Bildung des Benzofurans **27** durch Verwendung verschiedener Liganden und Lösungsmittel zu erhöhen (Tabelle 2).

Tabelle 2: Optimierung der Reaktionsbedingungen zur Bildung des Benzofurans **27** mittels Au(I)-Katalyse.

Eintrag	Katalysator (mol%)	Lösungsmittel	Temperatur	Verhältnis 27/29 ^{a)}	Ausbeute ^{b)}
1	AuCl (12 %)	Toluol	80°C	4.1/1	77 %
2	Ph ₃ PAuCl (10 %)	Toluol	80°C	4.6/1	u. U.
3	Ph ₃ PAuCl + AgOTf (14 % + 14 %)	Toluol	80°C	1.8/1	56 %
4	Ph ₃ PAuNTf ₂ (10 %)	Toluol	80°C	2.0/1	u. U.
5	[(Ph ₂ P) ₂ CH ₂]Au ₂ Cl ₂ (10 %)	Toluol	80°C	-	kein Umsatz
6	Et ₃ PAuCl (10 %)	Toluol	80°C	n.b.	kaum Umsatz
7	Me ₃ PAuCl (10 %)	Toluol	80°C	n.b.	kaum Umsatz
8	AuCl (12 %)	CH ₂ Cl ₂	RT	1.4/1	89 %
9	AuCl (12 %)	DMF	100°C	1/1	kaum Umsatz
10	AuCl (5 %)	Toluol	80°C	4.6/1 ^{c)}	u.U.

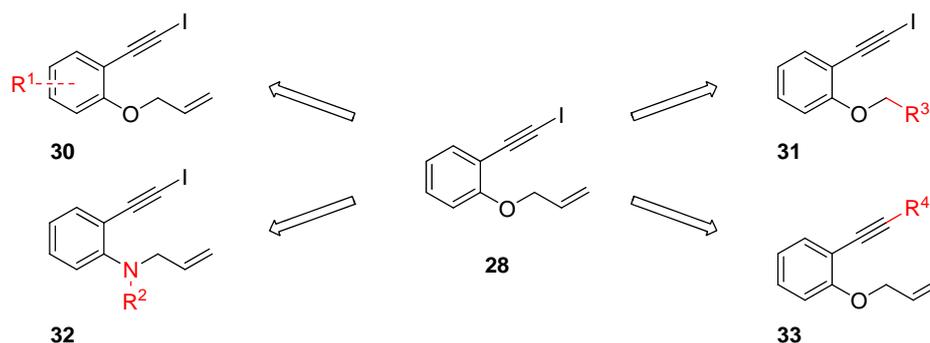
^{a)} Die Selektivität der Reaktion wurde mittels ¹H NMR Spektroskopie ermittelt. ^{b)} Die Ausbeute bezieht sich auf die Massenbilanz der Reaktion nach der Filtration der Reaktionsmischung durch ein Silicagelpolster zum Abtrennen von Katalysator und zersetztem Startmaterial und dem Entfernen der Lösungsmittel *in vacuo*; u.U.: unvollständiger Umsatz. ^{c)} Die Selektivität der Reaktion wurde mittels GC/MS Spektroskopie ermittelt.

Dabei zeigte sich, dass Liganden am Metallzentrum die Reaktivität herabsetzten (Einträge 2-7). Wurden weniger koordinierende Gegenionen wie Triflat oder Bis(trifluormethylsulfonyl)imid (Einträge 3 und 4) verwendet, stieg der Umsatz zu Lasten der Selektivität. Der dimere Komplex [(Ph₂P)₂CH₂]Au₂Cl₂ zeigte keinerlei Aktivität, die im Vergleich zu Ph₃P elektronenreicheren Liganden Et₃P und Me₃P erwiesen sich ebenfalls als nahezu inaktiv (Einträge 5-7). Auch die Variation der Lösungsmittel ergab keine Verbesserungen. Zwar war die Reaktion in CH₂Cl₂ sauber und schon bei RT innerhalb weniger Minuten beendet, doch wurde keine Selektivität zugunsten des Benzofurans **27** beobachtet (Eintrag 8).

Daher wurden die weiteren Untersuchungen zur Darstellung von 3-halogensubstituierten Benzofuranen und Indolen mit AuCl (10 mol%) als Katalysator in Toluol bei 80°C durchgeführt. Die Synthese von 2-halogensubstituierten Benzofuranen und Indolen wurde ebenfalls in Toluol bei 80°C untersucht, allerdings mit Ru(COD)Cl₂ (10 mol%) als Katalysator und unter CO-Atmosphäre.

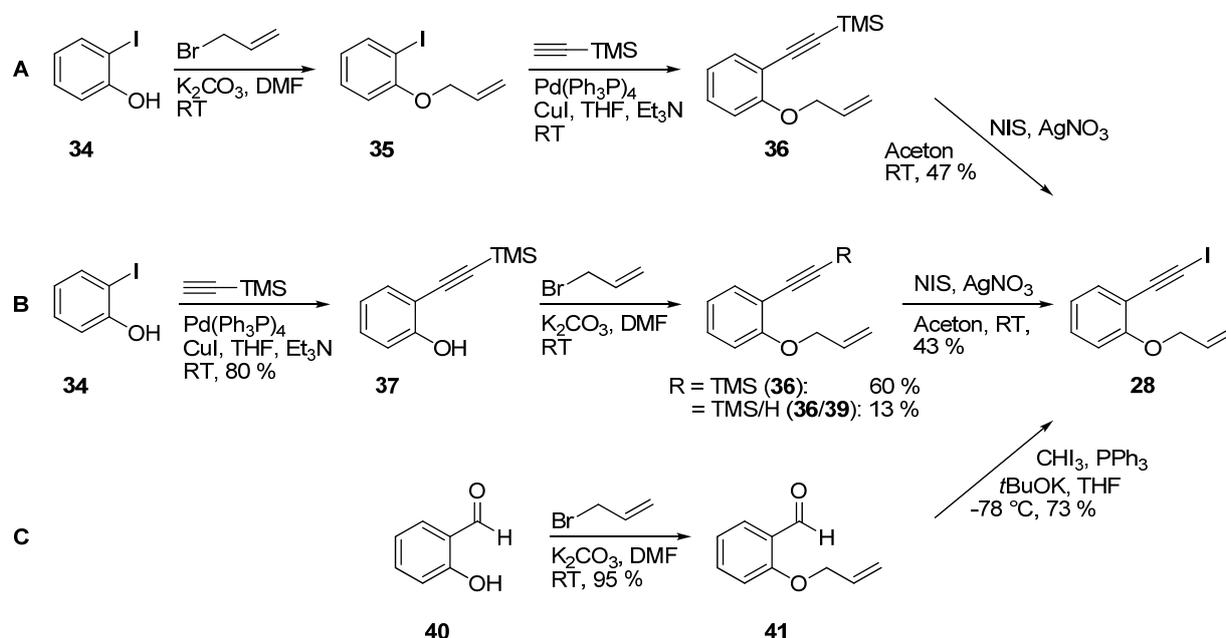
2.1.3. Synthese der Startmaterialien

Nachdem die Reaktionsbedingungen, die die besten Selektivitäten und Ausbeuten versprachen, ausgearbeitet waren, wurde das Substratspektrum der Reaktion untersucht. Das Startmaterial verfügt über vier systematisch änderbare Positionen (Schema 7). Zum einen kann das aromatische Rückgrat durch Substituenten variiert werden (**30**), zum anderen die Allylfunktion durch andere Gruppen ersetzt werden (**31**). Zudem ist es möglich, den Sauerstoff durch andere Nucleophile, wie z.B. Stickstoff, zu substituieren (**32**). Der Halogensubstituent der Dreifachbindung kann durch potentiell ebenfalls zu 1,2-Verschiebungen befähigte Gruppen, im einfachsten Fall z.B. durch ein Proton, ausgetauscht werden (**33**).



Schema 7: Strukturvariationen zur Untersuchung des Substratspektrums.

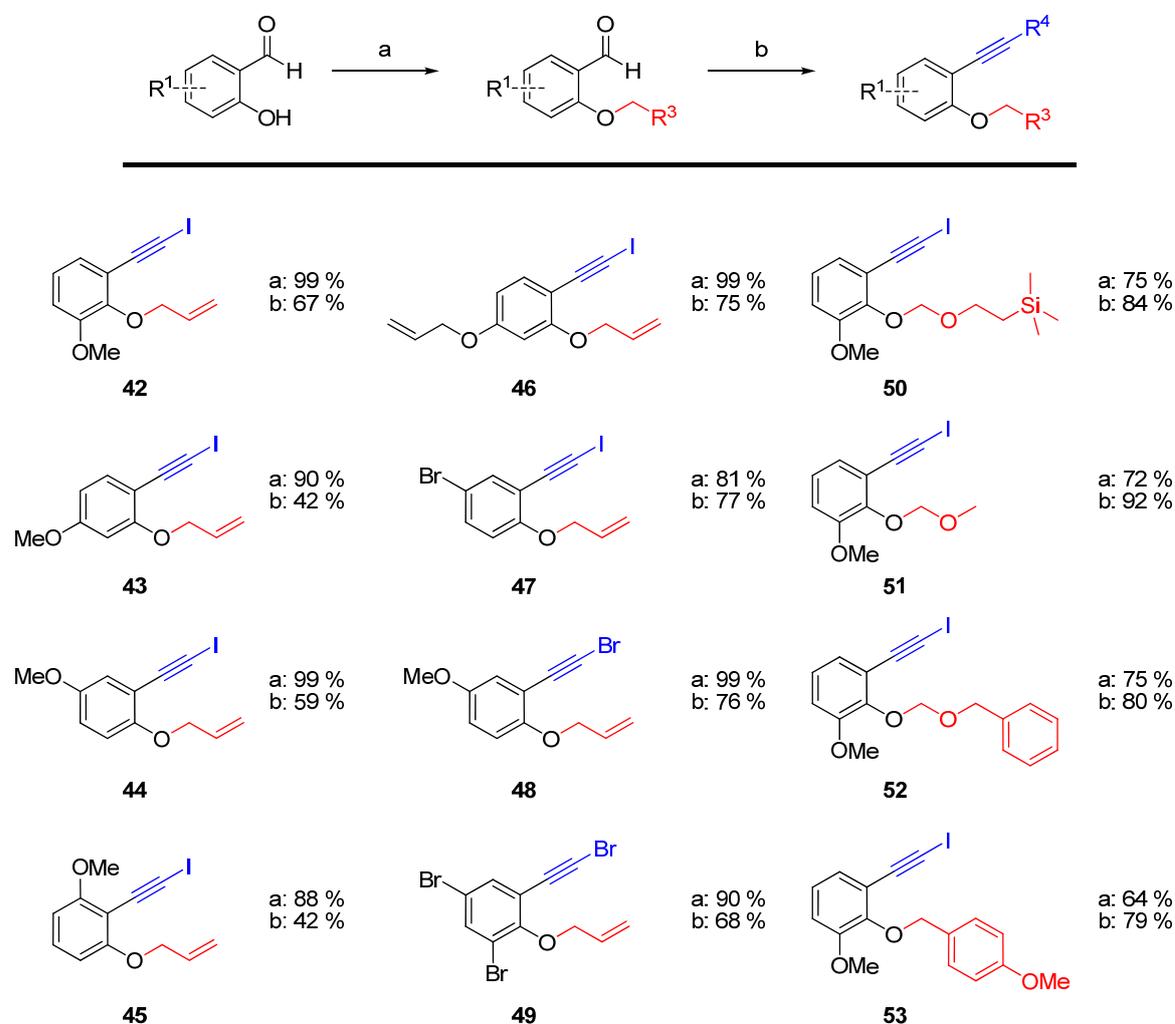
Allylether **28** war zu Beginn dieser Arbeit bereits synthetisiert worden.^[48] Allerdings war die Synthese ausgehend von 2-Iodphenol nicht unproblematisch, da sowohl die Ausbeuten nur moderat und die Reaktionen zum Teil unselektiv waren (Sequenz A und B, Schema 8).



Schema 8: Optimierte Darstellung von Allylether **28**.

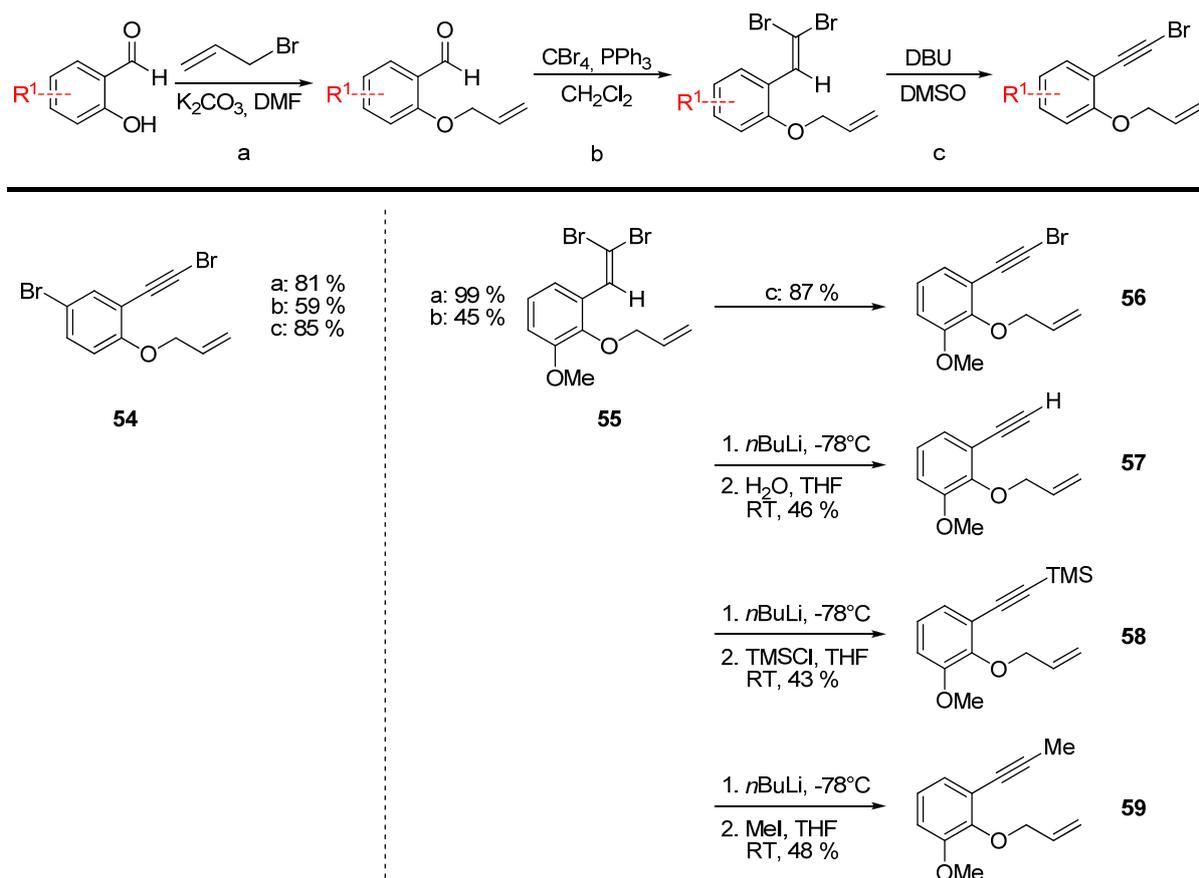
Jedoch konnte ausgehend von literaturbekanntem Benzaldehyd **41**^[51] Allylether **28** in nur einem Schritt über ein modifiziertes Corey-Fuchs-Protokoll nach *Michel et al.*^[52] in 73 % Ausbeute erhalten werden (Sequenz C, Schema 8). Damit war ein schneller und zuverlässiger Syntheseweg

gefunden, der die Darstellung der in Schema 7 skizzierten Derivate ermöglichte. Mit diversen kommerziell erhältlichen 2-Hydroxybenzaldehyd-Derivaten startend, wurden die in Schema 9 gezeigten Allylether analog der Sequenz **C** in Schema 8 aufgebaut. Wurde anstelle von Iodoform Tetrabrommethan verwendet, konnten die entsprechenden Bromalkine isoliert werden. Eine Variation der Schutzgruppen ermöglichte die Synthese von Verbindungen der Klasse **31**.



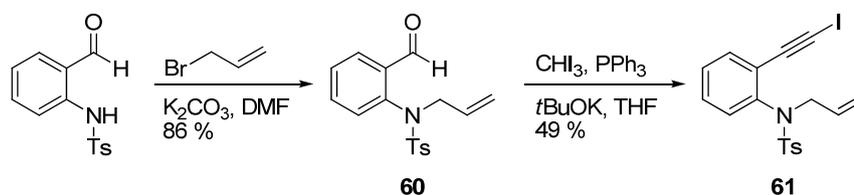
Schema 9: Darstellung einiger der in Schema 7 skizzierten Derivate.

Auf analoge Weise wurden zudem die Bromide **54** und **56** dargestellt (Schema 10).^[44, 53] Die Isolierung des Vinyldibromids ermöglichte dabei nicht nur durch Eliminierung von HBr in Gegenwart von DBU den Zugang zu Alkinylbromid **56**, sondern auch zum terminalen Alkin **57**, dem TMS-geschützten Allylether **58** und dem methylsubstituierten Alkin **59** in nur je einem Schritt. Somit waren auch unterschiedliche Derivate der Verbindungsklasse **33** verfügbar.



Schema 10: Substratsynthese über Vinyldibromide.

Ausgehend von *N*-(2-Formylphenyl)-4-methylbenzulfonamid^[54] wurde in einer der Sequenz C (Schema 8) analogen Reaktionsfolge Verbindung **61** dargestellt.



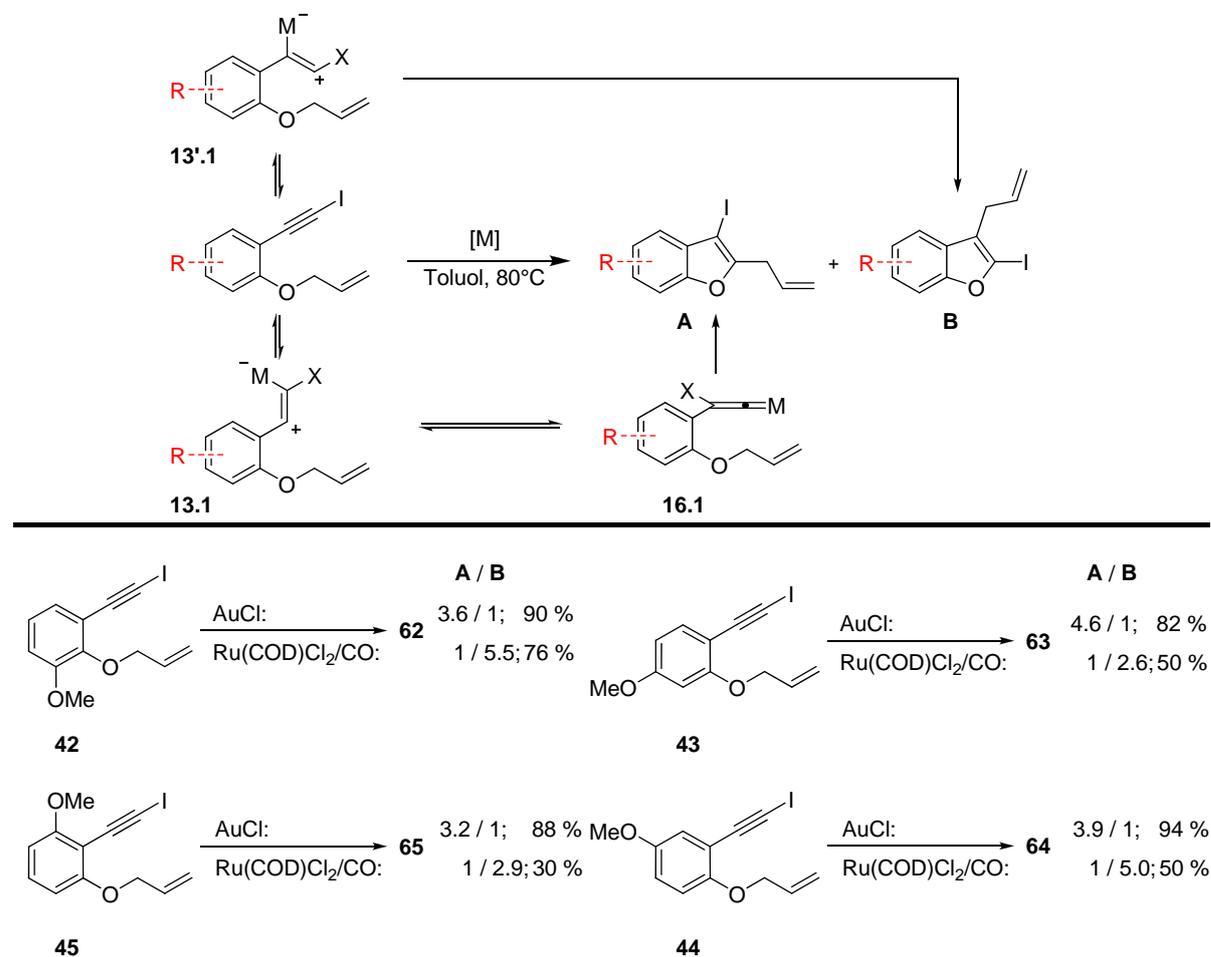
Schema 11: Synthese von Tosylamin **61**.

Somit konnten von allen vier in Schema 7 aufgeführten Substanzklassen Vertreter synthetisiert und anschließend den optimierten Zyklierungsbedingungen unterworfen werden.

2.1.4. Untersuchungen zur Substratbreite

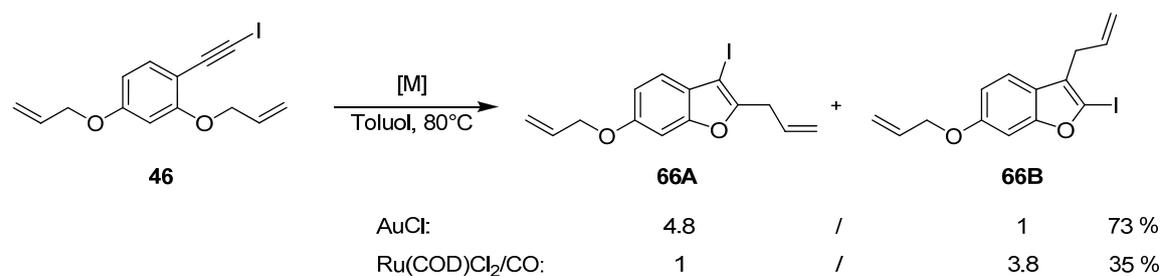
Zunächst wurde der Einfluss der elektronenschiebenden Methoxygruppe auf die Zyklierung getestet. Während in der AuCl-katalysierten Reaktion der Einfluss des Methoxy-Substituenten recht gering zu sein scheint – lediglich bei der Umsetzung von **43** ist bei nahezu konstanten Selektivitäten eine etwas geringere Ausbeute zu beobachten – bewirkt er beinahe eine Halbierung der Selektivität in der Ru-katalysierten Zyklierung, wenn er sich in *ortho*- bzw. *para*-Position zur Dreifachbindung befindet (Schema 12). Eine mögliche Ursache für diese Beobachtung ist, dass der Methoxysubstituent in *ortho*- oder *para*-Position die formal im kationischen Intermediat **13.1** auftretende positive Ladung besonders gut stabilisieren und

dadurch die Produktverteilung zugunsten der über Vinyliden **16.1** gebildeten Benzofurane **A** verschieben kann (siehe auch Schema 3). Die geringe Ausbeute in der Umsetzung des Allylphenylethers **45** mit $\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}_2$ unter CO -Atmosphäre lässt sich möglicherweise mit sterischen Wechselwirkungen zwischen dem an die Dreifachbindung komplexierenden Katalysator und der Methoxygruppe in direkter Nachbarschaft erklären.



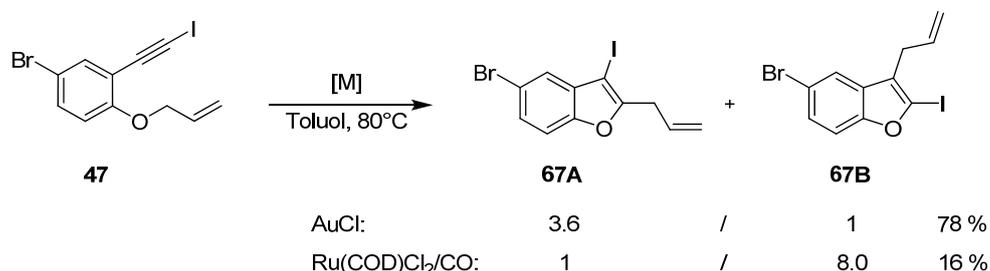
Schema 12: Einfluss von Methoxy-Substituenten.

Bisallyl **46** konnte ohne Schwierigkeiten zu den Benzofuranen **66A** und **66B** umgesetzt werden, ohne dass intermolekulare Konkurrenzreaktionen mit der zweiten Allylfunktion beobachtet wurden. Einzig die Reinigung der Produkte gestaltete sich relativ schwierig und gelang nur mittels präparativer DC (Schema 13).



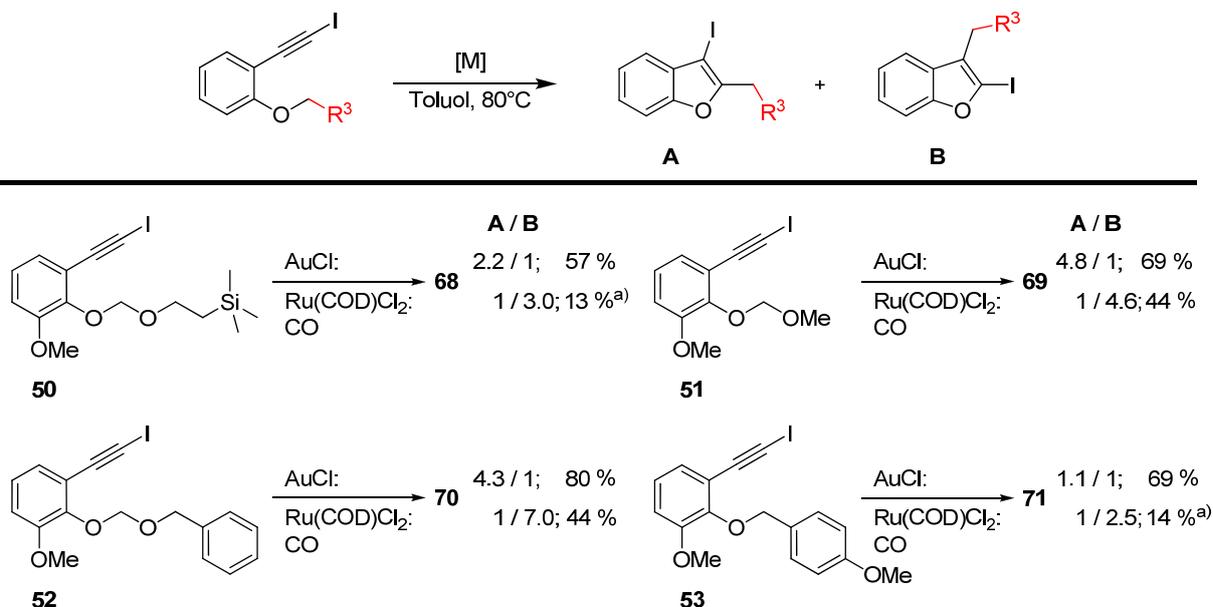
Schema 13: Zyklierung von Bisallyl **46**.

Bromid **47** bildet mit AuCl im Verhältnis von 3.6/1 Benzofuran **67A** in 78% Ausbeute. Erneut reagiert Ru(COD)Cl₂ deutlich empfindlicher auf die Substitution des aromatischen Rückgrates. Die Ausbeute sinkt auf nur noch 16 %. Dafür steigt die Selektivität auf 1/8.0 zugunsten des Benzofurans **67B** (Schema 14).



Schema 14: Zyklisierung von Bromphenyl **47**.

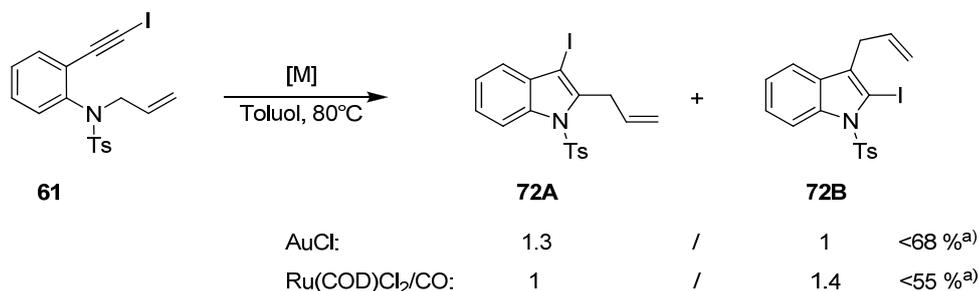
Da Allylphenylether **42** mit beiden Katalysatoren hohe Ausbeuten und gute Selektivitäten lieferte, wurde die Schutzgruppe an ebenfalls 3-methoxysubstituierten Phenylethern (Verbindungen **50-53**) variiert. Wie bereits zuvor beobachtet, ist die AuCl-katalysierte Zyklisierung hinsichtlich ihrer Ausbeuten relativ unempfindlich gegenüber Veränderungen am Substrat (Schema 15). Große Unterschiede gibt es hingegen bei der Ru-katalysierten Reaktion. Während die MOM- und BOM-substituierten Verbindungen **51** und **52** noch Ausbeuten von je 44 % geben, können nach der Zyklisierung der SEM- und PMB-Derivate **50** und **53** nur 13 % bzw. 14 % an verunreinigtem Produkt isoliert werden. Auch die Selektivitäten variieren stark. Diese Unterschiede sind insofern bemerkenswert, da die vier verwendeten Schutzgruppen in der Literatur bei Carboalkoxylierungen vergleichbare Reaktivitäten zeigen.^[32] Eine Erklärung für die sich ändernden Selektivitäten steht noch aus.



Schema 15: Zyklisierung mit alternativen Schutzgruppen. ^{a)} Das Produktgemisch konnte nicht vollständig gereinigt werden.

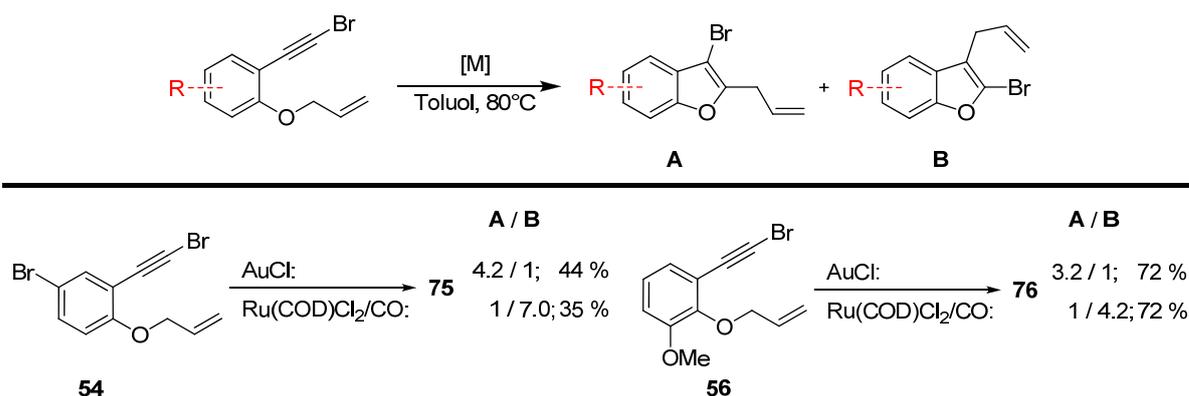
Tosylamin **61** konnte mit guten Ausbeuten in die Indole **72** überführt werden. Die Selektivität der Zyklisierung war jedoch mit Verhältnissen von 1.3/1 für AuCl bzw. 1/1.4 für Ru(COD)Cl₂/CO

unerwartet niedrig (Schema 16). Zudem wurde eine weitere Verbindung gebildet, die jedoch nicht abgetrennt und identifiziert werden konnte.²



Schema 16: Synthese von 2,3-substituierten Indolen. ^{a)} Rohausbeute von noch verunreinigten Produkten. Die Selektivität der Reaktion wurde mittels GC/MS Spektroskopie ermittelt.

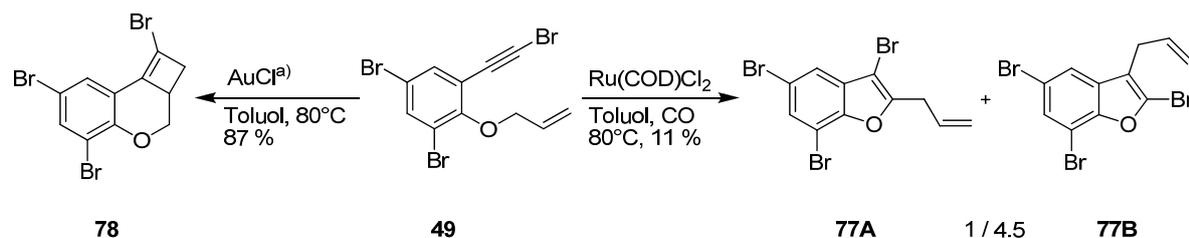
5-Bromalkin **54** und 3-Methoxyalkin **56** reagieren sowohl in Gegenwart von AuCl als auch von Ru(COD)Cl₂ in moderaten bis guten Ausbeuten mit Selektivitäten, die denen der iodsubstituierten Analoga **47** und **42** entsprechen (Schema 17, siehe auch Schema 14 und Schema 12). Erneut wird deutlich, dass die elektronenschiebende Methoxygruppe in 3-Position die Benzofuranbildung fördert, während das elektronenärmere 5-Bromalkin **54** zwar schlechtere Ausbeuten aber höhere Selektivitäten gibt.



Schema 17: Zyklierung bromsubstituierter Alkine.

Interessanterweise ändert sich die Reaktivität nahezu vollständig, wenn ein weiterer Bromsubstituent in das Rückgrat eingeführt wird. Tribromid **49** bildet mit Ru(COD)Cl₂ die isomeren Benzofurane **77** in nur noch 11% Ausbeute. Mit AuCl hingegen wird überraschenderweise Cyclobuten **78** in 87 % Ausbeute erhalten (Schema 18).

²Obwohl die Isomere **72A** und **72B** säulenchromatographisch getrennt werden konnten, gelang keine zweifelsfreie Zuordnung anhand der erhaltenen spektroskopischen Daten, da die unbekannte Verbindung mit **72A** koeluierte (siehe Experimentalteil).



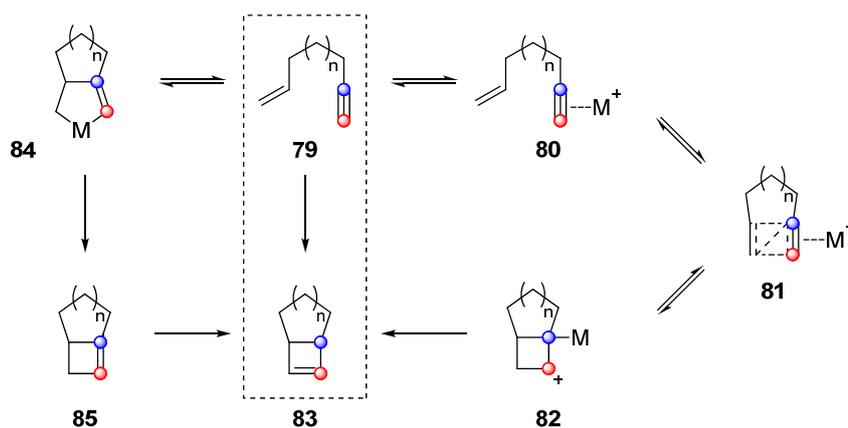
Schema 18: Zyklierung von **49** zu Indolen **77** und Cyclobutenen **78**. ^{a)}20 mol%.

Die Ursache für diese Reaktivitätsänderung ist unbekannt, zeigt jedoch erneut, dass durch geringe Modifikationen verschiedene Produkte zugänglich sind. Diese neuartige Zykloisomerisierung zum Cyclobuten erschien als lohnenswerter Gegenstand weiterer Untersuchungen. Da zudem die erreichbaren Selektivitäten in der Benzofuransynthese nur moderat waren und $\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}_2$ als Katalysator sensibel auf Variationen am Substrat reagierte, wurde der weitere Fokus der Arbeit auf die an **78** erstmals beobachtete Bildung der Cyclobutene gelegt. Die dazugehörigen Arbeiten werden in Kapitel 2.2. besprochen.

2.2. Cyclobuten-Synthese

2.2.1. Kenntnisstand und Aufgabenstellung

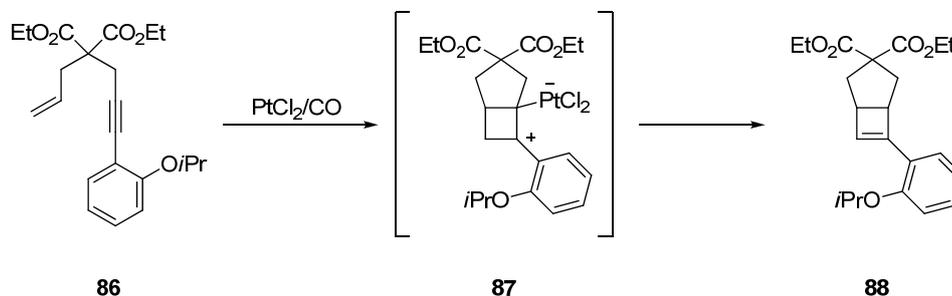
Die Metall-katalysierte Bildung von Cyclobutenen wurde bereits mehrfach in der Literatur beschrieben. Dabei ist von zwei unterschiedlichen Reaktionsmechanismen auszugehen (Schema 19). Zum einen kann die Aktivierung des Enins über die Koordination eines π -sauren Katalysators an die Dreifachbindung mit anschließender Bildung des nicht-klassischen Kations **81** erfolgen. Möglich ist aber auch die Ausbildung eines Metallazyklus **84** durch oxidative Addition des Katalysators und Bildung des Cyclobutens **85** durch reduktive Eliminierung. Beiden Reaktionspfaden eigen ist eine formale 1,3-H-Verschiebung, um eine energetisch ungünstige Bildung der Doppelbindung am Brückenkopf zu verhindern.^[55, 56]



Schema 19: Mechanismen der metall-katalysierten Cyclobutenbildung.

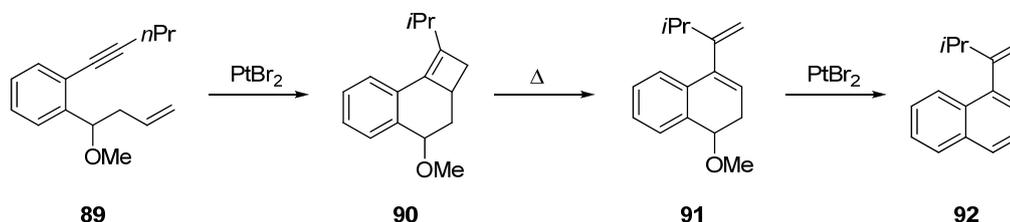
Bei Verwendung von PtCl_2 oder kationischen Gold-Komplexen werden in der Regel aufgrund ihrer π -Azidität kationische Intermediate postuliert.^[16, 17, 31, 36, 57-59] So gelang *Fürstner et al.* durch die Wahl geeigneter, positive Ladungen stabilisierender Substituenten am Alkin die selektive

Synthese von Cyclobutenen aus 1,6-Eninen (Schema 20). Die Reaktionsführung unter CO-Atmosphäre erhöht dabei die π -Azidität des PtCl_2 und somit die positive Ladung im Übergangszustand, die durch die aromatischen Substituenten in benzylicher Position unter Ausbildung eines intermediären Cyclobutylkations stabilisiert wird.^[21]



Schema 20: Selektive Cyclobutenbildung *via* Stabilisierung einer reaktiven Zwischenstufe.

Zwei weitere Beispiele einer derartigen Zykloisomerisierung wurden von *Echavarran et al.* bei Verwendung von kationischen Au(I)-Komplexen beobachtet.^[60] *Yamamoto et al.* konnten bei der Synthese von Vinylnaphthalenen in einem Fall Cyclobuten **90** isolieren.^[61] Obwohl sie einen metallazyklischen Übergangszustand nicht ausschließen, halten sie doch den Weg über die kationischen Intermediate **81** und **82** für wahrscheinlicher. Im weiteren Verlauf wurde Cyclobuten **90** thermisch geöffnet und Vinylnaphthalen **92** durch Lewis-Säure-katalysierte Eliminierung von Methanol erhalten. Die Isolierung von **90** und **91** war für die Durchführung der Sequenz nicht nötig und diente nur zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus.



Schema 21: Bildung von Vinylnaphthalenen mittels Pt-katalysierter Zykloisomerisierung.

In der Literatur ebenfalls zu finden sind Zyklierungen zu Cyclobutenen, die vermutlich über metallazyklische Intermediate verlaufen. So konnten *Trost et al.* bei der Umsetzung von 1,6-Eninen mit [1,2,3,4-Tetrakis(methoxycarbonyl)-1,3-butadien-1,4-diyl]palladium(II) (TCPC) u.a. Cyclobutene als Reaktionsprodukte beobachten.^[20, 22, 62] Insbesondere jedoch bei Ru-katalysierten Reaktionen wird die Existenz metallazyklischer Zwischenstufen als weit verbreitet angenommen.^[8, 63-65]

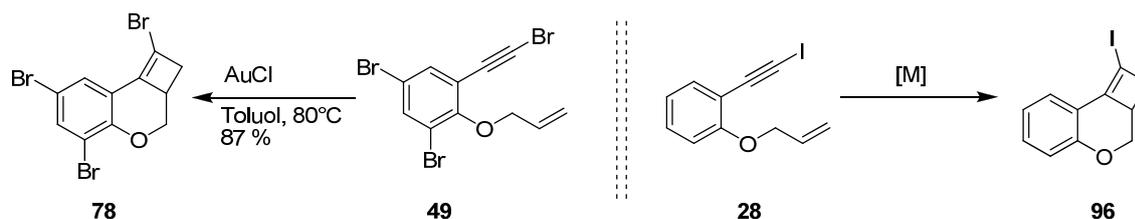
Die Nutzung von RuCp^* -Katalysatoren zur Durchführung intermolekularer [2+2]-Zykloadditionen ist u.a. von *Watanabe et al.*^[66-68] und *Tam et al.*^[69-80] intensiv untersucht worden. Ausgangsmaterialien sind zumeist Norbornen- oder Norbornadienderivate, deren Ringspannung die Triebkraft der Reaktion liefert. Die Zykloadditionen erweisen sich dabei als relativ robust sowohl gegenüber verschiedenen Substituenten am Alkin als auch am Olefin.



Schema 22: Cp*Ru-katalysierte [2+2]-Zykloaddition.

Ungeachtet der Substratbreite lassen sich dennoch Abstufungen in der Reaktivität der eingesetzten Alkine beobachten.^[72, 74] Zum einen verlangsamen sterisch anspruchsvolle Substituenten X die Reaktion, zum anderen führen elektronenziehende Gruppen zu einer schnelleren Umsetzung. So nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit von X = Methyl über -COOR hin zu Halogenen zu. Chlor-substituierte Alkine reagieren um den Faktor 4.5 schneller als ihre Brom-Analoga. Mögliche Ursache für diesen Trend kann eine leichter verlaufende oxidative Zyklierung aufgrund der elektronenärmeren Dreifachbindung sein.

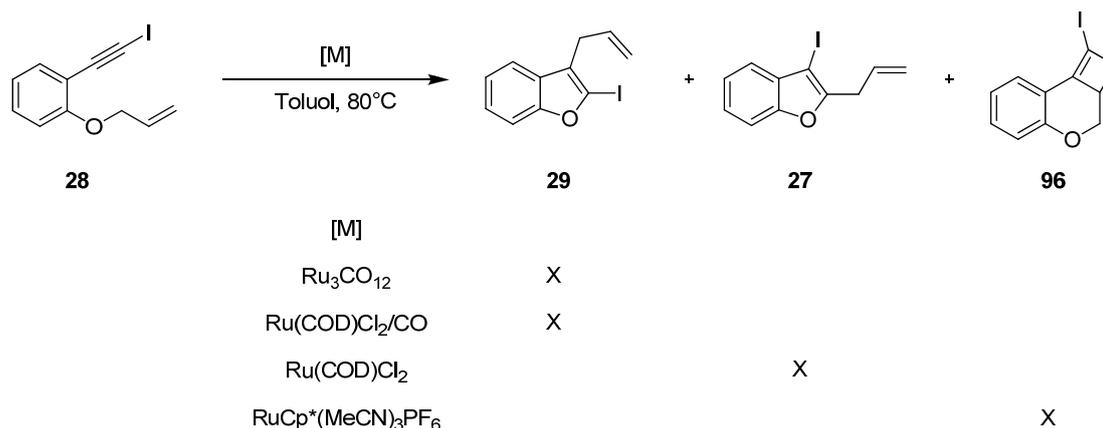
Basierend auf der unerwarteten Bildung des Cyclobutens **78** (Kapitel 2.1.4, Schema 16) sollten Reaktionsbedingungen ausgearbeitet werden, die ausgehend von den bereits in Kapitel 2.1.3. beschriebenen und unkompliziert darstellbaren 1,7-Eninen Zugang zu Cyclobutenen des Typs **96** ermöglichen (Schema 23).



Schema 23: Aufbau von Cyclobutenen aus 1,7-Eninen.

2.2.2. Optimierung der Reaktionsbedingungen

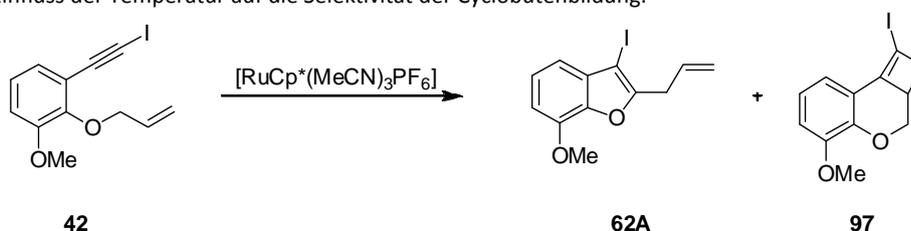
Die Verwendung von AuCl als Katalysator zur Cyclobutenbildung war nicht auf andere Substrate übertragbar (siehe Kapitel 2.1.4.). Um die Substratbreite der Cyclobutenbildung zu erweitern, mussten daher breiter anwendbare Reaktionsbedingungen ausgearbeitet werden. Aufgrund der in Kapitel 2.2.1. beschriebenen Datenlage in der Literatur wurden zunächst Ru-Komplexe untersucht (Schema 24). Qualitative Vorversuche in Toluol bei 80°C zeigten dabei einen erheblichen Einfluss des Liganden auf die Selektivität der Produktbildung. War in Gegenwart von CO Benzofuran **29** das Hauptprodukt der Zykloisomerisierung, so bildete Ru(COD)Cl₂ bevorzugt Benzofuran **27**. Die Verwendung von Cp*-Liganden führt zu Cyclobuten **96** als Hauptprodukt.



Schema 24: Einfluss verschiedener Ru-Katalysatoren auf die Zykloisomerisierung von **28**. Gezeigt ist jeweils das Hauptprodukt der Zykloisomerisierung.

Um die Selektivität weiter zu erhöhen, wurde zudem der Einfluss der Temperatur auf den Reaktionsverlauf untersucht (Tabelle 3).

Tabelle 3: Einfluss der Temperatur auf die Selektivität der Cyclobutenbildung.

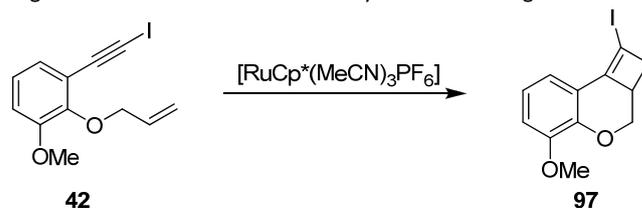


Eintrag	Lösungsmittel	Temperatur	Verhältnis 97/62A ^{a)}	Ausbeute ^{b)}
1	Toluol	80°C	1,6/1	65 % ^{c)}
2	THF	45°C	16/1	85 %
3	THF	RT	1/0	75 %
4	THF	0°C	1/0 ^{d)}	n.b.

^{a)} Die Selektivität der Reaktion wurde mittels ¹H NMR Spektroskopie ermittelt. ^{b)} Die Zykloisomerisierungen wurden mit 5 mol% Katalysator durchgeführt. ^{c)} 10 mol% Katalysator ^{d)} Die Selektivität der Reaktion wurde mittels GC/MS Spektroskopie ermittelt.

Die Verringerung der Temperatur von 80°C auf 45°C erhöht zusammen mit dem Wechsel von Toluol zu THF die Selektivität zugunsten der Cyclobutenbildung erheblich. Bei Raumtemperatur wird ausschließlich Cyclobuten **97**³ in 75 % Ausbeute gebildet. Ein weiteres Absenken der Reaktionstemperatur auf 0°C hingegen resultiert in unvollständigem Umsatz. Für die Bildung des bei der Darstellung von Benzofuran **62A** als Intermediat postulierten Vinyliden **16** ist demzufolge vermutlich eine höhere Aktivierungsenergie nötig als zur Bildung des Metallzyklus **84**, was eine selektive Reaktionsführung bei Raumtemperatur ermöglicht.

³Die Cyclobuten-Struktur wurde durch intensive NMR Studien an den Verbindungen **97**, **150**, **155** und **156** bestätigt. Eine genaue Zuordnung der NMR Spektren findet sich im Experimentalteil.

Tabelle 4: Einfluss des Lösungsmittels auf die Selektivität der Cyclobutenbildung.

Eintrag	Lösungsmittel	Temperatur	Kat. (mol%)	Ausbeute
1	THF	RT	5	75 %
2	CH ₂ Cl ₂	RT	5	≈ 35 % ^{a)}
3	Et ₂ O	RT	10	kaum Umsatz
4	MeOH	RT	10	kaum Umsatz
5	DMF	RT	5	94 %

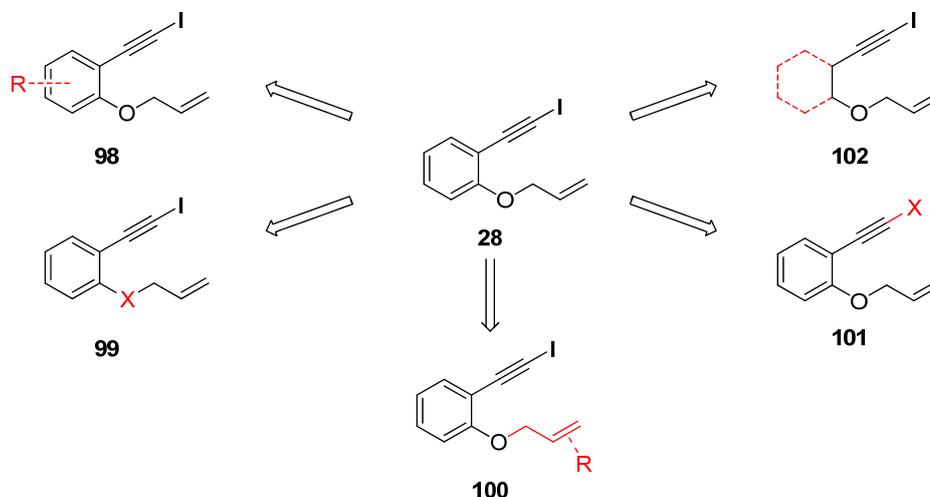
^{a)} Umsatz; bestimmt mittels GC/MS Spektroskopie.

Neben der Temperatur beeinflusst auch die Wahl des Lösungsmittels das Ergebnis nachhaltig. Während in Et₂O oder Methanol auch bei einer Katalysatorbeladung von 10 mol% kaum Umsatz zu beobachten ist, kann bei der Verwendung von DMF anstelle von THF die Ausbeute um knapp 20 % gesteigert werden. Auch ist die Reaktion in DMF binnen weniger Minuten beendet, während die Reaktion in THF ungefähr 1 h dauert.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurden die folgenden Untersuchungen in der Regel in DMF bei Raumtemperatur mit 5 mol% RuCp*(MeCN)₃PF₆ als Katalysator durchgeführt. Die Reinigung der Produkte erfolgte über neutralem Aluminiumoxid (Alox) oder Florisil®.

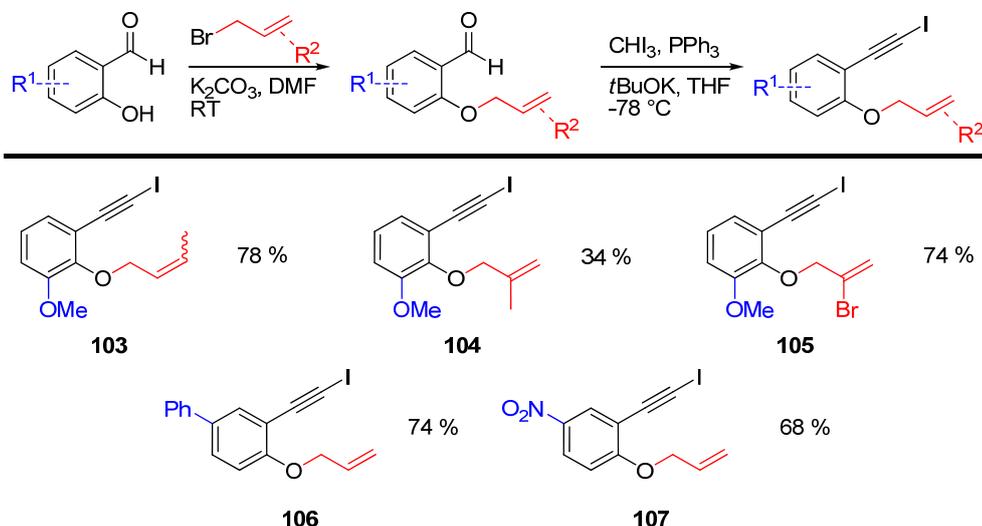
2.2.3. Synthese der Startmaterialien

Bei den Untersuchungen zur Substratbreite konnte auf die für die Synthese der Benzofuranderivate dargestellten Startmaterialien zurückgegriffen werden (Kapitel 2.1.3.). Zudem wurden weitere Enine hergestellt, um Aussagen über den Einfluss verschiedener Substituenten auf die Cyclobutenbildung zu ermöglichen (Schema 25).



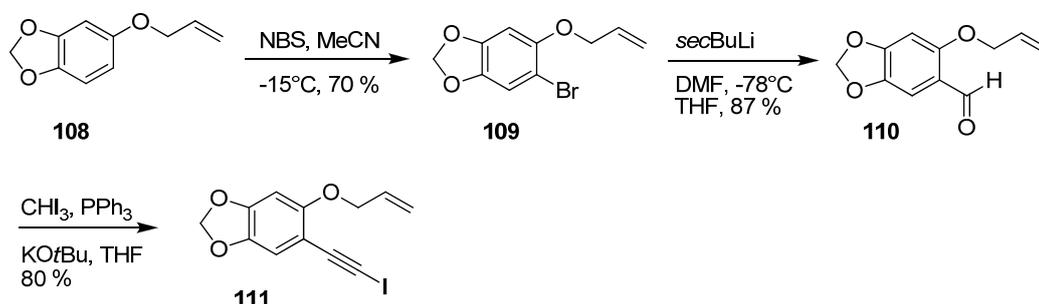
Schema 25: Variable Positionen zur Untersuchung des Substratspektrums.

Durch die Einführung von Methyl- und Bromidgruppen in die Allylfunktion sollte untersucht werden, ob höher substituierte Cyclobutene mittels dieser Methodik darstellbar sind (Schema 26). Die Nitrogruppe sollte exemplarisch das Verhalten elektronenarmer Systeme veranschaulichen.



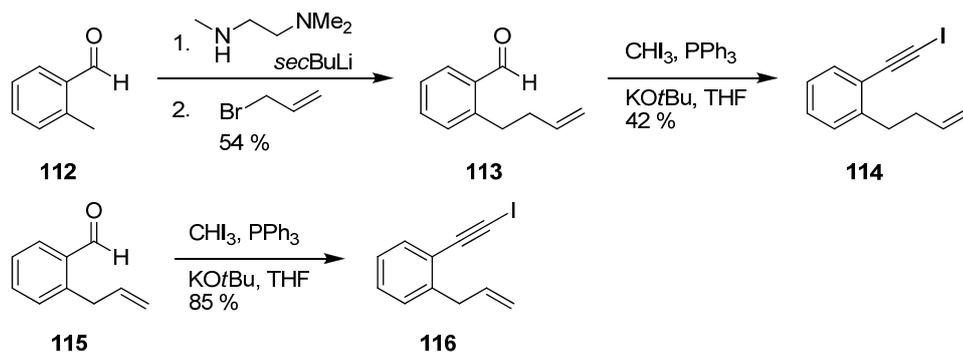
Schema 26: Darstellung weiterer 1,7-Enine; Ausbeuten über zwei Stufen.

Der Einfluss weiterer Sauerstoffs substituenten konnte mit Dioxol **111** untersucht werden, dessen Synthese in Schema 27 gezeigt ist.



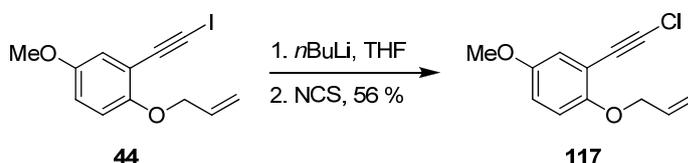
Schema 27: Darstellung des Dioxols **111**.

Rein carbazyklische Systeme sollten ausgehend von den Substraten **114** und **116** zugänglich sein (Schema 28). Während mit Iodid **114** die carbazyklische Variante des [4.2.0]-Bicyklus aufgebaut werden sollte, würde **116** die Synthese eines um ein Kohlenstoffatom verkürzten [3.2.0]-bicyklischen Systems ermöglichen.



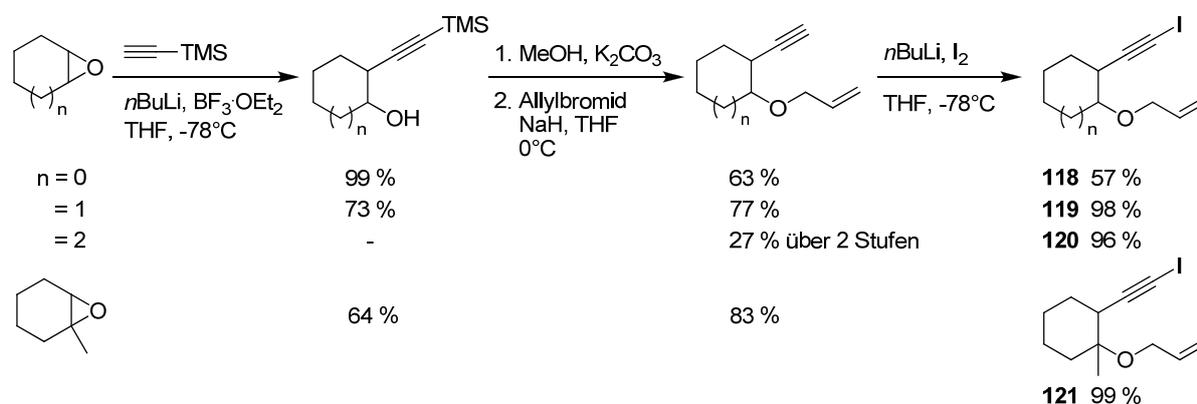
Schema 28: Darstellung der Iodide **114** und **116**.

Da chlorsubstituierte Alkine in den von *Tam et al.* mit Norbornenen beschriebenen [2+2]-Additionen eine höhere Reaktivität aufweisen als ihre iod- oder bromsubstituierten Analoga, wurde Chloralkin **117** aus dem entsprechenden Iodid hergestellt.^[72, 74]

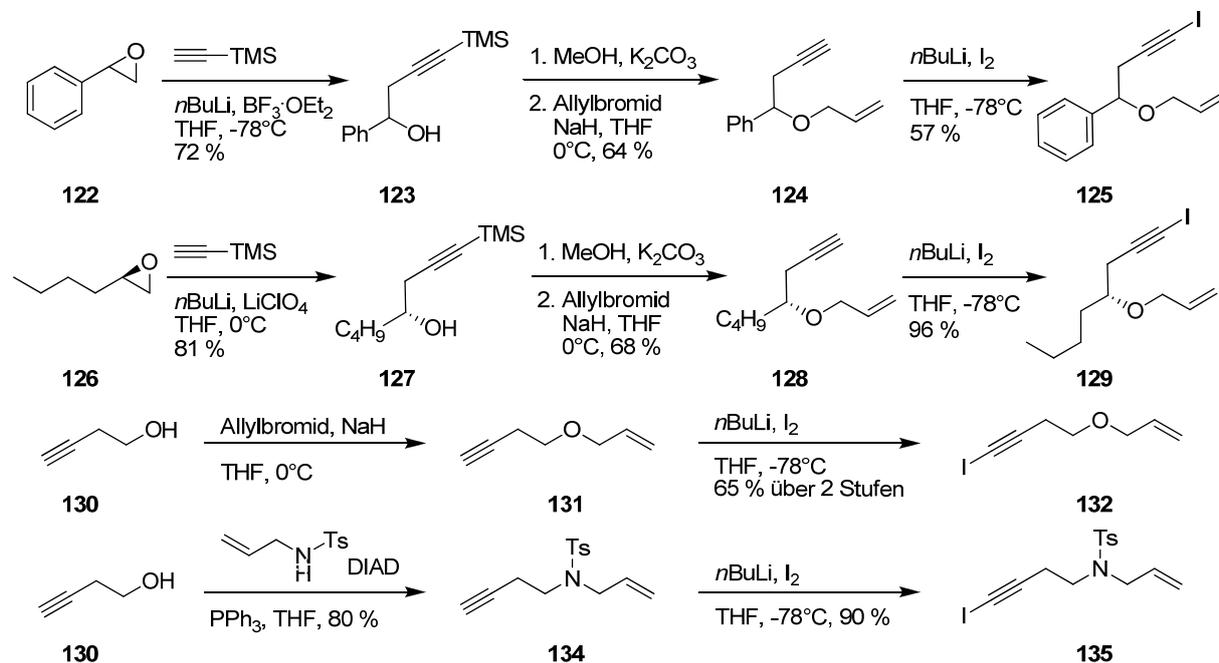


Schema 29: Synthese des Chloralkins **117**.

Weiter sollten auch Verbindungen mit gesättigtem Rückgrat verwendet werden, deren Synthese in Schema 30 und Schema 31 gezeigt ist.



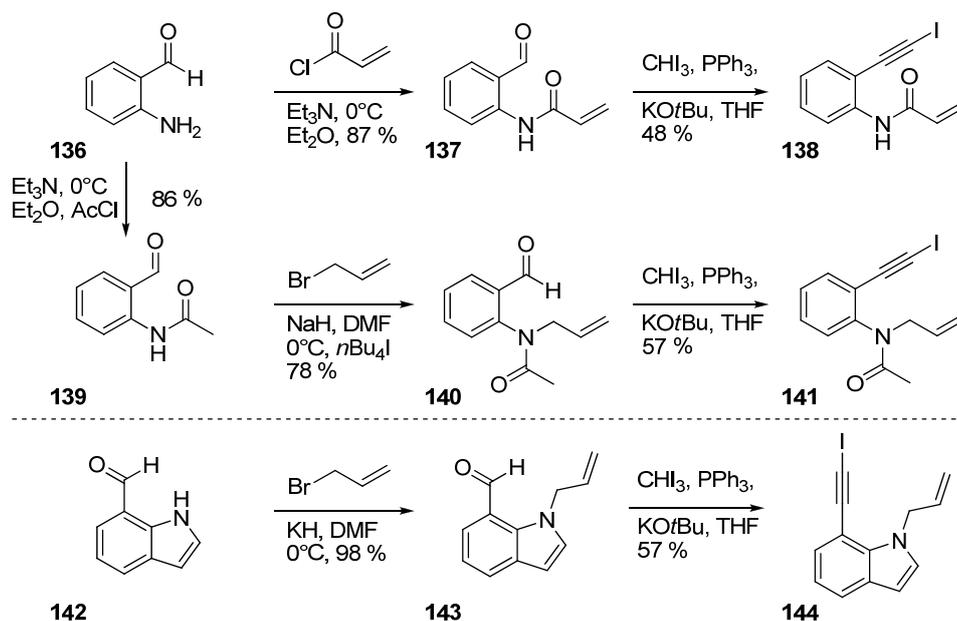
Schema 30: Synthese von Iodalkinen mit gesättigtem, zyklischem Rückgrat.



Schema 31: Synthese von Iodalkinen mit gesättigtem, azyklischem Rückgrat.

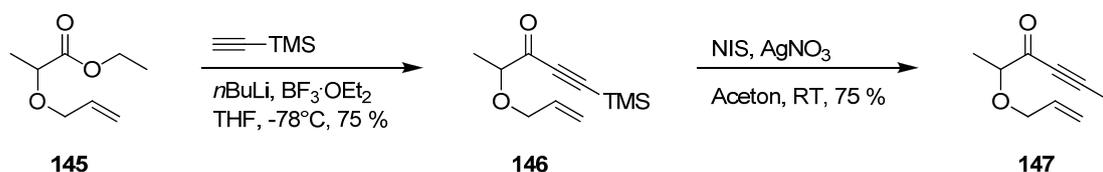
Der Aufbau weiterer N-heterozyklischer Systeme sollte mit den Substraten **138**, **141** und **144** untersucht werden. Während Indol **144** im Falle einer erfolgreichen Isomerisierung ein tetrazylisches System zugänglich machen würde, sind aufgrund der Reaktivität der Amide **138**

und **141** eventuell Aussagen über die Effekte elektronischer Einflüsse auf die Doppelbindung möglich (Schema 32).



Schema 32: Substrate für den Aufbau N-heterozyklischer Ringe.

Pentanon **147** wurde aus 2-Hydroxypropionsäure durch Alkinylierung und Iodierung dargestellt (Schema 33).



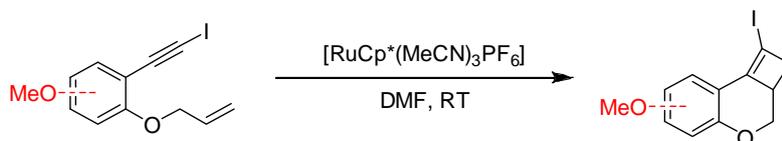
Schema 33: Darstellung von Pentinon **147**.

Somit konnten von allen in Schema 25 aufgeführten Substanzklassen Vertreter synthetisiert und anschließend den optimierten Zyklierungsbedingungen ausgesetzt werden.

2.2.4. Untersuchungen zur Substratbreite

Zunächst wurde untersucht, welchen Einfluss die Position der Methoxygruppe am aromatischen Rückgrat auf die Cyclobutenbildung hat (Schema 34). Befindet sich die Methoxygruppe in *meta*-Stellung zum Alkin, werden die entsprechenden Cyclobutene **97** und **150** in hohen Ausbeuten erhalten. Befindet sich der Methoxysubstituent jedoch in *ortho*- oder *para*-Position zur Dreifachbindung, werden die Cyclobutene nur noch in moderaten Ausbeuten gebildet. Im Fall des 6-Methoxyalkins **45** bedarf es sogar einer Katalysatorbeladung von 10 mol%, um eine akzeptable Ausbeute zu erlangen. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte die bereits in Kapitel 2.1.4, Schema 10, diskutierte Stabilisierung des Vinylidens **16** als in diesem Fall ebenfalls zugängliche, allerdings unerwünschte Zwischenstufe sein, die in DMF zur Zersetzung führt (siehe Kapitel 2.1.2., Tabelle 2). Dies ist möglicherweise Ursache der geringen Massenbilanzen bei der Bildung der Iodide **149** und **151**. Die im Vergleich zu **43** noch weiter herabgesetzte Reaktivität von **45**

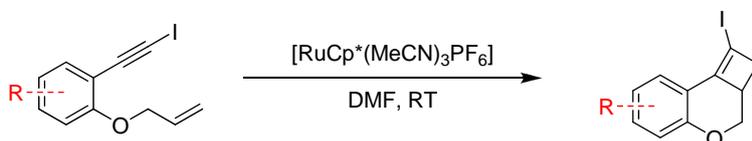
könnte zudem ihre Ursache in sterischen Wechselwirkungen zwischen dem reaktiven Zentrum und der Methoxygruppe selbst haben.



Substrat	Produkt	[Ru] mol%	Ausbeute	Substrat	Produkt	[Ru] mol%	Ausbeute
42	97	5	94 %	43	149	5	45 %
44	150	5	81 %	45	151	5 10	27 % (40 % BRSM) 45 % (68 % BRSM)

Schema 34: Einfluss von Methoxy-Substituenten am aromatischen Rückgrat.

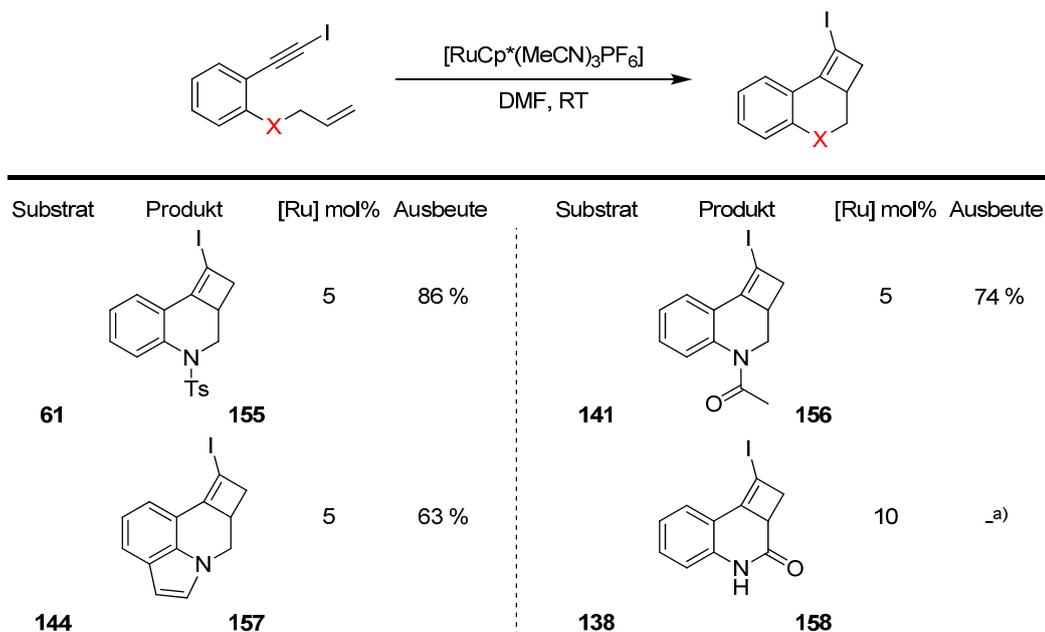
Auch andere elektronenschiebende Substituenten zeigen vergleichbares Verhalten (Schema 35). 5-Phenyl-substituiertes Iodid **106** reagiert mit 86 % Ausbeute zum Cyclobuten **153**. Dioxol **111** hingegen liefert das Produkt **152** in nur 45 %. Der deaktivierende Effekt des Sauerstoffs in *para*-Position scheint der in diesem Fall bestimmende Faktor zu sein.



Substrat	Produkt	[Ru] mol%	Ausbeute	Substrat	Produkt	[Ru] mol%	Ausbeute
111	152	6	45 % (63 % BRSM)	106	153	5	86 %
107	154	5	Spuren				

Schema 35: Variationen über elektronische Einflüsse an Phenyl.

Die elektronenziehende Nitrogruppe bewirkt einen starken Rückgang der Reaktivität sowie eine geringere Selektivität der Reaktion (Schema 35). Die Reaktion verlief unvollständig und unter Bildung von nicht identifizierbaren Zersetzungsprodukten.

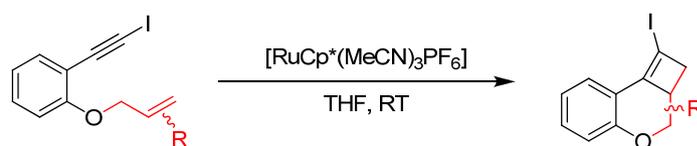


Schema 36: Aufbau N-heterozyklischer Systeme. ^{a)} Die Reaktion wurde in CH₂Cl₂ durchgeführt.

N-Heterozyklische Systeme sind mittels dieser Zykloisomerisierung ebenfalls zugänglich. Tosylamid **61** und Acylamid **141** bilden die entsprechenden Cyclobutene **155** und **156**⁴ in guten Ausbeuten. Ausgehend vom indolbasierten Iodid **144** ist sogar der strukturell komplexe Tetrazyklus **157** zugänglich. Lediglich bei Verwendung des Acrylamids **138** findet keine Reaktion statt. Cyclobuten **158** wird auch bei doppelter Katalysatorbeladung nicht gebildet. Ob die Konjugation der Doppelbindung zum Amid Ursache für ihre verminderte Reaktivität ist oder ob beispielsweise sterische Aspekte eine Rolle spielen, wurde nicht weiter untersucht.

Durch den Einsatz der Iodide **103-105** sollte der Einfluss substituierter Allylfunktionen auf die Cyclobutenbildung untersucht werden (Schema 37). Da in DMF keine Reaktion beobachtet werden konnte, wurden die Substrate in THF umgesetzt, was in der Regel zwar langsamere Reaktionen, aber eine höhere Lebensdauer des Katalysators bewirkte. Wurde das terminal substituierte Iodid **103** als *E/Z*-Gemisch den Zyklierungsbedingungen unterworfen, zeigte die Reaktionskontrolle mittels GC/MS zwar nur Spuren an Produkt, aber zugleich eine Änderung des *E/Z*-Verhältnisses zugunsten des *E*-Isomers. Auch bei Verwendung des reinen *Z*-Isomers wurde jedoch kein ausreichender Umsatz generiert. Iodid **104** reagierte ebenfalls nur in Spuren zu Cyclobuten **160**. Nach 48 h konnten nur ungefähr 5% verunreinigtes Produkt isoliert werden. Formale Substitution der Methylgruppe durch Brom (**105**) führte zu keinem Umsatz. Diese Ergebnisse legen nahe, dass eine unsubstituierte Allylfunktion für die effektive Zyklierung zum Cyclobuten erforderlich ist.

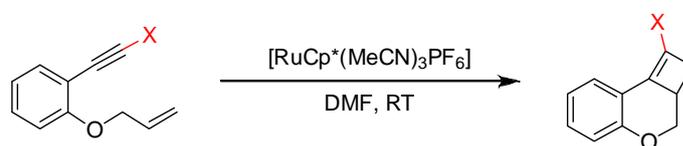
⁴Von Cyclobuten **156** konnten für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten und somit die Cyclobutenstruktur zweifelsfrei bestätigt werden (Kristalldaten siehe Kapitel 5.5.).



Substrat	Produkt	[Ru] mol%	Ausbeute	Substrat	Produkt	[Ru] mol%	Ausbeute
103	159	5	- ^{a)}	104	160	10	~5 % ^{b)}
105	161	10	-				

Schema 37: Reaktivität von Substraten mit funktionalisierten Allylgruppen. ^{a)} Reaktionskontrolle mittels GC/MS Spektroskopie zeigte Spuren eines Produkts. ^{b)} Das Produkt konnte nicht rein erhalten werden.

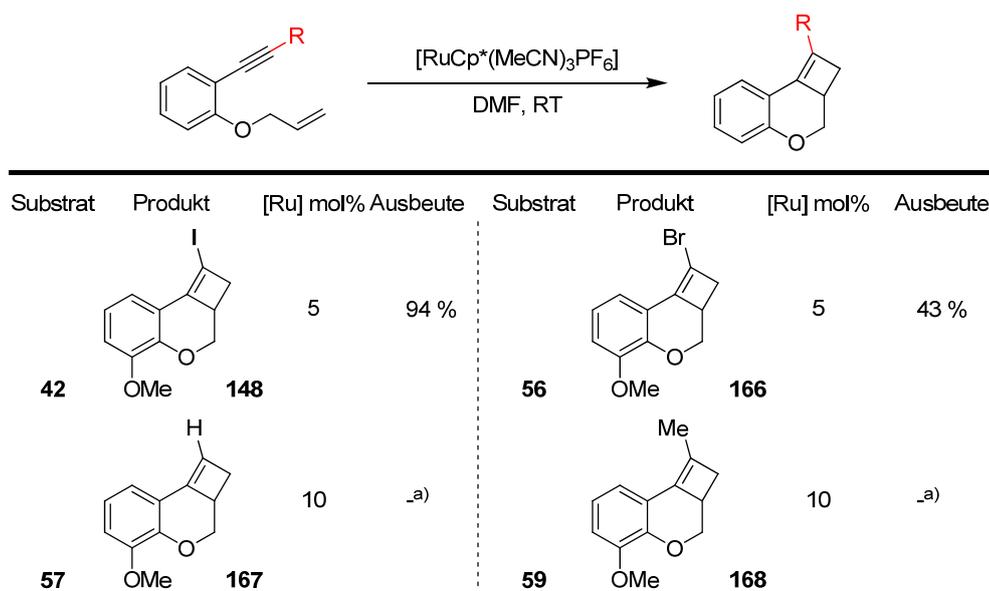
Aufgrund der bei verwandten Zyklierungen in der Literatur beschriebenen Toleranz gegenüber unterschiedlichen Substituenten X an der Alkineinheit^[72, 74] wurden weitere halogen-substituierte Dreifachbindungen auf ihre Reaktivität hin untersucht (Schema 38). Dabei stellte sich heraus, dass die Bildung annelierter Cyclobutene unter den angewandten Reaktionsbedingungen nur für brom- und iodsubstituierte Substrate selektiv verläuft. Terminale und methylsubstituierte Alkine reagieren ebenfalls nicht unter den getesteten Bedingungen.



Substrat	Produkt	[Ru] mol%	Ausbeute	Substrat	Produkt	[Ru] mol%	Ausbeute
47	162	5	90 %	54	163	5	79 %
44	150	5	81 %	48	164	10	89 %
117	165	10	-			5	78 %

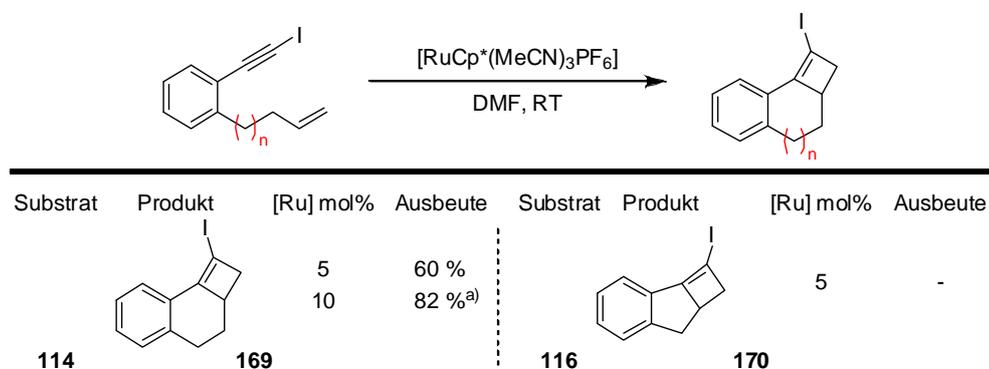
Schema 38: Einfluss der Alkinsubstituenten.

Dies ist insofern interessant, als insbesondere Chlorid-Substituenten in intermolekularen [2+2]-Additionen mit Norbornenen den Reaktionsverlauf beschleunigen (vgl. Kapitel 2.2.1.). Die mechanistischen Ursachen für diese Unterschiede sind noch unklar. Da die Substrate **47** und **54** neben den halogensubstituierten Alkinen auch noch über eine unter den Reaktionsbedingungen inerte C_{sp2}-Br-Bindung im Rückgrat verfügen, scheint jedoch ein Reaktionsverlauf über eine oxidative Insertion des Katalysators in die Kohlenstoff-Halogen-Bindung anstelle der Ausbildung des Metallazyklus **84** (Schema 19) unwahrscheinlich.



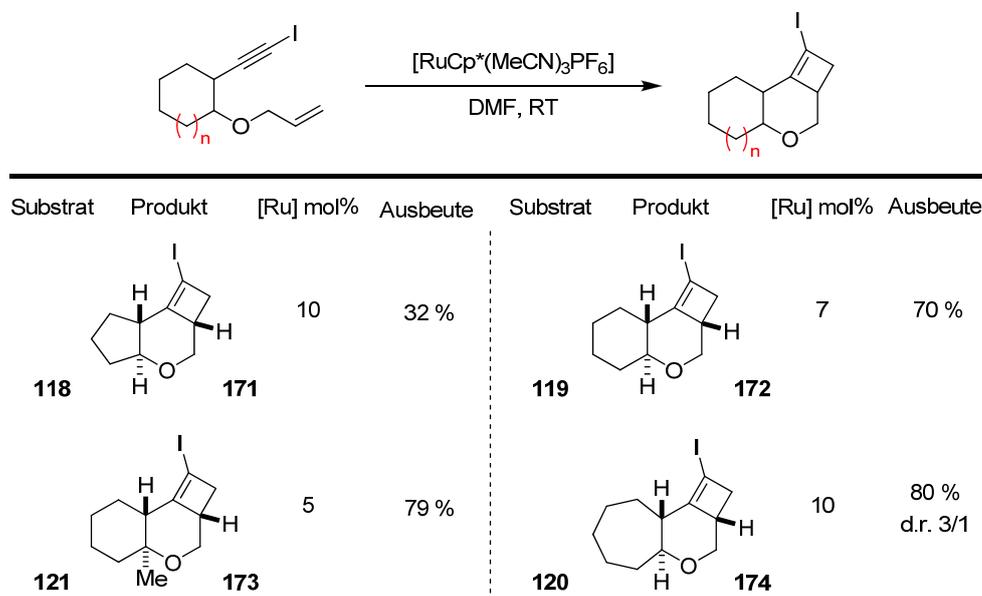
Schema 39: Einfluss der Alkinsubstituenten. ^{a)} In Toluol bei 80°C.

Der Aufbau eines rein carbazyklischen Systems ist ebenfalls möglich (Schema 40). Enin **114** reagierte zu Cyclobuten **169** in 60 % Ausbeute. Wurde die Reaktion in THF anstelle von DMF durchgeführt, konnte das gewünschte Produkt sogar in 82 % Ausbeute isoliert werden. Bei der Verwendung des 1,6-Enins **116** wurde hingegen kein Umsatz beobachtet. Möglicherweise ist die Bildung des Metallazyklus **84** in diesem Fall energetisch ungünstig, da sich Dreifach- und Doppelbindung nicht optimal zueinander ausrichten können.



Schema 40: Aufbau eines rein carbazyklischen Systems. ^{a)} In THF.

Die Zykloisomerisierung ist auch mit Substraten möglich, die über ein gesättigtes Rückgrat verfügen. Dies konnte exemplarisch an den Substraten **118-121** gezeigt werden (Schema 41).

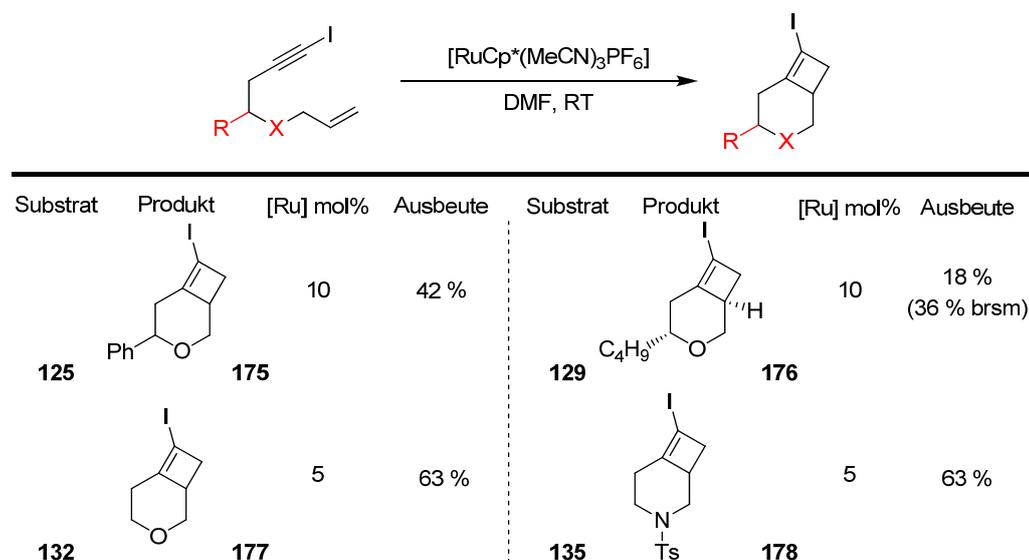


Schema 41: Zykloisomerisierung von 1,7-Eninen mit gesättigtem, zyklischem Rückgrat.

Dabei konnten alle in dieser Serie eingesetzten Substrate in die entsprechenden Cyclobutene überführt werden, allerdings mit deutlich unterschiedlichen Ausbeuten und Selektivitäten. Iodid **118** reagierte in Anwesenheit von 10 mol% Ru-Katalysator in einer unvollständigen Reaktion mit nur 32 % Ausbeute zum gewünschten Cyclobuten **171**, während die Cyclobutene **172** und **173** mit 70 % bzw. 79 % Ausbeute gebildet wurden. Offenbar erschwert die durch den 5-Ring hervorgerufene rigidere Struktur die Produktbildung. Ebenfalls in diese Richtung deutet, dass die Cyclobutene **171**, **172** und **173** diastereoselektiv gebildet werden. Während die Iodide **118** und **121** als Racemate umgesetzt wurden, blieb bei der Zyklierung des Iodids **119** in enantiomeren-angereicherter Form der Enantiomerenüberschuss (83% *ee*) im Produkt **172** erhalten. Bei der Bildung des Cyclobutens **174** hingegen entstand ein Diastereomergemisch von 3/1 mit dem in Schema 41 gezeigten *trans*-anellierten Hauptprodukt. Eventuell ermöglicht das 7-gliedrige Rückgrat aufgrund seiner erhöhten Flexibilität die Bildung zweier unterschiedlich konfigurierter Metallazyklen **84** und damit die Bildung der verschiedenen Produkte.

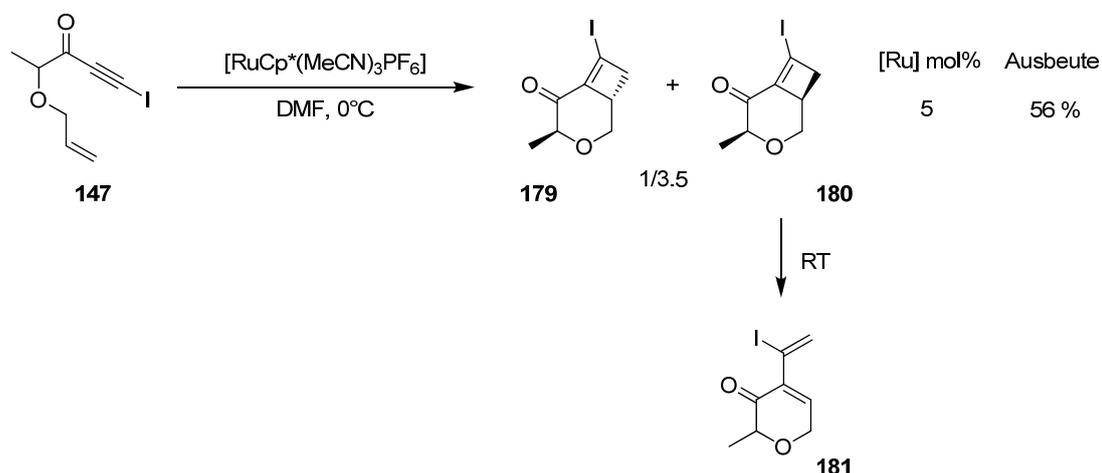
Die Verwendung azyklischer Ausgangsverbindungen führt zu bicyclischen Cyclobutenen (Schema 42). Werden die monosubstituierten Iodide **125** und **129** eingesetzt, können trotz verdoppelter Katalysatorbeladung nur geringe Mengen der erwünschten Produkte bei unvollständigem Umsatz isoliert werden. Die Zykloisomerisierung verläuft dennoch stereoselektiv und nur ein Diastereomer wird gebildet. Die Ursache für diese niedrige Reaktivität ist unklar. Auf den ersten Blick scheint es möglich, dass das Fehlen eines konformativ eingeschränkten Rückgrates eine Vorausrichtung der reaktiven Zentren und damit eine effektive Zyklierung verhindert. Allerdings sind bei Verwendung völlig unsubstituierter und damit

konformativ noch freierer Ausgangsverbindungen die Cyclobutene **177** und **178** in guten Ausbeuten zugänglich.



Schema 42: Zykloisomerisierung von 1,7-Eninen mit gesättigtem, azyklischem Rückgrat.

Pention **147** erweiterte das Substratspektrum zusätzlich um eine Carbonylfunktion in α -Position zur Dreifachbindung (Schema 43). Bei seiner Umsetzung unter den Standardreaktionsbedingungen ergab es eine 3.5/1-Diastereomerenmischung, deren Hauptprodukt **180** sich bei RT direkt in Dien **181** umlagerte. Wurde die Reaktion bei 0°C und die Aufarbeitung mit gekühlten Lösungsmitteln durchgeführt, konnte Cyclobuten **180** isoliert und von seinem diastereomeren Nebenprodukt **179** abgetrennt werden.

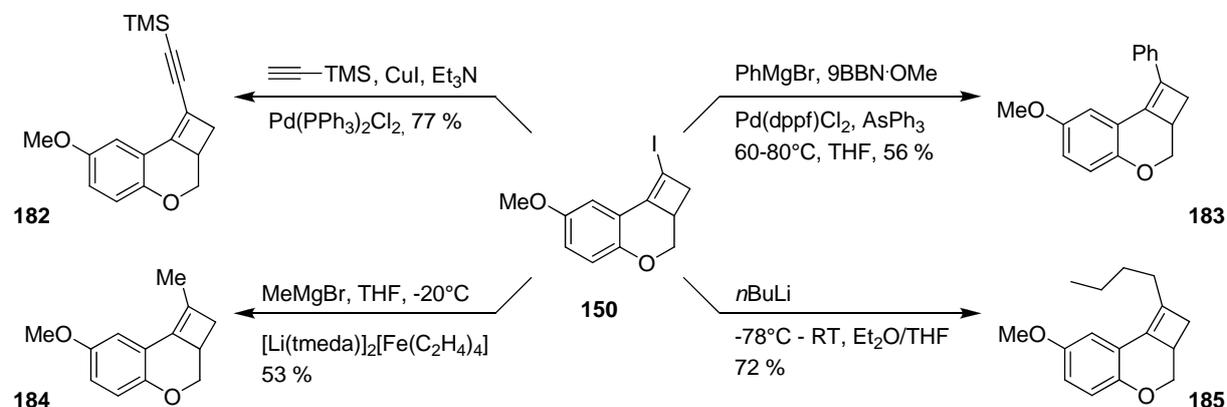


Schema 43: Zykloisomerisierung von Pention **147**.

2.2.5. Möglichkeiten der Cyclobuten-Derivatisierung

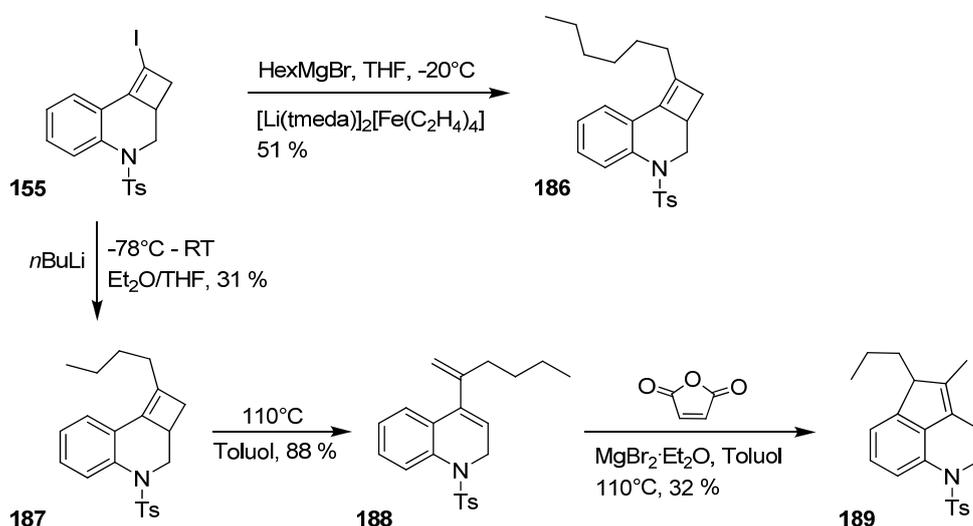
Der Brom- bzw. Iodsubstituent der gebildeten Cyclobutene ermöglicht eine weitere Funktionalisierung der dargestellten Verbindungen. Dies wurde exemplarisch an den O- und N-Heterozyklen **150** und **155** gezeigt.

Cyclobuten **150** wurde verschiedenen Kreuzkupplungsreaktionen unterworfen. Über eine Sonogashira-Kupplung^[81] wurde TMS-Acetylen eingeführt, über die „9-MeO-9-BBN-Variante“ der Suzuki-Kupplung^[82-85] ein Phenylrest. Die Umsetzung mit MeMgBr unter Eisenkatalyse ergänzt das Produktspektrum.^[86-91] Desweiteren können iodsubstituierte Cyclobutene direkt mit *n*BuLi zu den entsprechenden butyl-substituierten Cyclobutenen umgesetzt werden (Schema 44).^[92]



Schema 44: Derivatisierung von Cyclobuten **150**.

N-Heterozyklus **155** wurde in einer eisenkatalysierten Kreuzkupplung mit Hexylmagnesiumbromid umgesetzt. Das nach der direkten Alkylierung mit *n*BuLi erhaltene Cyclobuten **187** konnte bei erhöhter Temperatur elektrozyklisch zu Dien **188** geöffnet werden. In Gegenwart von Maleinsäureanhydrid und MgBr₂·Et₂O wurde jedoch die Bildung des Trizyklus **189** über eine Friedel-Crafts-artige Alkylierung anstelle der erwarteten Diels-Alder-Reaktion beobachtet.



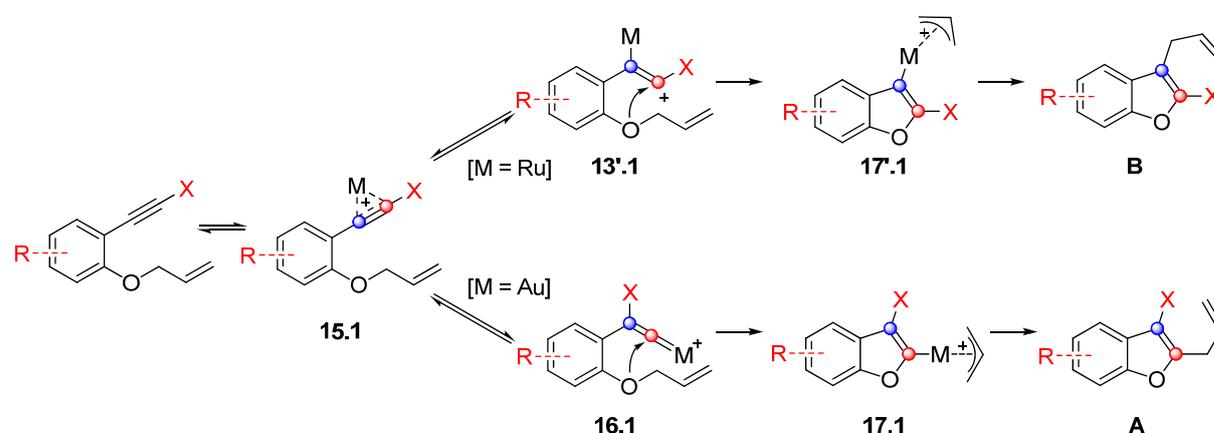
Schema 45: Derivatisierung von Cyclobuten **155**.

Mittels dieser Umsetzungen konnte exemplarisch gezeigt werden, dass die dargestellten Cyclobutene wertvolle Ausgangsverbindungen für die Synthese komplexer Strukturen sein können.

2.3. Zusammenfassung

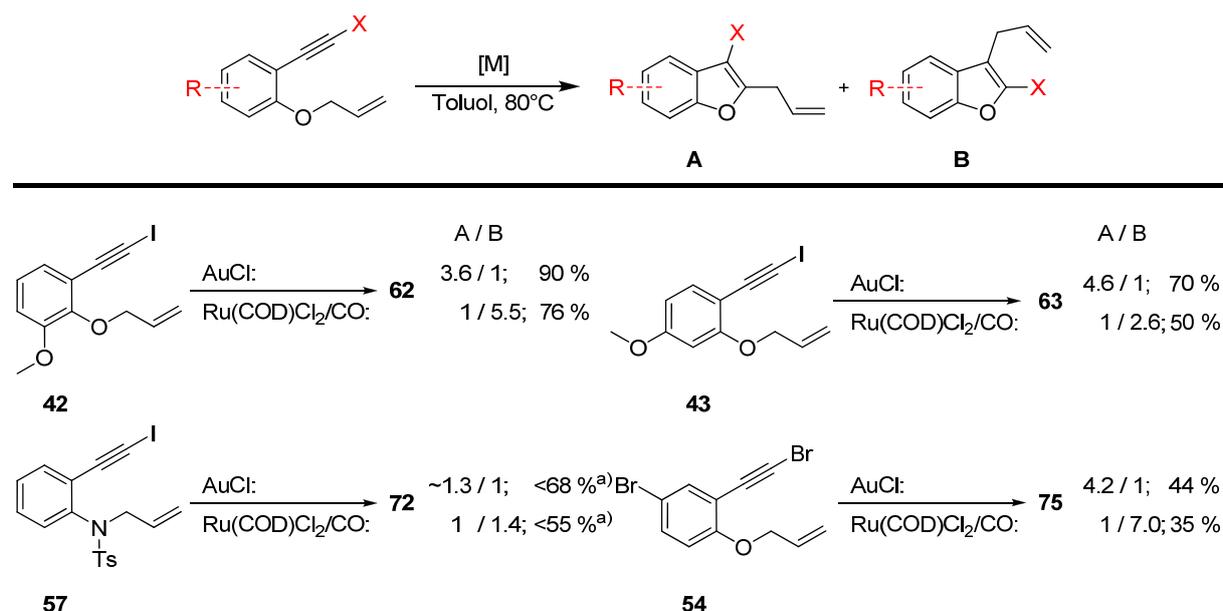
Metall-katalysierte Zykloisomerisierungen von Eninen zum Aufbau kleiner, häufig bi- oder polyzyklischer Systeme haben in den letzten Jahren stark an Bedeutung gewonnen und sind intensiv untersucht worden. Dennoch sind viele Aspekte ihrer Reaktivität noch ungeklärt und verlangen zum tieferen Verständnis nach weitergehenden Studien. Im Rahmen dieser Arbeit konnte am Beispiel von 1,7-Eninen gezeigt werden, wie subtile Änderungen am Substrat und/oder am verwendeten Katalysatorsystem die gebildeten Produkte in metall-katalysierten Zykloisomerisierungsreaktionen grundlegend beeinflussen können.

Im ersten Teil dieses Projektes gelang es, iod- und bromsubstituierte 1,7-Eninen in 2- und 3-halogensubstituierte Benzofurane zu überführen. Dabei konnte die Selektivität der Zyklierung durch die Wahl geeigneter Katalysatoren gesteuert werden (Schema 46). Au-katalysierte Umsetzungen ergeben dabei bevorzugt Benzofurane **A**, während Ru-katalysierte Zykloisomerisierungen bevorzugt Benzofurane **B** bilden. Mechanistisch wurde davon ausgegangen, dass die verwendeten Katalysatoren als π -Säuren agieren, die an die Dreifachbindung koordinieren und sie für einen nukleophilen Angriff des Heteroatoms aktivieren. Dem nukleophilen Angriff geht bei der Bildung der 3-halogensubstituierten Benzofurane **A** eine 1,2-Verschiebung des terminalen Alkylsubstituenten unter Ausbildung des Vinylidens **16.1** voraus.



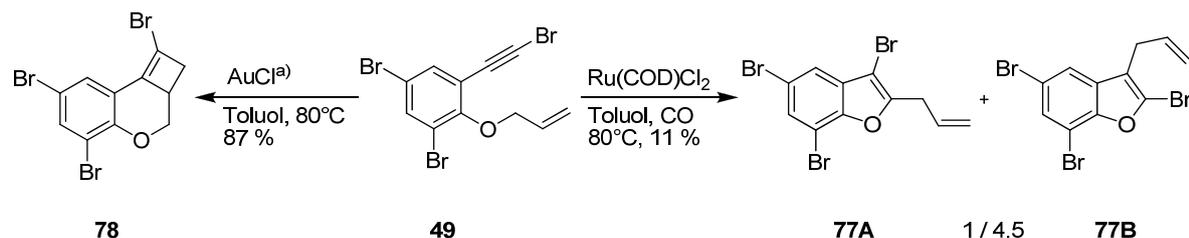
Schema 46: Vermuteter Mechanismus der Metall-katalysierten Benzofuranbildung.

Die Zyklierungen zu den Benzofuranen **A** und **B** können mit Iod- und Brom-substituierten Alkinen durchgeführt werden. Elektronenschiebende Substituenten am aromatischen Rückgrat werden dabei toleriert. Zudem ist der Aufbau von Indolen möglich. Die Au-katalysierten Umsetzungen sind stabiler gegen Veränderungen an den Substraten als die Ru-katalysierten Zyklierungen, deren Selektivitäten starken Schwankungen unterliegen (Schema 47).



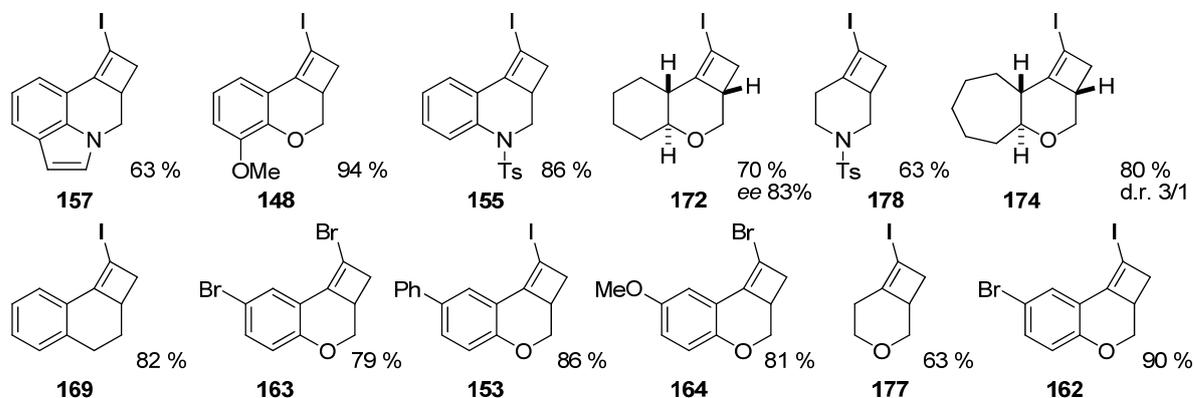
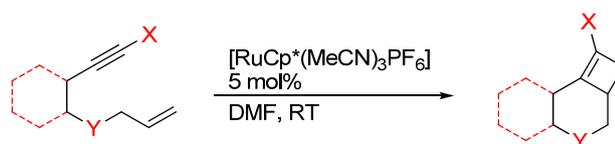
Schema 47: Ausgewählte Beispiele der Benzofuran-Bildung; ^{a)} Produkt noch verunreinigt.

Die Umsetzung von Tribromid **49** mit AuCl ergab überraschenderweise anstelle der erwarteten isomeren Benzofurane **77** ausschließlich Cyclobuten **78** (Schema 48).



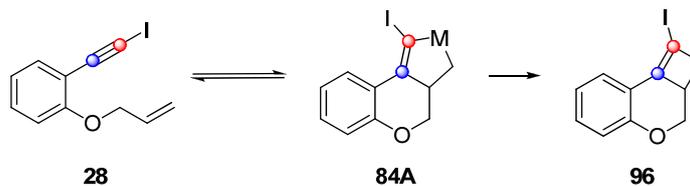
Schema 48: Zykloisierung von **49** zu Indolen **77** und Cyclobuten **78**. ^{a)} 20 mol%.

Diese neuartige Reaktion war Gegenstand weiterer Untersuchungen. Die Optimierung der Reaktionsbedingungen führte zur Verwendung von Cp*Ru(MeCN)₃PF₆ als Katalysator in DMF und ermöglichte die selektive Umsetzung zahlreicher 1,7-Enine zu den gewünschten Cyclobutenen. Es konnten sowohl O- und N-Heterozyklen als auch Carbazyklen mit bi-, tri- und tetrazyklischen Gerüststrukturen aufgebaut werden (Schema 49). Der zumeist diastereoselektive Reaktionsverlauf ermöglichte bei der Verwendung enantiomerenangereicherter Startmaterialien den Transfer der chiralen Information auf die Produkte. Die Zykloisomerisierung ist selektiv in Bezug auf 1,7-Enine und Brom- sowie Iod-substituierte Alkine. 1,6-Enine und Alkine mit anderen Substituenten reagierten unter den beschriebenen Bedingungen nicht zu den gewünschten Cyclobutenen. Die Brom- und Iod-Substitution ermöglichten durch Kreuzkupplungs-Reaktionen eine weitere Funktionalisierung der Cyclobutene.



Schema 49: Ausgewählte Beispiele der Cyclobuten-Bildung.

Für Cp**Ru*-Katalysatoren werden in der Literatur häufig metallazyklische Übergangszustände beschrieben. Zudem wurde keine oxidative Insertion in aromatische Kohlenstoff-Halogen-Bindungen beobachtet (siehe Schema 49, Verbindungen **162** und **163**). Daher erfolgt die Cyclobutenbildung vermutlich ebenfalls über einen Metallzyklus **84A** (Schema 50).

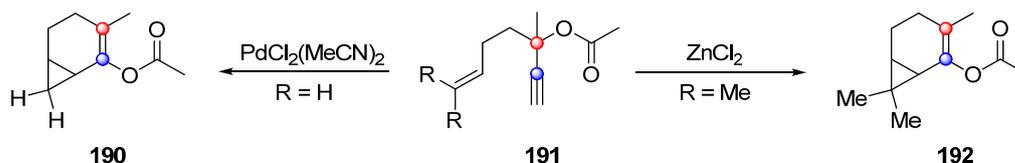


Schema 50: Vermuteter Mechanismus der Metall-katalysierten Cyclobutenbildung.

3. Ohloff–Rautenstrauch-artige Zyklisierungen von 1,5-Eninen

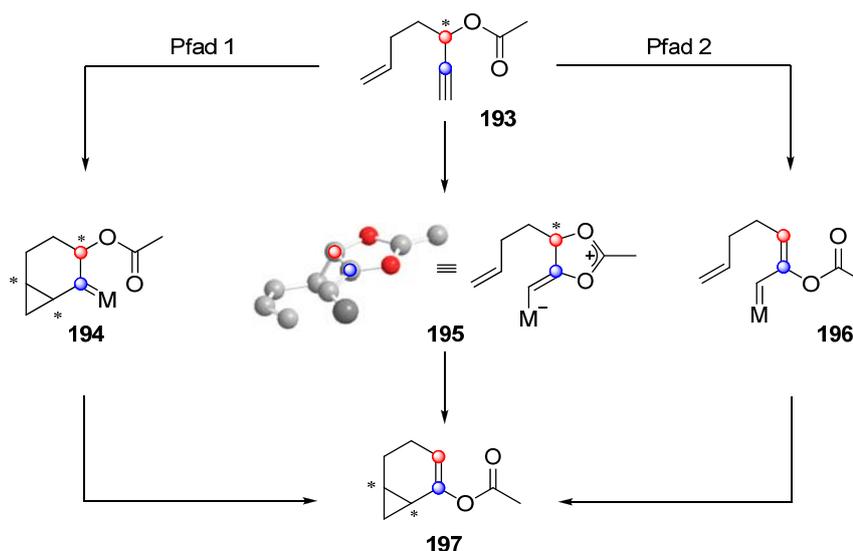
3.1. Kenntnisstand und Aufgabenstellung

1976 beschrieben *Ohloff et al.* bei der Umsetzung von Dehydrolinalylacetat **191** (R = Me) mit ZnCl_2 in Benzol bei 80°C die Bildung von 2-Acetoxy-2-carenen (**192**) als Nebenprodukt in ungefähr 5 % Ausbeute (Schema 51).^[93] 1984 fanden *Rautenstrauch et al.* bei Untersuchungen zu Pd-katalysierten Nazarov-artigen Zyklisierungen analoge bicyklische Produkte **190** in 10-40 %⁵ Ausbeute.^[94]



Schema 51: Die Ohloff–Rautenstrauch-Reaktion.

Das synthetische Potential dieser Umlagerung blieb jedoch nahezu weitere 20 Jahre verborgen.^[95] Erst seit Beginn dieses Jahrzehnts wurden mit π -aciden Platin- und Gold-Komplexen effektive Katalysatoren gefunden.^[31, 96] Der Reaktionsverlauf lässt sich durch zwei unterschiedliche Mechanismen erklären (Schema 52). So kann die vom Katalysator aktivierte Dreifachbindung zunächst von der Doppelbindung angegriffen werden (Pfad 1). Dabei wird intermediär Carben **194** gebildet. Im Startmaterial in propargylier Position vorhandene stereochemische Information kann dabei auf den Dreiring übertragen werden, bevor sie im weiteren Reaktionsverlauf hin zu Produkt **197** zerstört wird. Greift hingegen im ersten Schritt die Carbonylgruppe die aktivierte Dreifachbindung an (Pfad 2), so wird das planare Carben **196** gebildet. Ein Übertrag stereochemischer Information vom Substrat auf das Produkt ist daher nicht möglich.^[95, 97]

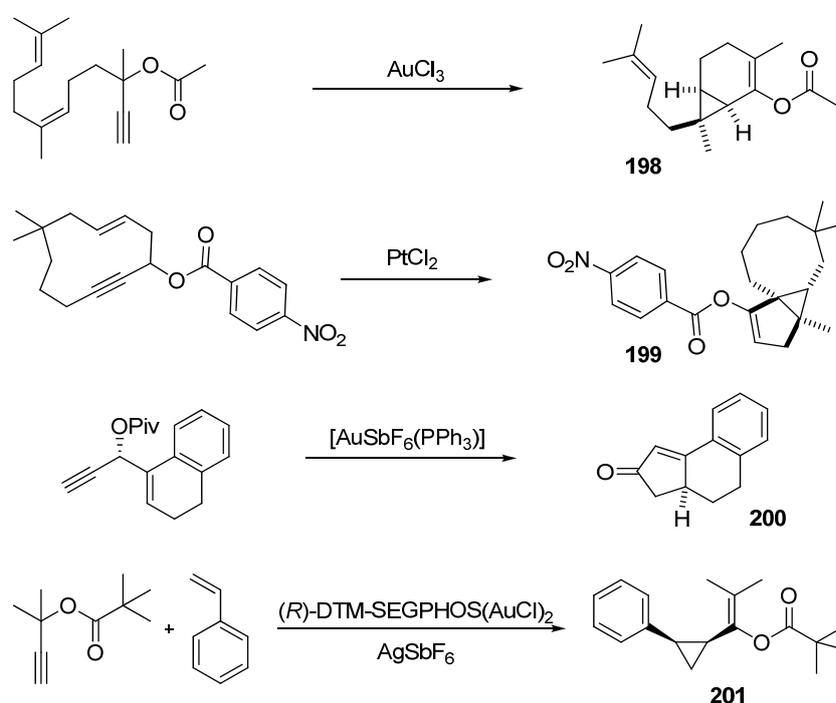


Schema 52: Mögliche Mechanismen für Ohloff–Rautenstrauch-artige Zyklisierungen.

⁵Die von *Rautenstrauch et al.* angegebenen Ausbeuten zwischen 10-40 % können keinem definierten Produkt zugeordnet werden. Enolester **190** ist daher in Schema 51 nur exemplarisch aufgeführt.

Rechnungen deuten darauf hin, dass beide Pfade energetisch vergleichbar sind, wenn sie auch eine Tendenz hin zu Pfad 1 zeigen.^[98, 99] Dass der Transfer von Stereoinformation prinzipiell möglich ist, aber auch von der verwendeten Ausgangsverbindung abhängt, konnten *Fürstner et al.* in den Totalsynthesen von (–)- α -Cubeben und (–)-Cubebol erfolgreich demonstrieren.^[95] Ob die Zyklisierung jedoch ausschließlich entlang Pfad 1 verläuft oder ob die Stereoinformation durch eine helikale Anordnung des Übergangszustandes, wie von *de Lera et al.* vorgeschlagen und in Struktur **195** skizziert,^[100] übertragen wird, ist noch nicht abschließend geklärt.

Startmaterialien für diese Ohloff–Rautenstrauch-artigen Zyklisierungen können sowohl 1,6-, 1,5- als auch 1,4-Enine sein (Schema 53). Während bei der Verwendung von 1,6- und 1,5-Eninen [4.1.0]- bzw. [3.1.0]-Bizyklen als Produkte (**198** bzw. **199**) gebildet werden, liefern 1,4-Enine Cyclopentenone (**200**).

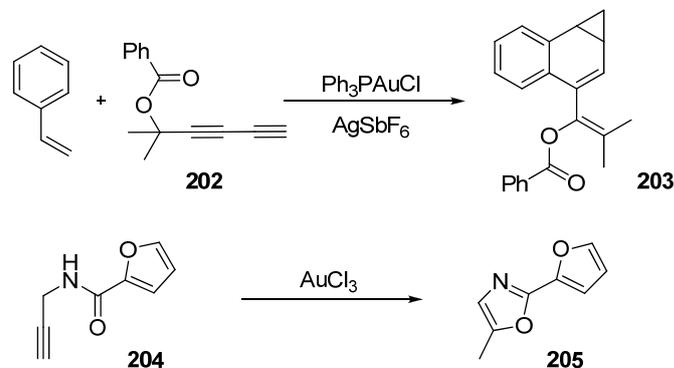


Schema 53: Beispiele Ohloff–Rautenstrauch-artiger Zyklisierungen.^[95, 101-103]

Anstelle interner Doppelbindungen können auch externe Nucleophile eingesetzt werden (Schema 53). In diesen Fällen findet vermutlich zunächst die Umlagerung der Acetylgruppe statt und das intermediär gebildete Carben reagiert anschließend mit dem externen Partner. Im einfachsten Fall ist dies ebenfalls eine Doppelbindung, beispielsweise eine Styreneinheit. Der Einsatz chiraler Liganden erlaubt hierbei sogar eine enantioselektive Reaktionsführung.^[102] Eventuell im Startmaterial enthaltene Stereoinformation am propargylichen Kohlenstoff geht in dieser Reaktion hingegen aufgrund des planaren Übergangszustandes verloren.^[104]

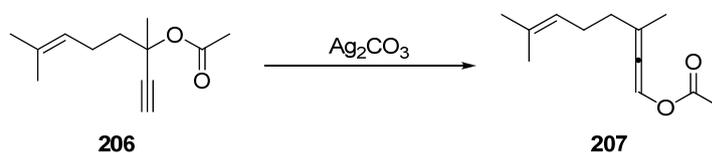
Anstelle einer Doppelbindung kann auch ein Aromat als Nucleophil fungieren. Das Produkt kann dann formal durch Insertion des intermediär gebildeten Carbens in die C-H-Bindung des Aromaten erklärt werden. Alternativ können Epoxide die Rolle des Nucleophils übernehmen.^[105] Auch die Verwendung von 1,3-Dicarbonylverbindungen wurde beschrieben.^[106]

Anstelle der meist verwendeten Acetatfunktion wurden in der Literatur auch andere Carboxylate wie beispielsweise *para*-Nitrobenzoate^[101, 107-111] und Pivalate eingesetzt (Schema 53).^[103, 105, 112] *Toste et al.* nutzten u.a. Benzoyl-ester für die Synthese von Benzonorcaradienen.^[113] Es können zudem Carbonate,^[114] Carbamate^[115] oder Carboxamide^[116] verwendet werden, die eine noch weitere Diversifizierung des Produktspektrums zulassen (Schema 54).



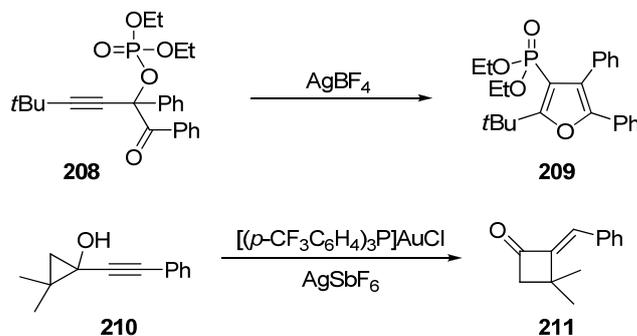
Schema 54: Verwendung von Benzoylestern und Carboxamiden in Ohloff–Rautenstrauch-artigen Zyklierungen.^[113, 116]

Beachtet werden sollte bei der Reaktionsplanung immer, dass anstelle der 1,2-Verschiebung der Acetatgruppe auch eine 1,3-Umlagerung stattfinden kann. Dies eröffnet zwar interessante Möglichkeiten, komplexe Produkte zu generieren, kann aber als Nebenreaktion zu niedrigen Ausbeuten bei Ohloff–Rautenstrauch-artigen Zyklierungen führen. Diese 1959 erstmals beschriebene Umlagerung eines propargylischen Acetats zum Allen ist als Saucy–Marbet-Reaktion in die Literatur eingegangen (Schema 55).^[117]



Schema 55: Die Saucy–Marbet-Reaktion.

Deren Weiterentwicklungen zeigten, dass nicht nur Ester als wandernde Gruppen eingesetzt werden können, sondern auch Enolether^[118] und gespannte Ringsysteme, die unter Ringerweiterung reagieren,^[119] sowie Sulfoxid-,^[120] Sulfonyloxy- und Phosphatyloxy-Gruppen (Schema 56).^[121, 122]



Schema 56: Beispiele für die Wanderung von Phosphatyloxy-Gruppen und die Ringerweiterung gespannter Ringsysteme.^[119, 121]

Trotz der Möglichkeit, komplexe Strukturen aus verhältnismäßig einfachen Startmaterialien zugänglich zu machen, wurden Ohloff–Rautenstrauch-artige Zyklisierungen in der Naturstoffsynthese bislang nur selten angewendet. Mit den racemischen Synthesen von Sabinaketon^[108] und den asymmetrischen Synthesen von (–)-Cubebol durch *Fürstner et al.*^[95] und wenig später durch *Fehr et al.*^[97] finden sich nur wenige Beispiele in der Literatur. Da [3.1.0]-Bizyklen jedoch häufige Strukturelemente in terpenoiden Naturstoffe sind, war es das Ziel dieser Arbeit, das Potential Ohloff–Rautenstrauch-artiger Zyklisierungen zum stereo-selektiven Aufbau dieses strukturellen Motivs zu untersuchen und in der Synthese diverser Sesquiterpen-Derivate anzuwenden.

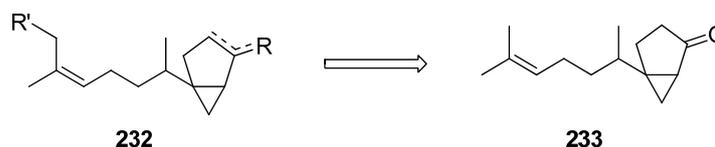
3.2. Anwendung der Ohloff–Rautenstrauch-Zyklisierung in der Synthese diverser Sesquiterpenderivate

3.2.1. Sesquiterpene

Sesquiterpene gehören der Stoffklasse der Terpene an, die aus mehr als 40000 unterschiedlichen Verbindungen besteht, und sind darin die strukturell vielfältigste Substanzgruppe, deren Diversität in allein über 100 unterschiedlichen Ringgerüsten zum Ausdruck kommt.^[123, 124] Sesquiterpene bestehen aus C₁₅-Gerüsten, sind biosynthetisch von Farnesyl-pyrophosphat ableitbar und kommen häufig als Sekundärmetabolite in Tieren, Pflanzen und Pilzen vor. Auch wenn aufgrund ihrer Vielzahl in den meisten Fällen ihre biologische Funktion nicht geklärt ist, so wurde doch mittlerweile die Rolle zahlreicher Sesquiterpene identifiziert, beispielsweise als Abwehr- oder aber auch als Lockstoffe. Desweiteren sind sie häufig für den charakteristischen Geruch ätherischer Öle verantwortlich.^[123]

Bei der Isolierung und Identifizierung von Sesquiterpenen wird häufig auf GC/MS Daten zurückgegriffen. Ihre Struktur wird dabei nicht selten nur durch den Vergleich von NMR Spektren verwandter Substanzen bestimmt; daher sind relative und absolute Konfigurationen in vielen Fällen unbekannt. Aufgrund unzureichender analytischer Daten in der Literatur kann ihre Struktur mitunter nur durch ihre Synthese zweifelsfrei aufgeklärt werden.

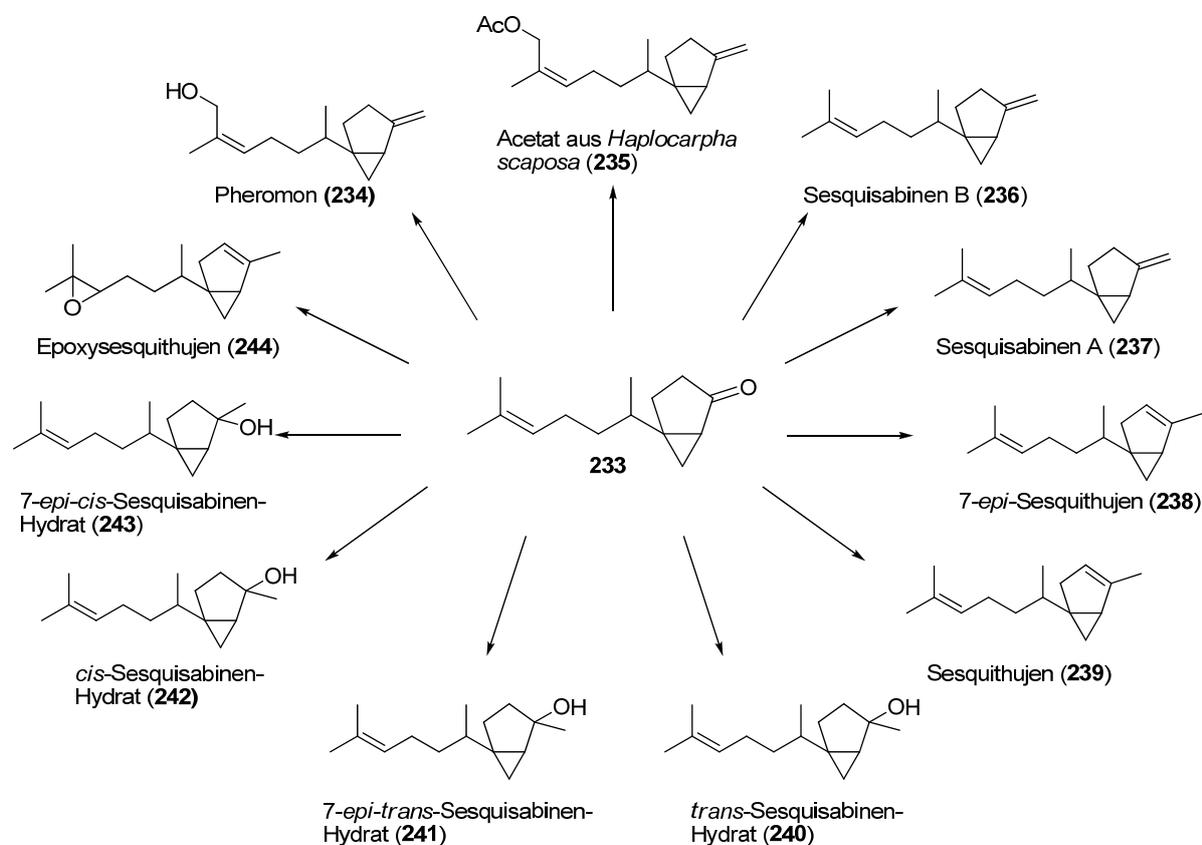
Eines der in Sesquiterpenen häufig gefundenen Strukturelemente ist ein [3.1.0]-bicyklisches System **232** mit am Brückenkopf angehängter Seitenkette (Schema 57).



Schema 57: [3.1.0]-bicyklische Sesquiterpenstruktur **232** und ihr synthetischer Vorläufer **233**.

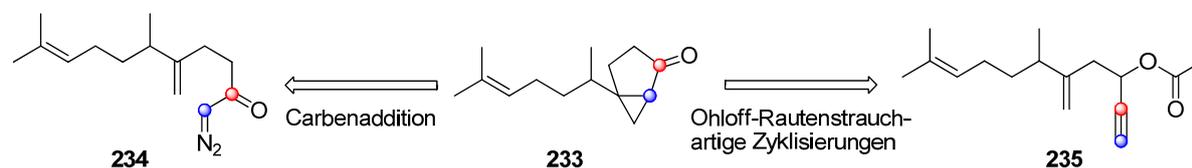
Vertreter dieser Substanzklasse sind häufig Bestandteile ätherischer Öle, wie z.B. Sesquisabinen A und B (**237** und **236**),^[125-160] Sesquithujen und 7-*epi*-Sesquithujen (**239** und **238**)^[128, 129, 138, 144-146, 151, 152, 156, 161-199] sowie deren Derivate. Sie können aber auch von Insekten gebildet werden, wie z.B. das Pheromon **234** des japanischen Reiskäfers *Erysarcoris lewisi* (*distant*).^[200, 201] Die relative

und absolute Konfiguration der in Schema 58 gezeigten 11 unterschiedlichen Verbindungen war zu Beginn dieser Arbeit nicht bekannt. Sie sollte durch deren stereoselektive Synthese aufgeklärt werden.



Schema 58: Strukturell auf Bicyklus **233** basierende Sesquiterpen-Derivate.

Entscheidend für den Erfolg war somit der stereoselektive Aufbau von Keton **233**, auf das alle in Schema 58 dargestellten Naturstoffe zurückgeführt werden können.⁶ Das bicyclische Gerüst von Keton **233** kann über eine Carbenaddition an die Doppelbindung^[201, 203-206] oder, wie in dieser Arbeit, über eine Ohloff–Rautenstrauch-artige Zyklisierung eines 1,5-Enins aufgebaut werden (Schema 59, siehe auch Kapitel 3.1.).^[23, 95, 108-110, 207, 208]

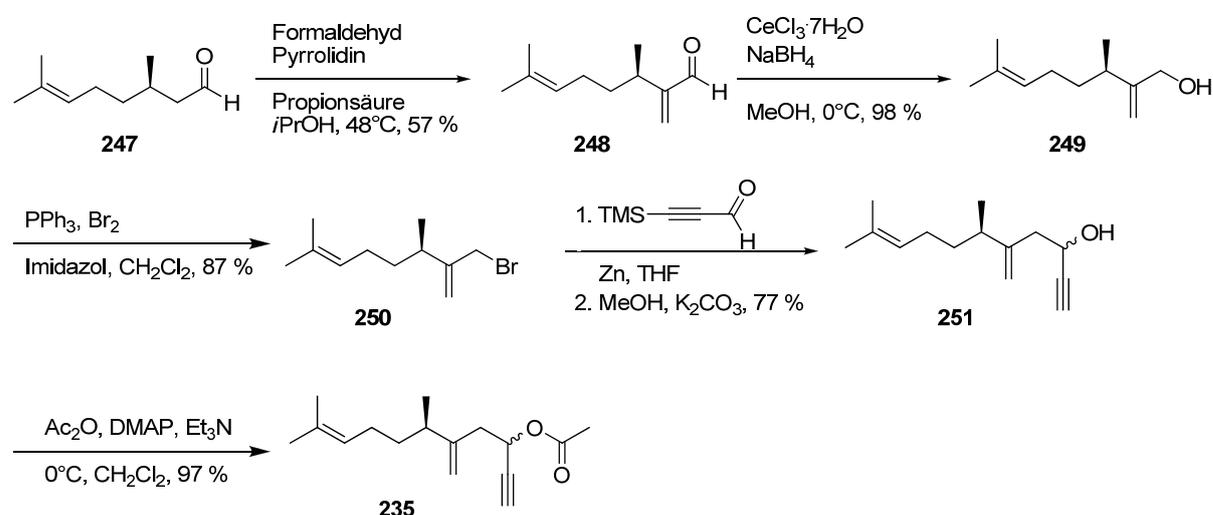


Schema 59: Aufbau des bicyclischen Grundgerüsts.

⁶Keton **233** ist zudem Schlüsselintermediat einer von *Corey et al.* beschriebenen Route zu Cedren und Cedrol.^[202] Die dort von Keton **233** ausgehende Sequenz konnte jedoch trotz intensiver Bemühungen nicht reproduziert werden.

3.2.2. Synthese des Schlüsselintermediats **233**

Für den Aufbau des Bicyklus **233** über eine Ohloff–Rautenstrauch-artige Zyklisierung musste Enin **235** synthetisiert werden. Dies gelang ausgehend von (*R*)-Citronellal⁷ (**247**) in fünf Stufen mit einer Gesamtausbeute von 34 %, wobei Enin **235** jedoch zunächst nur als Diastereomerenmischung im Verhältnis von ungefähr 1/1 erhalten wurde. Die Sequenz startete mit der α -Olefinierung des Citronellals nach *Erkkila et al.*^[209] Aldehyd **248** wurde reduziert^[210] und Alkohol **249** in Allylbromid **250** überführt.^[211] Der Versuch, Allylbromid **250** in das entsprechende Grignard-Reagenz umzuwandeln, führte zur Dimerisierung des Startmaterials. Die Umsetzung mit Zinkstaub in THF bei 40°C gab hingegen nach Addition an 3-TMS-Propinal und Desilylierung den gewünschten Propargylalkohol **251**. Acylierung mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von DMAP und Triethylamin lieferte den Zyklisierungsvorläufer **235**.

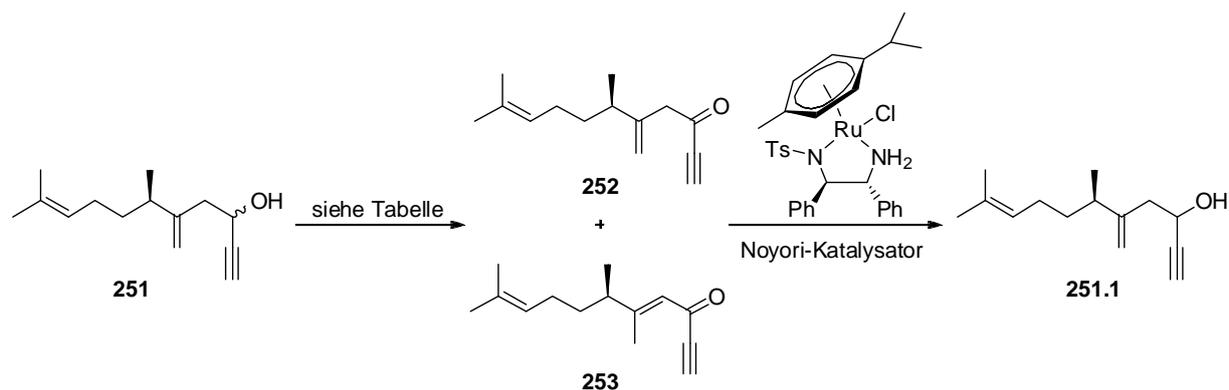


Schema 60: Synthese des Zyklisierungsvorläufers **235**.

Mit Acetat **235** konnten zwar die Reaktionsbedingungen der Ohloff–Rautenstrauch-artigen Zyklisierung zu Bicyklus **233** ausgearbeitet werden, allerdings war bei der Verwendung dieser Diastereomerenmischung weder eine Aussage über die Diastereoselektivität der Zyklisierung möglich, noch konnten die Zielmoleküle stereoselektiv hergestellt werden. Daher war es nötig, einen Weg zur diastereoselektiven Bildung des propargylischen Alkohols **251** zu finden.

Zunächst wurde versucht, das Stereozentrum über eine Oxidations-/Reduktionssequenz selektiv aufzubauen. Allerdings wurde bei der Oxidation von Alkohol **251** zu Keton **252** zumeist die Bildung des isomerisierten, α,β -ungesättigten Ketons **253** oder die Zersetzung des Startmaterials beobachtet (Tabelle 5).

⁷(*R*)-Citronellal und (*S*)-Citronellal wurden von Takasago International Cooperation zur Verfügung gestellt.

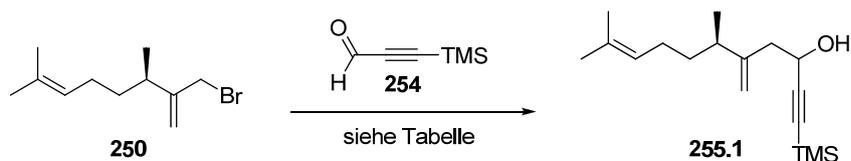
Tabelle 5: Diastereoselektiver Aufbau von **251.1** über eine Oxidations-/Reduktionssequenz.

Eintrag	Oxidans	Lösungsmittel	Temperatur	Zeit	Additive	Produkt
1	MnO ₂	Pentan	20 °C	50 min	-	Zersetzung
2	MnO ₂	CH ₂ Cl ₂	20 °C	14 h	-	Zersetzung
3	PCC	CH ₂ Cl ₂	20 °C	3 h	-	253
4	PCC	CH ₂ Cl ₂	20 °C	1 h	NaOAc (1.0 eq)	253
5	DMP (1.5 eq)	CH ₂ Cl ₂	20 °C	30 min	Et ₃ N (1.0 eq)	253
6	DMP (1.5 eq)	CH ₂ Cl ₂	20 °C	5 h	K ₂ CO ₃ (4.5 eq)	251.1
	Reduktion in Ethylacetat/H ₂ O ^[212] (Noyori-Katalysator): ^{a)}					81 %, d.r. 1/2.5
7	DMP (1.5 eq)	CH ₂ Cl ₂	20 °C	1 h	K ₂ CO ₃ (4.5 eq)	253^{b)}
	Reduktion in Isopropanol (Noyori-Katalysator): ^{a)}					
8	TPAP / NMO	CH ₂ Cl ₂	20 °C	1.5 h	-	253

^{a)} Das Reaktionsgemisch der Oxidation wurde nur durch ein Celite®-Polster filtriert und *in vacuo* vom Lösungsmittel befreit, bevor es der Transferhydrierung unterzogen wurde. ^{b)} Aufgrund der Isomerisierung wurde die Reaktion abgebrochen, ohne auf eine mögliche Reduktion von **253** Rücksicht zu nehmen.

Einzig mit DMP in Gegenwart eines Überschusses an K₂CO₃ gelang es, Keton **252** zu erhalten, das jedoch sehr schnell zu Keton **253** isomerisierte. Wurde auf eine vollständige Aufarbeitung verzichtet und das Reaktionsgemisch nur durch ein Celite®-Polster filtriert, konnte unter den von Xiao *et al.* beschriebenen Bedingungen in einem biphasigem System aus H₂O und Essigester mit Natriumformiat als Reduktionsmittel Alkohol **251.1** mit einer Diastereoselektivitätselektivität von 1/2.5 in 81 % Ausbeute über beide Stufen gewonnen werden.^[212] Bei einer Reaktionsführung in Isopropanol anstelle des biphasigen Systems wurde allerdings erneut die Isomerisierung der Doppelbindung beobachtet.

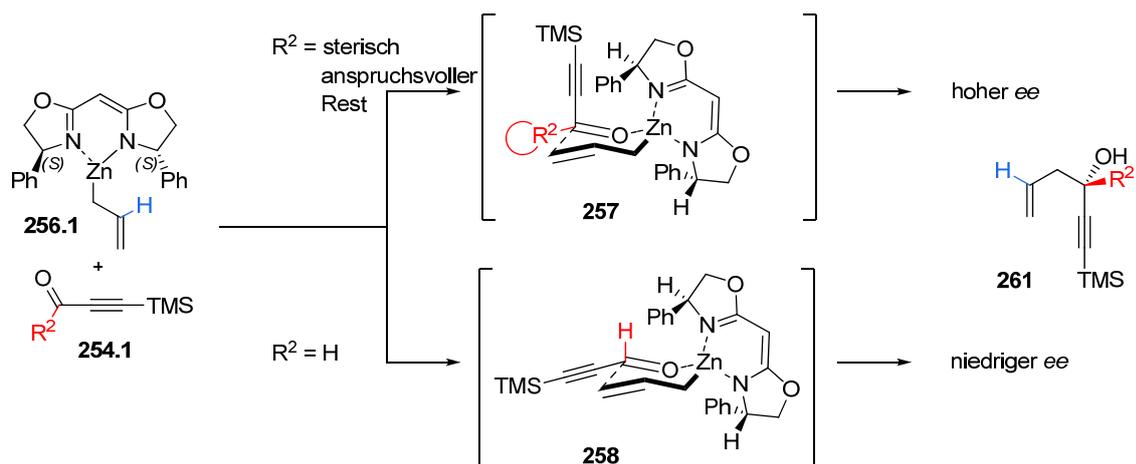
Alternativ wurde versucht, den propargylischen Alkohol mittels asymmetrischer Methoden stereoselektiv aufzubauen (Tabelle 6). Allerdings erwiesen sich einige der gängigsten asymmetrischen Allylierungsreaktionen für diese Umsetzung als ungeeignet. Entweder wurde gar kein Additionsprodukt gebildet, wie bei der Verwendung von Bor-Allyl-Verbindungen nach Brown^[213] und Zinn-Allyl-Verbindungen nach Keck,^[214] oder keine Diastereoselektivität erhalten, wie bei der Umsetzung von Titan-Allyl-Verbindungen.^[215]

Tabelle 6: Versuche zur diastereoselektiven Allylierung von **254**.

Eintrag	Reaktionsbedingungen	Produkt	Diastereomerenverhältnis
1	<i>n</i> BuLi, (+)-Ipc ₂ BOMe, 254 , -78°C, Et ₂ O	-	-
2	<i>n</i> BuLi, (+)-Ipc ₂ BOMe, 254 , -78°C, BF ₃ ·Et ₂ O, Et ₂ O	-	-
3	MeLi, (+)-Ipc ₂ BOMe, 254 , -78°C, BF ₃ ·Et ₂ O, Et ₂ O	-	-
4	<i>t</i> BuLi, (+)-Ipc ₂ BOMe, 254 , -78°C, BF ₃ ·Et ₂ O, Et ₂ O	-	-
5	<i>t</i> BuLi, 254 , -78°C, Et ₂ O	-	-
6	<i>t</i> BuLi, (+)-Ipc ₂ BOMe, 254 , -20°C, TiCl ₄ , Et ₂ O	-	-
7	(i) Zn, THF (ii) Ti(O <i>i</i> Pr) ₄ , (<i>S</i>)-BINOL, 254 , -78°C, DCM	255.1	1 : 1
8	(i) <i>n</i> BuLi, <i>n</i> Bu ₃ SnCl, THF (ii) Ti(O <i>i</i> Pr) ₄ , (<i>S</i>)-BINOL, 254 , -20°C, <i>i</i> PrSBEt ₂ , DCM	-	-
9	<i>t</i> BuLi, TiCpCl(<i>S,S</i> -TADDOL), 254 , -25°C, Et ₂ O	-	-

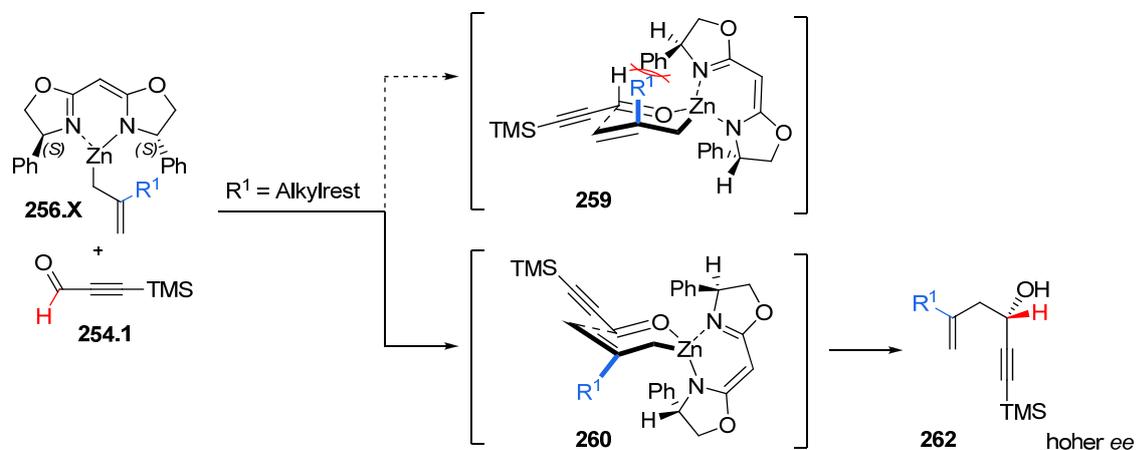
Da die unkatalysierte Allylierung von **254** mit Zink-Allyl-Verbindungen schnell und mit guter Ausbeute verläuft (Schema 60) und bei den Untersuchungen zur asymmetrischen Allylierung einzig die Addition des Zink-Reagenzes Alkohol **255.1** lieferte (Tabelle 6, Eintrag 6), schien es am vielversprechendsten, das weitere Augenmerk auf Organo-Zink-Spezies zu legen.

Anregung bot ein von *Nakamura et al.* beschriebenes Verfahren, Alkynylketone mit sperrigen Substituenten enantioselektiv zu allylieren (Schema 61).^[216] Große Substituenten R² stabilisieren den Übergangszustand **257**, da sie sich darin in äquatorialer Position befinden. Dadurch gelangt die Dreifachbindung in die chirale Umgebung des Ph-BOX-Liganden. Bei Aldehyden (R² = H) wird hingegen die äquatoriale Ausrichtung der Dreifachbindung bevorzugt, so dass sie weit vom chiralen Auxilliar entfernt ist (**258**), was zu niedrigeren Enantiomerenüberschüssen führt.



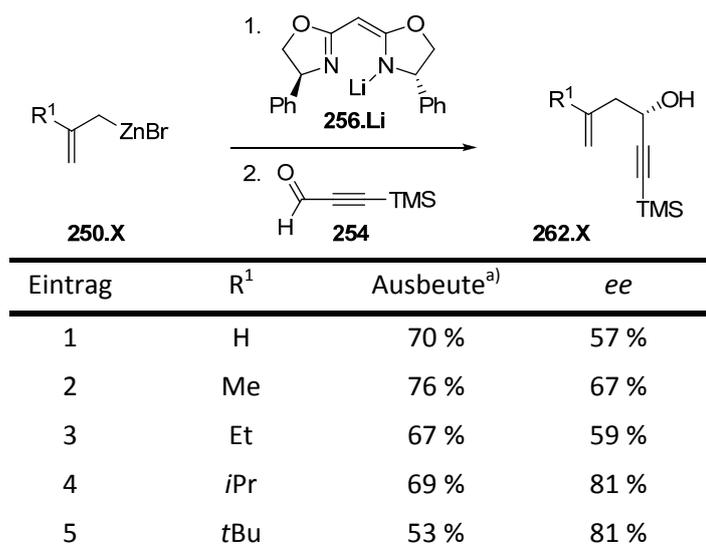
Schema 61: Übergangszustände der (S,S) -Ph-BOX-vermittelten Allylierung von Alkynylketonen nach Nakamura *et al.*^[216]

Eine genauere Betrachtung des vorgeschlagenen Übergangszustandes zeigt jedoch, dass eine β -substituierte Allylverbindung ($R^1 \neq \text{H}$) einen Übergangszustand einnehmen wird, der es ihr erlaubt, ihren Substituenten äquatorial auszurichten, um Wechselwirkungen mit dem Phenylrest des Ph-BOX-Liganden zu vermeiden (vergleiche **259** und **260**, Schema 62). Dies führt zu einer Bevorzugung des Übergangszustandes **260**, bei dem die Angriffsrichtung der Zinkallyl-Verbindung durch die chirale Ligandensphäre des Zn-Atoms kontrolliert wird. Daher sollten auch ausgehend von Alkynylaldehyden (anstelle der von Nakamura *et al.* beschriebenen Ketone) im Falle β -substituierter Zink-Allyl-Verbindungen hohe Selektivitäten erreichbar sein.



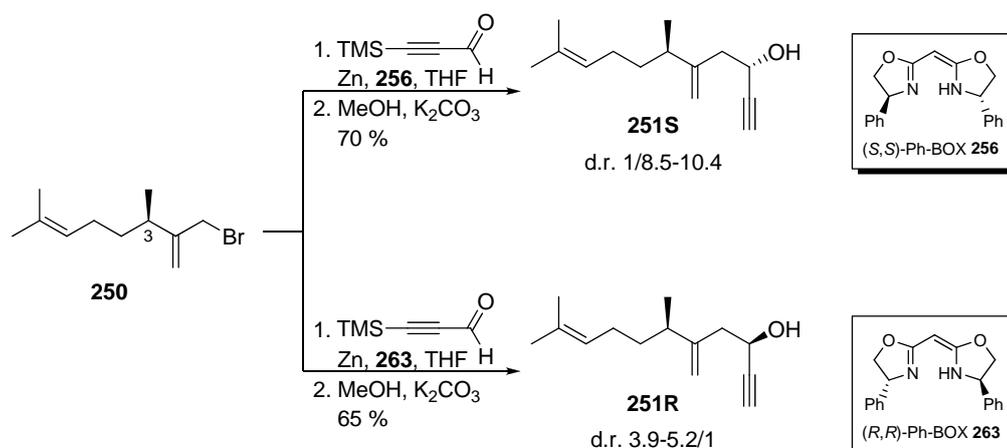
Schema 62: Übergangszustände der (S,S) -Ph-BOX-vermittelten Allylierung von Alkynylaldehyden.

In Übereinstimmung mit dieser Vorhersage zeigte sich bei der Reaktion von Zink-Allyl-Verbindungen **250.X** mit Aldehyd **254** mit zunehmendem sterischen Anspruch des Substituenten in β -Position eine Erhöhung des Enantiomerenüberschusses von 57 % ($R^1 = \text{H}$) auf 81 % ($R^1 = t\text{Bu}$) (Tabelle 7).

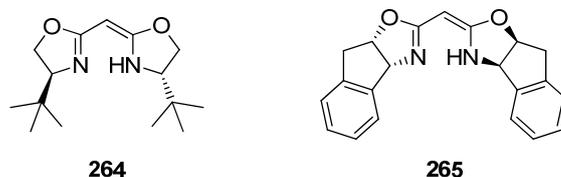
Tabelle 7: Enantioselektive Allylierung von Aldehyd **254**.

a) in THF, Zugabe des Aldehyds **254** über 1 h mittels Diffusor bei -100°C.

Die Verwendung des Allylbromids **250** unter den beschriebenen Bedingungen ermöglichte die Synthese beider Diastereomere des Propargylalkohols **251** mit guter bis sehr guter Selektivität. In Abwesenheit des chiralen Auxiliars wird nahezu kein Einfluss der 3*R*-Methylgruppe auf die Diastereoselektivität der Allylierung beobachtet (siehe auch Schema 60); die Alkohole **251S** und **251R** werden nahezu im Verhältnis von 1/1 gebildet. In Gegenwart der chiralen Ph-BOX-Liganden sind beide Diastereomere selektiv herstellbar (Schema 63). Allerdings beeinflusst hier die 3*R*-Methylgruppe die Ph-BOX-vermittelte Allylierung in erkennbarem Maße. Während im *matched case* eine Diastereoselektivität von 1/8.5-10.4 beobachtet werden konnte, beträgt diese im *mismatched case* nur noch 3.9-5.2/1. Es wurde jedoch deutlich, dass der stereochemische Verlauf der Allylierung reagenzkontrolliert ist, da die Konfiguration des eingesetzten Ph-BOX-Liganden die Konfiguration des Hauptprodukts bestimmt. Die Diastereomere der Alkohole **251** konnten mittels präparativer HPLC getrennt werden.

**Schema 63:** Diastereoselektive Allylierung mit **250**.

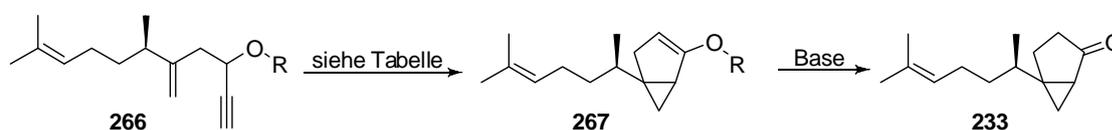
Die Verwendung der ebenfalls Isoxazol-basierten Auxilliare **264** und **265** führte zu keinen verbesserten Selektivitäten, da diese vermutlich aufgrund ihres größeren sterischen Anspruchs nicht mehr in der Lage sind, die R¹-Gruppe im postulierten Übergangszustand **260** zu tolerieren.



Schema 64: Sterisch anspruchsvollere Bisoxazol-Auxilliare.

Die Konfiguration der beiden propargylischen Alkohole **255S** und **255R** wurde mittels doppelter Mosher-Ester-Analyse^[217] bestimmt und entspricht der durch den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus vorhergesagten Stereochemie (Schema 62).⁸

Tabelle 8: Ohloff–Rautenstrauch-artige Zyklisierung von **266**.



Eintrag	Katalysator	R	Lösungsmittel	Temperatur	Ausbeute ^{a)}
1	PtCl ₂	Ac	Toluol	80°C	53 %
2	AuCl ₃	Ac	ClCH ₂ CH ₂ Cl	RT	unselektiv
3	AuBr ₃	Ac	CH ₂ Cl ₂	RT	unselektiv
4	AuCl ₃ ·Py	Ac	CH ₂ Cl ₂	RT	91 %
5	PtCl ₂	Bz-(4-NO ₂)	Toluol	80°C	60 %
6	AuCl ₃	Bz-(4-NO ₂)	CH ₂ Cl ₂	RT	unselektiv
7	AuBr ₃	Bz-(4-NO ₂)	CH ₂ Cl ₂	RT	unselektiv

^{a)}nach basischer Hydrolyse des Enolesters.

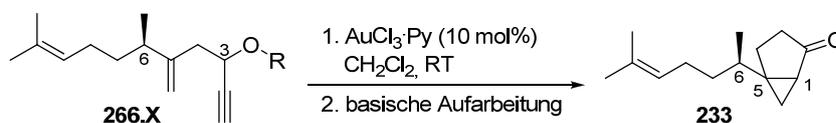
Die Acylierung von **251** analog zu Schema 60 lieferte die für die Ohloff–Rautenstrauch-artige Umlagerung benötigten diastereomer angereicherten propargylischen Acetate. Die besten Ergebnisse in den Zyklusisomerisierungen ergab die Verwendung von AuCl₃·Pyridin-Komplex als Katalysator in CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur (Tabelle 8, Eintrag 4). Nach Hydrolyse der intermediär erhaltenen Enolester **267** wurden die bicyklischen Ketone **233** mit einer Ausbeute von 91 % über beide Stufen erhalten. Die Diastereoselektivität der Zyklisierung lag im Falle des Acetats bei >6/1 für beide Diastereomere (Tabelle 9, **266.1** und **266.3**). Sterisch anspruchsvolle Substituenten wie die Pivaloylgruppe führten zu keiner Verbesserung (**266.6**). Der Einsatz elektronenarmer Ester hingegen ermöglichte eine Selektivität von >15/1 für beide Diastereomere (**266.8** und **266.9**).⁹ Dabei scheinen die von (3*S*,6*R*)-konfigurierten Propargylestern ausgehenden

⁸Eine tabellarische Übersicht der Mosher-Ester Analysen befindet sich im Anhang.

⁹Mittels präparativer HPLC konnten auch die Ketone **233** diastereomerenrein erhalten werden.

Zykloisomerisierungen etwas selektiver zu verlaufen als die der entsprechenden (3*R*,6*R*)-konfigurierten Enine.

Tabelle 9: Einfluss der Estergruppe auf die Diastereoselektivität der Zyklierung.

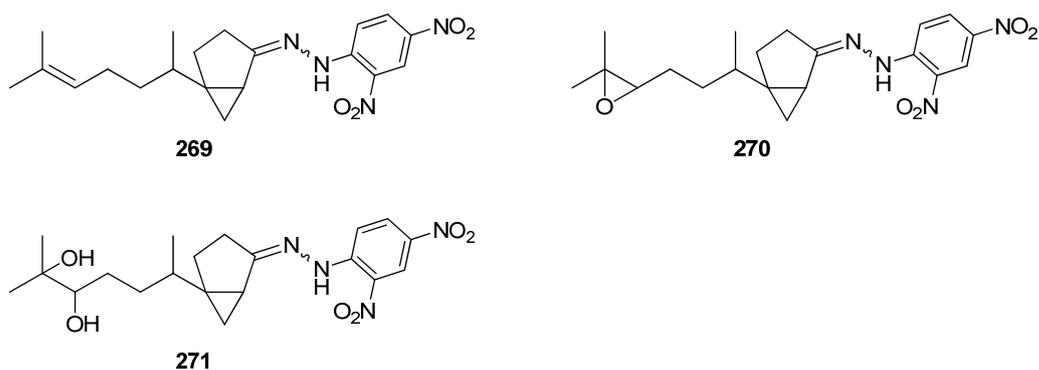


Substrat 266.X	R	Isomeren-Verhältnis (3 <i>R</i> ,6 <i>R</i>)/(3 <i>S</i> ,6 <i>R</i>) 266.X (HPLC)	Isomeren-Verhältnis (1 <i>S</i> ,5 <i>R</i> ,6 <i>R</i>)/(1 <i>R</i> ,5 <i>S</i> ,9 <i>R</i>) 233 (GC)	Diastereo- selektivität der Zyklisierung
266.1	Ac	1/0	6.1/1	6/1
266.3	Ac	0/1	1/7.3	1/7
266.6	Piv	5.2/1	2.5/1	5/1
266.8	Bz-(4-NO ₂)	1/0	15/1 ^{b)}	15/1
266.9	Bz-(4-NO ₂)	0/1	1/19 ^{b)}	1/19

^{a)}Isomeren-Verhältnis mittels GC/MS Spektren bestimmt; ^{b)}Isomeren-Verhältnis mittels ¹H NMR Spektren bestimmt.

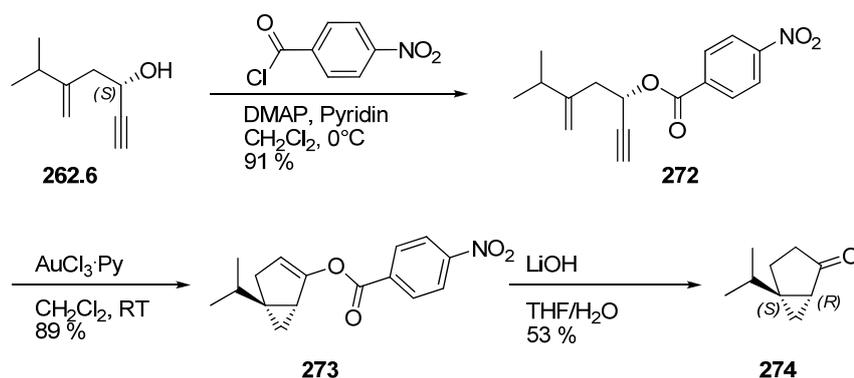
Die zunehmende Diastereoselektivität der Ohloff–Rautenstrauch-artigen Umlagerung lässt sich anhand des in Schema 52 dargestellten Reaktionsmechanismus erklären. Stehen Pfad 1 und Pfad 2 miteinander in Konkurrenz, so sollte eine Deaktivierung der Carbonylfunktion durch elektronenziehende Substituenten einen langsameren nukleophilen Angriff des Sauerstoffs auf die aktivierte Dreifachbindung zur Folge haben. Dadurch wird der primäre Angriff des Olefins und somit die Übertragung der chiralen Information aus der propargylichen Position auf den Cyclopropanring des Produktes begünstigt.

Zu diesem Zeitpunkt ungeklärt war jedoch noch die relative Konfiguration zwischen dem diastereoselektiv hergestelltem Bicyklus und der Methylgruppe an C6. Die Aufklärung dieser strukturellen Beziehung erwies sich als kompliziert, da auch Hochfeld NMR-Messungen und NOESY-Spektren aufgrund der Flexibilität der Seitenkette keine eindeutige Zuordnung der Stereostruktur ermöglichten. Auch der Versuch, durch Derivatisierung der als Öle vorliegenden diastereomeren Ketone **233** geeignete Kristalle zu erhalten, scheiterte. Zwar gelang die Synthese der bei Raumtemperatur in wachsartiger Konsistenz vorliegenden Hydrazone **269-271** (Schema 65), doch konnten keine für Kristallstrukturbestimmungen ausreichend hochwertigen Kristalle gezüchtet werden.



Schema 65: Bei Raumtemperatur feste Derivate von **233**.

Daher musste die relative Konfiguration zwischen Methylgruppe und Cyclopropylring auf indirektem Wege bestimmt werden. Da sich die AuCl_3 -Pyridin-katalysierte Zyklisierung als diastereoselektiv erwiesen hatte, wurde ausgehend von mit (*S,S*)-Ph-BOX (**256**) hergestelltem (*S*)-konfiguriertem Propargylalkohl **262.6**¹⁰ (+)-(1*R*,5*S*)-Sabinaketon (**274**) synthetisiert (Schema 66). Dessen bekannte Absolutkonfiguration^[218] ermöglichte einen Rückschluss auf den stereochemischen Verlauf der Ohloff–Rautenstrauch-artigen Zykloisomerisierung und somit die Zuordnung der bereits in Tabelle 9 angegebenen Konfigurationen zu den Produkten der Umlagerung.



Schema 66: Synthese von (+)-(1*R*,5*S*)-Sabinaketon (**274**).

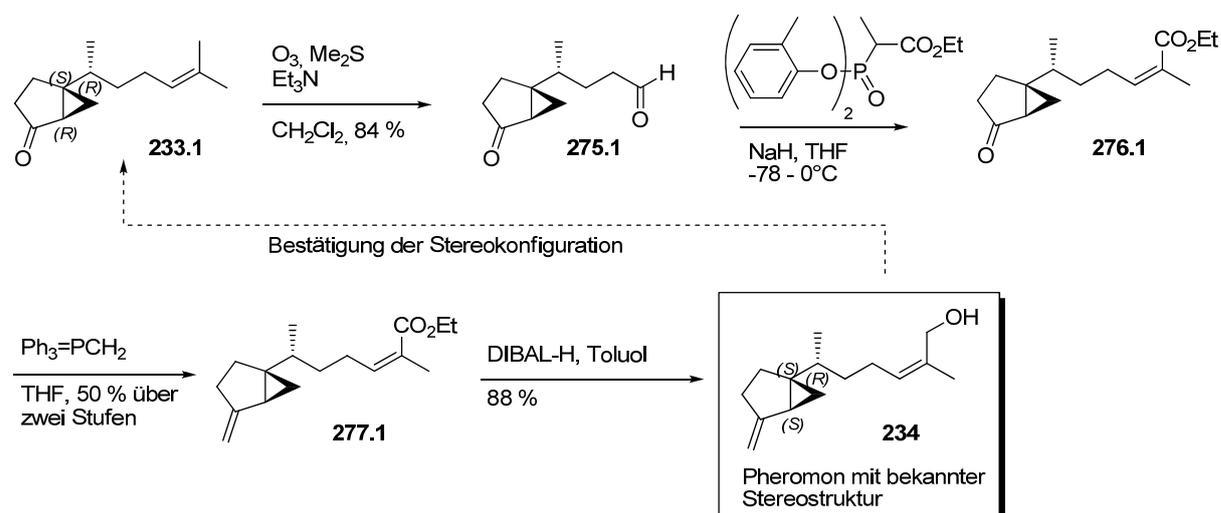
3.2.3. Synthese des Pheromons **234**

Pheromon **234** wird von *Eysarcoris lewisi* (*distant*), einem in Nordjapan lebenden Käfer und Schädling von Reispflanzen, produziert.^[219, 220] War seine Stereochemie zu Beginn dieses Projektes noch unbekannt, wurde sie jedoch während dessen Verlauf von *Mori et. al.* mittels Synthese des Naturstoffes und seiner Stereoemere aufgeklärt.^[200, 201] Die Synthese von *Mori et al.* basiert dabei auf dem Aufbau des bicyclischen Grundgerüsts durch eine Carbenaddition an eine Doppelbindung (Schema 59). Da diese Addition nicht stereoselektiv abläuft, ist anschließend eine Trennung der erhaltenen Diastereomere nötig. Dies gelingt *Mori et al.* durch eine selektive enzymatische Acylierung eines der beiden Diastereomere der zuvor zu den Alkoholen reduzierten Ketone **233**.

¹⁰Die (*S*)-Konfiguration von Propargylalkohl wurde mittels Mosher-Ester-Analyse bestimmt.

Die Stereochemie der diastereomerenreinen Ketone **233** klärten *Mori et al.* durch Vergleich ihrer CD-Spektren mit dem des literaturbekannten (-)-(1*S*,5*R*)-Sabinaketons^[221] auf. Anschließend überführten sie **233** in Pheromon **234** und dessen Analoga. Neben dem Vergleich der spektroskopischen Daten der synthetisierten Verbindungen mit dem isolierten Pheromon wurde dessen Identität auch durch Feldversuche überprüft, in denen seine Wirkungsintensität mit der des natürlichen Lockstoffes verglichen wurde. So konnte die absolute Konfiguration von **234** aufgeklärt werden.^[200, 201]

Die zunächst vorläufig anhand der Synthese von (+)-(1*R*,5*S*)-Sabinaketon (**274**) bestimmte Selektivität der Ohloff-Rautenstrauch-artigen Zyklierung (siehe Schema 66) wurde durch die Synthese des Pheromons **234** in einer leicht modifizierten Route nach *Mori et al.* ein weiteres Mal überprüft (Schema 67). Dabei wurde Aldehyd **275.1** mittels Ozonolyse anstelle der von *Mori et al.* verwendeten Eintopfreaktion aus Bishydroxylierung und Periodatspaltung aus **233.1** dargestellt,¹¹ die weiteren Schritte der Sequenz jedoch in Analogie zum beschriebenen Weg durchgeführt.^[200, 201]



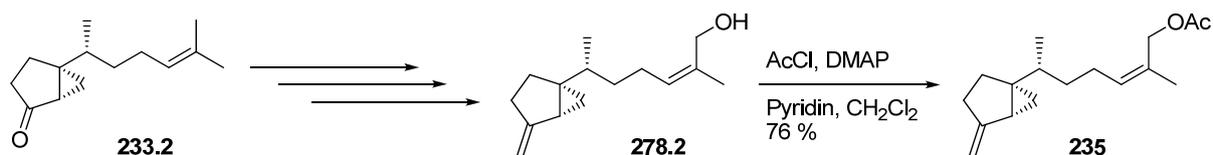
Schema 67: Synthese des Pheromons **234**.

Die spektroskopischen Daten des auf diese Weise aus **233.1** erhaltenen Pheromons **234** stimmen mit den in der Literatur beschriebenen überein. Dadurch wurde der für Ohloff-Rautenstrauch-artige Zykloisomerisierungen in der Synthese von (+)-(1*R*,5*S*)-Sabinaketon (**274**) bestimmte stereochemische Verlauf bestätigt.¹²

Ausgehend von Keton **233.2** wurde mit derselben Reaktionsfolge Allylalkohol **278.2** aufgebaut und anschließend in Acetat **235** überführt (Schema 68). Dieses wurde von *Bohlmann et al.* 1982 aus *Haplocarpha scaposa* isoliert und liegt dort als das entgegengesetzte Enantiomer vor.^[222]

¹¹Die Ozonolyse gab in meinen Händen höhere und reproduzierbarere Ausbeuten als die ebenfalls durchgeführte Eintopfreaktion aus Bishydroxylierung und Periodatspaltung.

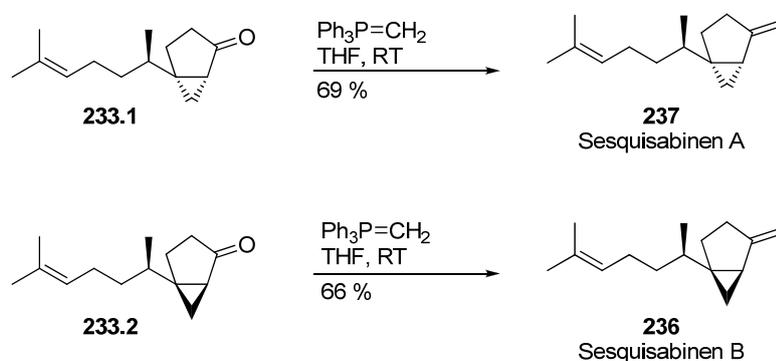
¹²Ein Vergleich der spektroskopischen Daten des synthetisierten Pheromons **234** sowie aller weiteren hergestellten Naturstoffe, deren Synthese im Folgenden beschrieben wird, mit den in der Literatur für die isolierten Verbindungen beschriebenen Daten befindet sich im Anhang.



Schema 68: Synthese von **235**.

3.2.4. Synthese von Sesquisabinen A und B

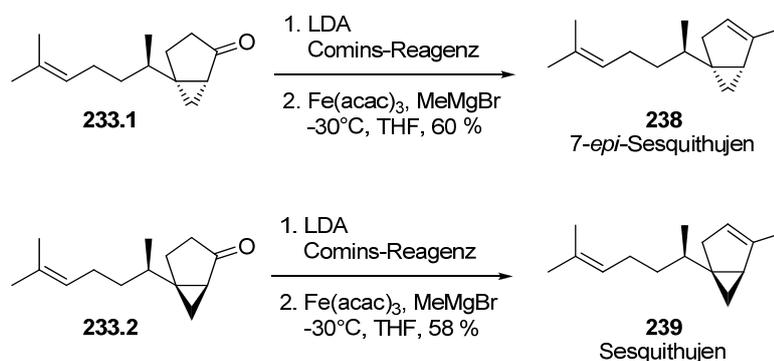
Ausgehend von den beiden bicyclischen Ketonen **233.1** und **233.2** konnten Sesquisabinen A (**237**) und Sesquisabinen B (**236**) in jeweils nur einer Stufe aufgebaut werden (Schema 69). Der Vergleich der NMR Spektren der synthetisierten Proben mit den spektroskopischen Daten von Sesquisabinen A^[199, 223, 224] und Sesquisabinen B^[223] ermöglichte die Bestimmung der relativen Stereochemie zwischen Methylgruppe und Cyclopropylring. Die Frage der absoluten Stereochemie konnte aufgrund fehlender Vergleichsdaten für die aus natürlichen Quellen isolierten Naturstoffe nicht beantwortet werden.



Schema 69: Synthese von Sesquisabinen A und B.

3.2.5. Synthese von Sesquithujen und 7-*epi*-Sesquithujen

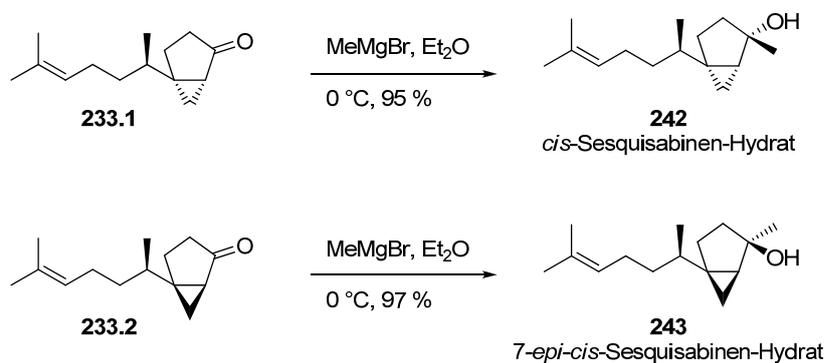
In einer Eintopfreaktion wurden Sesquithujen (**239**)^[199, 223] und 7-*epi*-Sesquithujen (**238**)^[223, 224] aus den Ketonen **233** durch Enoltriflatbildung und darauf folgende Eisen-katalysierte Kreuzkupplung mit Methylmagnesiumbromid dargestellt. Die Zuordnung ihrer Stereochemie erfolgte analog dem bei Sesquisabinen A und B beschriebenen Vorgehen. Auch hier war aufgrund fehlender Referenz-Daten keine Bestimmung der absoluten Konfiguration möglich.



Schema 70: Synthese von Sesquithujen und 7-*epi*-Sesquithujen.

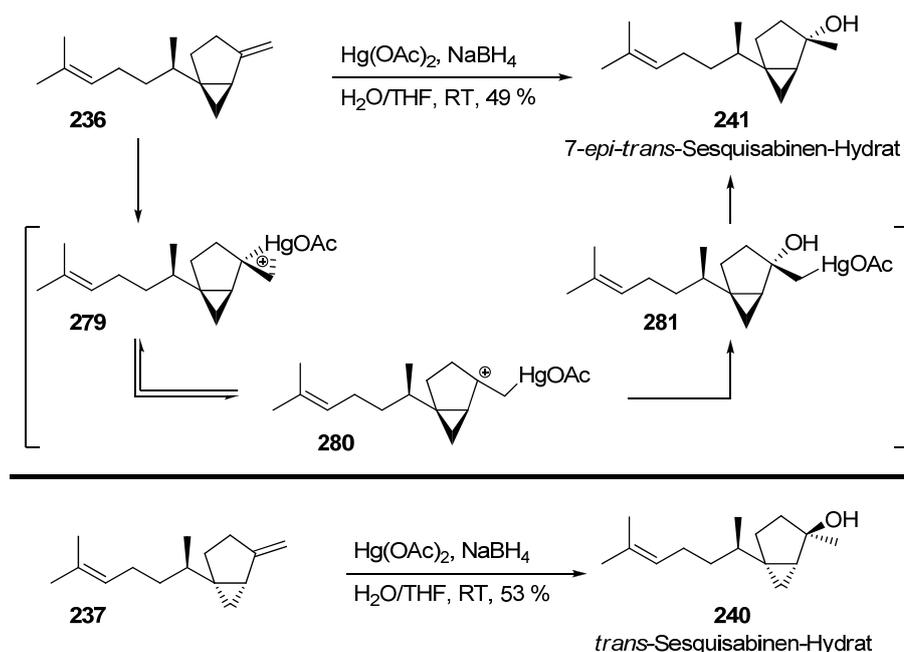
3.2.6. Synthese der Sesquisabinen-Hydrate

Von Sesquisabinen A und B wurden hydratisierte Analoga isoliert, die anstelle der *exo*-Doppelbindung eine tertiäre Hydroxyfunktion besitzen. Je nach Orientierung der Hydroxygruppe relativ zum Cyclopropanring liegen *cis*- oder *trans*-Hydrate vor, so dass in Summe vier unterschiedliche Diastereomere existieren. *cis*-Sesquisabinen-Hydrat (**242**)^[225] und 7-*epi-cis*-Sesquisabinen-Hydrat (**243**)^[224, 226] können ausgehend von den Ketonen **233** durch stereoselektive Methylmagnesiumbromid-Addition an die Carbonylfunktion von der sterisch weniger gehinderten Seite gebildet werden (Schema 71). Von *cis*-Sesquisabinen-Hydrat (**242**) ist zudem der Drehwert beschrieben und stimmt mit dem der synthetischen Probe überein, so dass in diesem Fall auch die absolute Konfiguration des Naturstoffs bestimmt werden konnte.^[225]



Schema 71: Synthese von *cis*-Sesquisabinen-Hydrat und 7-*epi-cis*-Sesquisabinen-Hydrat.

Die *trans*-Hydrate von Sesquisabinen A und B (**237** und **236**) sind mittels diastereoselektiver Solvomercurierung und reduktiver Aufarbeitung zugänglich (Schema 72). Die Selektivität der Reaktion lässt sich durch die Annahme erklären, dass das intermediär durch elektrophilen Angriff via Mercuronium-Ion **279** gebildete Carbokation **280** durch H₂O von der sterisch leichter zugänglichen Seite abgefangen wird. Aufgrund fehlender Literaturdaten konnte erneut nur die relative Konfiguration von *trans*-Sesquisabinen-Hydrat (**240**)^[226, 227] und 7-*epi-trans*-Sesquisabinen-Hydrat (**241**)^[227, 228] aufgeklärt werden.



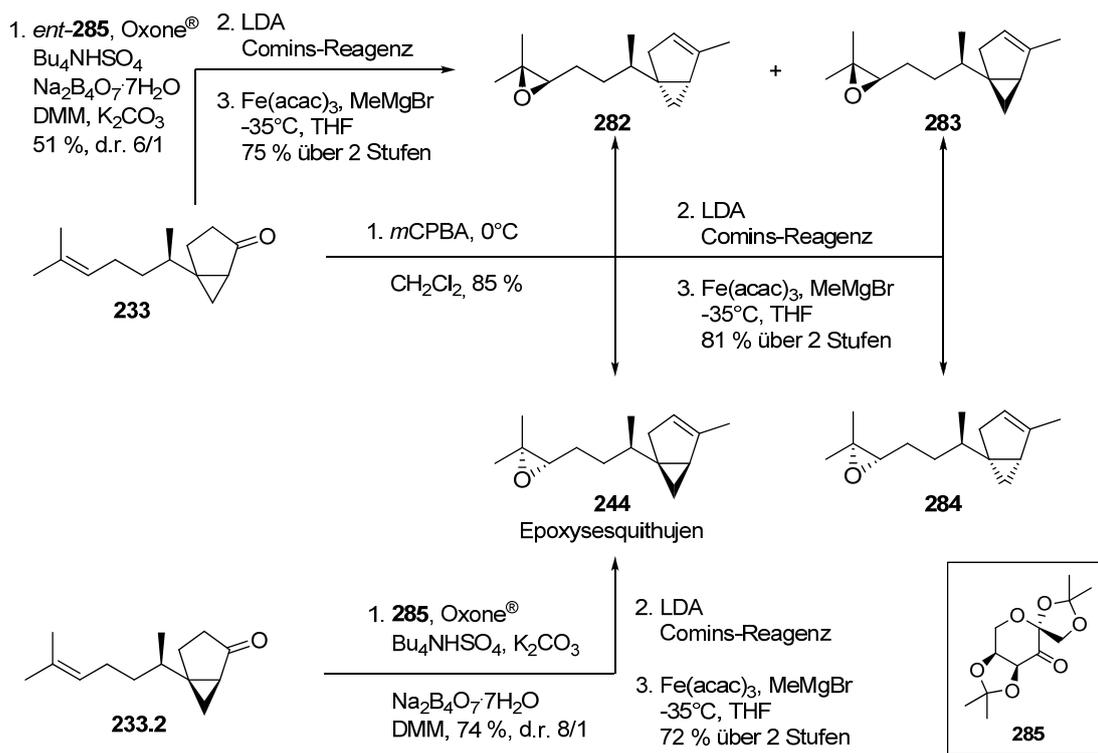
Schema 72: Synthese von *trans*-Sesquisabinen-Hydrat und 7-*epi-trans*-Sesquisabinen-Hydrat.

3.2.7. Synthese von Epoxysesquithujen

Epoxysesquithujen (**244**) wurde 2007 aus Wurzeln des im Himalaya vorkommenden Baldrians *Valeriana hardwickii* var. *hardwickii* isoliert.^[171] Dabei wurde nur seine Konstitution, nicht jedoch seine Konfiguration bestimmt. Um diese aufzuklären, war es notwendig, die Spektren aller vier möglichen Diastereomere mit den in der Literatur publizierten Daten von Epoxysesquithujen zu vergleichen.

Eine Diastereomerenmischung aller vier möglichen Zielstrukturen wurde ausgehend von den Ketonen **233** mittels Epoxidierung mit *m*CPBA, anschließender Enoltriflatbildung und Eisenkatalysierter Kreuzkupplung hergestellt (Schema 73). Dabei zeigte sich, dass die ¹³C NMR Spektren der verschiedenen Diastereomere ausreichend variierten, um als Mischung mit den spektroskopischen Daten des isolierten Epoxysesquithujens (**244**) verglichen werden zu können. Daher wurde im Anschluß eine Mischung von nur zwei Diastereomeren (**282** und **283**) aus den Ketonen **233**, jedoch mittels diastereoselektiver Epoxidierung mit D-Fructose-basiertem Shi-Katalysator (*ent*-**285**), hergestellt.¹³ Diese Mischung enthielt das gesuchte Epoxysesquithujen (**244**) nicht. Die chemische Verschiebung der Protonen des Cyclopropyl-Systems von **244** deutete darauf hin, dass die Synthese ausgehend von Keton **233.2** Epoxysesquithujen liefern sollte. Erfreulicherweise traf diese Vorhersage zu. Epoxysesquithujen (**244**) konnte mit L-Fructose-basiertem Shi-Katalysator **285**^[233] selektiv hergestellt werden (Schema 73).

¹³Die Diastereoselektivität der Epoxidierung wurde in Analogie zur in der Literatur allgemein akzeptierten facialen Selektivität der Shi-Katalysatoren **285** und *ent*-**285** für dreifach-substituierte Doppelbindungen zugeordnet.^[243-246]



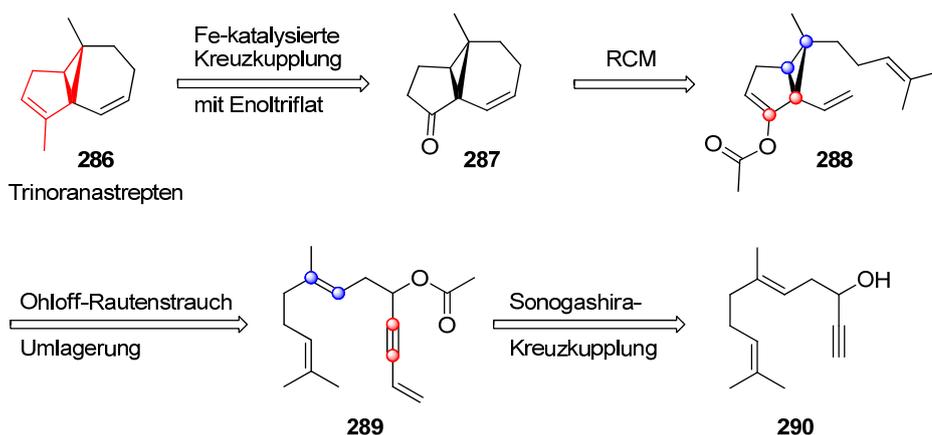
Schema 73: Synthese von Epoxysesquithujen.

Die Umsetzung von Bicyclus **233.2** mit L-Fructose-basiertem Shi-Katalysator **285** ergab das Epoxid in 74 % Ausbeute und in einem Diastereomerenverhältnis von 8/1. Wie bereits beschrieben, wurde das Keton mittels Enoltriflatbildung und Eisen-katalysierter Kreuzkupplung weiter zum Epoxysesquithujen (**244**) umgesetzt. Die spektroskopischen Daten des synthetischen Produkts stimmten mit den in der Literatur publizierten Daten überein.^[171] Allerdings konnte die Absolutkonfiguration von Epoxysesquithujen (**244**) nicht bestimmt werden, da die synthetische Probe noch mit ungefähr 10 % des Diastereomers **283** aus der Epoxidierung verunreinigt und somit ein Vergleich der Drehwerte des synthetischen und des isolierten Epoxysesquithujen nicht möglich war.

3.2.8. Studien zur Synthese von Trinoranastrepten¹⁴

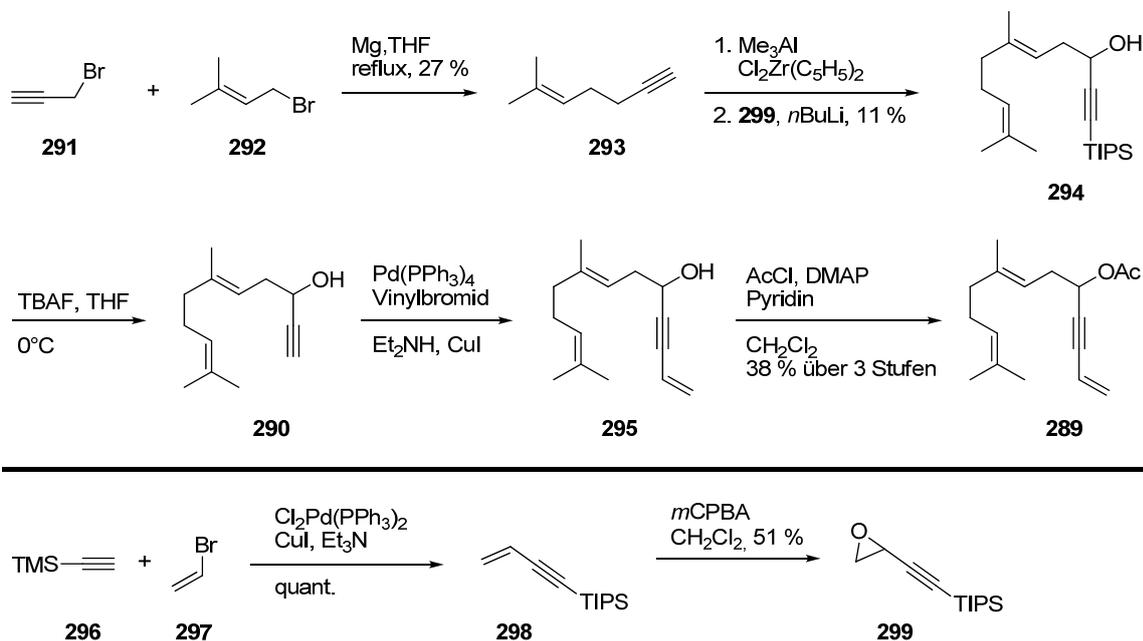
Trinoranastrepten (**286**) wurde 1983 erstmalig aus dem Lebermoos *Calypogeia granulata inoue*^[234] und 1984 erneut aus den Weichkorallen *Clavularia koellokeri*^[235] und *Clavularia inflata var. luzoniana*^[236] isoliert. Sein trizyklisches Gerüst besteht u.a. aus einem annelierten [3.1.0]-Ringsystem, das unter retrosynthetischen Gesichtspunkten über eine Ohloff–Rautenstrauch-artige Zyklisierung zugänglich sein sollte (Schema 74). Ringschlussmetathese und Eisen-katalysierte Kreuzkupplung des entsprechenden Enoltriflats sollten Trinoranastrepten (**286**) ergeben. Das Substrat für die Ohloff–Rautenstrauch-artige Zyklisierung **289** sollte aus Propargylalkohol **290** in zwei Stufen mittels Sonogashira-Kreuzkupplung und Acylierung aufgebaut werden.

¹⁴Trinoranastrepten wird in der Literatur auch als Clavukerin B und Inflaten bezeichnet. Experimentelle Details zu den beschriebenen Sequenzen finden sich in Kapitel 4.3.3.



Schema 74: Retrosynthese von Trinoranastrepten.

Die Synthese von Propargylalkohol **290** gelang ausgehend von Prenylbromid (**292**) in 3 Stufen (Schema 75). Die Umsetzung von Prenylbromid **292** mit Propinylmagnesiumbromid gab das leicht flüchtige Enin **293**.^[237] Carboaluminierung mit Cl_2ZrCp_2 , gefolgt von Aluminium-Lithium-Austausch und nukleophilem Angriff am terminalen Ende des propargylischen Epoxids **299** lieferte den TIPS-geschützten Propargylalkohol **294**, obgleich in sehr geringer Ausbeute.^[238, 239] TBAF-Entschützung, Sonogashira-Kreuzkupplung mit Vinylbromid und abschließende Acylierung gab das Substrat **289** der Ohloff–Rautenstrauch-artigen Zyklisierung in 38 % über die letzten 3 Stufen.



Schema 75: Synthese von **289**.

Weitere Derivate des Startmaterials **289** wurden ausgehend von Geranyl bromid (**300**) in vier Stufen synthetisiert (Tabelle 10). Die Palladium-katalysierte Carbonylierung in Gegenwart von EtOH ergab den β,γ -ungesättigten Ester **301** in 46 % Ausbeute und mit einem *E/Z*-Verhältnis von 7/1.^[240] Reduktion mit DIBAL-H bei -78°C lieferte den entsprechenden Aldehyd **302**, der aufgrund seiner Flüchtigkeit nicht isoliert, sondern direkt mit unterschiedlichen Lithium-Acetyliden

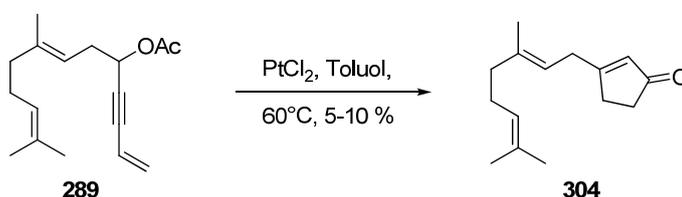
umgesetzt wurde. Eine asymmetrische Alkinylierung mit $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ und (-)-*N*-Methylephedrin führte zu keinem Umsatz.^[241] Eine mögliche Ursache könnte die Deprotonierung des Aldehyds **302** in α -Position unter den basischen Reaktionsbedingungen und eine daraus resultierende Deaktivierung gegenüber dem nukleophilen Angriff des Acetylids sein.

Tabelle 10: Synthese von **303**.

Eintrag	R	Reagenzien	Temperatur	Lösungsmittel	Ausbeute ^{a)}
1	TMS	(-)- <i>N</i> -Methylephedrin, $\text{Zn}(\text{OTf})_2$, Et_3N	RT	Toluol	kein Umsatz
2	TESOCH ₂	(-)- <i>N</i> -Methylephedrin, $\text{Zn}(\text{OTf})_2$, Et_3N	RT	Toluol	kein Umsatz
3	TESOCH ₂	<i>n</i> BuLi	-78°C	THF	38 %
4	TIPSOCH ₂	<i>n</i> BuLi	-78°C	THF	34 %
5	TIPSOCH ₂ CH ₂	<i>n</i> BuLi	-78°C	THF	17 %

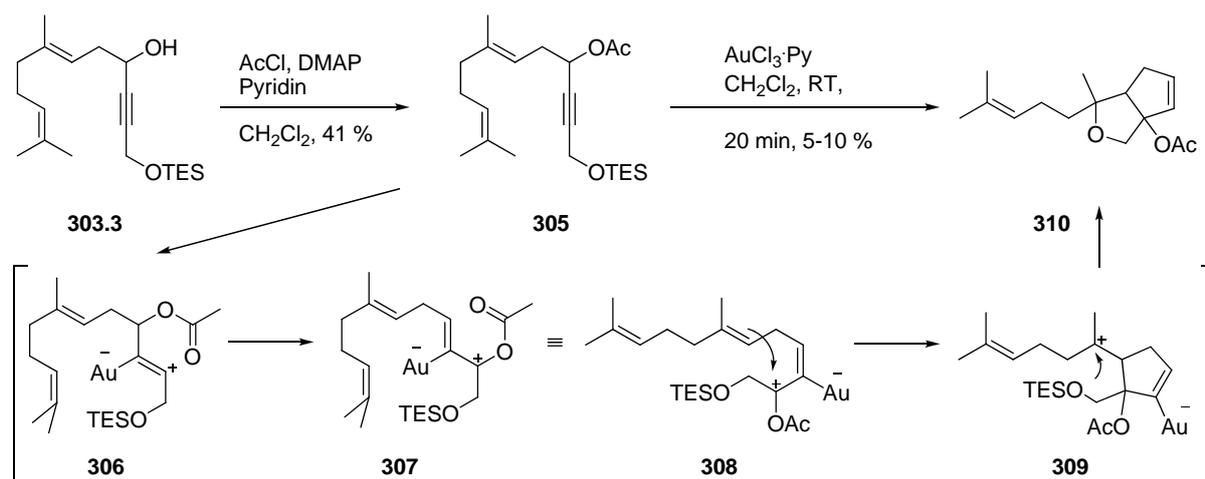
^{a)}ausgehend von Ester **301** über zwei Stufen.

Die Versuche, bicyclische Systeme mit Substitutionsmustern analog zu **288** über Ohloff-Rautenstrauch-artige Zyklierungen aufzubauen, scheiterten. Die Umsetzung von Acetat **289** in Gegenwart verschiedener Metallsalze führte einzig mit PtCl_2 in Toluol bei 60°C zu einem isolierbaren Produkt (Schema 76). Cyclopentenon **304** konnte nach 6 h in 5-10 % Ausbeute erhalten werden. Ein ähnliches Reaktionsverhalten für 1-En-3-in-5-acetate wurde auch von *Zhang et al.* beobachtet.^[242] Daher wurden für weitere Zyklierungsversuche die propargylischen Alkohole **303** mit noch „maskierten“ terminalen Doppelbindungen verwendet.



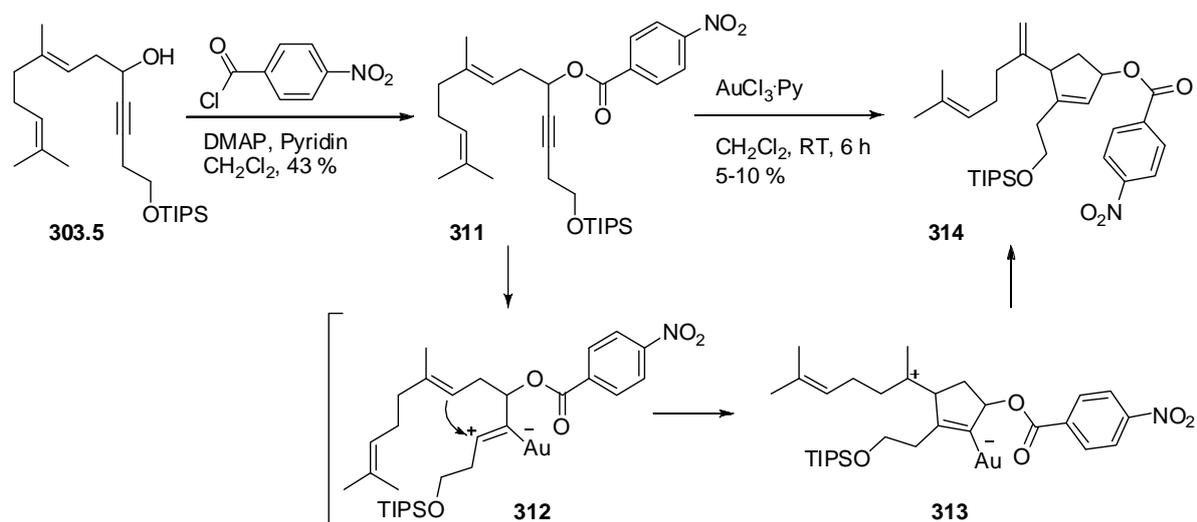
Schema 76: Zyklierung von **289**.

Acylierung von Alkohol **303.3** lieferte Ester **305**. Die Umsetzung mit AuCl_3 -Pyridin als Katalysator ergab den Bicyklus **310**, der möglicherweise nach dem in Schema 77 skizzierten Mechanismus gebildet wird.



Schema 77: Zyklisierung von **305** und möglicher Reaktionsmechanismus.

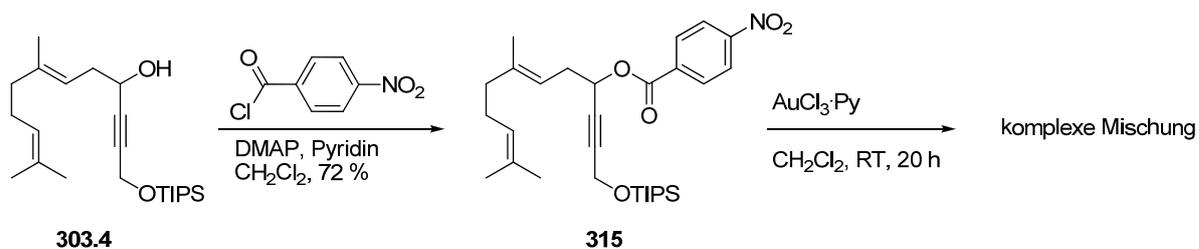
Die Veresterung von **303.5** mit *p*-Nitrobenzoylchlorid und anschließende Umsetzung des Enins mit AuCl_3 -Pyridin gab Cyclopentenol **314** anstelle des gewünschten annullierten [3.1.0]-Ringsystems. Ein möglicher Reaktionspfad ist in Schema 78 gezeigt.



Schema 78: Zyklisierung von **311** und möglicher Reaktionsmechanismus.

Die Bildung von Cyclopentenon **304** und Bicyklus **310** gehen beide mit einer 1,3-Verschiebung des Acetats als dem vermutlich die Reaktion einleitenden Schritt einher. Die Verwendung des weniger reaktiven *p*-Nitrobenzoesäureesters (siehe Kapitel 3.2.2.) ermöglicht im Gegensatz dazu den Angriff der Doppelbindung an das aktivierte Alkin im ersten Schritt. Jedoch wird kein Cyclopropanring gebildet, sondern die positive Ladung durch die Eliminierung eines Protons abgebaut. Vermutlich ist der sterische Anspruch am reaktiven Zentrum zu groß, um einen Angriff der Au-Spezies **313** am tertiären Carbokation zu ermöglichen.

Der Versuch, den ebenfalls mit *p*-Nitrobenzoylchlorid umgesetzten Alkohol **303.4** zum Aufbau des annullierten [3.1.0]-Ringsystems zu verwenden, scheiterte. In diesem Fall konnte nur eine nicht trennbare Mischung aus drei unidentifizierten Verbindungen erhalten werden (Schema 79).



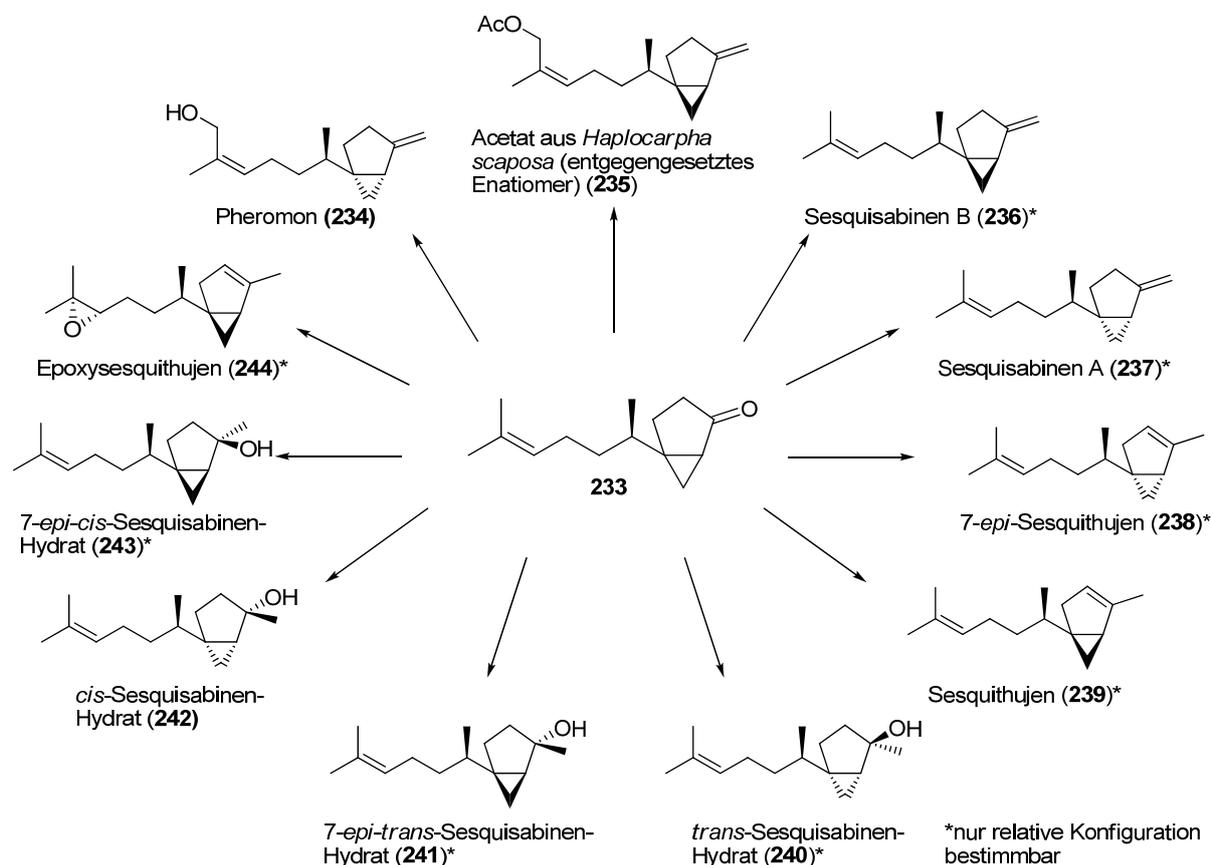
Schema 79: Zyklierung von **315**.

Die erhaltenen Ergebnisse deuteten darauf hin, dass eine Ohloff–Rautenstrauch-artige Zyklierung von 1,5-Eninen mit nicht-terminaler Dreifachbindung und zugleich trisubstituierter Doppelbindung, wenn überhaupt, nur schwer realisierbar ist. Da auch in der Literatur keine vergleichbaren Zyklierungen beschrieben sind, wurde die Arbeit an der Synthese von Trinoranastrepten (**286**) an diesem Punkt eingestellt.

3.3. Zusammenfassung

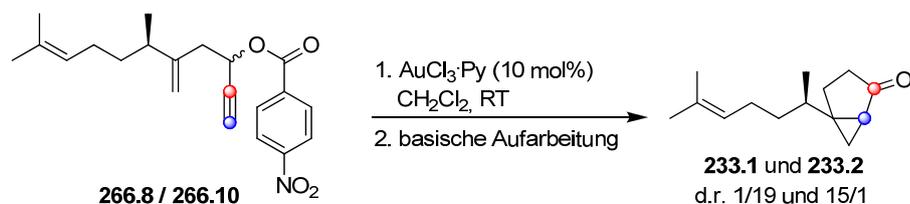
Sesquiterpene, biosynthetisch von Farnesyl-pyrophosphat ableitbare C₁₅-Sekundärmetabolite vieler Tiere, Pflanzen und Pilze, sind eine strukturell äußerst vielfältige Substanzgruppe. Häufig kann jedoch von den aus natürlichen Quellen isolierten Verbindungen nur die Konstitution bestimmt werden. Die Zuordnung ihrer relativen Stereochemie ist oft schwierig und kann u.a. an einer zu hohen Flexibilität der Verbindungen für weitergehende NMR Untersuchungen scheitern. Mittlerweile sind über 100 unterschiedliche Ringgerüste für Sesquiterpene beschrieben. Ein dabei häufig gefundenes Strukturelement ist der [3.1.0]-Bizyklus.

Im Zuge dieser Arbeit wurde die relative Stereochemie der 10 Sesquiterpen-Derivate **235-244** mittels Synthese aufgeklärt. Die absolute Konfiguration konnte mangels Vergleichsdaten in der Literatur nur in zwei Fällen bestimmt werden. Gemeinsamer Vorläufer dieser Naturstoffe sind die diastereomeren Ketone **233**, die mittels Wittig-Reaktionen, Methylierung und Eisen-Kreuzkupplungen in die einzelnen Naturstoffe überführt werden konnten.



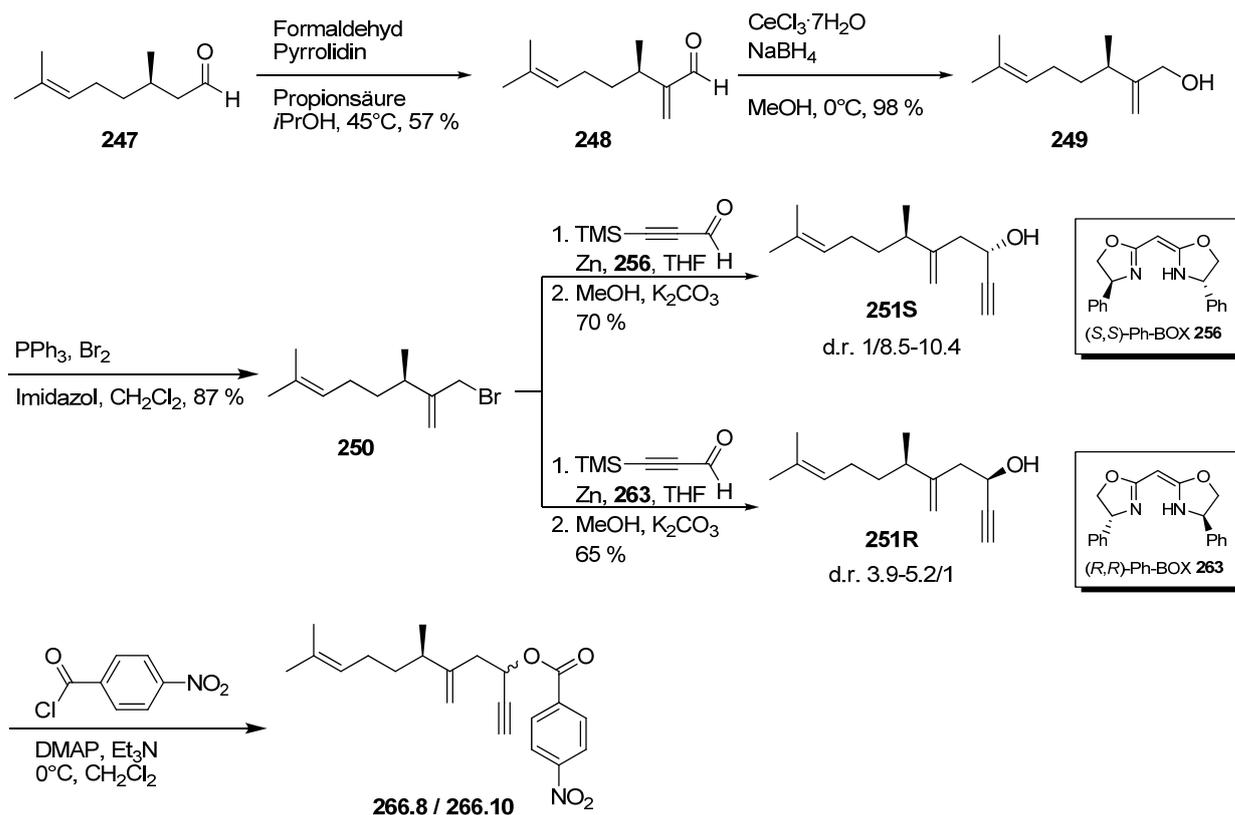
Schema 80: Über Keton **233** aufgebaute Naturstoffe.

Für den Aufbau der [3.1.0]-bicyclischen Kerne von **233** bot sich die Ohloff-Rautenstrauch-Zykloisomerisierung an (Schema 81). Für sie wurden Reaktionsbedingungen zur diastereoselektiven Durchführung entwickelt und so der Zugang zu den Ketonen **233** als Schlüsselintermediaten der Synthese geschaffen.



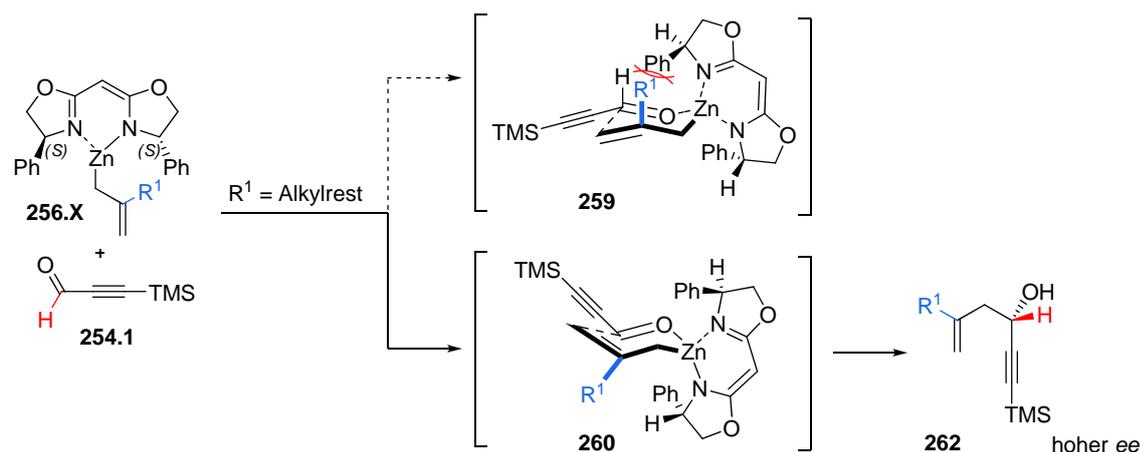
Schema 81: Diastereoselektive Ohloff-Rautenstrauch-Zykloisomerisierung.

Die Synthese der Ester **266** gelang ausgehend von kommerziell erhältlichem (*R*)-Citronellal in fünf Schritten (Schema 82).



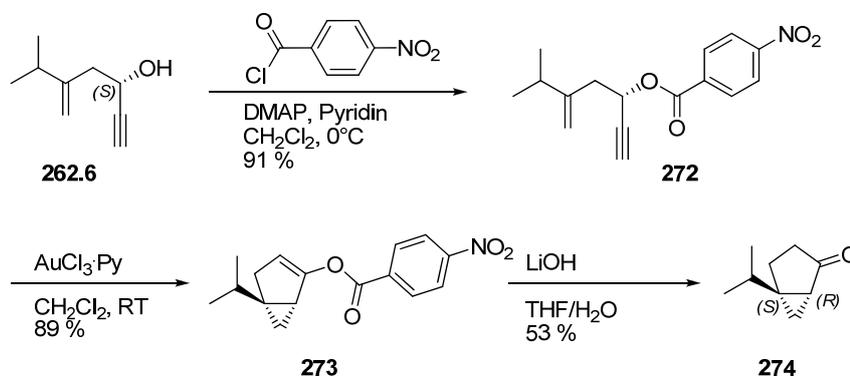
Schema 82: Synthese von **266**.

Für den diastereoselektiven Aufbau der propargylischen Alkohole **251S** und **251R** wurde eine neue Methode zur asymmetrischen Allylierung von Alkynylaldehyden entwickelt, da bekannte Methoden nicht das gewünschte Produkt lieferten. Die neu ausgearbeitete Reaktionsführung verwendet Ph-BOX-Liganden als chirale Auxilliare und basiert auf Arbeiten von *Nakamura et al.*, der Ph-BOX-Liganden zur Umsetzung von Alkynylketonen verwendete.^[216] Der angenommene Übergangszustand ist in Schema 83 skizziert. Entscheidend ist der Substituent R^1 in 2-Position der Allylgruppe, da er zu einer Bevorzugung des Übergangszustandes **260** führt, bei dem die Angriffsrichtung der Zinkallyl-Verbindung durch die chirale Ligandensphäre des Zn-Atoms kontrolliert wird.



Schema 83: Übergangszustände der (S,S) -Ph-BOX-vermittelten Allylierung von Alkynylaldehyden.

Da NMR-Untersuchungen aufgrund der Flexibilität der Seitenkette keine eindeutige Aussage zur relativen Stereochemie ermöglichen, erfolgte die Zuordnung der relativen Konfigurationen der Ketone **233** auf zwei indirekten, jedoch voneinander unabhängigen Wegen. Zum einen wurde die Spektren von **233** mit den von *Mori et al.*^[201] publizierten Daten verglichen. Dieser hatte die relative Stereochemie durch den Vergleich der CD-Spektren der Ketone **233** mit denen von Sabinaketon zugeordnet. Zum anderen wurde ausgehend von Alkohol **262.6** Sabinaketon (**274**) synthetisiert (Schema 84). Beide Wege zeigten die Selektivität der Ohloff-Rautenstrauch-Zykloisomerisierung.



Schema 84: Synthese von Sabinaketon (**274**).

Somit konnte die relative Stereochemie der in Schema 80 gezeigten Sesquiterpen-Derivate **235-244** durch Vergleich ihrer Spektren mit den Spektren der synthetischen Proben erstmals eindeutig zugeordnet werden. Diese Arbeit zeigt das Potential der Ohloff-Rautenstrauch-Zykloisomerisierung von 1,5-Eninen in der Naturstoffsynthese. Sie verdeutlicht aber auch die derzeitigen Grenzen bei hochsubstituierten Substraten, wie in den Versuchen zur Synthese von Trinoranastrepten (**286**) deutlich wird, und weist so den Weg für weitere Untersuchungen.

4. Experimenteller Teil

4.1. Allgemeine Arbeitsmethoden

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

4.1.1. Lösungsmittel und Reagenzien

Verwendete Reagenzien wurden, wenn nicht anders vermerkt, in der Qualität eingesetzt, in der sie aus dem Handel bezogen wurden (*ABCR, Acros, Aldrich, Alfa Aesar, Fluka*). Lösungsmittel wurden mit den angegebenen Reagenzien getrocknet und unter Argon aufbewahrt: Aceton, Acetonitril, 1,2-Dichlorethan, Dichlormethan, Diisopropylethylamin, 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). Kommerziell erhältliche Natriumhydridsuspension (60%ig in Mineralöl) wurde mit Hexan gewaschen, im Vakuum getrocknet und das erhaltene NaH unter Argon gelagert. Zinkpulver wurde durch Waschen mit Salzsäure (2 M) aktiviert, mit Wasser und Et₂O gewaschen, im Vakuum getrocknet und unter Argon gelagert.

4.1.2. Chromatographie

Bei säulenchromatographischen Trennungen wurden Kieselgel (*Merck*, Typ 9385, 230-400 mesh, 60Å Porendurchmesser), Alox (*Aldrich*, aktiviert, neutral, Brockmann I, ≈150 mesh, eingestellt auf Grad IV durch Zugabe von 10% H₂O) oder Florisil® (*Aldrich*, ≈200 mesh) als stationäre Phase und die angegebenen Lösungsmittel und -gemische als Eluenten verwendet. Die Trennungen wurden entweder als Flash-Chromatographie (FC) oder mit dem automatischen Chromatographiesystem *CombiFlash*® der Firma *Isco Inc.* durchgeführt.

4.1.3. Analytische Messmethoden

Dünnschichtchromatographie

Für die Dünnschichtchromatographie wurden Fertigfolien *Polygram*® *SIL G/UV254* der Firma *Macherey-Nagel* verwendet. Die Detektion erfolgte 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.

Schmelzpunktbestimmung

Der Schmelzpunkt von Feststoffen wurde in offenen Kapillaren mit der Schmelzpunktbestimmungsapparatur *B540* der Firma *Büchi* vorgenommen. Alle Schmelzpunkte werden korrigiert angegeben.

Kernresonanzspektroskopie

NMR-Spektren wurden mit *DPX 300* bzw. *AMX 300* (^1H : 300.1 MHz, ^{13}C : 75.5 MHz), *AV 400* (^1H : 400.1 MHz, ^{13}C : 100.6 MHz) oder *AV 600* (^1H : 600.2 MHz, ^{13}C : 150.9 MHz) Spektrometern der Firma *Bruker* im jeweils angegebenen Lösungsmittel aufgenommen. Alle Messungen wurden, wenn nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur durchgeführt. Die ^{13}C NMR-Messungen wurden ^1H -breitbandentkoppelt aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen (δ) werden in ppm angegeben und beziehen sich auf TMS als Standard. Als Referenz wurden die entsprechenden Lösungsmittelsignale verwendet: CDCl_3 : δ_{C} 77.0 ppm; restliches CHCl_3 in CDCl_3 : δ_{H} 7.26 ppm; CD_2Cl_2 : δ_{C} 53.8 ppm; restliches CH_2Cl_2 in CD_2Cl_2 : δ_{H} 5.32 ppm; C_6D_6 : δ_{C} 128.1 ppm; restliches C_6H_6 in C_6D_6 : δ_{H} 7.26 ppm; $[\text{D}]_8$ -Toluol: δ_{C} 137.9 ppm; restliches Toluol in $[\text{D}]_8$ -Toluol: δ_{H} 2.09 ppm). Die Signalmultiplizitäten werden durch folgende Abkürzungen beschrieben: s: Singulett; d: Dublett; t: Triplett; q: Quartett, qt: Quintett, m: Multipllett, b: breit. Wenn notwendig, wurden für die Zuordnung der NMR-Signale neben ^{13}C , ^1H DEPT-Spektren auch die zweidimensionalen Messtechniken ^1H , ^1H COSY, ^1H , ^{13}C HMBC und ^1H , ^{13}C HMQC verwendet. Bei nicht trennbaren Diastereomergemischen bezieht sich die Summe der Integrale der ^1H NMR Spektren auf die Summe der Protonen im Molekül. Werden die einem der beiden Diastereomere zugeordneten Protonen zu den nicht zugeordneten Protonen addiert, entspricht die sich daraus ergebende Summe der Anzahl der Protonen des Diastereomers. Für das andere Diastereomer müssen die nicht zugeordneten Protonen erneut mitgezählt werden.

Infrarotspektroskopie

Die fouriertransformierten Infrarotspektren wurden entweder mit einem *Nicolet FT7199* (Film, KBr) oder einem *Perkin-Elmer Spectrum One* (ATR) Spektrometer bei Raumtemperatur als Transmissionsspektren mit Basislinienkorrektur aufgenommen. Die charakteristischen Absorptionsbanden sind in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben.

Polarimetrie

Drehwerte wurden an 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 sind als spezifischer Drehwert $[\alpha]_D$ angegeben. Konzentrationen (c) [g/dl] und verwendete Lösungsmittel sind jeweils angegeben.

Massenspektrometrie

Massenspektren wurden auf *Finnigan MAT 8200* (EI, 70eV), *MAT 8400* (EI, 70eV), *MAT 95* (ESI, HRMS) oder *Bruker APEX III FT-MS* (HRMS, 7T) 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, wurden die Messungen im Positivmodus durchgeführt. GC/MS-Kopplungen wurden an *Hewlett-Packard HP 6890* bzw. *Agilent 6890* mit 0.25mm x 30m x 0.25 μ m Kapillarsäule (*HP-5MS*, *crosslinked* mit 5%-Phenylmethylsiloxan) und *Agilent 5973 Network* Massendetektor sowie *Hewlett-Packard HP 5890* mit *Finnigan MAT SSQ 7000* Massendetektor durchgeführt.

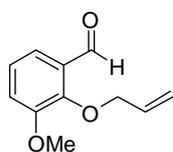
Elementaranalyse

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

4.2. Metall-katalysierte Zyklisierung von 1,7-Eninen

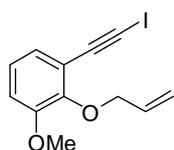
4.2.1. 1,2-Halogenverschiebung

2-(Allyloxy)-3-methoxybenzaldehyd^[243] (**42A**)

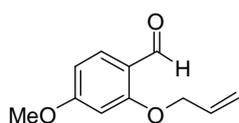


Zu einer Suspension von 2-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd (2.5 g, 16 mmol, 1.0 eq) und K_2CO_3 (6.8 g, 49 mmol, 3.0 eq) in DMF (60 ml) wurde Allylbromid (2.1 ml, 25 mmol, 1.5 eq) zugegeben und die Suspension bei RT für 48 h gerührt.

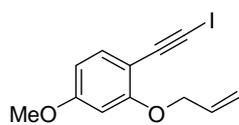
Die Reaktion wurde durch die Zugabe von Wasser gestoppt und die Reaktionsmischung mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. $NaCl_{aq}$ gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt und **42A** als farbloses Öl (3.1 g, quantitative Ausbeute) isoliert. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 10.44 (s, 1H), 7.41 (dd, J = 6.1, 3.3 Hz, 1H), 7.14-7.12 (m, 2H), 6.14-6.00 (m, 1H), 5.35 (ddd, J = 17.1, 2.9, 1.4 Hz, 1H), 5.26 (ddd, J = 10.3, 2.4, 1.0 Hz, 1H), 4.65 (dt, J = 6.1, 1.2 Hz, 2H), 3.90 (s, 3H); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 190.4, 153.0, 151.2, 133.1, 130.1, 124.1, 119.0, 118.9, 117.9, 75.2, 56.0; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3082, 2941, 2863, 2840, 2757, 1692, 1648, 1584, 1482, 1458, 1442, 1390, 1311, 1267, 1249, 1216, 1067, 983, 933, 911, 786, 764, 747 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 192 (56) [M^+], 163 (30), 151 (100), 136 (24), 131 (12), 122 (28), 108 (37), 93 (31), 80 (14), 77 (22), 65 (25), 52 (22), 41 (53); HRMS (EI): ber. für $C_{11}H_{12}O_3$ [M^+]: 192.0786, gef.: 192.0785.

2-(Allyloxy)-1-(iodethinyl)-3-methoxybenzol (42)

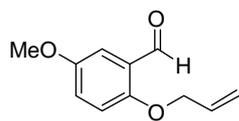
Zu einer Lösung von Iodoform (6.5 g, 16.4 mmol, 2.1 eq) und PPh_3 (3.6 g, 17.2 mmol, 2.2 mmol) in THF (75 ml) wurde zunächst KOtBu (1.8 g, 15.6 mmol, 2.0 eq) und dann **42A** (1.5 g, 7.8 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 15 min bei RT gerührt und anschließend auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. KOtBu (4.4 g, 39.0 mmol, 5.0 eq) wurde zugegeben und die Suspension 1 h gerührt, bevor die Reaktion durch Zugabe von ges. NaCl_{aq} gestoppt und das Gemisch auf RT erwärmt wurde. Die Suspension wurde durch Celite® filtriert und das Filtrat mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (Companion, 0-10% MTBE in Hexan, 20 min) gereinigt und **42** als farbloser Feststoff (1.65 g, 67%) isoliert. m.p.: $70\text{-}72\text{ }^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.00\text{-}6.94$ (m, 2H), 6.88 (dd, $J = 7.0, 2.8$ Hz, 1H), 6.18-6.05 (m, 1H), 5.37 (ddd, $J = 17.2, 3.2, 1.5$ Hz, 1H), 5.23 (ddd, $J = 10.3, 2.8, 1.1$ Hz, 1H), 4.61 (dt, $J = 5.9, 1.3$ Hz, 2H), 3.84 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 152.7, 150.2, 134.1, 125.5, 123.7, 118.5, 117.9, 113.3, 90.3, 74.6, 55.9, 9.9$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3091, 3070, 3016, 2967, 2939, 2869, 2837, 1645, 1591, 1571, 1469, 1450, 1415, 1306, 1268, 1222, 1076, 993, 939, 786, 748\text{ cm}^{-1}$; MS (EI): m/z (%): 314 (100) [M^+], 273 (89), 245 (21), 230 (16), 202 (30), 187 (42), 276 (21), 172 (13), 159 (10), 144 (50), 127 (20), 118 (45), 90 (76), 75 (28), 62 (11), 39 (29); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{INa}$ [$M+\text{Na}^+$]: 336.9696, gef.: 336.9696; Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{I}$ (314.12): C 45.88, H 3.53, gef.: C 46.06, H 3.53.

2-(Allyloxy)-4-methoxybenzaldehyd^[244] (43A)

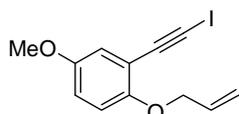
Zu einer Suspension von 2-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd (0.87 g, 5.6 mmol, 1.0 eq) und K_2CO_3 (2.37 g, 17.2 mmol, 3.0 eq) in DMF (25 ml) wurde Allylbromid (0.74 ml, 8.6 mmol, 1.5 eq) zugegeben und die Suspension für 2 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Wasser gestoppt und das Gemisch mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl_{aq} gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und **43A** als farbloses Öl (0.99 g, 90%) isoliert. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.36$ (d, $J = 0.7$ Hz, 1H), 7.82 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 6.55 (ddd, $J = 8.7, 2.2, 0.7$ Hz, 1H), 6.44 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H), 6.12-6.02 (m, 1H), 5.46 (ddd, $J = 17.3, 3.0, 1.7$ Hz, 1H), 5.34 (ddd, $J = 10.6, 2.8, 1.4$ Hz, 1H), 4.63 (dt, $J = 5.1, 1.5$ Hz, 2H), 3.86 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 188.3, 166.0, 162.6, 132.2, 130.5, 119.2, 118.1, 106.0, 99.0, 69.1, 55.6$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3083, 3010, 2942, 2845, 2767, 1678, 1641, 1601, 1579, 1502, 1443, 1424, 1311, 1294, 1261, 1202, 1170, 1114, 1099, 1016, 931, 824\text{ cm}^{-1}$; MS (EI): m/z (%): 192 (92) [M^+], 175 (16), 163 (47), 151 (100), 148 (16), 135 (40), 122 (19), 108 (10), 95 (12), 63 (12), 41 (66); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Na}$ [$M+\text{Na}^+$]: 215.0679, gef.: 215.0677.

2-(Allyloxy)-1-(iodethinyl)-4-methoxybenzol (43)

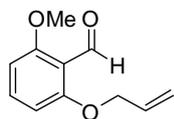
Zu einer Lösung von Iodoform (1.7 g, 4.4 mmol, 2.1 eq) und PPh_3 (0.95 g, 4.6 mmol, 2.2 eq) in THF (20 ml) wurde zunächst KOtBu (0.47 g, 4.1 mmol, 2.0 eq) und dann **43A** (0.4 g, 2.1 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 25 min bei RT gerührt und anschließend auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. KOtBu (1.16 g, 10.4 mmol, 5.0 eq) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung 1 h gerührt, bevor die Reaktion durch Zugabe von ges. NaCl_{aq} gestoppt und die Reaktionsmischung auf RT erwärmt wurde. Die Suspension wurde durch Celite® filtriert und das Filtrat mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (5% MTBE in Hexan) gereinigt und **43** als gelbes Öl (0.28 g, 42%) isoliert. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.32 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 6.45-6.40 (m, 2H), 6.12-6.00 (m, 1H), 5.47 (ddd, J = 17.3, 3.2, 1.7 Hz, 1H), 5.30 (ddd, J = 10.6, 3.0, 1.5 Hz, 1H), 4.59 (dt, J = 4.9, 1.6 Hz, 2H), 3.79 (s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 161.3, 161.2, 135.0, 132.7, 117.4, 105.8, 105.1, 99.8, 90.2, 69.3, 55.4, 6.7; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3082, 3003, 2935, 2836, 2162, 1647, 1605, 1571, 1503, 1463, 1442, 1421, 1303, 1266, 1203, 1168, 1125, 1041, 1019, 929, 824, 800 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 314 (100) [M^+], 299 (12), 287 (16), 245 (44), 187 (16), 159 (13), 144 (24), 127 (11), 115 (13); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{I}$ [$M+\text{Na}^+$]: 336.9696, gef.: 336.9695; Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{I}$ (314.12): C 45.88, H 3.53, gef.: C 45.78, H 3.46.

2-(Allyloxy)-5-methoxybenzaldehyd^[245] (44A)

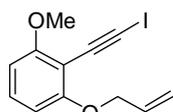
Zu einer Suspension von 2-Hydroxy-5-methoxybenzaldehyd (1.64 g, 13.1 mmol, 1.0 eq) und K_2CO_3 (5.43 g, 39.3 mmol, 3.0 eq) in DMF (50 ml) wurde Allylbromid (1.7 ml, 19.7 mmol, 1.5 eq) zugegeben und die Suspension für 16 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Wasser gestoppt und das Reaktionsgemisch mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand wurde *via* FC (10% MTBE in Hexan) gereinigt und **44A** als farbloses Öl (2.52 g, 99%) isoliert. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 10.50 (s, 1H), 7.33 (d, J = 3.3 Hz, 1H), 7.11 (dd, J = 9.1, 3.3 Hz, 1H), 6.94 (d, J = 9.1 Hz, 1H), 6.13-6.00 (m, 1H), 5.43 (ddd, J = 17.3, 3.1, 1.6 Hz, 1H), 5.32 (ddd, J = 10.5, 2.8, 1.4 Hz, 1H), 4.62 (dt, J = 5.2, 1.5 Hz, 2H), 3.80 (s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 189.5, 155.7, 153.7, 132.6, 125.3, 123.5, 118.0, 114.9, 110.2, 69.9, 55.8; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3081, 3001, 2941, 2864, 2762, 1686, 1648, 1612, 1585, 1494, 1463, 1425, 1395, 1279, 1218, 1162, 1039, 995, 937, 815, 724 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 192 (57) [M^+], 163 (21), 151 (100), 123 (36), 108 (14), 95 (24), 41 (17); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$ [M^+]: 192.0786, gef.: 192.0789.

1-(Allyloxy)-2-(iodethinyl)-4-methoxybenzol (44)

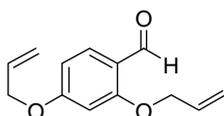
Zu einer Lösung von Iodoform (1.7 g, 4.4 mmol, 2.1 eq) und PPh_3 (0.95 g, 4.6 mmol, 2.2 eq) in THF (20 ml) wurde zunächst KOtBu (0.47 g, 4.1 mmol, 2.0 eq) und dann **44A** (0.4 g, 2.1 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 25 min bei RT gerührt und anschließend auf -78°C gekühlt. KOtBu (1.16 g, 10.4 mmol, 5.0 eq) wurde zugegeben und das Gemisch 45 min gerührt, bevor die Reaktion durch Zugabe von ges. NaCl_{aq} gestoppt und die Suspension auf RT erwärmt wurde. Die Suspension wurde durch Celite® filtriert und das Filtrat mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (Companion, 0-10% MTBE in Hexan, 20 min) gereinigt und **44** als gelber Feststoff (0.39 g, 59%) isoliert. m.p.: $57-60^\circ\text{C}$; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.94$ (dd, $J = 2.3, 1.1$ Hz, 1H), $6.81-6.80$ (m, 2H), $6.11-5.99$ (m, 1H), 5.44 (ddd, $J = 17.3, 3.3, 1.6$ Hz, 1H), 5.28 (ddd, $J = 10.6, 2.9, 1.5$ Hz, 1H), 4.56 (dt, $J = 5.0, 1.6$ Hz, 2H), 3.75 (s, 3H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 154.6, 153.2, 133.2, 118.5, 117.3, 116.3, 114.3, 113.8, 90.3, 70.3, 55.7, 9.6$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3083, 3009, 2961, 2929, 2862, 2831, 2171, 1650, 1601, 1499, 1459, 1423, 1304, 1272, 1228, 1194, 1166, 1118, 1033, 1016, 990, 940, 848, 802, 729$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 314 (40) [M^+], 273 (100), 245 (40), 187 (11), 90 (11), 75 (11), 39 (13); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{I}$ [$M+\text{Na}^+$]: 336.9696, gef.: 336.9699; Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{I}$ (314.12): C 45.88, H 3.53, gef.: C 45.97, H 3.48.

2-(Allyloxy)-6-methoxybenzaldehyd^[244] (45A)

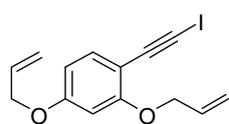
Zu einer Suspension von 2-Hydroxy-6-methoxybenzaldehyd (1.0 g, 6.6 mmol, 1.0 eq) und K_2CO_3 (2.7 g, 19.7 mmol, 3.0 eq) in DMF (25 ml) wurde Allylbromid (0.86 ml, 9.9 mmol, 1.5 eq) zugegeben und die Suspension 16 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Wasser gestoppt und das Reaktionsgemisch mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (10% MTBE in Hexan) gereinigt und **45A** als gelbes Öl (1.12 g, 88%) isoliert. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.56$ (s, 1H), 7.42 (t, $J = 8.4$ Hz, 1H), 6.58 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 6.56 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), $6.11-5.99$ (m, 1H), 5.48 (ddd, $J = 17.3, 3.1, 1.7$ Hz, 1H), 5.31 (ddd, $J = 10.6, 2.9, 1.4$ Hz, 1H), 4.63 (dt, $J = 5.0, 1.6$ Hz, 2H), 3.90 (s, 3H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 189.3, 161.8, 161.5, 135.7, 132.3, 117.8, 114.7, 105.0, 104.0, 69.5, 56.1$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3094, 3012, 2942, 2869, 2777, 1688, 1648, 1595, 1475, 1411, 1257, 1108, 995, 931, 822, 779$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 192 (66) [M^+], 163 (35), 151 (100), 136 (13), 122 (19), 107 (25), 65 (12), 41 (46); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Na}$ [$M+\text{Na}^+$]: 215.0679, gef.: 215.0678.

1-(Allyloxy)-2-(iodethynyl)-3-methoxybenzol (45)

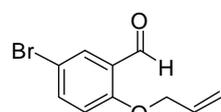
Zu einer Lösung von Iodoform (1.7 g, 4.4 mmol, 2.1 eq) und PPh_3 (0.95 g, 4.6 mmol, 2.2 eq) in THF (20 ml) wurde zunächst KOtBu (0.47 g, 4.1 mmol, 2.0 eq) und dann **45A** (0.4 g, 2.1 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 25 min bei RT gerührt und anschließend auf $-70\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. KOtBu (1.16 g, 10.4 mmol, 5.0 eq) wurde zugegeben und die Suspension 2h bei $-55\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, bevor die Reaktion durch Zugabe von ges. NaCl_{aq} gestoppt und das Gemisch auf RT erwärmt wurde. Die Suspension wurde durch Celite® filtriert und das Filtrat mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (Companion, 0-10% MTBE in Hexan, 20 min) gereinigt und **45** als farbloser Feststoff (0.28 g, 42%) isoliert. m.p.: $105\text{-}106\text{ }^\circ\text{C}$; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.18$ (t, $J = 8.4$ Hz, 1H), 6.51 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 6.50 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), $6.12\text{-}5.99$ (m, 1H), 5.48 (ddd, $J = 17.3, 3.4, 1.7$ Hz, 1H), 5.29 (ddd, $J = 10.6, 3.1, 1.5$ Hz, 1H), 4.60 (dt, $J = 4.8, 1.7$ Hz, 2H), 3.87 (s, 3H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 162.5, 161.7, 132.8, 129.9, 117.2, 104.9, 103.4, 86.3, 77.2, 69.4, 56.1, 12.4$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3091, 3008, 2935, 2838, 2164, 1647, 1582, 1473, 1436, 1423, 1298, 1260, 1237, 112, 1102, 1020, 994, 930, 776, 725\text{ cm}^{-1}$; MS (EI): m/z (%): 314 (100) [M^+], 299 (35), 287 (13), 245 (35), 230 (17), 202 (32), 187 (39), 176 (18), 172 (29), 159 (14), 144 (58), 128 (31), 115 (52), 90 (73), 75 (29), 62 (19), 41 (60); HRMS (EI) ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{I}$ [$M+\text{Na}^+$]: 336.9696, gef.: 336.9691; Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{I}$ (314.12): C 45.88, H 3.53, gef.: C 45.85, H 3.47.

2,4-Bis(allyloxy)benzaldehyd (46A)

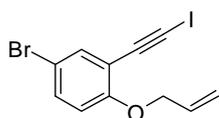
Zu einer Suspension von 2,4-Bishydroxybenzaldehyd (2.0 g, 14.5 mmol, 1.0 eq) und K_2CO_3 (8.0 g, 58.0 mmol, 4.0 eq) in DMF (40 ml) wurde Allylbromid (3.8 ml, 43.5 mmol, 3.0 eq) zugegeben und die Suspension 2.5 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in H_2O geschüttet, mit MTBE extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (15% MTBE in Hexan) gereinigt und **46A** als farbloser Feststoff (3.2 g, 99%) isoliert. m.p.: $40\text{-}42\text{ }^\circ\text{C}$; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.35$ (s, 1H), 7.80 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 6.54 (dd, $J = 8.7, 1.7$ Hz, 1H), 6.46 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H), $6.12\text{-}5.97$ (m, 2H), $5.48\text{-}5.38$ (m, 2H), $5.35\text{-}5.30$ (m, 2H), $4.62\text{-}4.57$ (m, 4H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 188.2, 164.9, 162.6, 132.2, 132.2, 130.4, 119.2, 118.4, 118.0, 106.7, 99.6, 69.1, 69.0$; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3080, 3018, 2982, 2924, 2844, 2762, 1669, 1639, 1605, 1579, 1505, 1442, 1423, 1396, 1332, 1262, 1193, 1104, 1012, 999, 921, 837, 677\text{ cm}^{-1}$; MS (EI): m/z (%): 218 (21) [M^+], 177 (11), 41 (100), 39 (28); HRMS (EI) ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$ [$M+\text{Na}^+$]: 241.0835, gef.: 241.0835; Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (241.08): C 71.54, H 6.47, gef.: C 71.63, H 6.48.

2,4-Bis(allyloxy)-1-(iodethinyl)benzol (46)

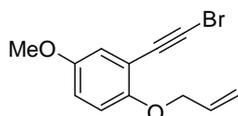
Zu einer Lösung von Iodoform (1.4 g, 3.5 mmol, 2.1 eq) und PPh_3 (0.76 g, 3.7 mmol, 2.2 mmol) in THF (20 ml) wurde zunächst KOtBu (0.47 g, 4.1 mmol, 2.0 eq) und dann **46A** (0.36 g, 1.7 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 15 min bei RT gerührt und anschließend auf -78°C gekühlt. KOtBu (0.93 g, 8.3 mmol, 5.0 eq) wurde zugegeben und die Suspension 30 min gerührt, bevor die Reaktion durch Zugabe von ges. NaCl_{aq} gestoppt und das Gemisch auf RT erwärmt wurde. Die Suspension wurde durch Celite[®] filtriert und das Filtrat mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl_{aq} gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde *via* FC (3% MTBE in Hexan) gereinigt und **46** als gelbliches Öl (0.42 g, 75%) isoliert; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.32\text{--}7.29$ (m, 1H), 6.45–6.41 (m, 2H), 6.14–5.97 (m, 2H), 5.51–5.37 (m, 2H), 5.33–5.28 (m, 2H), 4.58 (dt, $J = 4.9, 1.6$ Hz, 2H), 4.51 (dt, $J = 5.3, 1.4$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 161.2, 160.2, 134.9, 132.7, 132.7, 118.0, 117.4, 105.8, 100.4, 90.2, 69.2, 68.9, 6.8$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3082, 3018, 2985, 2920, 2865, 2163, 1648, 1605, 1570, 1501, 1456, 1421, 1303, 1285, 1266, 1182, 1126, 1023, 997, 928, 835, 823, 798\text{ cm}^{-1}$; MS (EI): m/z (%): 340 (100) [M^+], 299 (28), 172 (15), 144 (16), 155 (37), 41 (50); HRMS (EI) ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{I}[\text{M}+\text{Na}^+]$: 362.9852, gef.: 362.9852; Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{I}$ (340.16): C 49.43, H 3.85, gef.: C 49.29, H 3.84.

2-(Allyloxy)-5-brombenzaldehyd (47A)

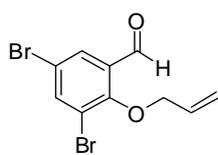
Zu einer Lösung von 2-Hydroxy-5-brombenzaldehyd (3.0 g, 14.9 mmol, 1.0 eq) und K_2CO_3 (4.1 g, 30.0 mmol, 2.0 eq) in DMF (40 ml) wurde Allylbromid (1.9 ml, 22.0 mmol, 1.5 eq) zugegeben und die Suspension 3 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde mit Wasser gestoppt und das Gemisch mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl_{aq} gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde *via* FC gereinigt (5%–10% MTBE in Hexan) und **47A** als farbloser Feststoff (2.9 g, 81%) isoliert. m.p.: $38\text{--}40^\circ\text{C}$; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.44$ (s, 1H), 7.93 (d, $J = 2.6$ Hz, 1H), 7.61 (dd, $J = 8.9, 2.6$ Hz, 1H), 6.88 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 6.12–5.99 (m, 1H), 5.43 (ddd, $J = 17.3, 3.0, 1.6$ Hz, 1H), 5.35 (ddd, $J = 10.6, 2.7, 1.3$ Hz, 1H), 4.65 (dt, $J = 5.2, 1.5$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 188.3, 159.8, 138.2, 131.9, 131.0, 126.3, 118.5, 114.9, 113.7, 69.5$; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3091, 2936, 2868, 2752, 1888, 1676, 1638, 1591, 1480, 1463, 1423, 1391, 1273, 1238, 1185, 1125, 997, 937, 887, 805, 673, 619\text{ cm}^{-1}$; MS (EI): m/z (%): 240 (16) [M^+], 199 (22), 132 (16), 63 (25), 41 (100); HRMS (EI) ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{Br}[\text{M}^+]$: 239.9786, gef.: 239.9789; Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{Br}$ (239.98): C 49.82, H 3.76, gef.: C 49.90, H 3.78.

1-(Allyloxy)-4-brom-2-(iodethinyl)benzol (47)

Zu einer Lösung von Iodoform (0.69 g, 1.7 mmol, 2.1 eq) und PPh_3 (0.38 g, 1.83 mmol, 2.2 eq) in THF (10 ml) wurde zunächst KOtBu (0.19 g, 1.66 mmol, 2.0 eq) und dann **47A** (0.2 g, 0.83 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 15 min bei RT gerührt und anschließend auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. KOtBu (0.47 g, 0.42 mmol, 5.0 eq) wurde zugegeben und die Suspension weitere 15 min gerührt, bevor die Reaktion mit ges. NaCl_{aq} gestoppt wurde. Das Gemisch wurde auf RT erwärmt, durch Celite® filtriert und mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl_{aq} gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde *via* FC gereinigt (3% MTBE in Hexan) und **47** als leicht gelbes Öl (0.23 g, 77%) isoliert. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.51 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 7.34 (dd, J = 8.9, 2.5 Hz, 1H), 6.73 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 6.08-5.99 (m, 1H), 5.45 (ddd, J = 17.3, 3.2, 1.7 Hz, 1H), 5.31 (ddd, J = 10.6, 2.9, 1.5 Hz, 1H), 4.59 (dt, J = 4.9, 1.7 Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 159.2, 136.6, 132.7, 132.4, 117.7, 115.1, 113.9, 112.2, 88.9, 69.6, 11.5; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3079, 2919, 2865, 2171, 1647, 1585, 1483, 1450, 1390, 1282, 1267, 1233, 1136, 995, 929, 878, 804 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 362 (35) [M^+], 321 (48), 293 (26), 166 (16), 156 (75), 128 (100), 87 (44), 61 (12), 41 (39); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{OBrI}$ [M^+]: 361.8803, gef.: 361.8806; Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{OBrI}$ (362.99): C 36.40, H 2.22, gef.: C 36.58, H 2.21.

1-(Allyloxy)-2-(bromethinyl)-4-methoxybenzol (48)

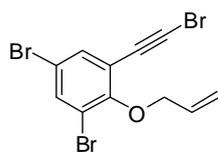
Zu einer Lösung von PPh_3 (1.3 g, 6.5 mmol, 3.1 mmol) in CH_2Cl_2 (20 ml) wurde bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ zunächst Tetrabrommethan (1.1 g, 3.4 mmol, 1.6 eq) und dann nach 15 min portionsweise **44A** (0.4 g, 2.1 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 30 min bei RT gerührt, anschließend auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt, mit KOtBu (1.2 g, 10.5 mmol, 5.0 eq) versetzt und über Nacht auf RT erwärmt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von ges. NaCl_{aq} gestoppt, die organische Phase mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde *via* FC (3% MTBE in Hexan) gereinigt und **48** als leicht gelbes Öl (0.35 g, 76%) isoliert. m.p.: $37\text{-}39\text{ }^\circ\text{C}$; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 6.95 (dd, J = 2.7, 0.5 Hz, 1H), 6.82 (d, J = 2.8 Hz, 1H), 6.81 (d, J = 0.6 Hz, 1H), 6.12-5.99 (m, 1H), 5.44 (ddd, J = 17.2, 3.2, 1.7 Hz, 1H), 5.28 (ddd, J = 10.5, 3.0, 1.5 Hz, 1H), 4.56 (dt, J = 5.0, 1.6 Hz, 2H), 3.75 (s, 3H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 154.2, 153.3, 133.2, 118.2, 117.4, 116.1, 114.4, 113.2, 76.4, 70.3, 55.7, 53.2; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3078, 2997, 2936, 2834, 2193, 1647, 1604, 1579, 1491, 1219, 1038, 994, 925, 801, 741 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 266 (36) [M^+], 225 (100), 197 (30), 187 (10), 90 (12); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}$ [M^+]: 265.9943, gef.: 265.9943; Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}$ (267.12): C 53.96, H 4.15, gef.: C 53.79, H 4.12.

2-(Allyloxy)-3,5-dibrombenzaldehyd (49A)

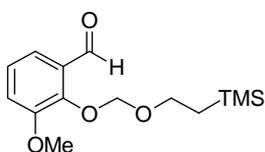
Zu einer Suspension von 2-Hydroxy-3,5-dibrombenzaldehyd (2.0 g, 7.1 mmol, 1.0 eq) und K_2CO_3 (2.0 g, 14.2 mmol, 2.0 eq) in DMF (30 ml) wurde Allylbromid (0.9 ml, 10.7 mmol, 1.5 eq) zugegeben und die Suspension für 2.5 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von ges. $NaCl_{aq}$ gestoppt und die Reaktionsmischung mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. $NaCl_{aq}$ gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde aus Hexan/MTBE (9/1) umkristallisiert und **49A** als farbloser Feststoff (2.05 g, 90%) isoliert. m.p.: 76-77 °C; 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 10.25 (s, 1H), 7.94 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 7.90 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 6.17-6.02 (m, 1H), 5.41 (ddd, J = 17.1, 2.7, 1.3 Hz, 1H), 5.35 (ddd, J = 10.3, 2.0, 0.9 Hz, 1H), 4.60 (dt, J = 6.1, 1.1 Hz, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 187.9, 157.8, 141.3, 132.0, 131.6, 130.4, 120.4, 119.5, 118.2, 76.9; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3069, 2943, 2880, 2768, 1693, 1647, 1574, 1550, 1447, 1422, 1397, 1361, 1231, 1149, 996, 958, 940, 874, 747, 728, 675, 565, 544 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 320 (10) [M^+], 278 (21), 63 (15), 41 (100), 39 (19); HRMS (EI): ber. für $C_{10}H_8O_2Br_2$ [M^+]: 317.8891, gef.: 317.8895; Elementaranalyse: ber. (%) für $C_{10}H_8O_2Br_2$ (319.98): C 37.54, H 2.52, gef.: C 37.69, H 2.55.

2-(Allyloxy)-1,5-dibrom-3-(2,2-dibromvinyl)benzol (49B)

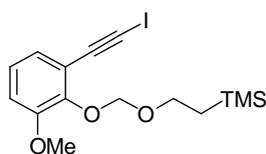
Zu einer Lösung von PPh_3 (3.0 g, 14.5 mmol, 3.0 eq) in CH_2Cl_2 (20 ml) wurde bei 0 °C Tetrabrommethan (2.49 g, 7.5 mmol, 1.6 eq) zugegeben, die Reaktionsmischung für 15 min gerührt und über einen Zeitraum von 10 min portionsweise mit **49A** (1.5 g, 4.7 mmol, 1.0 eq) versetzt. Nach weiteren 10 min wurde die Reaktionsmischung auf RT erwärmt, nach 30 min das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, der Rückstand auf Silica aufgezogen und *via* FC (5 % MTBE in Hexan) gereinigt. **49B** wurde als farbloses Öl (1.68 g, 75%) isoliert. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.73 (dd, J = 2.3, 0.6 Hz, 1H), 7.69 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 7.50 (s, 1H), 6.14-6.01 (m, 1H), 5.40 (ddd, J = 17.1, 2.9, 1.5 Hz, 1H), 5.32 (ddd, J = 10.3, 2.2, 1.3 Hz, 1H), 4.43 (dt, J = 6.0, 1.2 Hz, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 152.7, 135.6, 132.7, 132.4, 131.6, 131.4, 119.2, 118.6, 116.9, 93.5, 75.2; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3082, 3023, 2926, 2862, 1647, 1594, 1542, 1436, 1416, 1354, 1255, 1220, 1154, 978, 919, 864, 808, 750 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 476 (12) [M^+], 356 (89), 316 (58), 289 (15), 247 (28), 236 (12), 128 (17), 119 (22), 87 (36), 62 (11), 41 (100); HRMS (EI): ber. für $C_{11}H_8OBr_4$ [M^+]: 471.7309, gef.: 471.7305; Elementaranalyse: ber. (%) für $C_{11}H_8OBr_4$ (475.80): C 27.77, H 1.69, gef.: C 27.84, H 1.70.

2-(Allyloxy)-1,5-dibrom-3-(bromethinyl)benzol (49)

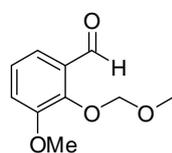
Zu einer Lösung von **49B** (0.7 g, 1.5 mmol, 1.0 eq) in DMSO (60 ml) wurde bei 15 °C in DMSO (6 ml) gelöstes DBU (0.7 ml, 4.5 mmol, 3.0 eq) langsam zur Reaktionsmischung gegeben. Nach 1 h wurde die Reaktion mit HCl_{aq} (0.5 M) bei 5 °C gestoppt und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaHCO_{3aq} und Wasser gewaschen, bevor sie über Na₂SO₄ getrocknet wurden. Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC gereinigt (7% MTBE in Hexan) und **49** als leicht gelber Feststoff (0.5 g, 91%) isoliert. m.p.: 56-58 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.67 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 7.49 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 6.17-6.07 (m, 1H), 5.42 (d, *J* = 17.1 Hz, 1H), 5.30 (d, *J* = 10.3 Hz, 1H), 4.62 (d, *J* = 5.8 Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 156.9, 136.2, 135.4, 132.9, 120.1, 119.0, 118.7, 116.3, 75.0, 74.6, 56.9; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3083, 2929, 2863, 2204, 1646, 1571, 1538, 1459, 1441, 1417, 1388, 1247, 1224, 1170, 979, 922, 862, 753, 713, 636, 565 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 394 (23) [*M*⁺], 353 (21), 325 (27), 315 (21), 246 (11), 234 (38), 206 (20), 165 (33), 155 (86), 127 (32), 98 (14), 86 (47), 61 (11), 41 (100); HRMS (EI): ber. für C₁₁H₇OBr₃ [*M*⁺]: 391.8047, gef.: 391.8046; Elementaranalyse: ber. (%) für C₁₁H₇OBr₃ (394.89): C 33.46, H 1.79, gef.: C 33.49, H 1.72.

3-Methoxy-2-((2-(trimethylsilyl)ethoxy)methoxy)benzaldehyd (50A)

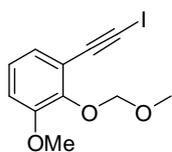
SEMCI (1.5 ml, 8.2 mmol, 1.2 eq) wurde langsam zu einer Lösung aus 2-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd (1.0 g, 6.6 mmol, 1.0 eq), Et₃N (3.7 ml, 36.4 mmol, 4.0 eq) und DMAP (16 mg, 0.1 mmol, 0.02 eq) in Toluol (10 ml) gegeben. Nach 10 min wurde die Reaktionsmischung auf 100 °C erhitzt und anschließend über Nacht bei RT gerührt. Die Reaktion wurde mit Wasser gestoppt, das Gemisch mit MTBE extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (10% MTBE in Hexan) gereinigt und **50A** als farbloses Öl (1.4 g, 75%) isoliert. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 10.45 (s, 1H), 7.22 (dd, *J* = 6.0, 3.4 Hz, 1H), 7.16-7.14 (m, 2H), 5.27 (s, 2H), 3.89 (s, 3H), 3.84-3.80 (m, 2H), 0.96-0.92 (m, 2H), 0.01 (s, 9H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 190.5, 152.5, 149.4, 130.5, 124.4, 119.2, 117.8, 97.6, 67.9, 56.1, 18.1, -1.5; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3069, 2953, 2897, 2744, 1693, 1585, 1483, 1381, 1262, 1249, 1214, 1184, 1147, 1098, 1075, 950, 860, 837, 785, 759 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 282 (<1) [*M*⁺], 224 (5), 209 (100), 194 (13), 165 (6), 73 (28); HRMS (EI) ber. für C₁₄H₂₂O₄SiNa [*M*+Na⁺]: 305.1176, gef.: 305.1180; Elementaranalyse: ber. (%) für C₁₄H₂₂O₄Si (282.42): C 59.54, H 7.85, gef.: C 59.68, H 7.81.

(2-((2-(Iodoethynyl)-6-methoxyphenoxy)methoxy)ethyl)trimethylsilan (50)

Zu einer Lösung von Iodoform (1.7 g, 4.2 mmol, 2.1 eq) und PPh_3 (0.91 g, 4.4 mmol, 2.2 mmol) in THF (20 ml) wurde zunächst KOtBu (0.5 g, 4.0 mmol, 2.0 eq) und dann **50A** (0.6 g, 2.0 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 30 min bei RT gerührt und anschließend auf -70°C gekühlt. KOtBu (1.1 g, 10.0 mmol, 5.0 eq) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung 50 min gerührt, bevor die Reaktion durch Zugabe von ges. NaCl_{aq} gestoppt und das Gemisch auf RT erwärmt wurde. Die Suspension wurde durch Celite® filtriert, das Filtrat mit MTBE extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (Companion, 0-10% MTBE in Hexan, 20 min) gereinigt und **50** als gelbes Öl (0.68 g, 84%) isoliert. ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.00$ (dd, $J = 7.9, 1.5$ Hz, 1H), 6.60 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H), 6.34 (dd, $J = 8.2, 1.4$ Hz, 1H), 5.41 (s, 2H), 4.06 (t, $J = 8.1$ Hz, 2H), 3.14 (s, 3H), 1.02 (t, $J = 8.2$ Hz, 2H), 0.04 (s, 9H); ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): $\delta = 153.0, 149.0, 126.1, 123.8, 119.3, 113.7, 96.8, 91.5, 67.4, 55.3, 18.4, 10.4, -1.1$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2952, 2894, 2838, 2164, 1575, 1469, 1439, 1264, 1249, 1079, 960, 859, 836, 784, 746, 694$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 404 (1) [M^+], 346 (62), 331 (85), 316 (100), 73 (48); HRMS (ESI) ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{SiNa}$ [$M+\text{Na}^+$]: 427.0197, gef.: 416.0196; Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Si}$ (404.32): C 44.56, H 5.24, gef.: C 44.65, H 5.20.

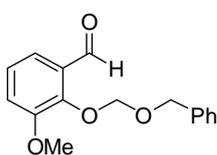
3-Methoxy-2-(methoxymethoxy)benzaldehyd (51A)

Zu einer Suspension von 2-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd (2.0 g, 13.1 mmol, 1.0 eq) und K_2CO_3 (7.2 g, 52.4 mmol, 4.0 eq) in DMF (30 ml) wurde MOMCl (1.5 ml, 19.7 mmol, 1.5 eq) zugegeben und die Suspension 40 min bei RT gerührt. Die Reaktion wurde mit Wasser gestoppt und das Reaktionsgemisch mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl_{aq} gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde aus CH_2Cl_2 und Hexan umkristallisiert und **51A** als farbloser Feststoff (2.2 g, 72%) isoliert. m.p.: $52-54^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.72$ (d, $J = 0.7$ Hz, 1H), 7.65 (dd, $J = 7.9, 1.5$ Hz, 1H), 6.73 (dt, $J = 8.0, 0.8$ Hz, 1H), 6.47 (dd, $J = 8.1, 1.3$ Hz, 1H), 5.03 (s, 2H), 3.11 (s, 3H), 3.11 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 189.5, 152.8, 149.8, 131.3, 124.5, 119.5, 117.8, 99.4, 57.3, 55.4$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3091, 3021, 2965, 2881, 2840, 2751, 1697, 1595, 1586, 1456, 1251, 1228, 1158, 1066, 952, 916, 782, 747, 601$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 196 (21) [M^+], 165 (9), 150 (28), 122 (9), 45 (100); HRMS (EI) ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Na}$ [$M+\text{Na}^+$]: 219.0628, gef.: 219.0628; Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (196.20): C 61.22, H 6.16, gef.: C 61.36, H 6.17.

1-(Iodethinyl)-3-methoxy-2-(methoxymethoxy)benzol (51)

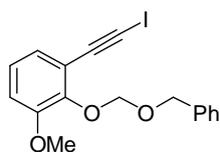
Zu einer Lösung von Iodoform (1.7 g, 4.4 mmol, 2.1 eq) und PPh₃ (0.95 g, 4.6 mmol, 2.2 mmol) in THF (20 ml) wurde zunächst KOtBu (0.5 g, 4.2 mmol, 2.0 eq) und dann **51A** (0.4 g, 2.1 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 25 min bei RT gerührt und anschließend auf -70 °C gekühlt.

KOtBu (1.2 g, 10.5 mmol, 5.0 eq) wurde zugegeben und die Suspension 45 min gerührt, bevor die Reaktion durch Zugabe von ges. NaCl_{aq} gestoppt und das Gemisch auf RT erwärmt wurde. Die Suspension wurde durch Celite[®] filtriert, das Filtrat mit MTBE extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (Companion, 0-10% MTBE in Hexan, 20 min) gereinigt und **51** als farbloser Feststoff (0.59 g, 92%) isoliert. m.p.: 74-76 °C; ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 6.99 (dd, *J* = 7.8, 1.4 Hz, 1H), 6.58 (t, *J* = 7.97 Hz, 1H), 6.32 (dt, *J* = 8.2, 1.3 Hz, 1H), 5.26 (s, 2H), 3.55 (s, 3H), 3.10 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 152.9, 149.1, 126.0, 123.9, 119.4, 113.7, 98.8, 91.5, 57.5, 55.3, 10.5; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3010, 2925, 2850, 2161, 1579, 1472, 1457, 1445, 1265, 1151, 1076, 1062, 970, 913, 783, 744 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 318 (32) [*M*⁺], 287 (100), 191 (74), 176 (19), 161 (17), 118 (10), 90 (13), 45 (69); HRMS (ESI) ber. für C₁₁H₁₁O₃INa [*M*+Na⁺]: 340.9645, gef.: 340.9645; Elementaranalyse: ber. (%) für C₁₁H₁₁O₃I (318.11): C 41.53, H 3.49, gef.: C 41.33, H 3.47.

2-(Benzyloxymethoxy)-3-methoxybenzaldehyd (52A)

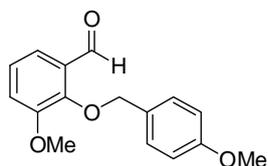
Zu einer Suspension von 2-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd (2.0 g, 13.1 mmol, 1.0 eq) und K₂CO₃ (7.2 g, 52.4 mmol, 4.0 eq) in DMF (30 ml) wurde BOMCl (≈60%ig, technische Qualität, 7.5 ml, ≈19.7 mmol, ≈1.5 eq) zugegeben und die Suspension 50 min bei RT gerührt. Die Reaktion wurde

mit Wasser gestoppt, das Reaktionsgemisch mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand mittels zweier aufeinander folgender säulenchromatographischer Reinigungen (Companion, 0-40% MTBE in Hexan, 35 min; gefolgt von 20% MTBE in Pentan) aufgearbeitet und **52A** als farbloses Öl (2.67 g, 75%) isoliert. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 10.75 (d, *J* = 0.8 Hz, 1H), 7.65 (dd, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 1H), 7.14-7.03 (m, 5H), 6.73 (dt, *J* = 7.9, 0.8 Hz, 1H), 6.46 (dd, *J* = 8.1, 1.5 Hz, 1H), 5.18 (s, 2H), 4.53 (s, 2H), 3.08 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 189.4, 152.8, 149.8, 137.8, 131.3, 128.6, 128.0, 124.5, 119.7, 117.8, 97.3, 96.0, 71.7, 55.4; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3065, 3031, 2940, 2872, 2840, 2745, 1691, 1585, 1483, 1455, 1382, 1264, 1249, 1210, 1069, 951, 786, 746, 669 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 272 (<1) [*M*⁺], 242 (17), 213 (8), 150 (8), 91 (100), 65 (7); HRMS (EI) ber. für C₁₆H₁₆O₄Na [*M*+Na⁺]: 295.0941, gef.: 295.0643; Elementaranalyse: ber. (%) für C₁₆H₁₆O₄ (196.20): C 70.58, H 5.92, gef.: C 70.33, H 5.75.

2-(Benzyloxymethoxy)-1-(iodethinyl)-3-methoxybenzol (52)

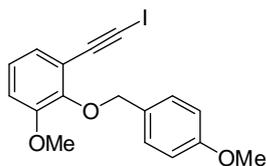
Zu einer Lösung von Iodoform (1.7 g, 4.4 mmol, 2.1 eq) und PPh₃ (0.95 g, 4.6 mmol, 2.2 mmol) in THF (20 ml) wurde zunächst KOtBu (0.5 g, 4.2 mmol, 2.0 eq) und danach **52A** (0.6 g, 2.1 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 30 min bei RT gerührt und anschließend auf -75 °C gekühlt.

KOtBu (1.2 g, 10.5 mmol, 5.0 eq) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung 80 min gerührt, bevor die Reaktion durch Zugabe von ges. NaCl_{aq} gestoppt und das Reaktionsgemisch auf RT erwärmt wurde. Die Suspension wurde durch Celite® filtriert, das Filtrat mit MTBE extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (Companion, 0-10% MTBE in Hexan, 20 min) gereinigt und **52** als farbloses Öl (0.66, 80%) isoliert. ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 7.41-7.38 (m, 2H), 7.19-7.15 (m, 2H), 7.11-7.07 (m, 1H), 6.99 (dd, *J* = 7.8, 1.5 Hz, 1H), 6.60 (t, *J* = 7.0 Hz, 1H), 6.32 (dd, *J* = 8.2, 1.4 Hz, 1H), 5.40 (s, 2H), 5.00 (s, 2H), 3.08 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 152.9, 148.3, 138.3, 128.6, 128.3, 127.9, 125.9, 124.5, 118.8, 113.8, 96.7, 90.9, 71.6, 56.2, 10.3; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3064, 3029, 3005, 2939, 2899, 2837, 2163, 1594, 1575, 1469, 1439, 1307, 1266, 1213, 1160, 1078, 964, 784, 743, 699 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 394 (4) [*M*⁺], 364 (31), 237 (59), 194 (15), 178 (11), 91 (100); HRMS (ESI) ber. für C₁₇H₁₅O₃INa [*M*+Na⁺]: 416.9958, gef.: 416.9958; Elementaranalyse: ber. (%) für C₁₇H₁₅O₃I (394.21): C 51.80, H 3.84, gef.: C 51.72, H 3.78.

3-Methoxy-2-(4-methoxybenzyloxy)benzaldehyd (53A)

Zu einer Suspension von NaH (0.36 g, 14.9 mmol, 1.5 eq) in DMF (20 ml) wurde bei 0 °C 2-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd (1.5 g, 9.9 mmol, 1.0 eq) langsam zugegeben. Nach 10 min wurde PMBCl (2.0 ml, 14.9 mmol, 1.5 eq) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 20 min bei

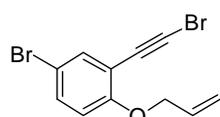
0 °C gerührt, anschließend das Kühlbad entfernt und die Suspension 2 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde mit ges. NH₄Cl_{aq} gestoppt, das Gemisch mit Et₂O extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (20% MTBE in Hexan) gereinigt und **53A** als gelbes Öl (1.7 g, 64%) isoliert. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 10.19 (d, *J* = 0.7 Hz, 1H), 7.37 (dd, *J* = 7.5, 1.9 Hz, 1H), 7.29 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.17 (dd, *J* = 8.1, 1.9 Hz, 1H), 7.13 (dd, *J* = 8.1, 7.5 Hz, 1H), 6.87 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 5.12 (s, 2H), 3.95 (s, 3H), 3.80 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 190.4, 159.8, 153.1, 151.0, 130.4, 130.4, 128.4, 124.1, 119.0, 117.9, 113.9, 76.0, 56.1, 55.3; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3002, 2958, 2938, 2838, 2742, 1690, 1611, 1584, 1514, 1481, 1458, 1441, 1369, 1304, 1250, 1175, 1066, 1033, 962, 822, 786, 769 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 272 (2) [*M*⁺], 121 (100); HRMS (ESI) ber. für C₁₆H₁₇O₄ [*M*+H⁺]: 273.1127, gef.: 273.1129; Elementaranalyse: ber. (%) für C₁₆H₁₆O₄ (272.30): C 70.58, H 5.92, gef.: C 70.63, H 5.88.

1-(Iodethinyl)-3-methoxy-2-(4-methoxybenzyloxy)benzol (53)

Zu einer Lösung von Iodoform (1.7 g, 4.2 mmol, 2.1 eq) und PPh_3 (0.91 g, 4.4 mmol, 2.2 mmol) in THF (20 ml) wurde zunächst KOtBu (0.5 g, 4.0 mmol, 2.0 eq) und danach **53A** (0.5 g, 2.0 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 25 min bei RT gerührt und anschließend auf $-75\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. KOtBu (1.1 g, 10.0 mmol, 5.0 eq) wurde zugegeben und die Suspension 45 min gerührt, bevor die Reaktion durch Zugabe von ges. NaCl_{aq} gestoppt und das Gemisch auf RT erwärmt wurde. Die Suspension wurde durch Celite® filtriert, das Filtrat mit MTBE extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (Companion, 0-10% MTBE in Hexan, 20 min) gereinigt und **53** als gelbes Öl (0.62 g, 79%) isoliert. ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 7.49 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 6.98 (dd, J = 7.8, 1.4 Hz, 1H), 6.83 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 6.61 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 6.39 (dd, J = 8.2, 1.4 Hz, 1H), 5.13 (s, 2H), 3.29 (s, 3H), 3.22 (s, 3H); ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 160.0, 153.5, 151.4, 130.5, 130.3, 125.9, 123.8, 119.4, 114.0, 113.9, 91.4, 75.2, 55.5, 54.7, 10.8; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3072, 3001, 2936, 2835, 2163, 1612, 1573, 1514, 1469, 1438, 1304, 1267, 1249, 1173, 1080, 1034, 972, 822, 785 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 394 (1) [M^+], 267 (10), 121 (100); HRMS (ESI) ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{I}\text{Na}$ [$M+\text{Na}^+$]: 416.9958, gef.: 416.9954; Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{I}$ (394.21): C 51.80, H 3.84, gef.: C 51.99, H 3.85.

1-(Allyloxy)-4-brom-2-(2,2-dibromvinyl)benzol (54A)

Eine Lösung von PPh_3 (6.7 g, 32 mmol, 3.1 eq) in CH_2Cl_2 wurde bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ mit Tetrabrommethan (5.5 g, 17 mmol, 1.6 eq) versetzt. Nach 15 min wurde **47A** (2.5 g, 10 mmol, 1.0 eq) portionsweise zugegeben, die Reaktionsmischung zunächst 10 min bei $0\text{ }^\circ\text{C}$, dann 30 min bei RT gerührt und anschließend auf Silicagel aufgezogen. Das Rohprodukt wurde mit 5% MTBE in Hexan eluiert, die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC gereinigt (5% MTBE in Hexan) und **54A** als farbloser Feststoff (2.4 g, 59%) isoliert. m.p.: $73\text{--}74\text{ }^\circ\text{C}$; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.81 (dd, J = 2.5, 0.5 Hz, 1H), 7.55 (s, 1H), 7.38 (dd, J = 8.8, 2.5 Hz, 1H), 6.74 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 6.09-5.96 (m, 1H), 5.39 (ddd, J = 17.3, 3.1, 1.5 Hz, 1H), 5.31 (ddd, J = 10.5, 2.8, 1.4 Hz, 1H), 4.54 (dt, J = 5.1, 1.5 Hz, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 154.6, 132.5, 132.3, 131.7, 131.5, 126.5, 117.9, 113.6, 112.6, 91.2, 69.4; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3081, 3024, 2920, 2865, 1648, 1588, 1477, 1249, 1125, 995, 929, 902, 883, 803 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 396 (27) [M^+], 276 (100), 238 (29), 164 (35), 128 (10), 119 (22), 88 (23), 62 (15), 41 (62); HRMS (EI) ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{OBr}_3$ [M^+]: 393.8204, gef.: 393.8200.

1-(Allyloxy)-4-brom-2-(bromethinyl)benzol (54)

Eine Lösung von DBU (0.86 ml, 5.7 mmol, 3.0 eq) in DMSO (7 ml) wurde langsam zu einer auf ≤ 15 °C gehaltenen Lösung von **54A** (0.75 g, 1.9 mmol, 1.0 eq) in DMSO (70 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h gerührt, bevor die Reaktion bei 0 °C mit 0.5 M HCl_{aq} gestoppt wurde. Das Gemisch wurde mit ges. NaHCO_{3aq} und H₂O gewaschen, die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, verbleibendes DMSO *via* FC (3% MTBE in Hexan) abgetrennt und **54** als gelbes Öl (0.51 g, 85%) isoliert. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.52 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 7.36 (dd, J = 8.9, 2.5 Hz, 1H), 6.73 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 6.10-5.97 (m, 1H), 5.45 (ddd, J = 17.3, 3.2, 1.7 Hz, 1H), 5.31 (ddd, J = 10.6, 2.9, 1.5 Hz, 1H), 4.59 (dt, J = 4.9, 1.6 Hz, 2H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 158.9, 136.2, 132.6, 132.4, 117.8, 114.5, 113.9, 112.3, 75.1, 69.5, 54.9; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3080, 2921, 2866, 2166, 1648, 1586, 1483, 1451, 1392, 1291, 1267, 1233, 1138, 995, 929, 885, 805 cm⁻¹; MS (EI): m/z (%): 316 (37) [M^+], 289 (11), 275 (17), 247 (35), 235 (12), 166 (14), 156 (82), 128 (100), 87 (45), 61 (13), 41 (75); HRMS (EI) ber. für C₁₁H₈OBr₂ [M^+]: 313.8942, gef.: 313.8943.

Alternative Route:

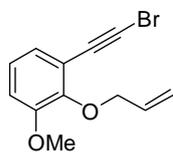
Zu einer Lösung von PPh₃ (3.5 g, 16.7 mmol, 3.1 eq) in THF (80 ml) wurde bei 0 °C Tetrabrommethan (2.9 g, 8.6 mmol, 1.6 eq) zugegeben und die Reaktionsmischung 15 min bei RT gerührt. **47A** (1.3 g, 5.4 mmol, 1.0 eq) wurde zugefügt und das Gemisch nach 30 min bei 0 °C auf -78 °C gekühlt. KOtBu (3.0 g, 27.0 mmol, 5.0 eq) wurde zugegeben und die Suspension über Nacht auf RT erwärmt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von ges. NaCl_{aq} gestoppt, die Mischung durch Celite® filtriert und das Filtrat mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl_{aq} gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (3% MTBE in Hexan) gereinigt und **54** als gelbes Öl (0.6 g, 34%) isoliert.

2-(Allyloxy)-1-(2,2-dibromvinyl)-3-methoxybenzol (55)

Zu einer Lösung von PPh₃ (8.3 g, 40 mmol, 3.1 eq) in CH₂Cl₂ (45 ml) wurde bei 0 °C Tetrabrommethan (6.9 g, 21 mmol, 1.6 eq) zugegeben, die Reaktionsmischung für 15 min gerührt und mit **42A** (2.5 g, 13.0 mmol, 1.0 eq) über einen Zeitraum von 10 min portionsweise versetzt. Nach weiteren 10 min wurde die Mischung auf RT erwärmt, nach 30 min die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, der Rückstand auf Silica aufgezogen, *via* FC (5 % MTBE in Hexan) gereinigt und **55** als farbloses Öl (2.0 g, 45%) isoliert. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.63 (s, 1H), 7.28 (ddd, J = 7.9, 1.4, 0.6 Hz, 1H), 7.06 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 6.92 (dd, J = 6.9, 1.3 Hz, 1H), 6.11-6.01 (m, 1H), 5.35 (ddd, J = 17.2, 3.0, 1.5 Hz, 1H), 5.24 (ddd, 10.0, 2.6, 1.1 Hz, 1H), 4.49 (dt, J = 6.0, 1.3 Hz, 2H), 3.86 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 152.7, 145.4, 133.8, 133.3, 130.3, 123.7, 120.8, 118.1, 112.7, 90.5, 74.5, 55.8; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3080, 3009, 2936, 2836, 1646, 1578, 1477, 1460, 1439, 1420, 1275, 1211, 1182, 1073, 985, 930, 838, 744 cm⁻¹; MS (EI): m/z (%): 348 (18) [M^+], 226 (100), 188 (25), 185 (13), 89 (11), 76

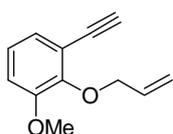
(21), 50 (12), 41 (27); HRMS (EI): ber. für $C_{12}H_{12}O_2Br_2$ [M^+]: 345.9204, gef.: 345.9206; Elementaranalyse: ber. (%) für $C_{12}H_{12}O_2Br_2$ (348.04): C 41.41, H 3.48, gef.: C 41.30, H 3.45.

2-(Allyloxy)-1-(bromethinyl)-3-methoxybenzol (56)

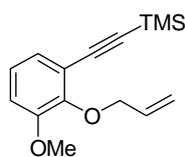


Eine Lösung von **55** (0.75 g, 2.2 mmol, 1.0 eq) in DMSO (70 ml) wurde bei 15 °C mit in DMSO (7 ml) gelösten DBU (0.97 ml, 6.5 mmol, 3.0 eq) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht auf RT erwärmt, die Reaktion durch Zugabe von HCl_{aq} (0.5 M) bei 0 °C gestoppt und das Gemisch mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. $NaHCO_{3aq}$ und Wasser gewaschen, bevor sie über Na_2SO_4 getrocknet wurden. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC gereinigt (5% MTBE in Hexan) und **56** als gelber Feststoff (0.51 g, 87%) isoliert. m.p.: 45-47 °C; 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.03-6.94 (m, 2H), 6.90 (dd, J = 7.5, 2.4 Hz, 1H), 6.19-6.05 (m, 1H), 5.37 (ddd, J = 17.2, 3.1, 1.5 Hz, 1H), 5.26 (ddd, J = 10.3, 2.8, 1.1 Hz, 1H), 4.61 (dt, J = 5.9, 1.3 Hz, 2H), 3.84 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 152.8, 149.9, 134.1, 125.2, 123.8, 117.9, 117.9, 113.2, 76.5, 74.6, 55.9, 53.3; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3077, 2938, 2838, 2201, 1646, 1594, 1575, 1470, 1436, 1420, 1307, 1268, 1219, 1185, 1083, 986, 929, 785, 746 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 266 (87) [M^+], 225 (88), 197 (25), 187 (74), 156 (18), 144 (76), 128 (35), 118 (78), 90 (100), 75 (39), 39 (41); HRMS (EI): ber. für $C_{12}H_{11}O_2BrNa$ [$M+Na^+$]: 288.9835, gef.: 288.9836; Elementaranalyse: ber. (%) für $C_{12}H_{11}O_2Br$ (267.12): C 53.96, H 4.15, gef.: C 54.10, H 4.13.

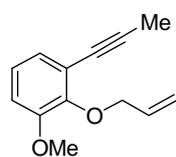
2-(Allyloxy)-1-ethinyl-3-methoxybenzol (57)



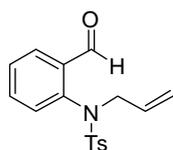
Eine Lösung von **55** (1.0 g, 2.9 mmol, 1.0 eq) in THF (50 ml) wurde bei -78 °C langsam mit $nBuLi$ (1.6 M in Hexan, 5.0 ml, 7.8 mmol, 2.7 eq) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 30 min gerührt, die Reaktion mit ges. NH_4Cl_{aq} gestoppt und das Gemisch mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, der Rückstand wurde *via* FC (Companion, 0-10% Ethylacetat in Hexan, 20 min) gereinigt und **57** als gelbes, bei RT instabiles Öl (0.25 g, 46%) isoliert. 1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.05-6.98 (m, 2H), 6.94 (dd, J = 7.7, 2.2 Hz, 1H), 6.12 (ddt, J = 17.1, 10.4, 5.9 Hz, 1H), 5.35 (ddd, J = 17.2, 3.2, 1.6 Hz, 1H), 5.20 (ddd, J = 10.4, 2.8, 1.2 Hz, 1H), 4.59 (dt, J = 5.9, 1.3 Hz, 2H), 3.84 (s, 3H), 3.29 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ = 153.3, 150.1, 134.8, 125.5, 124.3, 117.7, 117.5, 113.8, 81.3, 80.3, 74.6, 56.2; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3288, 3078, 2937, 2838, 2106, 1647, 1574, 1470, 1439, 1268, 1220, 1073, 987, 928, 786, 744, 653 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 188 (100) [M^+], 161 (24), 147 (78), 119 (24), 91 (56), 76 (34), 65 (46), 50 (23), 39 (23); HRMS (ESI) ber. für $C_{12}H_{12}O_2$ [M^+]: 188.0837, gef.: 188.0836.

((2-(Allyloxy)-3-methoxyphenyl)ethynyl)trimethylsilan (58)

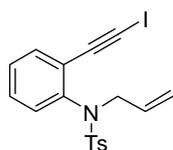
Zu einer Lösung von **55** (1.0 g, 2.9 mmol, 1.0 eq) in THF (50 ml) wurde bei -78 °C langsam *n*BuLi (1.6 M in Hexan, 5.0 ml, 7.8 mmol, 2.7 eq) zugetropft und die Reaktionslösung 30 min gerührt, bevor TMSCl (0.7 ml, 5.2 mmol, 1.8 eq) zugegeben und die Mischung auf RT erwärmt wurde. Nach 1 h wurde die Reaktion mit ges. $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{aq}}$ gestoppt, das Gemisch mit Ethylacetat extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (4% Ethylacetat in Hexan) gereinigt und **58** als farbloses Öl (0.3 g, 43%) isoliert. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.02 (dd, J = 7.7, 1.7 Hz, 1H), 6.96 (t, J = 7.92 Hz, 1H), 6.87 (dd, J = 8.1, 1.7 Hz, 1H), 6.12 (tdd, J = 17.2, 10.4, 5.8 Hz, 1H), 5.39 (ddd, J = 17.2, 3.2, 1.6 Hz, 1H), 5.21 (ddd, J = 10.4, 2.9, 1.2 Hz, 1H), 4.62 (dt, J = 5.8, 1.4 Hz, 2H), 3.84 (s, 3H), 0.25 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 152.9, 149.7, 134.3, 125.3, 123.7, 118.3, 117.4, 113.2, 101.2, 98.7, 74.2, 56.0, -0.1; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3007, 2959, 2837, 2152, 1574, 1470, 1439, 1268, 1250, 1081, 988, 843, 786, 760, 746 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 260 (63) [M^+], 245 (28), 230 (83), 219 (46), 204 (100), 189 (63), 174 (15), 161 (14), 89 (11), 73 (46), 41 (12); HRMS (ESI) ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Si}$ [M^+]: 260.1233, gef.: 260.1234.

2-(Allyloxy)-1-methoxy-3-(prop-1-ynyl)benzol (59)

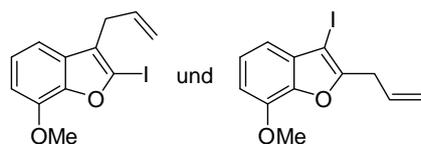
Zu einer Lösung von **55** (1.0 g, 2.9 mmol, 1.0 eq) in THF (50 ml) wurde bei -78 °C langsam *n*BuLi (1.6 M in Hexan, 5.0 ml, 7.8 mmol, 2.7 eq) zugetropft und die Reaktionsmischung 45 min gerührt, bevor MeI (0.36 ml, 5.8 mmol, 2.0 eq) zugegeben und das Gemisch auf RT erwärmt wurde. Nach 16 h wurden die Lösungsmittel und überschüssiges MeI *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (4% MTBE in Hexan) gereinigt und **59** als farbloses Öl (0.28 g, 48%) isoliert. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 6.97-6.92 (m, 2H), 6.84 (dd, J = 6.6, 3.1 Hz, 1H), 6.18-6.09 (m, 1H), 5.36 (ddd, J = 17.2, 3.1, 1.6 Hz, 1H), 5.20 (ddd, J = 9.9, 2.7, 1.1 Hz, 1H), 4.60 (dt, J = 5.9, 1.2 Hz, 2H), 3.84 (s, 3H), 2.09 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 152.9, 149.1, 134.5, 125.0, 123.7, 119.2, 117.5, 112.2, 90.1, 75.9, 74.3, 56.0, 4.6; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3075, 2938, 2916, 2838, 2236, 1646, 1595, 1573, 1470, 1439, 1311, 1262, 1220, 1102, 1006, 988, 927, 784, 743 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 202 (86) [M^+], 187 (19), 161 (100), 133 (25), 103 (26), 90 (17), 77 (22), 63 (13), 39 (11); HRMS (EI) ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$ [M^+]: 202.0994, gef.: 202.0996; Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (202.2): C 77.20, H 6.98; gef.: C 77.15, H 6.92.

***N*-Allyl-*N*-(2-formylphenyl)-tosylamin (60)**

Zu einer Suspension von *N*-(2-Formylphenyl)-4-methylbenzulfonamid^[54] (0.75 g, 2.7 mmol, 1.0 eq) und K₂CO₃ (1.1 g, 8.1 mmol, 3.0 eq) in DMF (20 ml) wurde Allylbromid (0.35 ml, 4.1 mmol, 1.5 eq) zugegeben und die Suspension 14 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von ges. NaCl_{aq} gestoppt und das Reaktionsgemisch mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und **60** als gelber Feststoff (0.73 g, 86%) isoliert. m.p.: 109-110 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 10.39 (s, 1H), 8.00-7.98 (m, 1H), 7.50-7.41 (m, 4H), 7.29 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 6.73-6.71 (m, 1H), 5.80-5.69 (m, 1H), 5.07-4.99 (m, 2H), 4.57 (bs, 1H), 3.85 (bs, 1H), 2.45 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 190.1, 144.2, 141.3, 136.0, 134.4, 134.0, 131.6, 129.7, 128.6, 128.4, 128.0, 127.9, 120.5, 54.4, 21.6; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3080, 2893, 1688, 1597, 1356, 1346, 1167, 1091, 1052, 868, 822, 728, 668, 578 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 288 (<1), 160 (100), 132 (28), 91 (19), 77 (10); HRMS (ESI): ber. für C₁₇H₁₇O₃NSNa [*M*+Na⁺]: 338.0821, gef.: 338.0819.

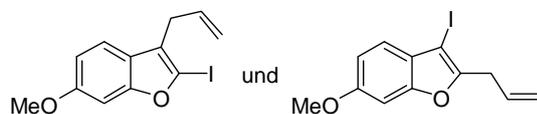
***N*-Allyl-*N*-(2-(iodethinyl)phenyl)-tosylamin (61)**

Zu einer Lösung von Iodoform (1.9 g, 4.7 mmol, 2.1 eq) und PPh₃ (1.0 g, 4.9 mmol, 2.2 eq) in THF (25 ml) wurde zunächst KOtBu (0.49 g, 4.4 mmol, 2.0 eq) und danach in THF (15 ml) gelöstes **60** (0.7 g, 2.2 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 55 min bei RT gerührt und anschließend auf -70 °C gekühlt. KOtBu (1.2 g, 11.0 mmol, 5.0 eq) wurde zugegeben, die Reaktion nach 45 min durch Zugabe von ges. NaCl_{aq} gestoppt und das Gemisch auf RT erwärmt. Die Suspension wurde durch Celite® filtriert, das Filtrat mit MTBE extrahiert und mit ges. NaCl_{aq} gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (Companion, 0-25% MTBE in Hexan, 20 min) gereinigt und **61** als farbloser Feststoff (0.47 g, 49%) isoliert. m.p.: 136-138 °C; ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 7.67 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.27 (dd, *J* = 8.0, 1.0 Hz, 1H), 7.09 (dd, *J* = 7.6, 1.6 Hz, 1H), 6.84 (dt, *J* = 7.9, 1.6 Hz, 1H), 6.78 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 6.68 (dt, *J* = 7.6, 1.3 Hz, 1H), 5.87-5.73 (m, 1H), 4.90 (ddd, *J* = 17.2, 2.8, 1.3 Hz, 1H), 4.79 (ddd, *J* = 10.1, 2.5, 1.1 Hz, 1H), 4.34 (bd, *J* = 6.4 Hz, 2H), 1.94 (s, 3H); ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 142.8, 141.6, 138.0, 134.4, 133.8, 133.4, 129.8, 129.4, 127.9, 124.0, 118.5, 91.4, 53.6, 21.3, 12.4; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3068, 3027, 2921, 2166, 1642, 1598, 1480, 1340, 1166, 1089, 1069, 806, 767, 725, 662, 579, 544 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 437 (11) [*M*⁺], 410 (44), 282 (40), 154 (100), 127 (21), 101 (12), 91 (35); HRMS (ESI): ber. für C₁₈H₁₆O₂NSI [*M*+Na⁺]: 458.9839, gef.: 459.9835; Elementaranalyse: ber. (%) für C₁₈H₁₆O₂NSiNa (437.30): C 49.44, H 3.69, N 3.20, gef.: C 49.52, H 3.57, N 3.12.

2-Allyl-3-iod-7-methoxybenzofuran (62A) und 3-Allyl-2-iod-7-methoxybenzofuran (62B)

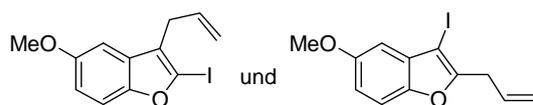
Eine Suspension von **42** (66 mg, 0.2 mmol, 1.0 eq) und AuCl (5 mg, 0.02 mmol, 0.1 eq) in Toluol (2 ml) wurde auf 80 °C erhitzt. Nach 10 min wurde die Reaktionsmischung durch ein Silicagelpolster filtriert, das Filtrat auf Silicagel

aufgezogen und der Rückstand *via* FC (3% MTBE in Hexan) gereinigt. **62A** und **62B** wurden als farbloses Öl (60 mg, Isomerenmischung **62A/62B** = 3.4/1, 90%) isoliert. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.20 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H, Hauptisomer), 7.13 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H, Nebenisomer), 7.08 (dd, *J* = 7.9, 1.3 Hz, 1H, Nebenisomer), 6.96 (dd, *J* = 7.9, 0.9 Hz, 1H, Hauptisomer), 6.83 (dd, *J* = 8.0, 0.7 Hz, 1H, Hauptisomer), 6.73 (dd, *J* = 7.7, 1.1 Hz, 1H, Nebenisomer), 6.01-5.87 (m, 1H), 5.32-5.08 (m, 2H), 4.00 (s, 3H), 3.64 (dt, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 2H, Hauptisomer), 3.37 (dt, *J* = 7.7, 1.6 Hz, 2H, Nebenisomer); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 156.3, 147.0, 144.8, 143.5, 134.2, 132.6, 132.1, 123.7, 123.5, 117.7, 116.4, 113.2, 111.2, 106.8, 106.4, 97.7, 63.3, 56.1, 56.1, 32.4, 30.3; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3079, 3006, 2961, 2939, 3905, 2837, 1641, 1620, 1590, 1493, 1431, 1313, 1272, 1212, 1178, 1108, 1061, 1005, 918, 776, 728 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 314 (100) [M⁺], 187 (12), 172 (11), 144 (34), 127 (13), 115 (24), 89 (12), 63 (11); HRMS (EI) ber. für C₁₂H₁₁O₂I/Na [M+Na⁺]: 336.9696, gef.: 336.9696.

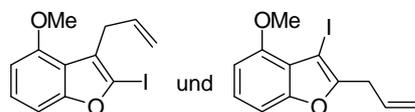
2-Allyl-3-iod-6-methoxybenzofuran (63A) und 3-Allyl-2-iod-6-methoxybenzofuran (63B)

Eine Suspension von **43** (58 mg, 0.2 mmol, 1.0 eq) und AuCl (4 mg, 0.02 mmol, 0.1 eq) in Toluol (2 ml) wurde auf 80 °C erhitzt. Nach 25 min wurde

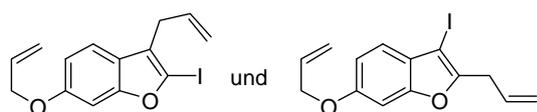
die Reaktionsmischung durch ein Silicagelpolster filtriert, die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und der Rückstand *via* FC (3% MTBE in Hexan) gereinigt. **63A** und **63B** wurden als farbloses Öl (48 mg, Isomerenmischung **63A/63B** = 4.6/1, 82%) isoliert. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.34 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, Nebenisomer), 7.19 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H, Hauptisomer), 6.99-6.96 (m, 1H), 6.90 (dd, *J* = 8.4, 2.2 Hz, 1H, Hauptisomer), 6.83 (dd, *J* = 8.5 Hz, 2.2 Hz, 1H, Nebenisomer), 6.01-5.88 (m, 1H), 5.20 (ddd, *J* = 13.1, 3.0, 1.5 Hz, 1H, Hauptisomer), 5.18-5.14 (m, 1H), 5.09 (ddd, *J* = 9.9, 3.0, 1.5 Hz, 1H, Nebenisomer), 3.84 (s, 3H, Hauptisomer), 3.84 (s, 3H, Nebenisomer), 3.58 (dt, *J* = 6.3, 1.5 Hz, 2H, Hauptisomer), 3.34 (dt, *J* = 6.1, 1.6 Hz, 2H, Nebenisomer); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 158.4, 157.8, 155.0, 134.3, 132.5, 124.3, 120.9, 119.0, 117.4, 116.3, 112.0, 111.6, 95.9, 95.7, 62.7, 55.8, 55.7, 32.5, 30.2; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3079, 3002, 2955, 2938, 2834, 1638, 1621, 1589, 1491, 1437, 1296, 1278, 1194, 1148, 1108, 1028, 997, 921, 822 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 314 (100.00) [M⁺], 299 (22), 287 (18), 187 (29), 171 (12), 144 (22), 115 (26), 89 (11), 63 (10); HRMS (ESI) ber. für C₁₂H₁₁O₂I/Na [M+Na⁺]: 336.9696, gef.: 336.9695.

2-Allyl-3-iod-5-methoxybenzofuran (64A) und 3-Allyl-2-iod-5-methoxybenzofuran (64B)

Eine Suspension von **44** (72 mg, 0.2 mmol, 1.0 eq) und AuCl (5 mg, 0.02 mmol, 0.1 eq) in Toluol (2 ml) wurde auf 80 °C erhitzt. Nach 10 min wurde die Reaktionsmischung durch ein Silicagelpolster filtriert, die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und der Rückstand *via* FC (1% MTBE in Hexan) gereinigt. **64A** und **64B** wurden als farbloses Öl (67 mg, Isomerenmischung **64A/64B** = 3.9/1, 94%) isoliert. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.33 (d, J = 9.0 Hz, 1H, Nebenisomer), 7.30 (d, J = 8.9 Hz, 1H, Hauptisomer), 6.94 (d, J = 2.6 Hz, 1H, Nebenisomer), 6.88 (dd, J = 8.9, 2.7 Hz, 1H, Hauptisomer), 6.83-6.78 (m, 1H, Nebenisomer), 6.80 (d, J = 2.6 Hz, 1H, Hauptisomer), 6.01-5.89 (m, 1H), 5.22-5.14 (m, 2H, Hauptisomer), 5.14-5.08 (m, 2H, Nebenisomer), 3.85 (s, 3H, Hauptisomer), 3.81 (s, 3H, Nebenisomer), 3.61 (dt, J = 6.3, 1.5 Hz, 2H, Hauptisomer), 3.36 (dt, J = 6.1, 1.6 Hz, 2H, Nebenisomer); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ = 157.5, 157.0, 149.5, 134.6, 132.8, 132.0, 117.6, 116.4, 113.8, 112.9, 111.9, 111.6, 103.6, 101.9, 63.2, 56.2, 56.2, 32.9, 30.5; ; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3080, 2999, 2951, 2936, 2831, 1639, 1613, 1476, 1447, 1435, 1204, 1170, 1032, 999, 919, 832, 804, 777 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 314 (100.00) [M^+], 187 (29), 144 (40), 127 (16), 115 (27), 89 (13), 63 (13), 28 (14); HRMS (EI) ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{I}$ [M^+]: 313.9804, gef.: 313.9807.

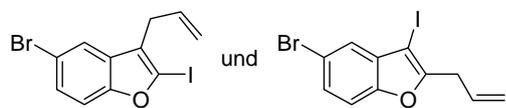
2-Allyl-3-iod-4-methoxybenzofuran (65A) und 3-Allyl-2-iod-4-methoxybenzofuran (65B)

Eine Suspension von **45** (57 mg, 0.2 mmol, 1.0 eq) und AuCl (4 mg, 0.02 mmol, 0.1 eq) in Toluol (2 ml) wurde auf 80 °C erhitzt. Nach 10 min wurde die Reaktionsmischung durch ein Silicagelpolster filtriert, Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und der Rückstand *via* FC (1% MTBE in Hexan) gereinigt. **65A** und **65B** wurden als farbloses Öl (50 mg, Isomerenmischung **65A/65B** = 3.2/1, 88%) isoliert. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.18 (t, J = 8.2 Hz, 1H, Hauptisomer), 7.13 (d, J = 8.1 Hz, 1H, Nebenisomer), 7.07 (d, J = 8.3 Hz, 1H, Hauptisomer), 7.05 (d, J = 8.4 Hz, 1H, Nebenisomer), 6.69 (d, J = 8.0 Hz, 1H, Hauptisomer), 6.64 (d, J = 8.0 Hz, 1H, Nebenisomer), 6.05-5.89 (m, 1H), 5.20-5.14 (m, 2H, Hauptisomer), 5.08 (ddd, J = 17.1, 3.3, 1.6 Hz, 1H, Nebenisomer), 5.03-4.98 (m, 1H, Nebenisomer), 3.92 (s, 3H, Hauptisomer), 3.89 (s, 3H, Nebenisomer), 3.61-3.58 (m, 2H, Hauptisomer), 3.48-3.45 (m, 2H, Nebenisomer); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ = 155.9, 155.6, 153.7, 136.2, 132.9, 125.5, 125.2, 118.8, 117.4, 115.4, 104.6, 104.5, 104.3, 103.9, 57.0, 55.9, 55.8, 32.7, 31.4; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3079, 3006, 2959, 2940, 2836, 1640, 1598, 1497, 1427, 1276, 1250, 1093, 1000, 918, 774, 729 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 314 (100.00) [M^+], 299 (22), 187 (16), 172 (15), 144 (20), 128 (11), 115 (28), 89 (14), 39 (11); HRMS (EI) ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{I}$ [M^+]: 313.9804, gef.: 313.9807.

2-Allyl-6-(allyloxy)-3-iodbenzofuran (66A) und 3-Allyl-6-(allyloxy)-2-iodbenzofuran (66B)

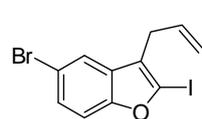
Eine Suspension von **46** (47 mg, 0.1 mmol, 1.0 eq) und AuCl (6 mg, 0.03 mmol, 0.2 eq) in Toluol (2 ml) wurde auf 80 °C erhitzt. Nach 10 min wurde

die Reaktionsmischung durch ein Silicagelpolster filtriert, Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und der Rückstand mittels präparativer DC (2% MTBE in Hexan) gereinigt. **66A** und **66B** wurden als farbloses Öl (34 mg, Isomerenmischung **66A/66B** = 4.8/1, 73%) isoliert. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.31 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H, Nebenisomer), 7.19 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, Hauptisomer), 6.99 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H, Nebenisomer), 6.97 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H, Hauptisomer), 6.92 (dd, *J* = 8.5, 2.2 Hz, 1H, Hauptisomer), 6.85 (dd, *J* = 8.6, 2.2 Hz, 1H, Nebenisomer), 6.14-5.86 (m, 2H), 5.43 (ddd, *J* = 17.3, 3.1, 1.6 Hz, 1H), 5.30 (ddd, *J* = 10.5, 2.8, 1.4 Hz, 1H), 5.24-5.14 (m, 2H, Hauptisomer), 5.14-5.08 (m, 2H, Nebenisomer), 4.59-4.54 (m, 2H), 3.58 (dt, *J* = 6.3, 1.5 Hz, 2H, Hauptisomer), 3.34 (dt, *J* = 6.2, 1.6 Hz, 2H, Nebenisomer); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 157.4, 155.2, 155.0, 134.4, 133.1, 132.5, 124.6, 121.0, 119.0, 117.8, 117.5, 116.4, 112.7, 112.3, 97.1, 96.9, 69.5, 69.4, 62.7, 32.5, 30.2; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3080, 3012, 2981, 2865, 1639, 1622, 1589, 1488, 1424, 1296, 1275, 1152, 1108, 1021, 999, 922, 820 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 340 (58) [*M*⁺], 299 (100), 172 (9), 144 (9), 115 (17), 41 (8); HRMS (EI) ber. für C₁₄H₁₃O₂I [*M*⁺]: 339.9960, gef.: 339.9958.

2-Allyl-5-brom-3-iodbenzofuran (67A) und 3-Allyl-5-brom-2-iodbenzofuran (67B)

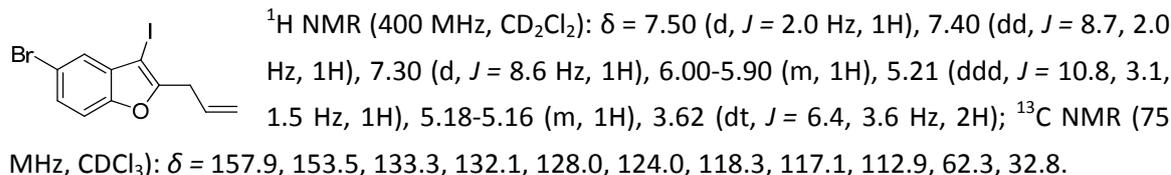
Eine Suspension von **47** (0.4 g, 1.1 mmol, 1.0 eq) und AuCl (28 mg, 0.11 mmol, 0.1 eq) in Toluol (10 ml) wurde auf 80 °C erhitzt. Nach 15 min wurde die

Reaktionsmischung durch ein Silicagelpolster filtriert, das Filtrat auf Silicagel aufgezogen und *via* FC (1% MTBE in Hexan) gereinigt. **67A** und **67B** wurden als gelbes, sich schnell violett verfärbendes Öl (0.31 g, Isomerenmischung **67A/67B** = 3.4/1, 78%) isoliert. **67B** konnte mittels präparativer HPLC (200 mm NW50, Nucleodur 100-10-C18/A, Ø 48 mm, MeOH/H₂O = 75/25, 35.0 ml/min, 3.2 MPa, 308 K, 220 nm) als Reinsubstanz erhalten werden.

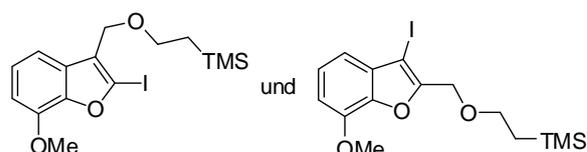
3-Allyl-5-brom-2-iodbenzofuran (67B) (Nebenisomer)

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.65 (t, *J* = 1.2 Hz, 1H), 7.34-7.33 (m, 2H), 5.97-5.87 (m, 1H), 5.14 (ddd, *J* = 9.9, 3.3, 1.7 Hz, 1H), 5.12-5.10 (m, 1H), 3.36 (dt, *J* = 6.1, 1.6 Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 157.0, 134.0, 130.1, 127.1, 124.5, 121.7, 116.5, 116.0, 112.4, 99.8, 30.1; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3080, 2978, 1640, 1609, 1578, 1444, 1433, 1257, 1083, 992, 918, 800 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 448 (100) [*M*⁺], 321 (21), 293 (17), 166 (9), 87 (24); HRMS (EI) ber. für C₁₁H₈OIBr [*M*⁺]: 361.8803, gef.: 361.8806.

2-Allyl-5-brom-3-iodbenzofuran (67A) (Hauptisomer, spektroskopische Daten aus der Mischung mit dem Nebenisomer **67B**)



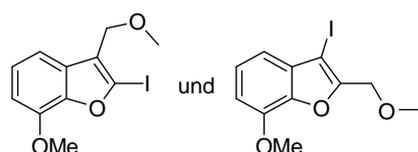
3-Iod-2-(trimethylsilylethoxymethyl)-7-methoxybenzofuran (68A) und **2-Iod-3-(trimethylsilylethoxymethyl)-7-methoxybenzofuran (68B)**



Eine Suspension von **50** (103 mg, 0.25 mmol, 1.0 eq) und AuCl (6 mg, 0.03 mmol, 0.1 eq) in Toluol (2.5 ml) wurde auf 80 °C erhitzt. Nach 25 min wurde die Reaktionsmischung durch

ein Silicagelpolster filtriert, die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und der Rückstand *via* FC (5% MTBE in Hexan) gereinigt. **68A** und **68B** wurden als gelbes Öl (58 mg, Isomerenmischung **68A/68B** = 2.2/1, 57%) isoliert. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.37$ (dd, $J = 7.9, 0.7$ Hz, 1H, Nebenisomer), 7.06 (dd, $J = 7.8, 1.3$ Hz, 1H, Hauptisomer), 7.01 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H, Nebenisomer), 6.99 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H, Hauptisomer), 6.47 (dd, $J = 7.7, 1.1$ Hz, 1H, Hauptisomer), 6.37 (dd, $J = 8.3, 0.9$ Hz, 1H, Nebenisomer), 4.46 (s, 2H, Hauptisomer), 4.38 (s, 2H, Nebenisomer), 3.53 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H, Hauptisomer), 3.49 (t, $J = 7.9$ Hz, 2H, Nebenisomer), 3.39 (s, 3H, Hauptisomer), 3.37 (s, 3H, Nebenisomer), 0.95-0.87 (m, 2H), -0.04 (s, 9H, Nebenisomer), -0.05 (s, 9H, Hauptisomer); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, C_6D_6):¹⁵ $\delta = 132.8, 124.2, 124.0, 113.9, 112.0, 108.3, 107.4, 68.0, 67.4, 66.7, 64.5, 63.8, 55.7, 55.6, 18.2, 18.2, -1.2, -1.3$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3051, 3005, 2951, 2894, 2854, 1620, 1591, 1494, 1430, 1349, 1314, 1274, 1248, 1203, 1180, 1107, 1082, 1063, 996, 952, 857, 836, 777, 729, 694$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 404 (33) [M^+], 287 (100), 161 (28), 73 (27); HRMS (ESI) ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{ISiNa}$ [$M+\text{Na}^+$]: 427.0197, gef.: 427.0197.

2-Iod-7-methoxy-3-(methoxymethyl)benzofuran (69B) und **3-Iod-7-methoxy-2-(methoxymethyl)benzofuran (69A)**



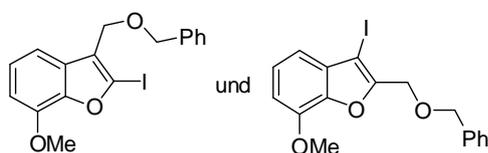
Eine Suspension von **51** (106 mg, 0.3 mmol, 1.0 eq) und AuCl (8 mg, 0.03 mmol, 0.1 eq) in Toluol (3 ml) wurde auf 80 °C erhitzt. Nach 55 min wurde weiteres AuCl (4.4 mg, 0.02 mmol, 0.06 eq) zugegeben, nach 70 min die Reaktions-

mischung durch ein Silicagelpolster filtriert, die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und der Rückstand *via* FC (10% MTBE in Hexan) gereinigt. **69A** und **69B** wurden als farbloses Öl (69 mg, Isomerenmischung **69A/69B** = 4.2/1, 65%) isoliert. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.29$ (dd, $J = 7.9$,

¹⁵Aufgrund zu geringer Konzentration können im $^{13}\text{C NMR}$ -Spektrum nicht alle erwarteten Signale beobachtet werden.

0.9 Hz, 1H, Nebenisomer), 7.05 (dd, $J = 7.9, 1.2$ Hz, 1H, Hauptisomer), 7.00 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, Hauptisomer), 6.97 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H, Nebenisomer), 6.48 (dd, $J = 7.7, 1.2$ Hz, 1H, Hauptisomer), 6.39 (dd, $J = 8.0, 0.8$ Hz, 1H, Nebenisomer), 4.34 (s, 2H, Hauptisomer), 4.28 (s, 2H, Nebenisomer), 3.39 (s, 3H), 3.06 (s, 3H, Hauptisomer), 3.04 (s, 3H, Nebenisomer); ^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 154.7, 146.0, 132.8, 128.7, 128.6, 124.3, 124.1, 114.0, 112.0, 108.4, 107.4, 67.0, 66.6, 65.7, 57.8, 57.4, 55.7, 55.7$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3051, 2930, 2902, 2838, 2822, 1620, 1591, 1494, 1430, 1271, 1206, 1106, 10275, 994, 945, 777, 729$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 318 (100) [M^+], 287 (92), 191 (28); HRMS (ESI) ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{I}\text{Na}$ [$M+\text{Na}^+$]: 340.9645, gef.: 340.9644; Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{I}$ (318.11): C 41.53, H 3.49, gef.: C 41.65, H 3.48.

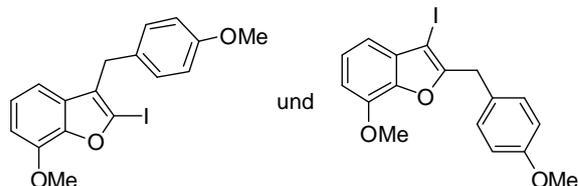
2-(Benzyloxymethyl)-3-iod-7-methoxybenzofuran (70A) und 3-(Benzyloxymethyl)-2-iod-7-methoxybenzofuran (70B)



Eine Suspension von **52** (79 mg, 0.2 mmol, 1.0 eq) und AuCl (5 mg, 0.02 mmol, 0.1 eq) in Toluol (2 ml) wurde auf 80 °C erhitzt. Nach 30 min wurde die Reaktionsmischung durch ein Silicagelpolster filtriert, die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und der Rückstand *via* FC (5% MTBE in Hexan) gereinigt. **70A** und **70B** wurden als farbloser, wachsartiger Feststoff (63 mg, Isomerenmischung **70A/70B** = 4.3/1, 80%) isoliert. m.p.: ab 30 °C¹⁶; ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.32$ (dd, $J = 7.9, 0.9$ Hz, 1H, Nebenisomer), 7.27-7.24 (m, 2H Hauptisomer und 1H Nebenisomer), 7.17-7.04 (m, 4H), 7.00 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, Hauptisomer), 6.97 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H, Nebenisomer), 6.49 (dd, $J = 7.7, 1.2$ Hz, 1H, Hauptisomer), 6.39 (dd, $J = 8.0, 0.8$ Hz, 1H, Nebenisomer), 4.46 (s, 2H, Hauptisomer), 4.39 (s, 2H, Nebenisomer), 4.36 (s, 2H, Hauptisomer), 4.30 (s, 2H, Nebenisomer), 3.39 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 154.9, 146.0, 144.8, 138.5, 132.9, 128.7, 128.5, 128.5, 127.7, 124.3, 124.2, 114.0, 112.1, 108.4, 107.5, 72.3, 71.8, 67.1, 64.4, 63.7, 55.7, 55.7$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3030, 2939, 2839, 1620, 1591, 1494, 1453, 1430, 1272, 1206, 1107, 1072, 998, 777, 730, 698$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 394 (84) [M^+], 288 (100), 237 (29), 161 (84), 133 (54), 117 (11), 102 (14), 91 (59), 77 (10), 65 (11); HRMS (ESI) ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{I}\text{Na}$ [$M+\text{Na}^+$]: 416.9958, gef.: 416.9959.

¹⁶Es ist kein klarer Schmelzpunkt zu erkennen. Das Diastereomergemisch verflüssigt sich teilweise ab Temperaturen >30 °C und wird erst bei >45 °C vollständig flüssig.

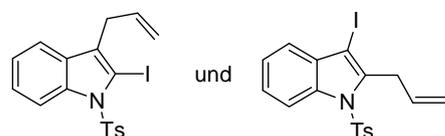
2-Iod-7-methoxy-3-(4-methoxybenzyl)benzofuran (**71B**) und 3-Iod-7-methoxy-2-(4-methoxybenzyl)benzofuran (**71A**)



Eine Suspension von **53** (78 mg, 0.2 mmol, 1.0 eq) und AuCl (5 mg, 0.02 mmol, 0.1 eq) in Toluol (2 ml) wurde auf 80 °C erhitzt. Nach 25 min wurde die Reaktionsmischung durch ein Silicagelpolster filtriert, die Lösungsmittel

in vacuo entfernt und der Rückstand *via* FC (5% MTBE in Hexan) gereinigt. **71A** und **71B** wurden als farbloses Öl (54 mg, Isomerenmischung **71A/71B** = 1/1.1, 69%) isoliert. ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 7.12-7.01 (m, 3H), 6.87-6.85 (m, 1H), 6.68 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, Nebenisomer), 6.65 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Hauptisomer), 6.45 (dd, *J* = 7.5, 1.4 Hz, 1H, Hauptisomer), 6.35 (dd, *J* = 6.3, 2.7 Hz, 1H, Nebenisomer), 3.91 (s, 2H, Hauptisomer), 3.72 (s, 2H, Nebenisomer), 3.40 (s, 3H, Nebenisomer), 3.35 (s, 3H, Hauptisomer), 3.26 (s, 3H, Nebenisomer), 3.24 (s, 3H, Hauptisomer); ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 159.1, 158.9, 158.0, 148.6, 145.7, 145.6, 144.5, 133.2, 130.8, 130.4, 129.9, 129.7, 129.1, 127.1, 124.1, 123.8, 114.4, 114.3, 114.0, 111.8, 107.6, 107.2, 98.8, 63.8, 55.7, 55.5, 54.7, 33.5, 31.5; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3031, 2935, 2907, 2835, 1611, 1589, 1511, 1493, 1431, 1273, 1246, 1177, 1102, 1035, 1006, 821, 776, 728 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 394 (100) [*M*⁺], 267 (70), 252 (9), 224 (9), 152 (7); HRMS (ESI) ber. für C₁₇H₁₅O₃INa [*M*+Na⁺]: 416.9958, gef.: 416.9960.

2-Allyl-3-iod-1-tosyl-1*H*-indol (**72A**) und 3-Allyl-2-iod-1-tosyl-1*H*-indol (**72B**)



Eine Suspension von **61** (53 mg, 0.1 mmol, 1.0 eq) und AuCl (3 mg, 0.01 mmol, 0.1 eq) in Toluol (1.2 ml) wurde auf 80 °C erhitzt. Nach 40 min wurde die Reaktions-

mischung auf eine mit Hexan gepackte Säule transferiert und das Produktgemisch mit 20% MTBE in Hexan eluiert. Nur 3-Allyl-2-iod-1-tosyl-1*H*-indol (**72B**) konnte als leicht gelber Schaum (20 mg, 38%) sauber erhalten werden. Sein Isomer war durch eine unbekannte Verbindung verunreinigt und konnte daher nicht zweifelsfrei identifiziert werden.¹⁷

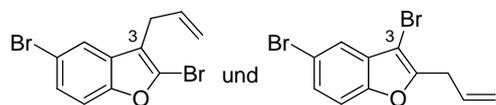
3-Allyl-2-iod-1-tosyl-1*H*-indol (**72B**)

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 8.09 (t, *J* = 0.7 Hz, 1H), 7.95 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.75 (dd, *J* = 8.4 Hz, 1.5 Hz, 1H), 7.18 (dd, *J* = 8.3 Hz, 0.3 Hz, 1H), 6.70 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 6.49 (d, *J* = 0.7 Hz, 1H), 5.24 (ddt, *J* = 17.1, 10.3, 4.8 Hz, 1H), 4.71 (ddd, *J* = 10.4, 2.4, 1.4 Hz, 1H), 4.45 (ddd, *J* = 17.1, 2.6, 1.7 Hz, 1H), 1.09 (dt, *J* = 4.8, 1.9 Hz, 2H), 1.79 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 143.1, 136.5, 136.2, 132.9, 132.1, 129.8, 127.9, 120.4, 119.5, 116.9, 113.0, 110.7, 88.4, 49.2, 21.0; IR (fest): $\tilde{\nu}$ =

¹⁷**72B** wurde aufgrund der chemischen Verschiebung von 88.4 ppm des C2-Signals die 3-Allyl-2-iod-1-tosyl-1*H*-indol-Struktur zugeordnet. Die NMR-Spektren der verunreinigten 2. Fraktion deuten auf die Existenz von 2-Allyl-3-iod-1-tosyl-1*H*-indol (**72A**) hin (u.a. C3-Signal bei 51.2 ppm). Zudem haben beide Proben EI-Massenspektren mit identischen Fragmentierungsmustern und sehr ähnliche IR-Spektren. Da das Projekt zugunsten der in Kapitel 2.2 beschriebenen Cyclobuten-Bildung beendet wurde, wurde auf die weitere Reinigung von 2-Allyl-3-iod-1-tosyl-1*H*-indol (**72A**) verzichtet.

3062, 2923, 1645, 1597, 1445, 1427, 1342, 1313, 1301, 1083, 814, 711, 661, 575 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 437 (100) [M^+], 310 (11), 282 (6), 154 (25), 139 (9), 91 (7), 41 (12); HRMS (ESI) ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{NO}_2\text{NaSI}$ [$M+\text{Na}^+$]: 459.9839, gef.: 459.9841.

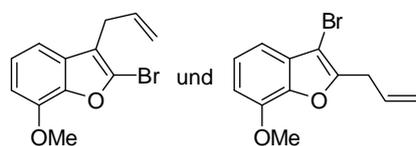
2-Allyl-3,5-dibrombenzofuran (75A) und 3-Allyl-2,5-dibrombenzofuran (75B)



Eine Suspension von **54** (69 mg, 0.2 mmol, 1.0 eq) und AuCl (5 mg, 0.02 mmol, 0.1 eq) in Toluol (2 ml) wurde auf 80 °C erhitzt. Nach 45 min wurde die

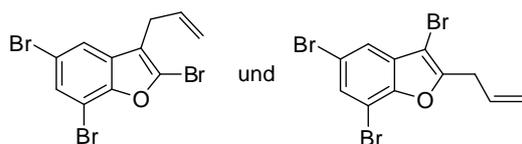
Reaktionsmischung durch ein Silicagelpolster filtriert, Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (1% MTBE in Hexan) gereinigt und **75A** und **75B** als farbloses Öl (31 mg, Isomerenmischung **75A/75B** = 4.2/1, 44%) isoliert. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.63-7.60 (m, 1H), 7.41-7.36 (m, 1H), 7.33-7.31 (m, 1H), 6.01-5.88 (m, 1H), 5.23-5.10 (m, 2H), 3.59 (dt, J = 6.4, 1.5 Hz, 2H, Hauptisomer), 3.34 (dt, J = 6.1, 1.6 Hz, 2H, Nebenisomer); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ = 154.8, 152.5, 144.2, 133.8, 131.8, 130.3, 128.5, 128.3, 127.6, 127.1, 122.0, 117.7, 116.9, 116.5, 116.3, 116.2, 113.4, 112.8, 112.4, 93.8, 31.1, 28.4; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3081, 3009, 2979, 2923, 2852, 1640, 1582, 1447, 1436, 1327, 1258, 1133, 1090, 991, 919, 864, 800, 775, 680, 577 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 316 (80) [M^+], 289 (12), 235 (25), 180 (11), 156 (100), 128 (91), 101 (19), 75 (19), 64 (19), 51 (19); HRMS (EI) ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{OBr}_2$ [M^+]: 313.8942, gef.: 313.8942.

2-Allyl-3-brom-7-methoxybenzofuran (76A) und 3-Allyl-2-brom-7-methoxybenzofuran (76B)



Eine Suspension von **56** (53 mg, 0.2 mmol, 1.0 eq) und AuCl (5 mg, 0.02 mmol, 0.1 eq) in Toluol (2 ml) wurde auf 80 °C erhitzt. Nach 10 min wurde die Reaktionsmischung durch ein Silicagelpolster filtriert, die Lösungsmittel *in vacuo*

entfernt und der Rückstand *via* FC (5% MTBE in Hexan) gereinigt. **76A** und **76B** wurden als farbloses Öl (38 mg, Isomerenmischung **76A/76B** = 3.2/1, 72%) isoliert. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.20 (t, J = 7.9 Hz, 1H, Hauptisomer), 7.15 (t, J = 7.9 Hz, 1H, Nebenisomer), 7.08-7.06 (m, 1H), 6.82 (d, J = 8.0 Hz, 1H, Hauptisomer), 6.77 (dd, J = 7.9, 0.9 Hz, 1H, Nebenisomer), 6.03-5.88 (m, 1H), 5.23-5.08 (m, 2H), 4.00 (s, 3H), 3.61 (dt, J = 6.4, 1.5 Hz, 2H, Hauptisomer), 3.38 (dt, J = 6.1, 1.5 Hz, 2H, Nebenisomer); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 153.1, 145.0, 144.8, 142.8, 134.0, 131.9, 130.2, 129.9, 126.7, 123.9, 123.7, 117.7, 117.3, 116.3, 111.5, 111.5, 106.8, 106.6, 95.0, 56.1, 31.1, 28.7; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3079, 3007, 2962, 2941, 2839, 1640, 1622, 1592, 1494, 1432, 1274, 1127, 1016, 992, 917, 776, 728 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 266 (100) [M^+], 239 (14), 187 (34), 172 (12), 159 (24), 144 (721), 128 (26), 115 (47), 89 (21), 63 (19); HRMS (EI) ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}$ [M^+]: 265.9943, gef.: 265.9941.

2-Allyl-3,5,7-tribrombenzofuran (77A) und 3-Allyl-2,5,7-tribrombenzofuran (77B)

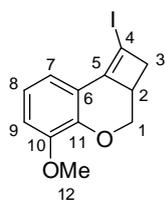
Eine Mischung von **49** (83 mg, 0.2 mmol, 1.0 eq) und Ru(COD)Cl₂ (6 mg, 0.02 mmol, 0.1 eq) in Toluol (2 ml) unter CO-Atmosphäre wurde auf 80 °C erhitzt. Nach 14 h wurde die Reaktionsmischung

durch ein Silicagelpolster filtriert, die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und der Rückstand *via* FC (1% MTBE in Hexan) gereinigt. **77A** und **77B** wurden als farbloses Öl (9 mg, Isomerenmischung **77A/77B** = 1/4.5, 11% (30% brsm)) isoliert. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.56-7.52 (m, 2H), 6.00-5.82 (m, 1H), 5.26-5.22 (m, 1H, Nebenisomer), 5.20-5.15 (m, 1H), 5.11 (ddd, *J* = 6.2, 3.2, 1.5 Hz, 1H, Hauptisomer), 3.62 (dt, *J* = 6.4, 1.5 Hz, 2H, Nebenisomer), 3.35 (dt, *J* = 6.1, 1.6 Hz, 2H, Hauptisomer); IR (fest): $\tilde{\nu}$ = 3145, 3007, 2979, 2907, 1640, 1570, 1438, 1401, 1116, 920, 847 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 394 (100) [*M*⁺], 367 (13), 315 (36), 260 (12), 234 (63), 206 (27), 155 (86), 127 (61), 99 (24), 86 (12), 74 (27), 63 (30), 50 (16); HRMS (ESI) ber. für C₁₁H₇OBr₃ [*M*⁺]: 391.8047, gef.: 391.8048.¹⁸

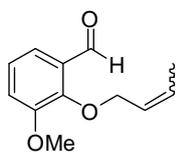
4.2.2. Cyclobuten-Synthese**1,7-Dibrom-2a,3-dihydro-2H-cyclobuta[c]chromen (78)**

Eine Suspension von **49** (30.7 mg, 0.08 mmol, 1.0 eq) und AuCl (3.6 mg, 0.016 mmol, 0.2 eq) wurden in Toluol (2 ml) wurde auf 80 °C erhitzt. Nach 5 min wurde die Reaktionsmischung über ein Silica-Polster filtriert, das Filtrat *via* FC (3% MTBE in Hexan) gereinigt und **78** als leicht gelbes Öl (26.7 mg, 87%) isoliert. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.58 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 7.53 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 4.79 (dd, *J* = 10.3, 5.4 Hz, 1H), 3.92 (dd, *J* = 11.8, 10.3 Hz, 1H), 3.26 (dd, *J* = 14.3, 4.3 Hz, 1H), 3.03-2.97 (m, 1H), 2.71 (dd, *J* = 14.3, 1.7 Hz, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 150.1, 138.5, 135.0, 125.8, 119.6, 113.1, 112.0, 109.7, 73.0, 40.6, 34.4; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2921, 1658, 1541, 1462, 1432, 1257, 1226, 1166, 1097, 981, 750 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 394 (55) [*M*⁺], 315 (100), 289 (22), 235 (55), 206 (21), 155 (85), 127 (61), 99 (14), 74 (21), 63 (33), 51 (15); HRMS (EI): ber. für C₁₁H₇OBr₂ [*M*⁺]: 391.8047, gef.: 391.8050.

¹⁸Ein ¹³C NMR Spektrum dieser Verbindung liegt nicht vor. Da das Projekt zugunsten der in Kapitel 2.2. beschriebenen Cyclobuten-Bildung beendet wurde, wurde auf die erneute Darstellung der Tribrombenzofurane zu ihrer vollständigen Charakterisierung verzichtet.

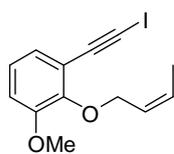
1-Iod-5-methoxy-2a,3-dihydro-2H-cyclobuta[c]chromen (97)

Ein Gemisch von **42** (87 mg, 0.28 mmol, 1.0 eq) und $\text{RuCp}^*(\text{MeCN})_3\text{PF}_6$ (7.0 mg, 0.014 mmol, 0.05 eq) in DMF (2.8 ml) wurde 20 min bei RT gerührt, die dunkle Lösung mit ges. NaCl_{aq} versetzt und mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl_{aq} gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde *via* FC über Alox (5% MTBE in Hexan) gereinigt und **97** als farbloser Feststoff (82 mg, 94%) isoliert. m.p.: 93-95 °C; ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.17 (dd, J = 7.6, 1.4 Hz, 1H, H-9), 6.91 (dd, J = 8.2, 7.6 Hz, 1H, H-8), 6.85 (dd, J = 8.2, 1.4 Hz, 1H, H-7), 4.64 (dd, J = 10.2, 5.2 Hz, 1H, H-1a), 3.89 (dd, J = 11.9, 10.3 Hz, 1H, H-1b), 3.82 (s, 3H, H-12), 3.27 (dd, J = 13.8, 4.2 Hz, 1H, H-3a), 3.21 (dddd, J = 11.8, 5.3, 4.4, 1.6 Hz, 1H, H-2), 2.71 (dd, J = 13.8, 1.5 Hz, 1H, H-3b); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ = 149.1 (C-5), 149.0 (C-10), 144.3 (C-11), 120.7 (C-8), 118.9 (C-6), 114.6 (C-9), 112.6 (C-7), 78.8 (C-4), 72.8 (C-1), 56.2 (C-12), 42.4 (C-3), 39.2 (C-2); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3078, 2998, 2956, 2910, 2862, 2834, 1642, 1572, 1483, 1442, 1288, 1262, 1218, 1108, 994, 921, 854, 778, 761, 730 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 314 (98) [M^+], 187 (100), 159 (14), 144 (54), 127 (23), 115 (38); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{I}\text{Na}$ [$M+\text{Na}^+$]: 336.9696, gef.: 336.9695.

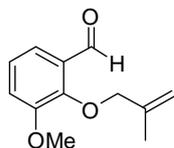
2-(But-2-enyloxy)-3-methoxybenzaldehyd (103A)

Zu einer Lösung von 2-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd (3 g, 20 mmol, 1.0 eq) in DMF (100 ml) wurden K_2CO_3 (8.3 g, 60 mmol, 3.0 eq) und 1-Brombut-2-en (3.1 ml, 30 mmol, 1.5 eq) zugegeben und die Suspension 16 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von ges. NaCl_{aq} gestoppt und das Gemisch mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (5% MTBE in Hexan) gereinigt und **103A** als braun-gelbes Öl (4.1 g, Isomerenmischung (E/Z = 4/1), 99%) isoliert.¹⁹ ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 10.42 (s, 1H, *Z*-Isomer), 10.42 (s, 1H, *E*-Isomer), 7.42-7.40 (m, 1H), 7.15-7.10 (m, 2H), 5.82-5.70 (m, 2H), 4.75 (d, J = 6.2 Hz, 2H, *Z*-Isomer), 4.59-4.56 (m, 2H, *E*-Isomer), 3.92 (s, 3H, *Z*-Isomer), 3.90 (s, 3H, *E*-Isomer), 1.72-1.70 (m, 3H, *E*-Isomer), 1.61 (d, J = 5.4 Hz, 3H, *Z*-Isomer); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 190.6, 190.6, 153.1, 151.3, 132.1, 130.5, 130.3, 126.0, 124.9, 124.1, 124.0, 118.9, 117.8, 117.8, 75.1, 69.1, 56.0, 56.0, 17.8, 13.0; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3074, 2941, 2859, 2744, 1692, 1584, 1481, 1442, 1265, 1250, 1208, 1184, 1067, 966, 786 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 206 (3) [M^+], 152 (100), 106 (39), 55 (39), 29 (12); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$ [M^+]: 206.0943, gef.: 206.0945.

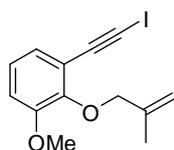
¹⁹Analytische Daten zu (*E*)-2-(But-2-enyloxy)-3-methoxybenzaldehyd wurden beschrieben von *Molina et al.*^[246]

(Z)-2-(But-2-enyloxy)-1-(iodethinyl)-3-methoxybenzol (103)

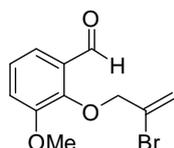
Zu einer Lösung von Iodoform (11.6 g, 28.6 mmol, 2.1 eq) und PPh_3 (6.1 g, 30 mmol, 2.2 eq) in THF (130 ml) wurde zunächst KOtBu (3.0 g, 27.1 mmol, 2.0 eq) und dann **103A** (2.8 g, 13.5 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Die Mischung wurde 30 min gerührt und anschließend auf -78°C gekühlt. KOtBu (7.6 g, 76.9 mmol, 5.0 eq) wurde zugegeben, bevor die Reaktion nach 30 min durch die Zugabe von ges. NaCl_{aq} gestoppt und das Gemisch auf RT erwärmt wurde. Die Suspension wurde durch Celite® filtriert, das Filtrat mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (10 % Ethylacetat in Hexan) gereinigt und das Produkt als farbloses Öl erhalten ($E/Z = 4/1$, 3.49 g, 79%). *Via* präparative HPLC (200mm NW50, \varnothing 48 mm, MeOH/ $\text{H}_2\text{O} = 60/40$, 35.0 ml/min, 4.4 MPa, 308 K, UV, 220 nm) konnte das Z-Isomer **103** abgetrennt werden. Z-Isomer: $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.01\text{-}6.94$ (m, 2H), 6.88 (dd, $J = 7.6, 2.1$ Hz, 1H), 5.83-5.68 (m, 2H), 4.68 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H), 3.85 (s, 3H), 1.68 (d, $J = 6.2$ Hz, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 152.9, 150.3, 129.1, 126.0, 125.6, 123.7, 118.7, 113.4, 90.5, 68.7, 56.0, 13.1, 9.6$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3017, 2938, 2837, 2164, 1673, 1573, 1469, 1438, 1306, 1266, 1213, 1080, 965, 785, 745\text{ cm}^{-1}$; MS (EI): m/z (%): 328 (13) [M^+], 274 (100), 202 (10), 147 (61), 91 (18), 55 (28), 29 (10); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{I}$ [M^+]: 327.9960, gef.: 327.9959; Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{I}$ (328.15): C 47.58, H 3.99, gef.: C 47.42, H 3.96.

3-Methoxy-2-(2-methylallyloxy)benzaldehyd (104A)

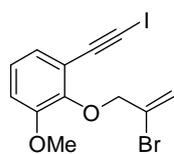
Zu einer Lösung von 2-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd (0.7 g, 4.6 mmol, 1.0 eq) in DMF (25 ml) wurden K_2CO_3 (1.9 g, 13.9 mmol, 3.0 eq) und 3-Brom-2-methylprop-1-en (0.7 ml, 6.9 mmol, 1.5 eq) zugegeben und die Suspension 16 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von ges. NaCl_{aq} gestoppt und das Gemisch mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, der Rückstand wurde *via* FC (5% MTBE in Hexan) gereinigt und **104A** als braun-gelbes Öl (0.9 g, 99%) isoliert. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.45$ (s, 1H), 7.43 (dd, $J = 6.8, 2.6$ Hz, 1H), 7.16-7.11 (m, 2H), 5.08 (bs, 1H), 5.00 (bs, 1H), 4.55 (s, 2H), 3.90 (s, 3H), 1.88 (s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 190.4, 153.0, 151.6, 140.9, 130.0, 124.1, 119.1, 118.1, 113.8, 78.3, 56.0, 19.8$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3079, 2941, 2862, 2743, 1693, 1584, 1482, 1266, 1249, 1216, 1068, 992, 910, 785, 764, 745\text{ cm}^{-1}$; MS (EI): m/z (%): 206 (48) [M^+], 177 (20), 150 (62), 136 (15), 122 (55), 108 (22), 93 (20), 77 (14), 65 (15), 55 (100), 52 (17), 39 (21), 29 (33); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$ [M^+]: 206.0943, gef.: 206.0945.

1-(Iodethinyl)-3-methoxy-2-(2-methylallyloxy)benzol (104)

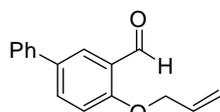
Zu einer Lösung von Iodoform (3.6 g, 9.2 mmol, 2.1 eq) und PPh_3 (2.0 g, 9.6 mmol, 2.2 eq) in THF (50 ml) wurde zunächst KOtBu (1.0 g, 8.8 mmol, 2.0 eq) und dann **104A** (0.9 g, 4.4 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 40 min gerührt und anschließend auf -78°C gekühlt. KOtBu (2.4 g, 22.1 mmol, 5.0 eq) wurde zugegeben, die Reaktion nach 45 min durch Zugabe von ges. NaCl_{aq} gestoppt und die Suspension auf RT erwärmt. Das Gemisch wurde durch Celite[®] filtriert, das Filtrat mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (10 % Ethylacetat in Hexan) gereinigt und **104** als gelbes Öl (0.54 g, 34%) isoliert. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 6.99 (dd, J = 7.7, 2.0 Hz, 1H), 6.96 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 6.88 (dd, J = 7.7, 2.0 Hz, 1H), 5.11 (bs, 1H), 4.97 (bs, 1H), 4.50 (s, 2H), 3.84 (s, 3H), 1.93 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 152.7, 150.6, 141.8, 125.6, 123.5, 118.2, 113.6, 113.5, 90.4, 77.5, 56.0, 19.9, 9.7; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3076, 2938, 2837, 2164, 1655, 1574, 1469, 1438, 1306, 1268, 1222, 1080, 992, 905, 783, 742 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 328 (100) [M^+], 313 (10), 287 (35), 273 (76), 245 (29), 230 (19), 201 (73), 186 (44), 176 (26), 173 (17), 169 (20), 161 (12), 158 (99), 146 (52), 141 (40), 128 (19), 118 (55), 115 (27), 90 (80), 75 (32), 63 (12), 55 (41), 43 (30), 39 (25), 29 (34); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{I}$ [M^+]: 327.9960, gef.: 327.9962; Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{I}$ (328.15): C 47.58, H 3.99, gef.: C 47.50, H 4.10.

2-(2-Bromallyloxy)-3-methoxybenzaldehyd (105A)

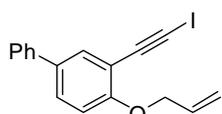
Zu einer Lösung von 2-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd (2.5 g, 16.4 mmol, 1.0 eq) in DMF (75 ml) wurden K_2CO_3 (6.8 g, 49.3 mmol, 3.0 eq) und 2-Bromallylbromid (2.5 ml, 24.6 mmol, 1.5 eq) zugegeben und die Suspension 18 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von ges. NaCl_{aq} gestoppt und das Gemisch mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl_{aq} gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde *via* FC (10% MTBE in Hexan) gereinigt und **105A** als leicht gelbes Öl (4.0 g, 90%) isoliert. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 10.57 (s, 1H), 7.44 (t, J = 4.8 Hz, 1H), 7.15 (d, J = 4.5 Hz, 2H), 6.00-5.99 (m, 1H), 5.68 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 4.83 (d, J = 0.8 Hz, 2H), 3.91 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 190.4, 152.5, 150.0, 129.9, 127.4, 124.4, 120.2, 119.3, 118.0, 77.3, 56.1; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3081, 3008, 2940, 2868, 2840, 2761, 1691, 1631, 1585, 1481, 1457, 1441, 1392, 1269, 1249, 1212, 1067, 1011, 785, 764, 747 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 270 (26) [M^+], 191 (56), 163 (13), 151 (100), 136 (19), 122 (20), 108 (31), 93 (28), 77 (16), 65 (20), 52 (20), 39 (33); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Br}$ [$M+\text{Na}^+$]: 292.9784, gef.: 292.9785.

2-(2-Bromallyloxy)-1-(iodethinyl)-3-methoxybenzol (105)

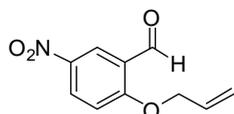
Zu einer Lösung von Iodoform (8.3 g, 21 mmol, 2.1 eq) und PPh_3 (4.6 g, 22 mmol, 2.2 eq) in THF (100 ml) wurde zunächst KOtBu (2.2 g, 20 mmol, 2.0 eq) und dann **105A** (2.7 g, 10 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 50 min gerührt und anschließend auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. KOtBu (2.2 g, 20 mmol, 2.0 eq) wurde zugegeben, die Reaktion nach 1.5 h durch Zugabe von ges. NaCl_{aq} gestoppt und das Gemisch auf RT erwärmt. Die Suspension wurde durch Celite[®] filtriert, das Filtrat mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (10 % Ethylacetat in Hexan) gereinigt und **105** als gelbes Öl (3.2 g, 81%) isoliert. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.00-6.98 (m, 2H), 6.89 (dd, J = 6.1, 3.6 Hz, 1H), 6.23 (dd, J = 3.2, 1.5 Hz, 1H), 5.70 (bs, 1H), 4.71-4.70 (m, 2H), 3.85 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 152.3, 149.6, 127.5, 125.6, 124.0, 118.1, 118.0, 113.5, 90.0, 76.6, 56.0, 10.8; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3047, 2936, 2836, 2164, 1640, 1594, 1574, 1469, 1437, 1306, 1271, 1217, 1080, 1013, 899, 784, 744, 721 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 394 (23) [M^+], 273 (100), 245 (11), 202 (13), 186 (33), 146 (18), 118 (18), 90 (28), 75 (11), 39 (16); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{BrIO}$ [$M+\text{Na}^+$]: 414.8801, gef.: 414.8805; Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{BrIO}$ (393.02): C 36.67, H 2.56, gef.: C 36.80, H 2.62.

4-(Allyloxy)biphenyl-3-carbaldehyd (106A)

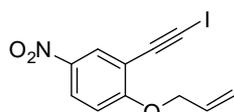
Zu einer Suspension von 2-Hydroxy-5-phenylbenzaldehyd^[247] (0.5 g, 2.5 mmol, 1.0 eq) und K_2CO_3 (1.38 g, 10 mmol, 4.0 eq) in DMF (10 ml) wurde Allylbromid (0.65 ml, 7.5 mmol, 3.0 eq) zugegeben und die Suspension für 2.5 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Wasser gestoppt und das Gemisch mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (5% Ethylacetat in Hexan) gereinigt und **106A** als farbloses Öl (0.59 g, quantitative Ausbeute) isoliert. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 10.58 (s, 1H), 8.09 (d, J = 2.5, 1H), 7.78 (dd, J = 8.7, 2.5 Hz, 1H), 7.59-7.56 (m, 2H), 7.45-7.41 (m, 2H), 7.34 (dt, J = 7.4, 1.9 Hz, 1H), 7.07 (d, J = 8.7, 1H), 6.16-6.06 (m, 1H), 5.48 (ddd, J = 17.3, 3.0, 1.6 Hz, 1H), 5.37 (ddd, J = 10.6, 2.7, 1.4 Hz, 1H), 4.72 (dt, J = 5.1, 1.5 Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 189.7, 160.3, 139.4, 134.2, 134.0, 132.3, 128.8, 127.3, 126.7, 126.7, 125.2, 118.2, 113.3, 69.4; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3076, 3059, 3035, 2864, 1682, 1608, 1482, 1269, 1243, 1183, 1013, 996, 763, 669 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 238 (100) [M^+], 209 (27), 197 (90), 169 (23), 152 (13), 141 (61), 115 (51), 41 (30); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Na}$ [$M+\text{Na}^+$]: 261.0886, gef.: 261.0885; Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (238.29): C 80.65, H 5.92, gef.: C 80.53, H 5.87.

4-(Allyloxy)-3-(iodethinyl)biphenyl (106)

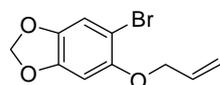
Zu einer Lösung von Iodoform (1.0 g, 2.6 mmol, 2.1 eq) und PPh_3 (0.6 g, 2.8 mmol, 2.2 eq) in THF (20 ml) wurde zunächst KOtBu (0.29 g, 2.6 mmol, 2.0 eq) und dann **106A** (0.3 g, 1.3 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 30 min gerührt und anschließend auf -78°C gekühlt. Weiteres KOtBu (0.71 g, 6.5 mmol, 5.0 eq) wurde zugegeben, die Reaktion nach 1 h durch Zugabe ges. NaCl_{aq} gestoppt und das Gemisch auf RT erwärmt. Die Suspension wurde durch Celite® filtriert, das Filtrat mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (5% Ethylacetat in Hexan) gereinigt und **106** als leicht gelbes Öl (350 mg, 75%) isoliert. ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.65 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 7.56-7.51 (m, 3H), 7.44-7.39 (m, 2H), 7.35-7.29 (m, 1H), 6.96 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 6.17-6.04 (m, 1H), 5.49 (ddd, J = 17.3, 2.3, 1.7 Hz, 1H), 5.33 (ddd, J = 10.5, 2.9, 1.5 Hz, 1H), 4.65 (dt, J = 5.0, 1.6 Hz, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 159.9, 140.0, 134.0, 133.3, 133.0, 129.2, 129.1, 127.5, 126.9, 117.7, 113.5, 113.0, 90.7, 69.8, 9.6; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3066, 3016, 2924, 2897, 2868, 1647, 1599, 1481, 1279, 1256, 1139, 991, 761, 696 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 360 (100) [M^+], 319 (95), 291 (70), 233 (17), 203 (10), 163 (49), 115 (15); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{IO}$ [$M+\text{Na}^+$]: 382.9903, gef.: 382.9900; Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{IO}$ (360.19): C 56.69, H 3.64, gef.: C 56.53, H 3.72.

2-(Allyloxy)-5-nitrobenzaldehyd (107A)

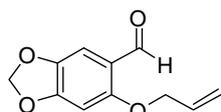
Zu einer Lösung von 2-Hydroxy-5-nitrobenzaldehyd (3 g, 18 mmol, 1.0 eq) in DMF (100 ml) wurden K_2CO_3 (7.4 g, 54 mmol, 3.0 eq) und Allylbromid (2.3 ml, 27 mmol, 1.5 eq) zugegeben und die Suspension 16 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von ges. NaCl_{aq} gestoppt und das Gemisch mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (10% MTBE in Hexan) gereinigt und **107A** als gelbes Öl (3.0 g, 75%) isoliert. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 10.50 (s, 1H), 8.71 (d, J = 2.8 Hz, 1H), 8.41 (dd, J = 9.2, 2.9 Hz, 1H), 7.11 (d, J = 9.2 Hz, 1H), 6.13-6.04 (m, 1H), 5.49 (d, J = 17.3 Hz, 1H), 5.43 (d, J = 10.6 Hz, 1H), 4.81-4.80 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 187.4, 164.6, 141.6, 131.0, 130.5, 124.8, 124.6, 119.5, 113.3, 70.2; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3100, 2877, 2774, 1682, 1614, 1528, 1351, 1277, 1179, 986, 925, 835, 746, 680 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 207 (7) [M^+], 190 (5), 165 (19), 150 (10), 63 (6), 41 (100); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_4$ [M^+]: 207.0532, gef.: 207.0532; Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_4$ (207.18): C 57.97, H 4.38, N 6.76, gef.: C 57.92, H 4.42, N 6.67.

1-(Allyloxy)-2-(iodethynyl)-4-nitrobenzol (107)

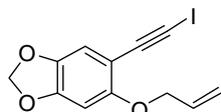
Zu einer Lösung von Iodoform (11 g, 29 mmol, 2.1 eq) und PPh₃ (6.1 g, 30 mmol, 2.2 eq) in THF (130 ml) wurde zunächst KOtBu (3.0 g, 27.1 mmol, 2.0 eq) und dann **107A** (2.8 g, 13.5 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 30 min bei RT gerührt und anschließend auf -78 °C gekühlt. KOtBu (7.6 g, 76.9 mmol, 5.0 eq) wurde zugegeben, die Reaktion nach 30 min durch Zugabe von ges. NaCl_{aq} gestoppt und das Gemisch auf RT erwärmt. Die Reaktionslösung wurde durch Celite® filtriert, das Filtrat mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (20% MTBE in Hexan) gereinigt und **107** als gelber Feststoff (4.0 g, 90%) isoliert. m.p.: 95-97 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.29 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 8.16 (dd, *J* = 9.2, 2.8 Hz, 1H), 6.91 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H), 6.10-6.00 (m, 1H), 5.49 (dd, *J* = 17.3, 1.3 Hz, 1H), 5.37 (dd, *J* = 10.6, 1.2 Hz, 1H), 4.71 (dt, *J* = 4.9, 1.6 Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 164.5, 140.9, 131.4, 129.9, 125.8, 118.4, 113.9, 111.5, 88.0, 69.9, 13.4; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3088, 2896, 2852, 2174, 1647, 1604, 1577, 1504, 1489, 1445, 1339, 1284, 1147, 1086, 997, 805, 746, 665 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 329 (31) [*M*⁺], 283 (13), 202 (20), 185 (11), 156 (70), 128 (52), 87 (26), 41 (100); HRMS (ESI): ber. für C₁₁H₈NO₃Na [*M*+Na⁺]: 351.9441, gef.: 351.9443; Elementaranalyse: ber. (%) für C₁₁H₈NO₃l (329.09): C 40.15, H 2.45 N 4.26, gef.: C 40.02, H 2.55 N 4.20.

5-(Allyloxy)-6-brombenzo[*d*][1,3]dioxol^[248] (109)

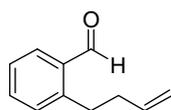
Zu einer Lösung von 5-(Allyloxy)benzo[*d*][1,3]dioxol^[249] (0.5 g, 2.8 mmol, 1.0 eq) in MeCN (10 ml) wurde bei -15 °C NBS (0.55 g, 3.1 mmol, 1.1 eq) zugegeben und die Reaktionsmischung 70 min gerührt, bevor weiteres NBS (0.3 g, 1.7 mmol, 0.6 eq) zugegeben, nach 2.5 h die Reaktion durch Zugabe von ges. NaCl_{aq} gestoppt und das Gemisch auf RT erwärmt wurde. Die Mischung wurde mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (10% Ethylacetat in Hexan) gereinigt und **109** als gelbes Öl (0.55 g, 86%) isoliert. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 6.99 (s, 1H), 6.56 (s, 1H), 6.10-5.98 (m, 1H), 5.94 (s, 2H), 5.45 (ddd, *J* = 17.3, 3.1, 1.7 Hz, 1H), 5.29 (ddd, *J* = 10.5, 2.9, 1.5 Hz, 1H), 4.52 (dt, *J* = 5.1, 1.5 Hz, 2H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 150.1, 147.6, 142.2, 132.8, 117.9, 112.6, 102.6, 101.7, 97.9, 71.2; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3083, 2892, 1647, 1628, 1609, 1502, 1475, 1414, 1264, 1243, 1183, 1117, 1038, 931, 838 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 256 (33) [*M*⁺], 215 (100), 187 (22), 53 (41), 41 (16); HRMS (EI): ber. für C₁₀H₉BrO₃ [*M*⁺]: 255.9735, gef.: 255.9737.

6-(Allyloxy)benzo[*d*][1,3]dioxol-5-carbaldehyd^[248] (110)

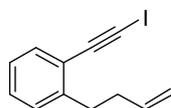
Zu einer Lösung von **109** (0.5 g, 1.9 mmol, 1.0 eq) in THF (10 ml) wurde bei -78 °C langsam *sec*BuLi (1.4 M in Cyclohexan, 2.3 mmol, 1.2 eq) zugegeben und die Reaktionsmischung 30 min gerührt. DMF (0.23 ml, 2.9 mmol, 1.5 eq) wurde zugetropft und die Reaktion nach 5.5 h durch Zugabe von weiterem DMF (0.7 ml) gestoppt. Das Gemisch wurde mit Et₂O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (20% Ethylacetat in Hexan) gereinigt und **110** als gelbes, über Nacht bei -18 °C erstarrendes Öl (0.34 g, 87%) isoliert. m.p.: 75-76 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 10.31 (s, 1H), 7.24 (s, 1H), 6.51 (s, 1H), 6.13-6.00 (m, 1H), 5.99 (s, 2H), 5.42 (ddd, *J* = 17.3, 2.8, 1.5 Hz, 1H), 5.32 (ddd, *J* = 10.5, 2.4, 1.0 Hz, 1H), 4.58 (dt, *J* = 5.1, 1.4 Hz, 2H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 187.7, 159.3, 154.1, 142.2, 132.2, 119.0, 118.2, 105.9, 102.1, 95.4, 70.2; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3083, 2904, 2872, 1667, 1619, 1503, 1479, 1443, 1263, 1188, 1038, 993 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 206 (77) [*M*⁺], 177 (21), 165 (100), 147 (14), 137 (41), 107 (70), 79 (29), 69 (11), 53 (51), 41 (44); HRMS (ESI): ber. für C₁₁H₁₀O₄Na [*M*+Na⁺]: 229.0471, gef.: 229.0474.

5-(Allyloxy)-6-(iodethinyl)benzo[*d*][1,3]dioxol (111)

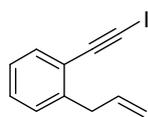
Zu einer Lösung von Iodoform (1.1 g, 2.8 mmol, 2.1 eq) und PPh₃ (0.6 g, 2.9 mmol, 2.2 eq) in THF (20 ml) wurde zunächst KO^tBu (0.29 g, 2.6 mmol, 2.0 eq) und dann **110** (0.27 g, 1.3 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 30 min gerührt und anschließend auf -78 °C gekühlt. KO^tBu (0.71 g, 6.5 mmol, 5.0 eq) wurde zugegeben, die Reaktion nach 30 min durch Zugabe von ges. NaCl_{aq} gestoppt und das Gemisch auf RT erwärmt. Die Suspension wurde durch Celite[®] filtriert, das Filtrat mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (10 % Ethylacetat in Hexan) gereinigt und **111** als farbloser Feststoff (0.34 g, 80%) isoliert. m.p.: 80-82 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.82 (s, 1H), 6.47 (s, 1H), 6.08-5.98 (m, 1H), 5.93 (s, 2H), 5.45 (ddd, *J* = 17.3, 3.2, 1.6 Hz, 1H), 5.29 (ddd, *J* = 10.6, 2.9, 1.4 Hz, 1H), 4.54 (dt, *J* = 5.0, 1.6 Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 157.0, 149.1, 141.0, 132.9, 117.6, 112.4, 105.3, 101.6, 96.6, 90.3, 70.7, 7.3; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3083, 2894, 2163, 1647, 1617, 1507, 1489, 1423 1262, 1206, 1186, 1176, 995, 933, 866 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 328 (62) [*M*⁺], 287 (100), 259 (21), 201 (18), 74 (13), 53 (34); HRMS (ESI): ber. für C₁₂H₉IO₃ [*M*⁺]: 327.9596, gef.: 327.9596; Elementaranalyse: ber. (%) für C₁₂H₉IO₃ (328.10): C 43.93, H 2.76, gef.: C 43.85, H 2.68.

2-(But-3-enyl)benzaldehyd (113) (nach Comins *et al.*^[250])

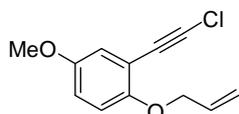
Zu einer Lösung von *N,N,N'*-Trimethylethylendiamin (1.1 ml, 8.9 mmol, 1.07 eq) in THF (50 ml) wurde bei -20 °C *sec*BuLi (1.4 M in Cyclohexan, 8.6 mmol, 1.03 eq) zugetropft und die Reaktionsmischung 15 min gerührt. Zunächst wurde 2-Methylbenzaldehyd (1.0 g, 8.3 mmol, 1.0 eq) zugegeben, dann weiteres *sec*BuLi (1.4 M in Cyclohexan, 24.9 mmol, 3.0 eq). Die Reaktionsmischung wurde 1.5 h bei -20 °C gerührt und anschließend auf -78 °C gekühlt. Allylbromid (4.3 ml, 49.8 mmol, 6.0 eq) wurde zugegeben und die Mischung auf RT erwärmt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von gekühlter HCl_{aq} (10%) gestoppt, das Gemisch mit Et₂O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (3% Ethylacetat in Hexan) gereinigt und **113** als gelbes Öl (0.72 g, 54%) isoliert. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 10.27 (s, 1H), 7.83 (dd, *J* = 7.7, 1.4 Hz, 1H), 7.51 (dt, *J* = 7.5, 1.5 Hz, 1H), 7.38 (dt, *J* = 7.5, 1.1 Hz, 1H), 7.28 (bd, *J* = 7.6 Hz, 1H), 5.92-5.81 (m, 1H), 5.06-5.98 (m, 2H), 3.15-3.12 (m, 2H), 2.41-2.34 (m, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 192.3, 144.5, 137.4, 133.7, 133.7, 132.0, 131.1, 126.6, 115.5, 35.9, 32.0; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3074, 2926, 2862, 2733, 1698, 1640, 1600, 1574, 1452, 1207, 1192, 996, 914, 757 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 160 (12) [*M*⁺], 145 (17), 142 (43), 131 (32), 119 (24), 91 (100), 65 (24), 39 (13); HRMS (ESI): ber. für C₁₁H₁₂O [*M*⁺]: 160.0888, gef.: 160.0886.

1-(But-3-enyl)-2-(iodethinyl)benzol (114)

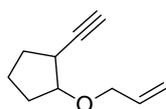
Zu einer Lösung von Iodoform (2.56 g, 6.5 mmol, 2.1 eq) und PPh₃ (1.4 g, 6.8 mmol, 2.2 eq) in THF (50 ml) wurde zunächst KO^tBu (0.7 g, 6.2 mmol, 2.0 eq) und dann **113** (0.5 g, 3.1 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 30 min gerührt und anschließend auf -78 °C gekühlt. KO^tBu (1.7 g, 15.5 mmol, 5.0 eq) wurde zugegeben, die Reaktion nach 1 h durch Zugabe von ges. NaCl_{aq} gestoppt und das Gemisch auf RT erwärmt. Die Suspension wurde durch Celite[®] filtriert, das Filtrat mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (2% Ethylacetat in Hexan) gereinigt und das *in vacuo* flüchtige Produkt **114** als gelbes Öl (370 mg, 42%) isoliert. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.41 (dd, *J* = 7.7, 1.1 Hz, 1H), 7.24 (dd, *J* = 7.4, 1.4 Hz, 1H), 7.20-7.12 (m, 2H), 5.93-5.82 (m, 1H), 5.05 (ddd, *J* = 17.1, 3.4, 1.6 Hz, 1H), 5.01-4.96 (m, 1H), 2.88-2.84 (m, 2H), 2.42-2.36 (m, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 144.9, 138.0, 133.0, 128.8, 128.7, 125.7, 122.8, 115.0, 93.0, 34.6, 34.1, 8.7; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3068, 2976, 2925, 2856, 2166, 1639, 1598, 1482, 1450, 1414, 994, 913, 756 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 282 (3) [*M*⁺], 241 (65), 155 (100), 129 (10), 114 (52); HRMS (ESI): ber. für C₁₂H₁₁I [*M*⁺]: 281.9905, gef.: 281.9904; Elementaranalyse: ber. (%) für C₁₂H₁₁I (281.12): C 51.09, H 3.93, gef.: C 51.02, H 4.00.

1-Allyl-2-(iodethinyl)benzol (116)

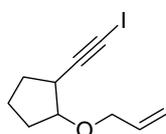
Zu einer Lösung von Iodoform (0.55 g, 1.4 mmol, 2.1 eq) und PPh_3 (0.31 g, 1.5 mmol, 2.2 eq) in THF (10 ml) wurde zunächst KOtBu (0.15 g, 1.4 mmol, 2.0 eq) und dann 2-Allylbenzaldehyd^[251] (0.12 g, 0.7 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 30 min gerührt und anschließend auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. KOtBu (0.38 g, 3.4 mmol, 5.0 eq) wurde zugegeben, die Reaktion nach 1 h durch Zugabe von ges. NaCl_{aq} gestoppt und die Mischung auf RT erwärmt. Die Suspension wurde durch Celite® filtriert, das Filtrat mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (3% Ethylacetat in Hexan) gereinigt und **116** als braunes Öl (0.18 g, 85%) isoliert. ^1H NMR (400 MHz, D_8 -Toluol): $\delta = 7.23$ (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 6.94-6.91 (m, 2H), 6.82-6.78 (m, 1H), 5.87-5.77 (m, 1H), 4.98 (ddd, $J = 11.5, 3.5, 1.6$ Hz, 1H), 4.95-4.93 (m, 1H), 3.43 (dt, $J = 6.7, 1.3$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, D_8 -Toluol): $\delta = 143.3, 136.5, 133.3, 129.0, 128.9, 126.1, 123.5, 116.2, 93.3, 38.8, 10.4$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3065, 2977, 2919, 2167, 1637, 1482, 1444, 1429, 993, 916, 756\text{ cm}^{-1}$; MS (EI): m/z (%): 268 (3) [M^+], 141 (100), 115 (45); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{I}$ [M^+]: 267.9749, gef.: 267.9752; Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{I}$ (268.09): C 49.28, H 3.38, gef.: C 49.20, H 3.38.

1-(Allyloxy)-2-(chloroethinyl)-4-methoxybenzol (117)

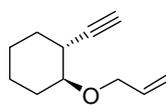
Zu einer Lösung von **44** (0.5 g, 1.6 mmol, 1.0 eq) in Et_2O (20 ml) wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ $n\text{BuLi}$ (1.6 M in Hexan, 1.6 mmol, 1.0 eq) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 10 min gerührt und dann bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit in Et_2O (5 ml) gelöstem NCS (0.2 g, 1.6 mmol, 1.0 eq) versetzt. Nach weiteren 10 min wurde das Gemisch auf RT erwärmt und zu ges. $\text{NaHCO}_{3\text{aq}}$ gegeben. Die Reaktionsmischung wurde mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (5% Ethylacetat in Hexan) gereinigt und **117** als farbloser, bei RT instabiler Feststoff (250 mg, 56%) isoliert. m.p.: $31\text{--}33\text{ }^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.95$ (dd, $J = 2.6, 0.9$ Hz, 1H), 6.82-6.81 (m, 2H), 6.12-5.99 (m, 1H), 5.43 (ddd, $J = 14.0, 3.3, 1.7$ Hz, 1H), 5.28 (ddd, $J = 10.5, 2.9, 1.5$ Hz, 1H), 4.55 (dt, $J = 5.0, 1.6$ Hz, 2H), 3.75 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 154.2, 153.4, 133.2, 118.3, 117.4, 115.9, 114.4, 112.7, 71.5, 70.3, 65.9, 55.7$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3082, 2999, 2936, 2911, 2835, 2215, 1648, 1579, 1498, 1463, 1420, 1284, 1228, 1169, 1041, 997, 928, 806, 769\text{ cm}^{-1}$; MS (EI): m/z (%): 222 (32) [M^+], 181 (100), 153 (33); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}$ [M^+]: 222.0448, gef.: 222.0449; Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}$ (222.67): C 64.73, H 4.98, gef.: C 64.54, H 5.11.

1-(Allyloxy)-2-ethinylcyclopentan (118A)

Zu einer Suspension von NaH (97 mg, 4.0 mmol, 1.1 eq) in THF (1 ml) wurde bei 0 °C zunächst 2-Ethinylcyclopentanol^[252] (0.4 mg, 3.7 mmol, 1.0 eq) und dann nach 5 min Allylbromid (0.48 ml, 5.6 mmol, 1.5 eq) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 10 min bei 0 °C gerührt, anschließend das Kühlbad entfernt und das Gemisch 16 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde mit ges. NaCl_{aq} gestoppt, die Mischung mit Et₂O extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (3% Et₂O in Pentan) gereinigt und **118A** als farbloses, flüchtiges Öl (350 mg, 63%) isoliert. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 5.98-5.85 (m, 1H), 5.29 (ddd, *J* = 17.2, 3.2, 1.7 Hz, 1H), 5.17 (ddd, *J* = 10.3, 2.8, 1.2 Hz, 1H), 4.13-3.93 (m, 3H), 2.72-2.66 (m, 1H), 2.12-1.92 (m, 2H), 2.10 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 1.78-1.60 (m, 4H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 134.9, 116.8, 87.0, 86.1, 70.3, 69.1, 36.4, 31.8, 31.8, 22.7; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3303, 3080, 2964, 2874, 2114, 1647, 1451, 1426, 1342, 1134, 1091, 997, 924, 632 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 150 (0.1) [*M*⁺], 149 (1), 121 (13), 91 (55), 79 (88), 65 (46), 53 (31), 41 (100), 27 (15); HRMS (CI): ber. für C₁₀H₁₅O [*M*+H⁺]: 151.1123, gef.: 151.1121; Elementaranalyse: ber. (%) für C₁₀H₁₄O (150.22): C 79.96 H 9.39, gef.: C 80.07, H 9.34.

1-(Allyloxy)-2-(iodethinyl)cyclopentan (118)

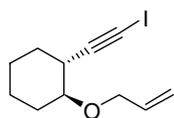
Zu einer Lösung von **118A** (0.2 g, 1.3 mmol, 1.0 eq) in THF (10 ml) wurde bei -78 °C langsam *n*BuLi (1.6 M in Hexan, 1.7 mmol, 1.3 eq) zugetropft und die Reaktionslösung 10 min gerührt. Nach der Zugabe von Iod (1.0 g, 4.0 mmol, 3.0 eq) wurde die Mischung auf RT erwärmt, die Reaktion mit ges. NaCl_{aq} gestoppt, das Gemisch mit Et₂O extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt und **118** als leicht gelbes Öl (210 mg, 57%) isoliert. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.95-5.86 (m, 1H), 5.28 (ddd, *J* = 17.2, 3.3, 1.7 Hz, 1H), 5.17 (ddd, *J* = 10.4, 2.9, 1.3 Hz, 1H), 4.08-3.93 (m, 3H), 2.86-2.81 (m, 1H), 2.08-1.90 (m, 2H), 1.74-1.61 (m, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 134.8, 116.9, 96.9, 85.9, 70.4, 38.8, 31.9, 31.8, 22.7, -5.6; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3079, 2962, 2871, 2182, 1646, 1450, 1343, 1092, 995, 924 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 275 (0.3), 247 (5), 191 (42), 165 (20), 149 (11), 108 (33), 91 (46), 79 (100), 67 (22), 64 (23), 55 (17), 51 (22), 41 (73), 27 (15); HRMS (CI): ber. für C₁₀H₁₄OI [*M*+H⁺]: 277.0089, gef.: 277.0092; Elementaranalyse: ber. (%) für C₁₀H₁₃OI (276.11): C 43.50 H 4.75, gef.: C 43.43, H 4.68.

(1S,2R)-1-(Allyloxy)-2-ethinylcyclohexan (119A)

Zu einer Suspension von NaH (52 mg, 2.2 mmol, 1.1 eq) in THF (5 ml) wurde bei 0 °C zunächst (1S,2R)-2-Ethinylcyclohexanol^[253] (0.24 mg, 2.0 mmol, 1.0 eq) und dann nach 5 min Allylbromid (0.26 ml, 3.0 mmol, 1.5 eq) zugegeben. Die Mischung wurde auf 0 °C erwärmt und 18 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktion wurde

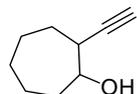
durch Zugabe von ges. NaCl_{aq} gestoppt, das Gemisch mit Et_2O extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (5% Et_2O in Pentan) gereinigt und das *in vacuo* flüchtige Produkt **119A** als farbloses Öl (250 mg, 77%, 82% *ee* (bestimmt mittels GC: 30m BGB176/BGB-15, \varnothing 0.25 mm, 220/70 iso, 10/min 230, 320, 0.9 bar H_2 , FID)) isoliert. $[\alpha]_D^{20} = +53.6$ ($c = 1.05$, CH_2Cl_2); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.99\text{-}5.90$ (m, 1H), 5.30 (ddd, $J = 17.2, 3.2, 1.6$ Hz, 1H), 5.16 (ddd, $J = 10.4, 2.9, 1.6$ Hz, 1H), 4.12 (dd, $J = 5.6, 1.0$ Hz, 2H), 3.34-3.29 (m, 1H), 2.47-2.41 (m, 1H), 2.08 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H), 2.02-1.94 (m, 2H), 1.74-1.61 (m, 2H), 1.50-1.40 (m, 1H), 1.36-1.21 (m, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 135.4, 116.5, 86.7, 79.0, 70.3, 69.2, 34.9, 30.3, 30.2, 23.9, 23.2$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3307, 3080, 2935, 2860, 2114, 1647, 1448, 1079, 923, 633$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 164 (0.2) [M^+], 123 (24), 105 (22), 91 (35), 79 (91), 67 (55), 55 (44), 41 (100); HRMS (CI): ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{ON}$ [$M+\text{NH}_4^+$]: 182.1545, gef.: 182.1244; Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$ (164.24): C 80.44, H 9.82, gef.: C 80.33, H 9.77.

(1S,2R)-1-(Allyloxy)-2-(iodethinyl)cyclohexan (**119**)



Zu einer Lösung von **119A** (0.2 g, 1.2 mmol, 1.0 eq) in THF (10 ml) wurde bei -78°C langsam *n*BuLi (1.6 M in Hexan, 1.6 mmol, 1.3 eq) zugetropft und die Reaktionsmischung 10 min gerührt. Nach der Zugabe von Iod (0.94 g, 3.7 mmol, 3.0 eq) wurde das Gemisch auf RT erwärmt, die Reaktion durch die Zugabe von ges. NaCl_{aq} gestoppt und die Mischung mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (5% Et_2O in Pentan) gereinigt und **119** als farbloses Öl (0.34 g, 98%, 86% *ee* (bestimmt mittels GC: 30m G-TA, \varnothing 0.25 mm, 220/80, 1/min, 180, 15 min, Iso 320, 0.9 bar H_2 , FID)) isoliert. $[\alpha]_D^{20} = +36.1$ ($c = 1.01$, CH_2Cl_2); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.98\text{-}5.88$ (m, 1H), 5.30 (ddd, $J = 17.2, 3.4, 1.6$ Hz, 1H), 5.17 (ddd, $J = 10.4, 3.0, 1.3$ Hz, 1H), 4.10 (ddd, $J = 5.6, 3.2, 1.9$ Hz, 2H), 3.32-3.27 (m, 1H), 2.61-2.56 (m, 1H), 1.99-1.91 (m, 2H), 1.71-1.59 (m, 2H), 1.50-1.39 (m, 1H), 1.35-1.18 (m, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 135.4, 116.6, 96.9, 79.0, 70.4, 37.3, 30.4, 30.3, 23.9, 23.1, -5.7$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3078, 2934, 2858, 2181, 1646, 1448, 1081, 990, 922$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 290 (0.2) [M^+], 165 (18), 122 (100), 104 (17), 91 (51), 79 (83), 67 (37), 55 (28), 41 (94), 27 (19); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{I}\text{ONa}$ [$M+\text{Na}^+$]: 313.0060, gef.: 313.0061.

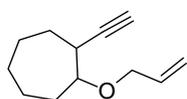
2-Ethynylcycloheptanol (**120A**)



Zu einer Lösung von Trimethylacetylen (3.0 ml, 21 mmol, 2.1 eq) in THF (25 ml) wurde bei -78°C *n*BuLi (1.6 M in Hexan, 40 mmol, 2.0 eq) zugetropft und die Reaktionsmischung 10 min gerührt. Zunächst wurde $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (1.9 ml, 15 mmol, 1.5 eq) zugegeben, dann nach 10 min Cycloheptenoxid^[254] (1.1 g, 10 mmol, 1.0 eq). Die Mischung wurde 30 min bei -78°C gerührt. NaOMe (2.2 g, 40 mmol, 4.0 eq) wurde zugegeben,

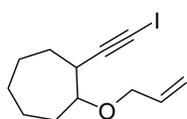
das Gemisch auf RT erwärmt und nach weiteren 30 min die Reaktion durch Zugabe von MeOH gestoppt. Die Reaktionsmischung wurde mit ges. NaCl_{aq} versetzt, mit Ethylacetat extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (10% Et₂O in Pentan) gereinigt und **120A** als farbloses Öl (0.5 g, 36%) isoliert. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.67 (dt, *J* = 8.5, 3.5 Hz, 1H), 2.46 (tt, *J* = 9.1, 2.7 Hz, 1H), 2.21 (bs, 1H), 2.20 (d, *J* = 2.46 Hz, 1H), 2.00-1.89 (m, 2H), 1.77-1.43 (m, 8H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 87.0, 75.8, 70.5, 40.8, 34.6, 29.9, 27.1, 25.4, 21.9; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3397, 3305, 2926, 2862, 1458, 1443, 1255, 1091, 1032, 951, 672 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 137 (4) [*M*⁺], 109 (10), 105 (12), 91 (24), 79 (63), 67 (52), 54 (100), 41 (49), 27 (27); HRMS (CI): ber. für C₉H₁₅O [*M*+H⁺]: 139.1123, gef.: 139.1124.

1-(Allyloxy)-2-ethinylcycloheptan (**120B**)



Zu einer Suspension von NaH (67 mg, 2.8 mmol, 1.3 eq) in DMF (10 ml) wurde bei 0 °C zunächst in DMF (2 ml) gelöstes **120A** (300 mg, 2.2 mmol, 1.0 eq) und dann nach 10 min Allylbromid (0.28 ml, 3.3 mmol, 1.5 eq) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 10 min bei 0 °C gerührt, anschließend das Kühlbad entfernt und das Gemisch 2 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde mit ges. NH₄Cl_{aq} gestoppt, die Mischung mit Et₂O extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (3% Et₂O in Pentan) gereinigt und **120B** als farbloses Öl (0.29 mg, 74%) isoliert. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.98-5.89 (m, 1H), 5.29 (ddd, *J* = 17.2, 3.4, 1.7 Hz, 1H), 5.15 (ddd, *J* = 10.4, 3.0, 1.4 Hz, 1H), 4.09-4.00 (m, 2H), 3.58 (dt, *J* = 6.6, 3.2 Hz, 1H), 2.77-2.72 (m, 1H), 2.11 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H), 1.90-1.39 (m, 10H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 136.0, 116.2, 88.1, 82.6, 70.3, 69.5, 37.6, 31.1, 29.6, 28.8, 25.4, 22.3; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3308, 2926, 2860, 2111, 1646, 1459, 1345, 1125, 1096, 1072, 994, 922 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 178 (<1) [*M*⁺], 137 (17), 119 (16), 93 (52), 79 (58), 67 (40), 55 (37), 41 (100), 29 (18); HRMS (CI): ber. für C₁₂H₁₉O [*M*+H⁺]: 179.1436, gef.: 179.1437; Elementaranalyse: ber. (%) für C₁₂H₁₈O (178.27): C 80.85 H 10.18, gef.: C 80.72 H 10.08.

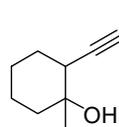
1-(Allyloxy)-2-(iodethinyl)cycloheptan (**120**)



Zu einer Lösung von **120B** (0.2 g, 1.1 mmol, 1.0 eq) in THF (5 ml) wurde bei -78 °C langsam *n*BuLi (1.6 M in Hexan, 1.2 mmol, 1.1 eq) zugetropft und die Reaktionsmischung 10 min gerührt, bevor Iod (0.42 g, 1.7 mmol, 1.5 eq) zugegeben und nach weiteren 30 min die Reaktion mit ges. NaCl_{aq} gestoppt wurde. Das Gemisch wurde auf RT erwärmt, mit Na₂S₂O_{3aq} versetzt und mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (3% Et₂O in Hexan) gereinigt und **120** als gelbes Öl (0.32 g 96%) isoliert. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.97-5.87 (m, 1H), 5.29 (ddd, *J* = 17.2, 3.4, 1.7 Hz, 1H), 5.16 (ddd, *J* = 10.4, 3.0, 1.3 Hz, 1H), 4.08-3.97 (m, 2H), 3.57 (dt, *J* = 6.6, 3.2 Hz, 1H), 2.90 (ddd, *J* = 7.1, 6.6, 3.3 Hz,

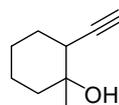
1H), 1.88-1.38 (m, 10H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 135.3, 116.6, 97.8, 82.0, 70.2, 39.5, 31.0, 29.0, 28.3, 25.0, 21.8, -5.7; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3078, 3012, 2928, 2858, 1646, 1458, 1346, 1126, 1096, 1069, 995, 923 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 304 (<1) [M^+], 246 (6.6), 165 (11), 136 (30), 119 (16), 107 (15), 91 (53), 79 (45), 67 (27), 55 (28), 51 (13), 41 (100), 29 (20); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{OINa}$ [$M+\text{Na}^+$]: 327.0216, gef.: 327.0219; Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}$ (304.17): C 47.38 H 5.63, gef.: C 47.44, H 5.75.

1-Methyl-2-((trimethylsilyl)ethynyl)cyclohexanol (**121A**)

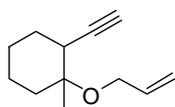


Zu einer Lösung von Trimethylsilylacetylen (3.7 ml, 26 mmol, 2.0 eq) in THF (30 ml) wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ $n\text{BuLi}$ (1.6 M in Hexan, 21 mmol, 1.9 eq) zugetropft und die Reaktionsmischung 10 min gerührt. Zunächst wurde $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ (2.5 ml, 20 mmol, 1.5 eq) und dann nach 10 min 1-Methyl-7-oxabicyclo[4.1.0]heptan^[255] (1.4 g, 13 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Das Gemisch wurde 1 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, bevor die Reaktion durch Zugabe von ges. NaCl_{aq} gestoppt, die Mischung auf RT erwärmt und mit Et_2O extrahiert wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (10% Et_2O in Pentan) gereinigt und **121A** als farbloser Feststoff (1.8 g, 64%) isoliert. m.p.: $43\text{--}44\text{ }^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 2.46 (dd, J = 9.2, 4.0 Hz, 1H), 1.92-1.85 (m, 1H), 1.82-1.75 (m, 2H), 1.69-1.60 (m, 2H), 1.51-1.25 (m, 7H), 0.15 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 107.9, 87.3, 71.6, 42.5, 37.4, 29.3, 24.5, 23.7, 22.8, 0.2; IR (solid): $\tilde{\nu}$ = 3407, 2936, 2861, 2167, 1446, 1375, 1249, 1045, 864, 843, 760 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 210 (9) [M^+], 195 (16), 152, (11), 143 (18), 120 (12), 92 (13), 73 (100), 43 (12); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{OSi}$ [M^+]: 210.1440, gef.: 210.1437; Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{OSi}$ (210.39): C 68.51 H 10.54, gef.: C 68.53, H 10.65.

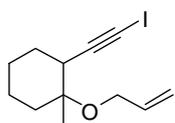
2-Ethynyl-1-methylcyclohexanol (**121B**)



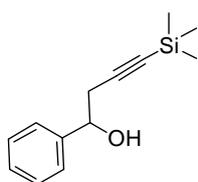
K_2CO_3 (1.04 g, 7.6 mmol, 3.0 eq) wurde zu einer Lösung von **121A** (0.53 g, 2.5 mmol, 1.0 eq) in MeOH (5 ml) zugegeben. Die Suspension wurde 3 h bei RT gerührt, die Reaktion durch Zugabe von ges. NaCl_{aq} gestoppt und die Mischung mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt und **121B** als farbloser Feststoff (0.34 g, 99%) isoliert. m.p.: $50\text{--}52\text{ }^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 2.31 (ddd, J = 9.4, 4.0, 2.5 Hz, 1H), 1.97 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 1.80-1.72 (m, 1H), 1.68-1.58 (m, 2H), 1.55-1.44 (m, 2H), 1.38-1.10 (m, 7H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 85.3, 71.5, 70.9, 41.2, 37.7, 29.3, 24.3, 23.7, 22.8; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3353, 3294, 2947, 2862, 2110, 1456, 1375, 1176, 1125, 1036, 909, 628 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 138 (<1) [M^+], 137 (2), 123 (18), 95 (48), 80 (67), 71 (40), 67 (16), 58 (18), 55 (11), 43 (100), 27 (10); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}$ [$M+\text{H}^+$]: 139.1123, gef.: 139.1121.

1-(Allyloxy)-2-ethinyl-1-methylcyclohexan (121C)

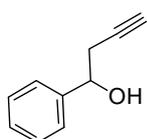
NaH (0.09 g, 3.75 mmol, 1.5 eq) wurde bei 0 °C zu einer Suspension von **121B** (0.34 g, 2.5 mmol, 1.0 eq) in DMF (10 ml) gegeben. Allylbromid (0.43 ml, 5.0 mmol, 2.0 eq) wurde langsam zugetropft, die Mischung auf RT erwärmt und 1.5 h gerührt, bevor die Reaktion durch Zugabe von ges. $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{aq}}$ gestoppt wurde. Das Gemisch wurde mit Et_2O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (8% Et_2O in Pentan) gereinigt und **121C** als farbloses Öl (0.37 g, 84%) isoliert. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 5.97-5.88 (m, 1H), 5.30 (ddd, J = 17.2, 3.6, 1.8 Hz, 1H), 5.11 (ddd, J = 10.4, 3.3, 1.6 Hz, 1H), 3.90 (dt, J = 5.2, 1.6 Hz, 2H), 2.67 (bs, 1H), 2.07 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 1.98-1.91 (m, 1H), 1.72-1.50 (m, 5H), 1.45-1.38 (m, 2H), 1.29 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 135.9, 115.4, 86.1, 75.4, 70.3, 62.0, 37.4, 32.5, 27.6, 22.5, 21.8, 21.6; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3308, 3080, 2933, 2860, 2112, 1647, 1460, 1446, 1375, 1179, 1128, 1070, 920, 632 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 178 (<1) [M^+], 137 (25), 93 (22), 79 (37), 67 (11), 55 (16), 43 (100); HRMS (CI): ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}$ [$M+\text{H}^+$]: 179.1436, gef.: 179.1434; Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$ (178.27): C 80.85 H 10.18, gef.: C 80.68, H 10.25.

1-(Allyloxy)-2-(iodethinyl)-1-methylcyclohexan (121)

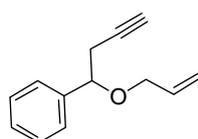
Zu einer Lösung von **121C** (0.2 g, 1.1 mmol, 1.0 eq) in THF (10 ml) wurde bei -78 °C langsam $n\text{BuLi}$ (1.6 M in Hexan, 1.4 mmol, 1.2 eq) zugetropft und die Reaktionsmischung 10 min gerührt. Iod (0.42 g, 1.7 mmol, 1.5 eq) wurde zugegeben und die Reaktion nach 20 min mit ges. NaCl_{aq} gestoppt. Das Gemisch wurde auf RT erwärmt, mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3_{\text{aq}}$ versetzt und mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und **121** als farbloses Öl (0.33 g, 99%) isoliert. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 5.96-5.87 (m, 1H), 5.29 (ddd, J = 17.2, 3.6, 1.8 Hz, 1H), 5.11 (ddd, J = 10.4, 3.2, 1.6 Hz, 1H), 3.88 (bd, J = 5.1 Hz, 2H), 2.84-2.82 (m, 1H), 1.96-1.88 (m, 1H), 1.68-1.49 (m, 5H), 1.45-1.36 (m, 2H), 1.27 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 135.8, 115.4, 96.5, 75.6, 62.0, 39.7, 32.7, 27.6, 22.7, 21.8, 21.6, -5.5; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3079, 2932, 2858, 2181, 1646, 1459, 1179, 1071, 920 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 263 (11), 136 (61), 91 (17), 78 (30), 43 (100); HRMS (CI): ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{IO}$ [$M+\text{NH}_4^+$]: 322.0668, gef.: 322.0669; Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{IO}$ (304.17): C 47.38 H 5.63, gef.: C 47.46, H 5.79.

1-Phenyl-4-(trimethylsilyl)but-3-in-1-ol (123) (analog *Shindo et al.*^[256])

Zu einer Mischung von Trimethylsilylacetylen (1.1 ml, 7.5 mmol, 3.0 eq) in THF (13 ml) wurde bei 0 °C zunächst *n*BuLi (1.6 M in Hexan, 7.5 mmol, 3.0 eq) und dann in THF (2.5 ml) gelöstes LiClO₄ (0.53 g, 5.0 mmol, 2.0 eq) sowie 2-Phenylloxiran (0.3 g, 2.5 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Die Mischung wurde auf RT erwärmt und 36 h gerührt, bevor die Reaktion mit ges. NaCl_{aq} gestoppt, das Gemisch mit Et₂O extrahiert und mit ges. NaCl_{aq} gewaschen wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (Companion, 0-35% Ethylacetat in Hexan, 25 min) gereinigt und **123** als gelbes Öl (0.39 mg, 72%) isoliert.^[257] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.40-7.33 (m, 4H), 7.31-7.27 (m, 1H), 4.86 (dd, *J* = 7.0, 5.7 Hz, 1H), 2.67 (d, *J* = 5.6 Hz, 1H), 2.67 (d, *J* = 7.1 Hz, 1H), 2.38 (bs, 1H), 0.16 (s, 9H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 142.5, 128.4, 127.8, 125.7, 102.9, 88.0, 72.3, 31.2, 0.0; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3369, 3064, 2959, 2900, 2177, 1604, 1494, 1454, 1421, 1038, 1025, 843, 759, 699, 653 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 218 (2), 179 (67), 112 (16), 107 (100), 73 (64); HRMS (CI): ber. für C₁₃H₁₉OSi [*M*+H⁺]: 219.1205, gef.: 219.1207.

1-Phenylbut-3-in-1-ol (124A)

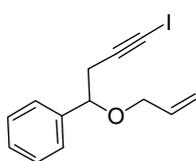
K₂CO₃ (0.38 g, 2.8 mmol, 3.0 eq) wurde zu einer Lösung von **123** (0.20 g, 0.9 mmol, 1.0 eq) in MeOH (10 ml) gegeben und 2 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde mit ges. NaCl_{aq} gestoppt und die Mischung mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, die Lösungsmittel *in vacuo* entfernen und **124A** als farbloses Öl (0.13 g, 95%) isoliert.^[258] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.41-7.35 (m, 4H), 7.33-7.28 (m, 1H), 4.88 (t, *J* = 6.4 Hz, 1H), 2.66 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H), 2.65 (dd, *J* = 2.6, 0.9 Hz, 1H), 2.34 (bs, 1H), 2.08 (t, *J* = 2.6 Hz, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 142.4, 128.5, 128.0, 125.7, 80.6, 72.3, 71.0, 29.5; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3395, 3293, 3031, 2911, 2119, 1603, 1495, 1454, 1051, 756, 701, 643 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 146 (2) [*M*⁺], 107 (100), 79 (46); HRMS (CI): ber. für C₁₀H₁₁O [*M*+H⁺]: 147.0810, gef.: 147.0811.

(1-(Allyloxy)but-3-ynyl)benzol (124)

Zu einer Suspension von NaH (19.7 mg, 0.82 mmol, 1.2 eq) in DMF (3 ml) wurde bei 0 °C zunächst in DMF (1 ml) gelöstes **124A** (100 mg, 0.68 mmol, 1.0 eq) und dann nach 10 min Allylbromid (0.09 ml, 1.0 mmol, 1.5 eq) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 10 min bei 0 °C gerührt, anschließend das Kühlbad entfernt und das Gemisch 3 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde mit ges. NH₄Cl_{aq} gestoppt und die Mischung mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (5% Et₂O in Pentan) gereinigt und **124** als farbloses Öl (85 mg, 67%) isoliert. ¹H NMR (400 MHz,

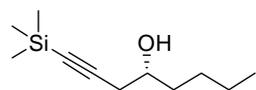
CD₂Cl₂): δ = 7.39-7.29 (m, 5H), 5.95-5.86 (m, 1H), 5.26 (ddd, J = 17.2, 3.5, 1.7 Hz, 1H), 5.15 (ddd, J = 10.4, 3.1, 1.4 Hz, 1H), 4.48 (t, J = 6.5 Hz, 1H), 3.93 (ddt, J = 12.9, 5.0, 1.6 Hz, 1H), 3.84 (ddt, J = 12.9, 5.9, 1.4 Hz, 1H), 2.70 (ddd, J = 18.1, 6.6, 2.6 Hz, 1H), 2.56 (ddd, J = 16.7, 6.5, 2.7 Hz, 1H), 1.99 (t, J = 2.6 Hz, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 141.3, 135.2, 128.7, 128.3, 127.2, 116.8, 81.3, 79.8, 70.1, 28.2; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3297, 3065, 3030, 2913, 2863, 2122, 1647, 1494, 1454, 1426, 1352, 1331, 1089, 1075, 1025, 993, 926, 758, 701, 641 cm⁻¹; MS (EI): m/z (%): 164 (<1), 147 (100), 128 (22), 105 (41), 91 (25), 77 (19), 41 (75), 39 (11); HRMS (CI): ber. für C₁₃H₁₅O [$M+H^+$]: 187.1123, gef.: 187.1120.

(1-(Allyloxy)-4-iodbut-3-ynyl)benzol (125)



Zu einer Lösung von **124A** (80 mg, 0.43 mmol, 1.0 eq) in THF (3 ml) wurde bei -78 °C langsam *n*BuLi (1.6 M in Hexan, 0.52 mmol, 1.2 eq) zugetropft und die Reaktionslösung 10 min gerührt. Nach der Zugabe vom Iod (0.25 g, 0.86 mmol, 2.0 eq) wurde die Mischung auf RT erwärmt, die Reaktion mit ges. NaCl_{aq} gestoppt und das Gemisch mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (CH₂Cl₂) gereinigt und **124** als leicht gelbes Öl (77 mg, 57%) isoliert. ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.39-7.29 (m, 5H), 5.95-5.85 (m, 1H), 5.26 (ddd, J = 17.3, 3.4, 1.7 Hz, 1H), 5.16 (ddd, J = 10.4, 3.0, 1.4 Hz, 1H), 4.47 (t, J = 6.4 Hz, 1H), 3.94 (ddt, J = 12.9, 5.0, 1.5 Hz, 1H), 3.84 (ddt, J = 12.9, 5.9, 1.4 Hz, 1H), 2.85 (dd, J = 16.8, 6.7 Hz, 1H), 2.72 (dd, J = 16.8, 6.2 Hz, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 141.5, 135.5, 129.04, 128.6, 127.3, 117.1, 91.9, 80.0, 70.4, 30.8, -4.5; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3083, 3063, 3029, 2908, 2860, 2191, 1646, 1602, 1493, 1453, 1424, 1350, 1331, 1089, 1073, 992, 926, 757, 701 cm⁻¹; MS (EI): m/z (%): 312 (<1) [M^+], 165 (6), 147 (100), 128 (17), 105 (45), 91 (25), 77 (17), 41 (63); HRMS (CI): ber. für C₁₃H₁₇OIN [$M+NH_4^+$]: 330.0355, gef.: 330.0355.

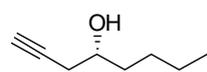
(R)-1-(Trimethylsilyl)oct-1-in-4-ol (127)



Zu einer Lösung von Trimethylsilylacetylen (2.1 ml, 15 mmol, 1.5 eq) in THF (20 ml) wurde bei -78 °C *n*BuLi (1.6 M in Hexan, 14 mmol, 1.4 eq), gefolgt von BF₃·Et₂O (1.6 ml, 13 mmol, 1.3 eq) und (*R*)-2-Butyloxiran^[259] (1.2 ml, 10 mmol, 1.0 eq), zugegeben. Die Mischung wurde 30 min bei -78 °C gerührt, bevor die Reaktion durch Zugabe von ges. NaCl_{aq} gestoppt, das Gemisch auf RT erwärmt und mit Et₂O extrahiert wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (10% Ethylacetat in Hexan) gereinigt und **127** als farbloses Öl (1.6 g, 81%) isoliert.^[260] $[\alpha]_D^{20} = +0.3$ ($c = 0.96$ in CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 3.73-3.66 (m, 1H), 2.43 (dd, J = 16.8, 4.7 Hz, 1H), 2.32 (dd, J = 16.8, 6.9 Hz, 1H), 1.89 (d, J = 5.0 Hz, 1H), 1.55-1.28 (m, 6H), 0.91 (t, J = 7.1 Hz, 3H), 0.15 (s, 9H); ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 104.0, 87.4, 70.3, 36.4, 29.2, 28.2, 23.0, 14.2, 0.1; IR (Film):

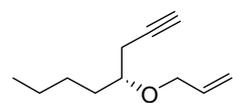
$\tilde{\nu}$ = 3363, 2959, 2933, 2861, 2176, 1467, 1401, 1335, 1250, 1018, 843, 760, 689, 648 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 180 (1), 159 (22), 112 (23), 73 (100), 41 (10); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}$ [$M+\text{H}^+$]: 199.1518, gef.: 199.1516.

(R)-Oct-1-in-4-ol (128A)

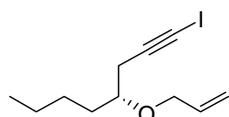


K_2CO_3 (1.7 g, 12 mmol, 3.0 eq) wurde zu einer Lösung von **127** (0.8 g, 4 mmol, 1.0 eq) in MeOH (30 ml) gegeben und die Suspension 2.5 h bei RT gerührt. Ges. NaCl_{aq} wurde zugegeben, die Reaktionsmischung mit Et_2O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. **128A** wurde als farbloses Öl (0.5 g, 99%) isoliert.^[261] $[\alpha]_D^{25} = +23.0$ ($c = 0.85$ in Ethylacetat); ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 3.77\text{-}3.69$ (m, 1H), 2.41 (ddd, $J = 16.7, 4.8, 2.7$ Hz, 1H), 2.29 (ddd, $J = 16.7, 6.7, 2.3$ Hz, 1H), 2.07 (t, $J = 2.69$ Hz, 1H), 1.89 (d, $J = 4.8$ Hz, 1H), 1.58-1.27 (m, 6H), 0.91 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 81.5, 70.7, 70.3, 36.4, 28.2, 27.7, 23.0, 14.2$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3375, 3311, 2958, 2933, 2861, 2119, 1476, 1425, 1125, 1082, 1032, 635$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 126 (<1) [M^+], 87 (47), 69 (100), 57 (11), 41 (67), 29 (17); HRMS (CI): ber. für $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}$ [$M+\text{H}^+$]: 127.1123, gef.: 127.1124.

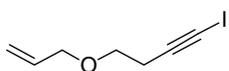
(R)-4-(Allyloxy)oct-1-in (128)



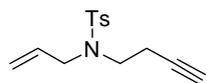
Zu einer Lösung von **128A** (188 mg, 1.5 mmol, 1.0 eq) in DMF (5 ml) wurde bei 0 °C NaH (35.9 mg, 1.5 mmol, 1.0 eq) zugegeben und die Suspension bei 0 °C gerührt, bis die Gasentwicklung beendet war. Nach Zugabe von Allylbromid (0.2 ml, 2.3 mmol, 1.5 eq) und Erwärmen auf RT wurde die Reaktion nach 2.5 h mit ges. NaCl_{aq} gestoppt. Die Mischung wurde mit Et_2O extrahiert und mit ges. NaCl_{aq} gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (5% Et_2O in Pentan) gereinigt und **128** als farbloses, flüchtiges Öl (170 mg, 68%) isoliert. $[\alpha]_D^{20} = +35.4$ ($c = 0.98$ in CH_2Cl_2); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.97\text{-}5.87$ (m, 1H), 5.29 (ddd, $J = 17.2, 3.3, 1.4$ Hz, 1H), 5.16 (ddd, $J = 10.4, 2.9, 1.2$ Hz, 1H), 4.13-4.08 (m, 1H), 4.02-3.96 (m, 1H), 3.50-3.43 (m, 1H), 2.46-2.33 (m, 2H), 1.98 (t, $J = 2.7$ Hz, 1H), 1.68-1.58 (m, 2H), 1.45-1.26 (m, 4H), 0.91 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 135.1, 116.8, 81.4, 77.2, 70.4, 69.7, 33.7, 27.5, 23.9, 22.7, 14.0$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3311, 3081, 2957, 2934, 2861, 2120, 1647, 1459, 1427, 1342, 1130, 1114, 1091, 1071, 1000, 924, 635$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 137 (<1), 127 (23), 85 (40), 57 (25), 41 (100), 29 (12); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}$ [$M+\text{H}^+$]: 167.1436, gef.: 167.1434.

(R)-4-(Allyloxy)-1-iodoct-1-in (129)

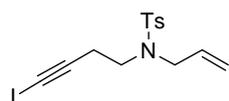
Zu einer Lösung von **128** (0.1 g, 0.6 mmol, 1.0 eq) in THF (10 ml) wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam *n*BuLi (1.6 M in Hexan, 0.7 mmol, 1.1 eq) zugetropft und die Reaktionslösung 10 min gerührt. Nach der Zugabe von Iod (0.3 g, 1.2 mmol, 2.0 eq) wurde die Mischung auf RT erwärmt, bevor die Reaktion mit ges. NaCl_{aq} gestoppt, das Gemisch mit Et_2O extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet wurden. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt und **129** als farbloses, flüchtiges Öl (168 mg, 96%, 84% *ee* (bestimmt mittels HPLC: 150 mm Chiralpak AD-RH, \varnothing 4.6 mm, MeCN/ H_2O = 60/40, 0.5 ml/min, 5.1 MPa, 298 K, DAD, 220 nm)) isoliert. $[\alpha]_D^{20} = +20.2$ ($c = 1.03$ in CH_2Cl_2); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.96\text{--}5.86$ (m, 1H), 5.27 (ddd, $J = 17.2, 3.1, 2.6$ Hz, 1H), 5.17 (ddd, $J = 10.3, 3.0, 1.5$ Hz, 1H), 4.09 (ddt, $J = 12.7, 5.6, 1.3$ Hz, 1H), 3.98 (ddt, $J = 12.7, 5.7, 1.3$ Hz, 1H), 3.49–3.42 (m, 1H), 2.60 (dd, $J = 16.9, 5.2$ Hz, 1H), 2.52 (dd, $J = 16.9, 6.4$ Hz, 1H), 1.62–1.57 (m, 2H), 1.44–1.28 (m, 4H), 0.91 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 135.1, 116.9, 91.5, 77.3, 70.6, 33.9, 27.4, 26.2, 22.7, 14.0, -5.6$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3079, 2956, 2931, 2860, 2188, 1646, 1458, 1425, 1342, 1129, 1113, 1088, 1068, 997, 925\text{ cm}^{-1}$; MS (EI): m/z (%): 235 (1), 206 (1), 165 (10), 127 (89), 85 (60), 77 (11), 57 (30), 41 (100); HRMS (CI): ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{ION}$ [$M+\text{NH}_4^+$]: 310.0668, gef.: 310.0664.

4-(Allyloxy)-1-iodbut-1-in (132)

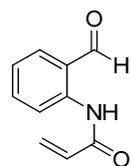
Zu einer Lösung von 4-(Allyloxy)but-1-in^[262] (0.55 mg, 5.0 mmol, 1.0 eq) in THF (15 ml) wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam *n*BuLi (1.6 M in Hexan, 5.5 mmol, 1.1 eq) zugetropft und die Mischung 10 min gerührt. Nach der Zugabe von Iod (1.7 g, 6.5 mmol, 1.3 eq) wurde die Reaktion mit ges. NaCl_{aq} gestoppt, bevor das Gemisch auf RT erwärmt, mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ versetzt und mit Et_2O extrahiert wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (3% Et_2O in Pentan) gereinigt und **132** als leicht gelbes Öl (0.86 g, 73%) isoliert. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.95\text{--}5.85$ (m, 1H), 5.28 (ddd, $J = 17.2, 3.3, 1.6$ Hz, 1H), 5.19 (ddd, $J = 10.4, 2.9, 1.3$ Hz, 1H), 4.01 (dt, $J = 5.6, 1.4$ Hz, 2H), 3.55 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 2.65 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 134.5, 117.2, 91.2, 71.9, 68.1, 22.1, -5.5$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3078, 2906, 2860, 1646, 1419, 1348, 1092, 991, 925\text{ cm}^{-1}$; MS (EI): m/z (%): 236 (<1) [M^+], 179 (8), 165 (25), 77 (48) 71 (13), 52 (36), 41 (100); HRMS (CI): ber. für $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{OI}$ [$M+\text{H}^+$]: 236.9776, gef.: 236.9774; Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_7\text{H}_9\text{OI}$ (236.05): C 35.62 H 3.84, gef.: C 35.28, H 3.97.

***N*-Allyl-*N*-(but-3-ynyl)-4-methylbenzolsulfonamid (**134**)** (analog *Harris et al.*^[263])

Zu einer Lösung von *N*-Allyl-4-methylbenzolsulfonamid^[264] (2.5 g, 12.8 mmol, 1.0 eq), PPh₃ (5.3 g, 25.6 mmol, 2.0 eq) und But-3-in-1-ol (0.65 ml, 8.6 mmol, 0.67 eq) in THF (30 ml) wurde DIAD (4.3 ml, 21.8 mmol, 1.7 eq) bei RT zugetropft und die Reaktionsmischung über Nacht bei RT gerührt. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand auf Silicagel aufgezogen, *via* FC (10% Ethylacetat in Hexan) gereinigt und **134** als farbloses Öl (1.8 g, 80%) isoliert. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.71 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.30 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 5.72-5.62 (m, 1H), 5.22-5.15 (m, 2H), 3.85 (dt, *J* = 6.4, 1.2 Hz, 2H), 3.31-3.28 (m, 2H), 2.48-2.43 (m, 2H), 2.43 (s, 3H), 1.96 (t, *J* = 2.6 Hz, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 143.4, 136.9, 133.0, 129.7, 127.2, 119.2, 81.0, 70.1, 51.3, 46.0, 21.5, 19.3; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3290, 2924, 1643, 1598, 1450, 1339, 1153, 1091, 742, 658 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 263 (<1) [*M*⁺], 224 (99), 155 (67), 91 (100), 65 (18), 41 (18); HRMS (ESI): ber. für C₁₄H₁₇NO₂SNa [*M*+Na⁺]: 286.0872, gef.: 286.0873.

***N*-Allyl-*N*-(4-iodbut-3-ynyl)-4-methylbenzolsulfonamid (**135**)**

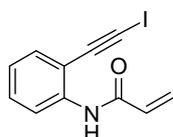
Zu einer Lösung von **134** (0.43 g, 1.6 mmol, 1.0 eq) in THF (5 ml) wurde bei -78 °C langsam *n*BuLi (1.6 M in Hexan, 1.8 mmol, 1.1 eq) zugetropft und die Mischung 10 min gerührt. Nach der Zugabe von Iod (0.62 g, 2.4 mmol, 1.5 eq) wurde die Reaktion mit ges. NaCl_{aq} gestoppt, bevor das Gemisch auf RT erwärmt, mit Na₂S₂O_{3aq} versetzt und mit Et₂O extrahiert wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (10% Ethylacetat in Hexan) gereinigt und **135** als farbloses Öl (0.56 g, 90%) isoliert. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.70 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.31 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 5.72-5.59 (m, 1H), 5.23-5.18 (m, 1H), 5.17-5.15 (m, 1H), 3.82 (d, *J* = 6.4, 2H), 3.30-3.25 (m, 2H), 2.65-2.59 (m, 2H), 2.43 (s, 3H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 143.4, 136.7, 132.9, 129.8, 127.1, 119.3, 91.1, 51.4, 45.9, 21.6, 21.5, -4.2; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3063, 2977, 2922, 2865, 1728, 1597, 1450, 1338, 1153, 1091, 983, 920, 814, 741, 661 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 389 (<1) [*M*⁺], 224 (100), 155 (54), 91 (68), 68 (12), 41 (14); HRMS (EI): ber. für C₁₄H₁₆IINO₂SNa [*M*+Na⁺]: 411.9839, gef.: 411.9838.

***N*-(2-Formylphenyl)acrylamid (**137**)**

Acrylsäurechlorid (2.1 ml, 33.0 mmol, 2.0 eq) wurde bei 0 °C über 5 min tropfenweise zu einer Lösung von 2-Aminobenzaldehyd (2.0 g, 16.5 mmol, 1.0 eq) und Et₃N (4.8 ml, 35.0 mmol, 2.1 eq) in Et₂O (80 ml) zugegeben. Ein weißer Feststoff fiel aus und GC/MS-Reaktionskontrolle zeigte innerhalb von 5 min kompletten Umsatz. Der Niederschlag wurde durch Zugabe von MeOH gelöst, die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, der Rückstand auf Silica aufgezogen und *via* FC (10% MTBE in Hexan) gereinigt. **137** wurde als gelbes Öl (2.3, 87%) isoliert. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 11.36 (bs, 1H), 9.93 (s, 1H), 8.82 (d, *J* = 8.5

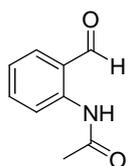
Hz, 1H), 7.68 (dd, $J = 7.6, 1.6$ Hz, 1H), 7.62 (ddd, $J = 8.1, 7.8, 1.6$ Hz, 1H), 7.24 (dt, $J = 7.5, 1.0$ Hz, 1H), 6.45 (dd, $J = 17.1, 1.2$ Hz, 1H), 6.33 (dd, $J = 17.0, 10.2$ Hz, 1H), 5.82 (dd, $J = 10.2, 1.1$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 195.6, 164.5, 140.9, 136.2, 136.1, 131.9, 127.9, 123.1, 121.7, 120.0$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3289, 3265, 3114, 3075, 2838, 2755, 1667, 1695, 1610, 1588, 1527, 1450, 1320, 1285, 1188, 1159, 976, 760$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 175 (100) [M^+], 146 (19), 120 (15), 93 (80), 65 (15), 55 (98), 27 (29); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_2$ [M^+]: 175.0633, gef.: 175.0632; Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_2$ (175.18): C 68.56, H 5.18, N 8.00, gef.: C 68.45, H 5.12, N 7.88.

***N*-2-(iodethinyl)phenyl)acrylamid (138)**



Zu einer Lösung von Iodoform (7.6 g, 19.2 mmol, 2.1 eq) und PPh_3 (4.2 g, 20.1 mmol, 2.2 eq) in THF (100 ml) wurde zunächst KOtBu (2.1 g, 18.2 mmol, 2.0 eq) und dann **137** (1.6 g, 9.1 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 30 min bei RT gerührt und anschließend auf -78 °C gekühlt. KOtBu (5.1 g, 45.5 mmol, 5.0 eq) wurde zugegeben und die Suspension 45 min gerührt, bevor die Reaktion durch Zugabe von ges. NaCl_{aq} gestoppt und das Gemisch auf RT erwärmt wurde. Die Suspension wurde durch Celite® filtriert, das Filtrat mit MTBE extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (Companion, 0-30% MTBE in Hexan, 35 min) gereinigt und **138** als bräunlicher Feststoff (1.3 g, 48%) isoliert. m.p.: 108-109 °C; ^1H NMR (300 Mhz, CDCl_3): $\delta = 8.49$ (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.97 (bs, 1H), 7.41 (dd, $J = 7.8, 1.4$ Hz, 1H), 7.36 (dt, $J = 7.9, 1.4$ Hz, 1H), 7.05 (dt, $J = 7.6, 1.0$ Hz, 1H), 6.43 (dd, $J = 16.9, 1.1$ Hz, 1H), 6.29 (dd, $J = 16.9, 10.2$ Hz, 1H), 5.82 (dd, $J = 10.2, 1.1$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, $\text{D}_4\text{-MeOH}$): $\delta = 163.5, 140.4, 132.8, 131.8, 130.4, 127.9, 123.8, 119.8, 112.8, 89.7, 14.5$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3339, 3097, 3060, 3020, 2981, 2165, 1660, 1632, 1604, 1576, 1534, 1449, 1398, 1325, 1287, 969, 950, 793, 751, 616$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 297 (95) [M^+], 243 (100), 142 (12), 116 (37), 88 (20), 62 (11), 55 (69), 27 (24); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NOI}$ [M^+]: 296.9651, gef.: 296.9653; Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NOI}$ (297.09): C 44.47, H 2.71, N 4.71, gef.: C 44.46, H 2.83, N 4.65.

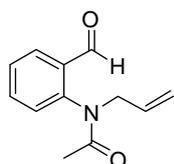
***N*-2-Formylphenyl)acetamid (139)**



Zu einer Lösung von 2-Aminobenzaldehyd (2.0 g, 16.5 mmol, 1.0 eq) und Et_3N (4.8 ml, 35.0 mmol, 2.1 eq) in Et_2O (80 ml) wurde bei 0 °C Essigsäurechlorid (2.3 ml, 33.0 mmol, 2.0 eq) zutropft und die Mischung über Nacht auf RT erwärmt. Zusätzliches Essigsäurechlorid (2.3 ml, 33.0 mmol, 2.0 eq) wurde zugetropft und nach 1 h kompletter Umsatz *via* DC beobachtet. Die Reaktionsmischung wurde in ges. $\text{Na}_2\text{CO}_{3\text{aq}}$ gegossen, das Gemisch mit ges. NaCl_{aq} ausgeschüttelt und die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (Companion, 10-40% MTBE in Hexan, 20 min) gereinigt und **139** als gelber Feststoff (2.3 g, 86%) isoliert. m.p.: 70-

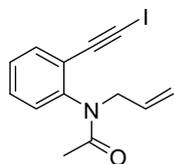
71 °C; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 11.13 (bs, 1H), 9.92 (s, 1H), 8.73 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 7.67 (dd, J = 7.7, 1.6 Hz, 1H), 7.63-7.59 (m, 1H), 7.22 (dt, J = 7.5, 0.9 Hz, 1H), 2.26 (s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 195.5, 169.6, 140.9, 136.2, 136.0, 122.8, 121.5, 119.8, 25.4; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3263, 3112, 2849, 2763, 1695, 1669, 1609, 1590, 1529, 1453, 1369, 1318, 1293, 1230, 1192, 1161, 768, 746 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 163 (29) [M^+], 135 (24), 121 (12), 93 (100), 65 (12), 43 (27); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_2\text{Na}$ [$M+\text{Na}^+$]: 186.0525, gef.: 186.0526; Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_2$ (163.18): C 66.25, H 5.56, N 8.58, gef.: C 66.26, H 5.48, N 8.62.

***N*-Allyl-*N*-(2-formylphenyl)acetamid (140)**



Zu einer Suspension von **139** (1.7 g, 10.4 mmol, 1.0 eq) und K_2CO_3 (4.3 g, 31.3 mmol, 3.0 eq) in DMF (40 ml) wurden Allylbromid (1.3 ml, 15.6 mmol, 1.5 eq) und Tetrabutylammoniumiodid (1.0 g, 2.7 mmol, 0.3 eq) zugegeben und die Suspension 7 h im Ultraschallbad und weitere 14 h ohne Ultraschall bei RT gerührt. Die Mischung wurde mit MTBE extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (Companion, 40-70% MTBE in Hexan, 20 min) gereinigt und **140** als gelbes Öl (1.64 g, 78%) isoliert. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 10.13 (s, 1H), 7.98 (dd, J = 7.7, 1.6 Hz, 1H), 7.69 (dt, J = 7.7, 1.6 Hz, 1H), 7.53 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 7.26-7.24 (m, 1H), 5.92-5.82 (m, 1H), 5.12 (bd, J = 10.1 Hz, 1H), 5.03 (ddd, J = 17.1, 2.5, 1.3 Hz, 1H), 4.46 (dd, J = 14.4, 6.7 Hz, 1H), 4.20 (dd, J = 14.4, 7.0 Hz, 1H), 1.80 (s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 189.6, 169.8, 144.5, 135.4, 132.9, 131.9, 130.1, 130.0, 128.9, 119.6, 52.8, 22.7; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3077, 2929, 2857, 2752, 1695, 1666, 1596, 1484, 1386, 1269, 1193, 991, 928, 823, 780, 750 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 203 (5) [M^+], 174 (17), 160 (100), 144 (11), 132 (49), 118 (16), 77 (18), 43 (40); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ [M^+]: 203.0946, gef.: 203.0944; Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (203.24): C 70.92, H 6.45, N 6.89, gef.: C 70.69, H 6.40, N 6.81.

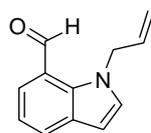
***N*-Allyl-*N*-(2-iodethinyl)phenyl)acetamid (141)**



Zu einer Lösung von Iodoform (4.9 g, 12.4 mmol, 2.1 eq) und PPh_3 (2.7 g, 13.0 mmol, 2.2 eq) in THF (60 ml) wurde zunächst KOtBu (1.3 g, 11.8 mmol, 2.0 eq) und dann **140** (1.2 g, 5.9 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 30 min bei RT gerührt und anschließend auf -70 °C gekühlt. KOtBu (3.3 g, 29.5 mmol, 5.0 eq) wurde zugegeben und die Suspension 45 min gerührt, bevor die Reaktion mit ges. NaCl_{aq} gestoppt und die Mischung auf RT erwärmt wurde. Das Gemisch wurde durch Celite® filtriert, das Filtrat mit MTBE extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (25-35% MTBE in Hexan) gereinigt und **141** als leicht gelber Feststoff (1.1 g, 57%) isoliert. m.p.: 100-104 °C; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.51 (dd, J = 7.6, 1.6 Hz, 1H), 7.36 (dt, J = 7.6, 1.7 Hz, 1H), 7.30 (dd, J = 7.6, 1.4 Hz, 1H), 7.14 (dd, J = 7.7

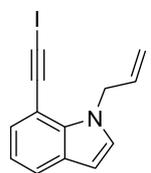
1.4 Hz, 1H), 5.90-5.80 (m, 1H), 5.08-5.00 (m, 2H), 4.58 (ddt, $J = 14.7, 6.0, 1.1$ Hz, 1H), 4.02 (dd, $J = 14.8, 7.0$ Hz, 1H), 1.83 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 170.1, 144.9, 134.1, 133.1, 129.8, 129.2, 127.9, 123.2, 118.0, 90.2, 51.4, 22.3, 12.6$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3072, 3019, 2928, 2164, 1628, 1482, 1449, 1437, 1398, 1302, 1000, 943, 755$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 325 (4) [M^+], 256 (35), 198 (100), 156 (54), 129 (30), 43 (27); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{NOI}$ [M^+]: 324.9964, gef.: 324.9961; Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{NOI}$ (325.14): C 48.02, H 3.72, N 4.31, gef.: C 48.44, H 3.83, N 4.26.

1-Allyl-1H-indol-7-carbaldehyd (143)



Zu einer Suspension von KH (131 mg, 3.3 mmol, 1.2 eq) in DMF (30 ml) wurde bei 0 °C 1H-Indol-7-carbaldehyd^[265] (0.4 g, 2.8 mmol, 1.0 eq) gegeben und die Reaktionsmischung 15 min gerührt, bevor Allylbromid (0.4 ml, 4.7 mmol, 1.7 eq) zugetropft und die Reaktionsmischung auf RT erwärmt wurde. GC/MS-Reaktionskontrolle zeigte nach 1 h kompletten Umsatz. Die Reaktion wurde durch Zugabe ges. NaCl_{aq} gestoppt und die Reaktionsmischung mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (10% Ethylacetat in Hexan) gereinigt und **143** als gelbes Öl (0.5 g, 98%) isoliert. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.11$ (s, 1H), 7.90 (dd, $J = 7.8, 1.2$ Hz, 1H), 7.70 (dd, $J = 7.4, 1.2$ Hz, 1H), 7.25 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.16 (d, $J = 3.2$ Hz, 1H), 6.64 (d, $J = 3.2$ Hz, 1H), 6.00-5.91 (m, 1H), 5.26 (dt, $J = 4.9, 1.7$ Hz, 2H), 5.08 (ddd, $J = 10.4, 2.9, 1.3$ Hz, 1H), 4.78 (ddd, $J = 17.2, 3.1, 1.3$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 191.4, 134.3, 132.9, 131.7, 131.4, 131.1, 128.2, 122.9, 119.0, 116.1, 103.1, 53.1$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3080, 3011, 2985, 2921, 2856, 2735, 1686, 1643, 1571, 1519, 1452, 1431, 1409, 1312, 1221, 1166, 1029, 993, 924, 796, 726, 693$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 185 (100) [M^+], 168 (23), 156 (77), 129 (23), 116 (18), 89 (18), 77 (11), 63 (11), 39 (15); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NONa}$ [$M+\text{Na}^+$]: 208.0733, gef.: 208.0735.

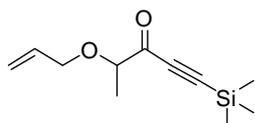
1-Allyl-7-(iodethynyl)-1H-indol (144)



Zu einer Lösung von Iodoform (1.8 g, 4.5 mmol, 2.1 eq) und PPh_3 (1.0 g, 4.8 mmol, 2.2 eq) in THF (20 ml) wurde zunächst KOtBu (0.49 g, 4.4 mmol, 2.0 eq) und dann **143** (0.40 g, 2.2 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Die Suspension wurde 30 min gerührt und anschließend auf -78 °C gekühlt. KOtBu (1.21 g, 11.0 mmol, 5.0 eq) wurde zugegeben und die Reaktion nach 2 h durch Zugabe von ges. NaCl_{aq} gestoppt und die Mischung auf RT erwärmt. Die Suspension wurde durch Celite® filtriert, das Filtrat mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (10 % Ethylacetat in Hexan) gereinigt und **144** als braunes Öl (0.23 g, 34%) isoliert. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.61$ (dd, $J = 7.9, 1.1$ Hz, 1H), 7.32 (dd, $J = 7.4, 1.0$ Hz, 1H), 7.07 (d, $J = 3.2$ Hz, 1H), 7.03 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 6.52 (d, $J = 3.2$ Hz, 1H), 6.12-6.03 (m, 1H), 5.18-5.13 (m, 3H), 4.98-4.93 (m, 1H); ^{13}C NMR

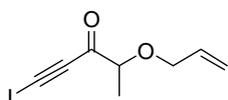
(100 MHz, CDCl₃): δ = 135.0, 134.7, 129.6, 129.5, 128.7, 122.5, 119.1, 116.4, 106.0, 102.1, 92.3, 49.8, 8.6; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3078, 3055, 2983, 2916, 2157, 1643, 1518, 1481, 1445, 1423, 1314, 1188, 988, 921, 792, 723 cm⁻¹; MS (EI): m/z (%): 307 (100) [M^+], 280 (18), 180 (66), 153 (34), 139 (13); HRMS (ESI): ber. für C₁₃H₁₀Ni [M^+]: 306.9858, gef.: 306.9855; Elementaranalyse: ber. (%) für C₁₃H₁₀Ni (307.13): C 50.84, H 3.28 N 4.56, gef.: C 50.92, H 3.24 N 4.52.

(Allyloxy)-1-(trimethylsilyl)pent-1-in-3-on (**146**) (analog Thornton et al.^[266])



Zu einer Lösung von Trimethylsilylacetylen (2.3 ml, 16.3 mmol, 2.5 eq) in THF (15 ml) wurde bei -78 °C langsam *n*BuLi (1.6 M in Hexan, 16.3 mmol, 2.5 eq) zugetropft und die Reaktionsmischung 5 min gerührt. BF₃·Et₂O (2.1 ml, 16.3 mmol, 2.5 eq) wurde, gefolgt von Ethyl-2-(allyloxy)propanoat^[267] (1.0 g, 6.5 mmol, 1.0 eq), zugegeben. Das Gemisch wurde 3 h gerührt, bevor die Reaktion durch Zugabe von ges. NaCl_{aq} gestoppt, die Mischung auf RT erwärmt, mit ges. NaCl_{aq} versetzt und mit Et₂O extrahiert wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (4% Et₂O in Pentan) gereinigt und **146** als farbloses Öl (1.02 g, 75%) isoliert. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.97-5.88 (m, 1H), 5.31 (ddd, J = 17.2, 3.2, 1.6 Hz, 1H), 5.21 (ddd, J = 10.4, 2.8, 1.3 Hz, 1H), 4.16 (ddt, J = 12.6, 5.3, 1.5 Hz, 1H), 4.02-3.94 (m, 2H), 1.41 (d, J = 6.9 Hz, 3H), 0.25 (s, 9H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 189.3, 134.0, 117.6, 101.8, 100.2, 80.7, 71.2, 17.7, -0.8; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3083, 2963, 2901, 2865, 2150, 1679, 1648, 1446, 1424, 1411, 1369, 1317, 1253, 1215, 1079, 1046, 981, 848, 762 cm⁻¹; MS (EI): m/z (%): 210 (<1) [M^+], 154 (10), 125 (44), 97 (30), 85 (100), 41 (76); HRMS (CI): ber. für C₁₁H₁₉O₂Si [$M+H^+$]: 211.1154, gef.: 211.1156; Elementaranalyse: ber. (%) für C₁₁H₁₈O₂Si (210.34): C 62.81 H 8.63, gef.: C 62.73, H 8.58.

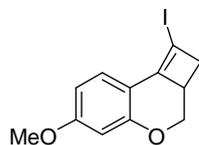
4-(Allyloxy)-1-iodpent-1-in-3-on (**147**)



Zu einer Lösung von **146** (0.7 g, 3.3 mmol, 1.0 eq) in Aceton (200 ml) wurden NIS (0.9 g, 4.0 mmol, 1.2 eq) und AgNO₃ (56 mg, 0.33 mmol, 0.1 eq) zugegeben und der Kolben mit Aluminiumfolie umwickelt. Nach 3 h wurde die Reaktionsmischung mit Hexan (100 ml) verdünnt, ungefähr 250 ml Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, die zurückgebliebene Suspension mit ges. NaCl_{aq} versetzt und mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (8% Et₂O in Hexan) gereinigt und **147** als farbloses Öl (0.65 g, 75%) isoliert. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.97-5.87 (m, 1H), 5.31 (ddd, J = 17.2, 2.9, 1.5 Hz, 1H), 5.24-5.21 (m, 1H), 4.15 (ddt, J = 12.5, 5.4, 1.4 Hz, 1H), 4.01-3.95 (m, 2H), 1.41 (d, J = 6.9 Hz, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 187.9, 133.8, 118.0, 93.3, 80.6, 71.3, 21.4, 17.6. IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3081, 2984, 2866, 2144, 1675, 1445, 1370, 1214, 1088, 1046, 993, 930 cm⁻¹; MS (EI): m/z (%): 249 (<1), 208 (1), 179 (52), 151 (3), 127 (5), 85 (1), 65 (4), 41 (100); HRMS (ESI): ber. für

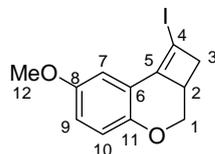
$C_8H_9O_2INa$ [$M+Na^+$]: 286.9539, gef.: 286.9542; Elementaranalyse: ber. (%) für $C_8H_9O_2I$ (264.06): C 36.39 H 3.44, gef.: C 36.24, H 3.51.

1-Iod-6-methoxy-2a,3-dihydro-2H-cyclobuta[c]chromen (149)

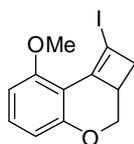


Eine Lösung von **43** (45 mg, 0.16 mmol, 1.0 eq) und $RuCp^*(MeCN)_3PF_6$ (3.6 mg, 0.01 mmol, 0.05 eq) in DMF (1.4 ml) wurde für 10 min bei RT gerührt, bevor die dunkle Lösung mit ges. $NaCl_{aq}$ versetzt und mit MTBE extrahiert wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. $NaCl_{aq}$ gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde *via* FC über Alox (10% MTBE in Hexan) gereinigt und **149** als farbloses Öl (19.8 mg, 45%) isoliert. 1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.45 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 6.55 (dd, J = 8.5, 2.5 Hz, 1H), 6.44 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 4.54 (dd, J = 10.1, 5.4 Hz, 1H), 3.89 (dd, J = 11.7, 10.3 Hz, 1H), 3.77 (s, 3H), 3.23 (dd, J = 13.3, 4.3 Hz, 1H), 3.21-3.15 (m, 1H), 2.70 (dd, J = 13.3, 1.6 Hz, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 161.6, 156.3, 148.8, 123.7, 111.6, 108.1, 102.3, 74.9, 72.8, 55.7, 42.1, 39.4; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2958, 2914, 2834, 1648, 1609, 1490, 1261, 1196, 1154, 1082, 870, 830, 806, 585 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 314 (100) [M^+], 187 (86), 171 (25), 159 (23), 144 (38), 127 (19), 115 (36); HRMS (EI): ber. für $C_{12}H_{11}O_2INa$ [$M+Na^+$]: 336.9696, gef.: 336.9699.

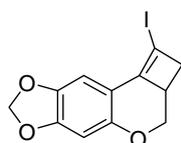
1-Iod-7-methoxy-2a,3-dihydro-2H-cyclobuta[c]chromen (150)



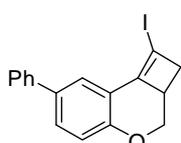
Eine Lösung von **44** (25 mg, 0.08 mmol, 1.0 eq) und $RuCp^*(MeCN)_3PF_6$ (2.0 mg, 0.004 mmol, 0.05 eq) in DMF (0.8 ml) wurde 5 min bei RT gerührt, bevor die dunkle Lösung mit ges. $NaCl_{aq}$ versetzt und mit MTBE extrahiert wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. $NaCl_{aq}$ gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC über Alox (5% MTBE in Hexan) gereinigt und **150** als leicht gelbes Öl (20.2 mg, 81%) isoliert. 1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.07-7.06 (m, 1H, H-7), 6.81-6.80 (m, 2H, H-9, H-10), 4.51 (dd, J = 10.2, 5.3 Hz, 1H, H-1a), 3.83 (dd, J = 11.8, 10.2 Hz, 1H, H-1b), 3.78 (s, 3H, H-12), 3.26 (dd, J = 13.7, 4.3 Hz, 1H, H-3a), 3.23-3.17 (m, 1H, H-2), 2.70 (dd, J = 13.7, 1.6 Hz, 1H, H-3b); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ = 153.9 (C-8), 149.4 (C-5), 149.1 (C-11), 118.6 (C-6), 118.3 (C-10), 116.8 (C-9), 106.4 (C-7), 78.7 (C-4), 72.6 (C-1), 56.1 (C-12), 42.4 (C-3), 39.6 (C-2); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2953, 2916, 2830, 1610, 1571, 1482, 1441, 1428, 1281, 1195, 1167, 1036, 987, 852, 807, 743, 686 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 314 (100) [M^+], 187 (86), 159 (19), 144 (61), 127 (27), 115 (39), 89 (13), 63 (14); HRMS (EI): ber. für $C_{12}H_{11}O_2I$ [M^+]: 313.9804, gef.: 313.9807; Elementaranalyse: ber. (%) für $C_{12}H_{11}O_2I$ (314.12): C 45.88, H 3.53, gef.: C 45.87, H 3.64.

1-Iod-8-methoxy-2a,3-dihydro-2H-cyclobuta[c]chromen (151)

Eine Lösung von **45** (54 mg, 0.17 mmol, 1.0 eq) und $\text{RuCp}^*(\text{MeCN})_3\text{PF}_6$ (8.6 mg, 0.017 mmol, 0.1 eq) in DMF (1.7 ml) wurde 15 min bei RT gerührt, bevor die dunkle Lösung mit ges. NaCl_{aq} versetzt und mit MTBE extrahiert wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC über Alox (10% MTBE in Hexan) gereinigt und **151** als gelbes Öl (24.3 mg, 45% (68% brsm)) isoliert. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.12 (t, J = 8.3 Hz, 1H), 6.47 (dd, J = 8.3, 0.8 Hz, 1H), 6.42 (dd, J = 8.4, 0.7 Hz, 1H), 4.52 (dd, J = 10.2, 5.3 Hz, 1H), 3.90 (dd, J = 11.9, 10.3 Hz, 1H), 3.86 (s, 3H), 3.22 (dd, J = 13.8, 9.4 Hz, 1H), 3.16-3.10 (m, 1H), 2.63 (dd, J = 13.8, 1.8 Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ = 157.2, 155.7, 147.0, 130.3, 109.9, 108.3, 103.3, 80.2, 72.5, 55.2, 43.3, 39.4; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3074, 2958, 2932, 2914, 2864, 2834, 1599, 1574, 1479, 1462, 1442, 1319, 1268, 1218, 1097, 782, 730 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 314 (100) [M^+], 187 (80), 171 (29), 144 (26), 128 (18), 115 (34); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{I}$ [M^+]: 313.9804, gef.: 313.9804.

1-Iod-2a,3-dihydro-2H-cyclobuta[c][1,3]dioxol[4,5-g]chromen (152)

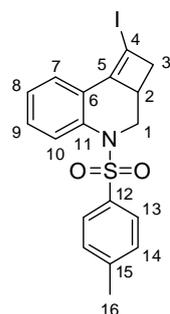
Eine Lösung von **111** (92 mg, 0.28 mmol, 1.0 eq) und $\text{RuCp}^*(\text{MeCN})_3\text{PF}_6$ (8.0 mg, 0.02 mmol, 0.06 eq) in DMF (1.6 ml) wurde 40 min bei RT gerührt, bevor die dunkle Lösung mit ges. NaCl_{aq} versetzt und mit Et_2O extrahiert wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC über Alox (3% Ethylacetat in Hexan) gereinigt und **152** als farbloser Feststoff (41 mg, 45% (63% brsm)) isoliert. m.p.: 106-108 °C; ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.00 (s, 1H), 6.43 (s, 1H), 5.92 (dd, J = 5.7, 1.1 Hz, 2H), 4.49 (dd, J = 10.1, 5.3 Hz, 1H), 3.83 (dd, J = 11.7, 10.3 Hz, 1H), 3.22 (dd, J = 13.3, 4.4 Hz, 1H), 3.17-3.11 (m, 1H), 2.68 (dd, J = 13.3, 11.8 Hz, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 151.0, 149.2, 148.8, 142.1, 110.6, 101.8, 101.1, 99.5, 75.1, 72.7, 42.0, 39.3; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2971, 2950, 2918, 2885, 1644, 1623, 1606, 1498, 1473, 1264, 1165, 1137, 1035, 935, 863 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 328 (100) [M^+], 201 (90), 171 (20), 143 (25), 115 (65), 100 (13), 87 (18), 69 (14), 63 (15), 53 (20); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3\text{I}$ [M^+]: 327.9596, gef.: 327.9594; Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3\text{I}$ (328.10): C 43.93, H 2.76, gef.: C 44.12, H 2.84.

1-Iod-7-phenyl-2a,3-dihydro-2H-cyclobuta[c]chromen (153)

Eine Lösung von **106** (57 mg, 0.16 mmol, 1.0 eq) und $\text{RuCp}^*(\text{MeCN})_3\text{PF}_6$ (4.1 mg, 0.01 mmol, 0.05 eq) in DMF (0.8 ml) wurde für 30 min bei RT gerührt, bevor die dunkle Lösung mit ges. NaCl_{aq} versetzt und mit Et_2O extrahiert wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC über Alox

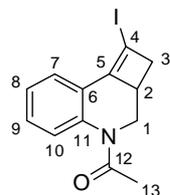
(10% Ethylacetat in Hexan) gereinigt und **153** als farbloses Öl (49 mg, 86%) isoliert. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.79 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 7.60-7.57 (m, 2H), 7.50-7.42 (m, 3H), 7.33 (dt, J = 7.4, 1.9 Hz, 1H), 6.98 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 4.61 (dd, J = 10.3, 5.4 Hz, 1H), 3.94 (dd, J = 11.7, 10.3 Hz, 1H), 3.33-3.23 (m, 2H), 2.74 (dd, J = 13.5, 1.4 Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2): δ = 154.4, 149.0, 140.7, 134.1, 129.1, 128.9, 127.3, 127.0, 120.9, 118.7, 117.8, 79.0, 72.8, 42.5, 39.5; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3059, 3030, 2916, 1608, 1473, 1456, 1265, 1215, 995, 977, 889, 827, 793, 762, 698 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 360 (100) [M^+], 233 (56), 215 (11), 205 (35), 190 (18), 178 (13), 165 (14), 127 (12), 89 (10); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{IO}$ [M^+]: 360.0011, gef.: 360.0009.

1-Iod-4-tosyl-2,2a,3,4-tetrahydrocyclobuta[c]quinoline (155)



Eine Lösung von **61** (43 mg, 0.1 mmol, 1.0 eq) und $\text{RuCp}^*(\text{MeCN})_3\text{PF}_6$ (2.5 mg, 0.005 mmol, 0.05 eq) in DMF (1 ml) wurde 15 min bei RT gerührt, bevor die dunkle Lösung mit ges. NaCl_{aq} versetzt und mit MTBE extrahiert wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC über Alox (20% MTBE in Hexan) gereinigt und **155** als farbloses Öl (38 mg, 86%) isoliert. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.81 (dd, J = 8.3, 0.9 Hz, 1H, H-10), 7.68 (dd, J = 7.6, 1.6 Hz, 1H, H-7), 7.49 (d, J = 8.4 Hz, 2H, H-13), 7.33 (t, J = 8.4 Hz, 1H, H-9), 7.25-7.20 (m, 3H, H-8, H-14), 4.64 (dd, J = 13.6, 4.8 Hz, 1H, H-1a), 3.20 (dd, J = 13.4, 12.5 Hz, 1H, H-1b), 3.06 (dd, J = 14.2, 4.3 Hz, 1H, H-3a), 2.65-2.58 (m, 2H, H-3b, H-2), 2.38 (s, 3H, H-16); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2): δ = 150.2 (C-5), 144.6 (C-15), 137.5 (C-12), 136.1 (C-11), 130.2 (C-14), 129.1 (C-9), 127.3 (C-13), 126.0 (C-10), 125.6 (C-8), 123.5 (C-6), 122.4 (C-7), 81.4 (C-4), 52.6 (C-1), 42.9 (C-3), 38.7 (C-2), 21.7 (C-16); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3063, 2921, 2872, 1629, 1597, 1493, 1469, 1352, 1317, 1167, 1090, 1024, 852, 805, 760, 675, 574 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 437 (27) [M^+], 310 (16), 282 (18), 154 (100), 127 (16), 91 (15); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{NO}_2\text{SiNa}$ [$M+\text{Na}^+$]: 459.9837, gef.: 459.9840; Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{NO}_2\text{SI}$ (437.29): C 49.44, H 3.69, N 3.20, gef.: C 49.53, H 3.71, N 3.12.

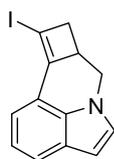
1-(1-Iod-2a,3-dihydrocyclobuta[c]quinolin-4(2H)-yl)ethanon (156)



Eine Lösung von **141** (123 mg, 0.38 mmol, 1.0 eq) und $\text{RuCp}^*(\text{MeCN})_3\text{PF}_6$ (9.5 mg, 0.02 mmol, 0.05 eq) in DMF (1.9 ml) wurde 45 min bei RT gerührt, bevor die dunkle Lösung mit ges. NaCl_{aq} versetzt und mit MTBE extrahiert wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC über Alox (35% MTBE in Hexan) gereinigt und **156** als farbloser Feststoff (91 mg, 74%) isoliert. m.p.: 146-147 °C; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.80 (bd, J = 7.5 Hz, 1H, H-7), 7.34 (bs, 1H, H-10), 7.33-7.28 (m, 1H, H-9), 7.25-7.21 (m, 1H, H-8), 4.91 (bs, 1H, H-1a), 3.22 (dd, J = 13.8, 4.4 Hz, 1H, H-3a), 3.18 (ddt, J = 11.6, 4.5, 1.6 Hz, 1H, H-2), 2.90 (bt, J = 10.1 Hz, 1H, H-1b), 2.76

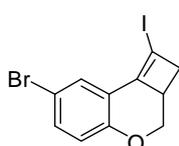
(dd, $J = 14.0, 1.5$ Hz, 1H, H-3b), 2.22 (s, 3H, H-13); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 170.5$ (C-12), 151.7 (C-5), 138.6 (C-11), 128.5 (C-9), 126.2 (C-10), 125.5 (C-8), 123.7 (C-6), 122.3 (C-7), 81.1 (C-4), 49.7 (b, C-1), 42.9 (C-3), 42.5 (C-2), 23.6 (C-13); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3062, 3004, 2918, 1723, 1661, 1597, 1567, 1471, 1372, 1345, 1227, 1217, 1055, 865, 758$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 325 (59) [M^+], 282 (11), 198 (53), 156 (100), 129 (22), 43 (25); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{NOINa}$ [$M+\text{Na}^+$]: 347.9856, gef.: 347.9858.

9-Iod-7a,8-dihydro-7H-cyclobuta[c]pyrrolo[3,2,1-ij]quinolin (157)



Eine Lösung von **144** (49 mg, 0.16 mmol, 1.0 eq) und $\text{RuCp}^*(\text{MeCN})_3\text{PF}_6$ (4.0 mg, 0.01 mmol, 0.05 eq) in DMF (0.8 ml) wurde 2 h bei RT gerührt, bevor die dunkle Lösung mit ges. NaCl_{aq} versetzt und mit Et_2O extrahiert wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC über Alox (7% Et_2O in Hexan) gereinigt und **157** als farbloses Öl (31 mg, 63%) isoliert. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.57$ (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.34 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.13-7.10 (m, 2H), 6.48 (d, $J = 3.1$ Hz, 1H), 4.47 (dd, $J = 11.6, 6.4$ Hz, 1H), 3.91 (t, $J = 11.4$ Hz, 1H), 3.49-3.43 (m, 1H), 3.34 (dd, $J = 13.5, 4.4$ Hz, 1H), 2.82 (dd, $J = 13.5, 1.9$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 149.7, 134.3, 128.0, 127.0, 121.6, 120.2, 116.2, 114.0, 101.8, 78.9, 49.7, 43.1, 40.8$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3054, 2917, 2856, 1500, 1441, 1346, 1300, 1185, 1057, 872, 793, 771, 722$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 307 (43) [M^+], 180 (100), 152 (9), 127 (3), 89 (9), 77 (7), 63 (4); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NI}$ [M^+]: 306.9858, gef.: 306.9855; Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NI}$ (306.99): C 50.84, H 3.28, N 4.56, gef.: C 50.72, H 3.35, N 4.50.

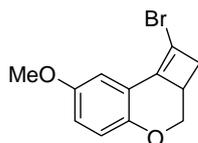
7-Brom-1-iod-2a,3-dihydro-2H-cyclobuta[c]chromen (162)



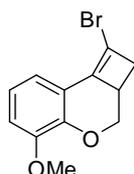
Eine Lösung von **47** (91 mg, 0.1 mmol, 1.0 eq) und $\text{RuCp}^*(\text{MeCN})_3\text{PF}_6$ (6.3 mg, 0.013 mmol, 0.05 eq) in DMF (1.2 ml) wurde bei RT für 5 min gerührt, bevor die dunkle Lösung mit ges. NaCl_{aq} versetzt und mit MTBE extrahiert wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl_{aq} extrahiert und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC über Alox gereinigt (2.5% MTBE in Hexan) und **162** als farbloses Öl (82 mg, 90%) isoliert. ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.65$ (d, $J = 2.5$ Hz, 1H), 7.31 (dd, $J = 8.8, 2.5$ Hz, 1H), 6.79 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 4.57 (dd, $J = 10.3, 5.4$ Hz, 1H), 3.88 (dd, $J = 11.8, 10.4$ Hz, 1H), 3.29 (dd, $J = 13.9, 4.3$ Hz, 1H), 3.23-3.15 (m, 1H), 2.72 (dd, $J = 14.0, 1.7$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 154.0, 147.9, 132.8, 125.1, 120.1, 119.4, 113.1, 80.6, 72.7, 42.6, 39.2$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3057, 2967, 2918, 2867, 2829, 1643, 1592, 1466, 1454, 1311, 1269, 1218, 1120, 1058, 994, 979, 889, 815, 780, 608$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 362 (44) [M^+], 235 (28), 156 (100), 128 (88), 102 (15), 75 (12), 63 (12), 51 (14); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{OBrI}$ [M^+]: 361.8803, gef.: 361.8807.

1,7-Dibrom-2a,3-dihydro-2H-cyclobuta[c]chromen (163)

Eine Lösung von **54** (39 mg, 0.12 mmol, 1.0 eq) und $\text{RuCp}^*(\text{MeCN})_3\text{PF}_6$ (6.0 mg, 0.012 mmol, 0.1 eq) in DMF (2.3 ml) wurde 10 min bei RT gerührt, bevor die dunkle Lösung mit ges. NaCl_{aq} versetzt und mit MTBE extrahiert wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC über Alox (5% MTBE in Hexan) gereinigt und **163** als gelbes Öl (35 mg, 89%) isoliert. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.57 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 7.29 (dd, J = 8.8, 2.3 Hz, 1H), 6.79 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 4.62 (dd, J = 10.3, 5.4 Hz, 1H), 3.85 (t, J = 11.0 Hz, 1H), 3.23 (dd, J = 14.1, 4.3 Hz, 1H), 3.00-2.94 (m, 1H), 2.70 (d, J = 14.1 Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ = 154.0, 139.7, 132.6, 126.9, 119.3, 119.3, 113.2, 108.3, 72.6, 41.2, 34.9; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3059, 2967, 2921, 2868, 1660, 1594, 1468, 1456, 1413, 1315, 1269, 1221, 1121, 1068, 996, 980, 899, 816, 784, 608 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 316 (66) [M^+], 235 (68), 209 (39), 156 (100), 128 (100), 102 (19), 75 (17), 63 (23), 51 (20); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{OBr}_2$ [M^+]: 313.8942, gef.: 313.8944.

1-Brom-7-methoxy-2a,3-dihydro-2H-cyclobuta[c]chromen (164)

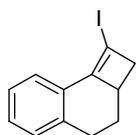
Eine Lösung von **48** (57 mg, 0.21 mmol, 1.0 eq) und $\text{RuCp}^*(\text{MeCN})_3\text{PF}_6$ (5.4 mg, 0.01 mmol, 0.05 eq) in DMF (1.0 ml) wurde 5 min bei RT gerührt, bevor die Reaktion durch Zugabe von ges. NaCl_{aq} gestoppt und das Gemisch mit Et_2O extrahiert wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC über Alox (3% Et_2O in Pentan) gereinigt und **164** als farbloses Öl (44 mg, 78%) isoliert. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 6.98 (d, J = 2.8 Hz, 1H), 6.84-6.77 (m, 2H), 4.56 (dd, J = 10.2, 5.3 Hz, 1H), 3.80 (dd, J = 11.8, 10.3 Hz, 1H), 3.78 (s, 3H), 3.21 (dd, J = 13.9, 4.3 Hz, 1H), 3.01-2.95 (m, 1H), 2.68 (dd, J = 13.9, 1.8 Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ = 154.2, 149.2, 141.4, 118.2, 117.8, 116.7, 108.3, 106.5, 72.4, 56.1, 41.0, 35.5; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2951, 2918, 2864, 2831, 1660, 1611, 1572, 1480, 1427, 1279, 1191, 1167, 1033, 986, 809 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 266 (36) [M^+], 187 (100), 161 (20), 144 (39), 127 (17), 115 (32), 89 (11), 63 (11); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}$ [M^+]: 265.9943, gef.: 265.9940; Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}$ (267.12): C 53.96 H 4.15, gef.: C 53.90, H 4.09.

1-Brom-5-methoxy-2a,3-dihydro-2H-cyclobuta[c]chromen (166)

Eine Lösung von **56** (45 mg, 0.17 mmol, 1.0 eq) und $\text{RuCp}^*(\text{MeCN})_3\text{PF}_6$ (4.3 mg, 0.01 mmol, 0.05 eq) in DMF (0.9 ml) wurde 30 min bei RT gerührt, bevor die Reaktion durch Zugabe von ges. NaCl_{aq} gestoppt und die Mischung mit Et_2O extrahiert wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC über Alox (5% Et_2O in Pentan) gereinigt und **166** als farbloses Öl (20 mg, 43% (48% brsm)) isoliert. ^1H NMR (400 MHz,

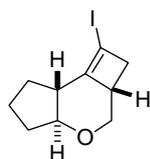
CD₂Cl₂): δ = 7.08 (dd, J = 7.5, 1.6 Hz, 1H), 6.93-6.88 (m, 1H), 6.84 (dd, J = 8.1, 1.6 Hz, 1H), 4.71 (dd, J = 10.3, 5.4 Hz, 1H), 3.86 (dd, J = 11.9, 10.3 Hz, 1H), 3.82 (s, 3H), 3.22 (dd, J = 13.9, 4.3 Hz, 1H), 3.03-2.95 (m, 1H), 2.69 (dd, J = 13.9, 1.7 Hz, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 149.1, 144.4, 140.8, 120.9, 118.1, 116.4, 112.4, 106.6, 72.7, 56.2, 41.1, 35.0; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2951, 2923, 2835, 1659, 1573, 1483, 1439, 1287, 1261, 1216, 1110, 996, 928, 763, 730 cm⁻¹; MS (EI): m/z (%): 266 (40) [M^+], 187 (100), 161 (13), 144 (39), 127 (17), 115 (35), 63 (10); HRMS (EI): ber. für C₁₂H₁₁O₂Br [M^+]: 265.9943, gef.: 265.9940; Elementaranalyse: ber. (%) für C₁₂H₁₁O₂Br (267.12): C 53.96 H 4.15, gef.: C 53.79, H 4.22.

1-Iod-2,2a,3,4-tetrahydrocyclobuta[*a*]naphthalene (169)

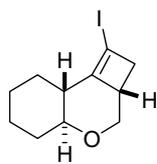


Eine Lösung von **114** (73 mg, 0.26 mmol, 1.0 eq) und RuCp*(MeCN)₃PF₆ (13.1 mg, 0.03 mmol, 0.1 eq) in THF (1.3 ml) wurde 1.5 h bei RT gerührt, bevor die dunkle Lösung mit ges. NaCl_{aq} versetzt und mit Et₂O extrahiert wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC über Alox (5% Et₂O in Hexan) gereinigt und **169** als leicht gelbes Öl (60 mg, 82%) isoliert. ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.73-7.68 (m, 1H), 7.28-7.15 (m, 3H), 3.18-3.06 (m, 2H), 2.88 (d, J = 3.4 Hz, 1H), 2.86-2.84 (m, 1H), 2.71-2.65 (m, 1H), 2.23-2.15 (m, 1H), 1.70-1.56 (m, 1H); ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ = 155.3, 137.9, 130.1, 129.5, 128.6, 126.3, 122.0, 77.0, 45.0, 44.4, 29.6, 29.4; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3062, 3011, 2918, 1630, 1473, 1429, 1307, 1231, 1059, 874, 760, 752, 726, 677 cm⁻¹; MS (EI): m/z (%): 282 (24) [M^+], 155 (100), 128 (15), 115 (13); HRMS (EI): ber. für C₁₂H₁₁I [M^+]: 281.9905, gef.: 281.9904; Elementaranalyse: ber. (%) für C₁₂H₁₁I (281.99): C 51.09, H 3.93, gef.: C 50.96, H 3.91.

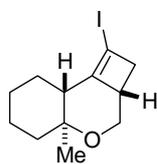
1-Iod-2,2a,3,4a,5,6,7,7a-octahydrocyclobuta[*d*]cyclopenta[*b*]pyran (171)



Eine Lösung von **118** (81 mg, 0.11 mmol, 1.0 eq) und RuCp*(MeCN)₃PF₆ (5.6 mg, 0.01 mmol, 0.1 eq) in DMF (1 ml) wurde 10 min bei RT gerührt, bevor die dunkle Lösung mit ges. NaCl_{aq} versetzt und mit Et₂O extrahiert wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC über Alox (2% Et₂O in Pentan) gereinigt und **171** als farbloses Öl (10 mg, 32% (40% brsm)) isoliert. ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 4.29 (dd, J = 10.9, 6.3 Hz, 1H), 3.26 (t, J = 10.7, 1H), 2.97-2.89 (m, 3H), 2.45 (dd, J = 11.5, 2.5 Hz, 1H), 2.06-1.99 (m, 1H), 1.93-1.66 (m, 5H), 1.53-1.44 (m, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 160.7, 86.4, 75.6, 70.6, 47.5, 44.0, 41.9, 28.2, 19.6, 18.8; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2958, 2922, 2873, 2841, 1662, 1453, 1369, 1215, 1113, 1081, 1045, 1035, 1022, 1001, 851, 747, 563 cm⁻¹; MS (EI): m/z (%): 276 (100) [M^+], 246 (11), 149 (17), 131 (19), 119 (28), 105 (36), 91 (93), 79 (67), 67 (22), 55 (20), 51 (15), 39 (38); HRMS (EI): ber. für C₁₀H₁₃OI [M^+]: 276.0011, gef.: 276.0008; Elementaranalyse: ber. (%) für C₁₀H₁₃OI (276.11): C 43.50 H 4.75, gef.: C 43.42, H 4.68.

(2a*S*,4a*S*,8a*R*)-1-Iod-2a,3,4a,5,6,7,8,8a-octahydro-2*H*-cyclobuta[*c*]chromen (172)

Eine Lösung von **119** (62 mg, 0.2 mmol, 1.0 eq) und $\text{RuCp}^*(\text{MeCN})_3\text{PF}_6$ (7.2 mg, 0.01 mmol, 0.07 eq) in DMF (1.4 ml) wurde 40 min bei RT gerührt, bevor die dunkle Lösung mit ges. NaCl_{aq} versetzt und mit Et_2O extrahiert wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC über Alox (5% Et_2O in Pentan) gereinigt und **172** als farbloses Öl (43 mg, 70%, 83% *ee* (bestimmt mittels HPLC: 150 mm Chiralpak AD-RH, \varnothing 4.6 mm, $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ = 85/15, 0.5 ml/min, 4.4 MPa, 298 K, DAD, 220 nm)) isoliert. $[\alpha]_D^{20} = -58.9$ ($c = 1.00$, CH_2Cl_2); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.94$ (dd, $J = 10.7, 6.2$ Hz, 1H), 2.91 (t, $J = 10.6$ Hz, 1H), 2.65-2.59 (m, 2H), 2.51 (ddd, $J = 12.9, 4.0, 3.2$ Hz, 1H), 2.07 (ddd, $J = 12.9, 2.6, 1.4$ Hz, 1H), 1.97-1.85 (m, 2H), 1.78-1.72 (m, 1H), 1.52-1.43 (m, 3H), 1.38-1.28 (m, 1H), 1.12-0.85 (m, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 159.1, 82.8, 74.3, 72.6, 46.5, 44.8, 41.5, 32.8, 25.2, 25.1, 24.4$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2929, 2857, 1648, 1448, 1362, 1215, 1151, 1073, 1058, 1028, 1003, 934, 738$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 290 (92) [M^+], 163 (44), 145 (23), 133 (12), 119 (26), 105 (33), 91 (100), 81 (28), 79 (54), 67 (44), 55 (25), 41 (42); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{OI}$ [M^+][M^+]: 290.0168, gef.: 290.0171; Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{IO}$ (290.14): C 45.54, H 5.21, gef.: C 45.61, H 5.25.

1-Iod-4a-methyl-2a,3,4a,5,6,7,8,8a-octahydro-2*H*-cyclobuta[*c*]chromen (173)

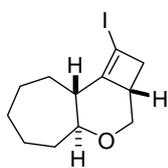
Eine Lösung von **121** (83.2 mg, 0.27 mmol, 1.0 eq) und $\text{RuCp}^*(\text{MeCN})_3\text{PF}_6$ (6.9 mg, 0.014 mmol, 0.05 eq) in DMF (1.4 ml) wurde 5 min bei RT gerührt, bevor die dunkle Lösung mit ges. NaCl_{aq} versetzt und mit Et_2O extrahiert wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC über Alox (5% Et_2O in Pentan) gereinigt und **173** als farbloses Öl (66 mg, 79%) isoliert. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.90$ (dd, $J = 11.5, 7.0$ Hz, 1H), 3.68 (dd, $J = 11.5, 10.2$ Hz, 1H), 3.01-2.95 (m, 1H), 2.90 (ddd, $J = 12.8, 4.0, 2.8$ Hz, 1H), 2.50 (ddd, $J = 12.8, 2.6, 1.4$ Hz, 1H), 2.26-2.21 (m, 1H), 1.83-1.75 (m, 2H), 1.74-1.64 (m, 2H), 1.60-1.42 (m, 3H), 1.35-1.23 (m, 1H), 1.16 (s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 158.3, 76.7, 73.9, 67.5, 50.7, 44.9, 42.4, 38.9, 25.8, 23.7, 22.2, 15.8$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2931, 2863, 1655, 1445, 1373, 1210, 1098, 1059, 1047, 1022, 884, 740$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 304 (61) [M^+], 177 (14), 150 (82), 133 (34), 119 (59), 105 (21), 91 (100), 79 (31), 65 (16), 55 (11), 43 (100); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{IO}$ [M^+]: 304.0324, gef.: 304.0326; Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{IO}$ (304.17): C 47.38 H 5.63, gef.: C 47.30, H 5.60.

1-Iod-2,2a,3,4a,5,6,7,8,9,9a-decahydrocyclobuta[d]cyclohepta[b]pyran (174)

Eine Lösung von **120** (43 mg, 0.14 mmol, 1.0 eq) und $\text{RuCp}^*(\text{MeCN})_3\text{PF}_6$ (7.2 mg, 0.014 mmol, 0.1 eq) in DMF (1.4 ml) wurde 10 min bei RT gerührt, bevor die dunkle Lösung mit ges. NaCl_{aq} versetzt und mit Et_2O extrahiert wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt und der Rückstand *via* FC über Alox (5% Et_2O in Pentan) gereinigt. **174** wurde als farbloses Öl als Mischung zweier Diastereomere (34 mg, Diastereomerenverhältnis 3/1, 79%) isoliert.

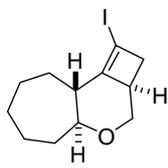
Die Diastereomere konnten *via* präparativer HPLC (150 mm YMC, \varnothing 20 mm, $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O} = 90/10$, 10.0 ml/min, 5.4 MPa, 308 K, UV, 220 nm) getrennt werden.

Hauptisomer:

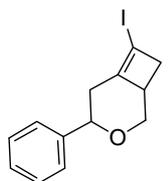


^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 3.95$ (dd, $J = 11.3, 4.5$ Hz, 1H), 3.82 (dd, $J = 11.3, 8.0$ Hz, 1H), 3.20-3.08 (m, 2H), 3.02 (dd, 12.4, 3.9 Hz, 1H), 2.54 (dt, $J = 12.2, 1.5$ Hz, 1H), 2.31 (bt, $J = 10.2$ Hz, 1H), 2.07-1.97 (m, 1H), 1.77-1.36 (m, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 158.8, 79.4, 79.1, 70.4, 45.3, 44.5, 39.9, 34.8, 29.1, 28.4, 25.8, 25.1$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2921, 2853, 1656, 1454, 1355, 1239, 1085, 1056, 866$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 304 (55) [M^+], 177 (25), 159 (14), 133 (21), 117 (26), 105 (35), 91 (100), 79 (73), 67 (48), 55 (31), 41 (54), 29 (23); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{OINa}$ [$M+\text{Na}^+$]: 327.0216, gef.: 327.0216; Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{IO}$ (304.17): C 47.38 H 5.63, gef.: C 47.49, H 5.72.

Nebenisomer:



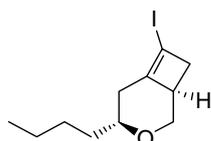
^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 4.20$ (dd, $J = 10.6, 6.0$ Hz, 1H), 3.16 (t, $J = 10.6$ Hz, 1H), 2.97-2.90 (m, 2H), 2.82 (ddd, $J = 9.7, 4.0, 3.4$ Hz, 1H), 2.36 (ddd, $J = 13.0, 2.9, 1.4$ Hz, 1H), 2.32-2.24 (m, 1H), 2.17-2.09 (m, 1H), 2.04-1.97 (m, 1H), 1.83-1.74 (m, 1H), 1.70-1.43 (m, 7H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 159.9, 85.4, 74.7, 74.5, 46.9, 45.2, 41.7, 36.4, 27.3, 25.8, 24.1, 23.2$; IR (Film): 2921, 2856, 1775, 1732, 1713, 1534, 1455, 1357, 1217, 1064, 1046, 906 cm^{-1} ; MS (EI): 304 (94) [M^+], 194 (13), 177 (49), 159 (13), 147 (12), 133 (21), 117 (25), 105 (36), 91 (100), 79 (68), 67 (49), 55 (30), 41 (49), 29 (19); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{OI}$ [M^+]: 304.0324, gef.: 304.0322.

7-Iod-4-phenyl-3-oxabicyclo[4.2.0]oct-6-en (175)

Eine Lösung von **125** (24 mg, 0.08 mmol, 1.0 eq) und $\text{RuCp}^*(\text{MeCN})_3\text{PF}_6$ (3.8 mg, 0.01 mmol, 0.1 eq) in DMF (1 ml) wurde 30 min bei RT gerührt, bevor die dunkle Lösung mit ges. NaCl_{aq} versetzt und mit Et_2O extrahiert wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC über Alox (4% Et_2O in Pentan) gereinigt und **172** als farbloses Öl (11 mg, $\approx 42\%$) isoliert. **172** enthält noch $\approx 10\%$ **125**, das nicht abgetrennt werden konnte. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.38$ -7.26 (m, 5H), 4.41 (ddd, $J = 10.8, 6.2, 0.8$ Hz, 1H), 4.22 (dd, $J = 10.8, 3.2$ Hz, 1H), 3.39 (t, $J = 10.7$ Hz, 1H), 3.16-3.11

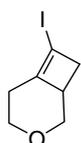
(m, 1H), 3.02 (dt, $J = 13.1, 3.8$ Hz, 1H), 2.56 (ddd, $J = 13.1, 2.8, 1.3$ Hz, 1H), 2.43 (dd, $J = 13.5, 3.2$ Hz, 1H), 2.24-2.16 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 158.2, 142.4, 128.7, 128.0, 126.2, 80.0, 79.0, 75.2, 44.5, 42.1, 36.5$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3062, 3029, 2923, 2845, 1653, 1495, 1451, 1354, 1245, 1069, 1048, 1028, 971, 879, 758, 719, 698, 647$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 312 (37) [M^+], 206 (39), 107 (15), 79 (100), 51 (18); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{OI}$ [M^+]: 312.0011, gef.: 312.0010.

(1R,4R)-4-Butyl-7-iod-3-oxabicyclo[4.2.0]oct-6-en (176)

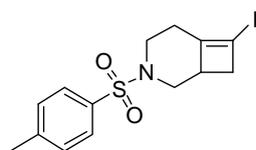


Eine Lösung von **129** (50 mg, 0.17 mmol, 1.0 eq) und $\text{RuCp}^*(\text{MeCN})_3\text{PF}_6$ (4.4 mg, 0.01 mmol, 0.05 eq) in THF (1 ml) wurde 50 min bei RT gerührt. Die dunkle Lösung wurde nach 2 h mit ges. NaCl_{aq} versetzt und mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC über Alox (4% Et_2O in Pentan) gereinigt und **176** als farbloses Öl (9 mg, 18% (36% brsm), 84% *ee* (bestimmt mittels HPLC: 150 mm Chiralcel OJ-R, \varnothing 4.6 mm, $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O} = 75/25$, 0.5 ml/min, 8.4 MPa, 298 K, UV, 220 nm)) isoliert. $[\alpha]_D^{20} = +29.6$ ($c = 1.21$ in Et_2O); ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 4.22$ (ddd, $J = 10.7, 6.0, 0.6$ Hz, 1H), 3.16 (t, $J = 10.5$ Hz, 1H), 3.15-3.09 (m, 1H), 3.01-2.97 (m, 1H), 2.94 (dt, $J = 12.9, 3.8$ Hz, 1H), 2.49-2.45 (m, 1H), 2.15 (dd, $J = 13.3, 3.0$ Hz, 1H), 1.89-1.81 (m, 1H), 1.62-1.28 (m, 6H), 0.90 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 158.9, 78.3, 78.2, 74.7, 44.8, 42.1, 36.5, 34.6, 28.0, 23.1, 14.2$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2954, 2928, 2858, 1655, 1465, 1428, 1364, 1242, 1229, 1209, 1150, 1070, 1038, 1021, 971, 912, 869, 840, 776, 646, 489$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 292 (25) [M^+], 206 (35), 79 (100), 41 (12); HRMS (CI): ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{IO}$ [M^+]: 292.0324, gef.: 292.0320.

7-Iod-3-oxabicyclo[4.2.0]oct-6-en (177)



Eine Lösung von **132** (40 mg, 0.17 mmol, 1.0 eq) und $\text{RuCp}^*(\text{MeCN})_3\text{PF}_6$ (4.3 mg, 0.01 mmol, 0.05 eq) in DMF (1 ml) wurde 20 min bei RT gerührt, bevor die dunkle Lösung mit ges. NaCl_{aq} versetzt und mit Et_2O extrahiert wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC über Alox (3% Et_2O in Pentan) gereinigt und **177** als leicht gelbes Öl (25 mg, 63%) isoliert. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 4.21$ (dd, $J = 10.5, 5.7$ Hz, 1H), 4.04 (dd, $J = 10.9, 6.6$ Hz, 1H), 3.20 (ddd, $J = 11.6, 11.0, 3.3$ Hz, 1H), 3.13 (t, $J = 10.4$ Hz, 1H), 3.05-3.00 (m, 1H), 2.96 (dt, $J = 13.0, 3.7$ Hz, 1H), 2.50 (ddd, $J = 12.9, 2.8, 1.1$ Hz, 1H), 2.31-2.21 (m, 1H), 2.06 (dd, $J = 13.6, 2.9$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 158.0, 78.2, 75.2, 67.7, 45.0, 42.7, 29.1$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2955, 2921, 2842, 1654, 1458, 1426, 1366, 1218, 1200, 1071, 1049, 892$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 236 (65) [M^+], 109 (73), 77 (100), 53 (41), 39 (24); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_7\text{H}_9\text{OI}$ [M^+]: 235.9698, gef.: 235.9700.

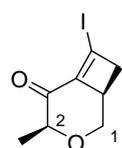
7-Iod-3-tosyl-3-azabicyclo[4.2.0]oct-6-en (178)

Eine Lösung von **135** (57 mg, 0.15 mmol, 1.0 eq) und $\text{RuCp}^*(\text{MeCN})_3\text{PF}_6$ (6.9 mg, 0.014 mmol, 0.09 eq) in DMF (1.4 ml) wurde 5 min bei RT gerührt, bevor die dunkle Lösung mit ges. NaCl_{aq} versetzt und mit Et_2O extrahiert wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden teilweise *in vacuo* entfernt und der Rückstand mit Pentan versetzt, so dass eine $\approx 1/1$ -Mischung aus Pentan/ Et_2O erhalten wurde. Die Lösung wurde durch ein dünnes Florisil®-Polster filtriert, die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und **178** als leicht gelbes Öl (36 mg, 63%) isoliert. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.62 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.34 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 4.13 (ddd, J = 10.2, 6.2, 1.3 Hz, 1H), 4.01-3.93 (m, 1H), 3.06-3.00 (m, 1H), 2.99-2.94 (m, 1H), 2.43-2.39 (m, 4H), 2.31-2.24 (m, 2H), 2.18-2.13 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ = 157.1, 144.2, 135.0, 130.1, 127.6, 79.7, 53.7, 46.5, 43.5, 42.6, 27.4, 21.6; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2922, 2845, 1724, 1656, 1597, 1458, 1349, 1337, 1306, 1163, 1093, 885, 677 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 389 (9) [M^+], 262 (100), 155 (34), 106 (21), 91 (48), 77 (14); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{INO}_2\text{SNa}$ [$M+\text{Na}^+$]: 411.9839, gef.: 411.9841; Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{INO}_2\text{S}$ (389.25): C 43.20 H 4.14, gef.: C 43.32, H 4.10.

179, 180 und 181

Eine Lösung von **147** (52 mg, 0.19 mmol, 1.0 eq) und $\text{RuCp}^*(\text{MeCN})_3\text{PF}_6$ (5.0 mg, 0.01 mmol, 0.05 eq) in DMF (1 ml) wurde 5 min bei 0 °C gerührt, bevor die dunkle Lösung mit zuvor auf 0 °C gekühlter, ges. NaCl_{aq} versetzt und mit ebenfalls auf 0 °C gekühltem Et_2O extrahiert wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit auf 0 °C gekühlter ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden teilweise bei 30 °C *in vacuo* entfernt, der Rückstand durch ein dünnes Florisil®-Polster, das anschließend mit Et_2O gewaschen wurde, filtriert. Die Lösungsmittel wurden bei 30 °C *in vacuo* entfernt und die isomeren Produkte als braunes Öl (29 mg, 56%, **180/179** = 3.5/1 Isomerenmischung) isoliert.

Die Isomere können *via* FC über Florisil (7% Et_2O in Pentan) getrennt werden. Das Hauptisomer lagert sich bei RT in CH_2Cl_2 in das Dien **181** um, das unter denselben Bedingungen einfacher abgetrennt werden kann, ist aber bei -18 °C stabil.

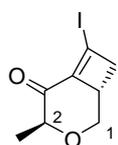
7-Iod-4-methyl-3-oxabicyclo[4.2.0]oct-6-en-5-on (180) (Hauptisomer, *cis*-Substitution)²⁰

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , 253K): δ = 4.08 (q, J = 7.0 Hz, 1H), 4.00 (dd, J = 11.4, 6.7 Hz, 1H), 3.77 (dd, J = 11.4, 8.4 Hz, 1H), 3.54-3.47 (m, 1H), 3.19 (dd, J = 15.7, 4.3 Hz, 1H), 2.81 (dd, J = 15.7, 1.6 Hz, 1H), 1.27 (d, J = 7.0 Hz, 3H); ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2 , 253K): δ = 195.0, 151.3, 98.2, 78.0, 66.0, 45.4, 44.7, 15.6; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2972, 2929, 2861, 1694, 1584, 1356, 1197, 1129, 1098, 1050, 990, 835 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 264 (7) [M^+],

²⁰Die chemischen Verschiebungen von 66.0 ppm (C1) und 78.0 ppm (C2) deuten darauf hin, dass die Methylgruppe und die Cyclobuten-Methylengruppe *cis* zueinander stehen.

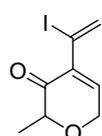
236 (47), 206 (32), 93 (27), 81 (16), 65 (100), 39 (54); HRMS (ESI): ber. für $C_8H_9O_2I$ [M^+]: 263.9647, gef.: 263.9645.

7-Iod-4-methyl-3-oxabicyclo[4.2.0]oct-6-en-5-on (179) (Nebenisomer, *trans*-Substitution)²¹



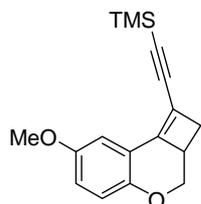
m.p.: 74-77 °C; 1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 4.29 (dd, J = 10.7, 5.5 Hz, 1H), 3.97 (q, J = 6.8 Hz, 1H), 3.64-3.59 (m, 1H), 3.49 (t, J = 10.8 Hz, 1H), 3.17 (dd, J = 15.8, 4.2 Hz, 1H), 2.78 (dd, J = 15.9, 1.6 Hz, 1H), 1.36 (d, J = 6.8 Hz, 3H); ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 193.8, 153.5, 96.3, 81.7, 71.8, 48.4, 43.9, 16.1; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2932, 2850, 1769, 1694, 1582, 1099, 1056, 845, 741 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 264 (9) [M^+], 236 (42), 206 (32), 93 (26), 81 (16), 79 (15), 65 (100), 43 (29), 39 (56); HRMS (ESI): ber. für $C_8H_9O_2I$ [M^+]: 263.9647, gef.: 263.9649.

4-(1-Iodovinyl)-2-methyl-2H-pyran-3(6H)-on (181)



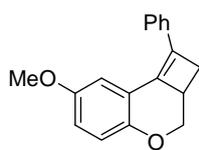
1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.21 (dd, J = 3.7, 2.9 Hz, 1H), 6.77 (d, J = 1.3 Hz, 1H), 6.24 (d, J = 1.5 Hz, 1H), 4.50-4.48 (m, 2H), 4.08 (dq, J = 6.6, 1.3 Hz, 1H), 1.37 (d, J = 6.6 Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ = 191.9, 148.5, 135.7, 132.1, 98.0, 76.5, 63.9, 14.5; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2985, 2936, 2814, 1691, 1367, 1208, 1143, 1087, 910 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 264 (11) [M^+], 221 (57), 137 (11), 93 (59), 65 (100), 43 (18), 39 (63); HRMS (ESI): ber. für $C_8H_9O_2I$ [M^+]: 263.9647, gef.: 263.9644; Elementaranalyse: ber. (%) für $C_8H_9O_2I$ (264.06): C 36.39 H 3.44, gef.: C 36.45, H 3.49.

((7-Methoxy-2a,3-dihydro-2H-cyclobuta[c]chromen-1-yl)ethynyl)trimethylsilan (182)

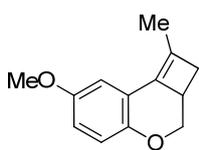


Zu einer Lösung von CuI (12 mg, 0.06 mmol, 0.2 eq) und $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (23 mg, 0.03 mmol, 0.1 eq) in Et_3N (2.5 ml) wurde bei 0 °C **150** (100 mg, 0.32 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Nach 10 min wurde Trimethylsilylacteylen (0.05 ml, 0.35 mmol, 1.1 eq) zugetropft, die Reaktionsmischung auf RT erwärmt und 2 h gerührt. Et_3N wurde *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC über Alox (5% Ethylacetat in Hexan) gereinigt und **182** als gelbes Öl (70 mg, 77%) isoliert. 1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 6.97 (d, J = 2.9 Hz, 1H), 6.80 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 6.76 (dd, J = 9.0, 2.9 Hz, 1H), 4.56 (dd, J = 10.0, 5.9 Hz, 1H), 3.82 (dd, J = 12.1, 10.1 Hz, 1H), 3.77 (s, 3H), 2.98 (dd, J = 13.4, 4.7 Hz, 1H), 2.93-2.87 (m, 1H), 2.47 (dd, J = 13.4, 2.0 Hz, 1H), 0.24 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ = 154.1, 149.9, 147.2, 119.4, 118.3, 117.3, 116.3, 108.2, 100.6, 99.9, 72.8, 55.9, 36.1, 33.6, 0.0; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2957, 2915, 2833, 2131, 1682, 1484, 1250, 1204, 1038, 845, 760 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 284 (100) [M^+], 269 (41), 253 (11), 241 (27), 225 (15), 211 (13), 195 (17), 161 (19), 73 (45); HRMS (ESI): ber. für $C_{17}H_{20}O_2Si$ [M^+]: 284.1233, gef.: 284.1234; Elementaranalyse: ber. (%) für $C_{17}H_{20}O_2Si$ (284.43): C 71.79, H 7.09, gef.: C 71.88, H 6.95.

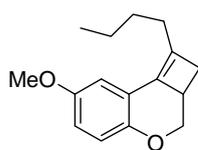
²¹Die chemischen Verschiebungen von 71.8 ppm (C1) und 81.7 ppm (C2) deuten darauf hin, dass die Methylgruppe und die Cyclobuten-Methylengruppe *trans* zueinander stehen.

7-Methoxy-1-phenyl-2a,3-dihydro-2H-cyclobuta[c]chromen (183) (analog Fürstner *et al.*^[84])

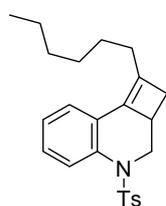
Zu einer Lösung von Phenylmagnesiumbromid (1 M in THF, 0.44 mmol, 2.0 eq) in einer Mischung von THF (3.5 ml) und Et₂O (0.5 ml) wurde bei -78 °C 9-BBN-OMe (0.06 ml, 0.44 mmol, 2.0 eq) zugegeben und die Reaktionsmischung 15 min gerührt, bevor sie auf RT erwärmt wurde. Nach weiteren 60 min wurde eine Lösung von **150** (70 mg, 0.22 mmol, 1.0 eq) in DMF (3.5 ml), gefolgt von Pd(dppf)Cl₂ (8 mg, 0.01 mmol, 0.05 eq) und AsPh₃ (6.7 mg, 0.02 mmol, 0.1 eq), zugegeben. Das Gemisch wurde 4 h bei 60 °C und 3 h bei 80 °C gerührt, bevor es auf RT gekühlt, über Alox filtriert, mit ges. NaCl_{aq} versetzt und mit Ethylacetat extrahiert wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC über Alox (3% Ethylacetat in Hexan) gereinigt und **183** als farbloser Feststoff (33 mg, 56%) isoliert. m.p.: 107-108 °C; ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.60-7.57 (m, 2H), 7.43-7.39 (m, 2H), 7.32-7.28 (m, 1H), 7.17 (d, *J* = 2.9 Hz, 1H), 6.83 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 6.77 (dd, *J* = 8.9, 3.0 Hz, 1H), 4.66 (dd, *J* = 10.0, 5.7 Hz, 1H), 3.90 (dd, *J* = 12.0, 10.0 Hz, 1H), 3.79 (s, 3H), 3.14 (dd, *J* = 13.8, 4.6 Hz, 1H), 2.93-2.87 (m, 1H), 2.53 (dd, *J* = 13.8, 1.8 Hz, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 153.7, 149.7, 136.9, 135.8, 134.6, 128.9, 128.1, 126.2, 120.2, 118.0, 115.5, 110.4, 72.9, 56.1, 32.2, 31.5; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2935, 2904, 2830, 1572, 1480, 1196, 1042, 760, 692 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 264 (100) [*M*⁺], 237 (17), 187 (14), 165 (11), 161 (19); HRMS (ESI): ber. für C₁₈H₁₆O₂ [*M*⁺]: 264.1150, gef.: 264.1151; Elementaranalyse: ber. (%) für C₁₈H₁₆O₂ (264.32): C 81.79 H 6.10, gef.: C 81.72, H 6.02.

7-Methoxy-1-methyl-2a,3-dihydro-2H-cyclobuta[c]chromen^[268] (184)

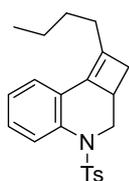
150 (50 mg, 0.16 mmol, 1.0 eq) wurde bei -20 °C zu einer Lösung von [Li(tmeda)]₂[Fe(C₂H₄)₄] (7.3 mg, 0.018 mmol, 0.1 eq) in THF (1 ml) gelöst. zugegeben, woraufhin die Farbe der Mischung von grün zu rot wechselte. Methylmagnesiumbromid (3 M in Et₂O, 0.38 mmol, 2.4 eq) wurde bei -20 °C zugetropft, die Reaktion nach 25 min mit ges. NH₄Cl_{aq} gestoppt und das Gemisch mit ges. NaCl_{aq} gewaschen. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet, die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC über Alox (5% Et₂O in Pentan) gereinigt und **184** als farbloses Öl (17 mg, 55%) isoliert. ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 6.77-6.75 (m, 2H), 6.66 (dd, *J* = 8.9, 3.0 Hz, 1H), 4.55 (dd, *J* = 9.9, 5.5 Hz, 1H), 3.76-3.10 (m, 4H), 2.83-2.78 (m, 1H), 2.75-2.68 (m, 1H), 2.15 (dt, *J* = 14.2, 1.5 Hz, 1H), 1.92 (dd, *J* = 1.9, 1.5 Hz, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 153.9, 148.9, 137.3, 134.3, 120.6, 117.7, 114.1, 109.3, 73.4, 56.0, 36.1, 32.3, 15.9; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2930, 2905, 2860, 2829, 1610, 1572, 1482, 1431, 1305, 1256, 1198, 1169, 1039, 977 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 202 (92) [*M*⁺], 187 (100), 175 (22), 161 (32), 144 (16), 128 (14), 115 (19), 91 (13), 77 (10); HRMS (EI): ber. für C₁₃H₁₄O₂ [*M*⁺]: 202.0994, gef.: 202.0996; Elementaranalyse: ber. (%) für C₁₃H₁₄O₂ (202.25): C 77.20 H 6.98, gef.: C 77.29, H 7.08.

1-Butyl-7-methoxy-2a,3-dihydro-2H-cyclobuta[c]chromen (185) (analog *Negishi et al.*^[92])

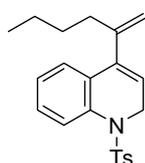
Zu einer Lösung von **150** (138 mg, 0.4 mmol, 1.0 eq) in Et₂O (0.8 ml) wurde bei -78 °C langsam *n*BuLi (1.6 M in Hexan, 0.5 mmol, 1.1 eq) zugegeben und die Reaktionsmischung 30 min bei RT gerührt. THF (0.4 ml) wurde zugetropft und nach weiteren 45 min zeigte GC/MS-Kontrolle kompletten Umsatz. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Wasser gestoppt, die Mischung mit Et₂O extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC über Alox (3% Et₂O in Pentan) gereinigt und **185** als farbloses Öl (70 mg, 72%) isoliert. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.81 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 6.77 (d, *J* = 3.0 Hz, 1H), 6.68 (dd, *J* = 8.9, 3.0 Hz, 1H), 4.59 (dd, *J* = 9.8, 5.5 Hz, 1H), 3.78 (s, 3H), 3.76 (dd, *J* = 11.5, 9.9 Hz, 1H), 2.82-2.71 (m, 2H), 2.31-2.27 (m, 2H), 2.16 (dd, *J* = 13.9, 1.2 Hz, 1H), 1.54-1.47 (m, 2H), 1.42-1.33 (m, 2H), 0.93 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 153.3, 148.5, 141.3, 133.5, 120.2, 117.4, 113.7, 109.5, 73.2, 55.7, 33.8, 31.5, 29.7, 29.6, 22.6, 13.9; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2956, 2928, 2859, 2830, 1611, 1573, 1482, 1432, 1295, 1258, 1197, 1169, 1040, 990, 814 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 244 (62) [*M*⁺], 201 (100), 187 (82), 161 (15), 115 (12); HRMS (ESI): ber. für C₁₆H₂₀O₂ [*M*⁺]: 244.1463, gef.: 244.1462.

1-Hexyl-4-tosyl-2,2a,3,4-tetrahydrocyclobuta[c]quinolin^[268] (**186**)

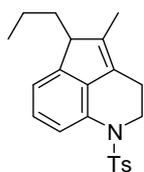
155 (74 mg, 0.17 mmol, 1.0 eq) wurde bei -20 °C zu einer Lösung von [Li(tmeda)]₂[Fe(C₂H₄)₄] (7.0 mg, 0.017 mmol, 0.1 eq) in THF (1 ml) zugegeben, woraufhin die Farbe der Reaktionsmischung von grün zu rot wechselte. Hexylmagnesiumbromid (2 M in Et₂O, 2.4 eq) wurde bei -20 °C zugetropft, die Reaktion nach 25 min mit ges. NH₄Cl_{aq} gestoppt, das Gemisch mit ges. NaCl_{aq} versetzt und mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC über Alox (10-25% Et₂O in Pentan) gereinigt und **186** als farbloses Öl (37 mg, 51%) isoliert. ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.77 (dd, *J* = 7.8, 1.4 Hz, 1H), 7.49 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.26 (dd, *J* = 7.4, 1.8 Hz, 1H), 7.22 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.20-7.22 (m, 2H), 4.68 (dd, *J* = 13.2, 5.2 Hz, 1H), 3.05 (dd, *J* = 13.1, 0.8 Hz, 1H), 2.61 (dd, *J* = 14.4, 4.2 Hz, 1H), 2.38 (s, 3H), 2.30-2.14 (m, 3H), 2.09 (bd, *J* = 14.5 Hz, 1H), 1.45-1.38 (m, 2H), 1.29-1.21 (m, 6H), 0.85 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 144.2, 144.1, 137.9, 135.7, 135.1, 130.0, 127.4, 126.9, 125.8, 125.6, 125.5, 125.1, 53.53, 34.6, 32.0, 31.3, 30.1, 29.5, 27.5, 22.9, 21.6, 14.2; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3065, 2928, 2855, 1655, 1598, 1459, 1353, 1165, 1091, 1024, 853, 814, 757, 659, 576 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 395 (30) [*M*⁺], 240 (100), 168 (31), 155 (20), 130 (19), 91 (13); HRMS (EI): ber. für C₂₄H₂₉NO₂S [*M*⁺]: 395.1919, gef.: 395.1918.

1-Butyl-4-tosyl-2,2a,3,4-tetrahydrocyclobuta[c]quinolin (187)

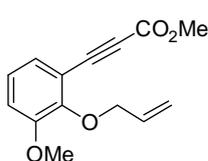
Zu einer Lösung von **155** (340 mg, 0.8 mmol, 1.0 eq) in Et₂O (5ml) wurde bei -78 °C *n*BuLi (1.6 M in Hexan, 0.86 mmol, 1.1 eq) zugegeben und die Mischung auf RT erwärmt, bevor nach 5 min bei RT THF (7 ml) zugegeben wurde. Das Gemisch färbte sich rot und nach 30 min wurde die Reaktion mit ges. NaCl_{aq} gestoppt. Die Mischung wurde mit Ethylacetat extrahiert, mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (10% Ethylacetat in Hexan) gereinigt und **187** als gelber Feststoff (90 mg, 31%) isoliert. m.p.: 45-48 °C; ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.77 (dd, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 1H), 7.50 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.27 (dd, *J* = 7.3, 1.9 Hz, 1H), 7.23 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.20-7.11 (m, 2H), 4.68 (dd, *J* = 13.1, 5.2 Hz, 1H), 3.05 (dd, *J* = 13.1, 12.2 Hz, 1H), 2.64-2.59 (m, 1H), 2.38 (s, 3H), 2.24-2.15 (m, 3H), 2.09-2.05 (m, 1H), 1.45-1.37 (m, 2H), 1.35-1.25 (m, 2H), 0.88 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 144.2, 138.0, 135.8, 135.2, 130.0, 127.4, 127.0, 125.8, 125.6, 125.1, 53.5, 34.6, 31.4, 29.8, 29.8, 23.0, 21.6, 14.0; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3063, 3027, 2927, 2871, 1654, 1598, 1458, 1349, 1160, 1090, 1023, 852, 813, 755, 729, 672, 658 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 367 (34) [*M*⁺], 212 (100), 168 (37), 155 (25), 130 (20). 91 (9); HRMS (ESI): ber. für C₂₂H₂₅NO₂SNa [*M*+Na⁺]: 390.1498, gef.: 390.1504; Elementaranalyse: ber. (%) für C₂₂H₂₅NO₂S (367.50): C 71.90 H 6.86, gef.: C 71.78, H 6.81.

4-(Hex-1-en-2-yl)-1-tosyl-1,2-dihydroquinolin (188)

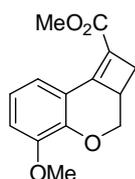
Eine Lösung von **187** (30 mg, 0.08 mmol, 1.0 eq) wurde in trockenem D₈-Toluol auf 110 °C erhitzt. Die Reaktion wurde mittels ¹H NMR verfolgt und nach 6 h vollständiger Umsatz beobachtet. Ohne weitere Aufarbeitung wurde die Reaktionsmischung *via* FC (10% Et₂O in Pentan) gereinigt und **188** als leicht gelbes Öl (26 mg, 88%) isoliert. ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.72 (dd, *J* = 8.0, 1.1 Hz, 1H), 7.35-7.32 (m, 2H), 7.29 (dd, *J* = 8.0, 1.5 Hz, 1H), 7.19 (dt, *J* = 7.7, 1.3 Hz, 1H), 7.11-7.08 (m, 3H), 5.49 (t, *J* = 4.4 Hz, 1H), 4.94 (dd, *J* = 3.4, 1.5 Hz, 1H), 4.61-4.60 (m, 1H), 4.43 (d, *J* = 4.4 Hz, 2H), 2.31 (s, 3H), 1.73-1.69 (m, 2H), 1.24-1.11 (m, 4H), 0.86 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 147.2, 143.9, 140.1, 137.2, 135.9, 130.5, 129.6, 128.2, 127.7, 127.4, 126.7, 126.1, 120.4, 114.4, 45.7, 35.3, 30.1, 22.7, 21.6, 14.1; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3063, 3032, 2957, 2930, 2859, 1629, 1598, 1480, 1451, 1354, 1163, 1090, 813, 768, 682 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 367 (28) [*M*⁺], 212 (100), 168 (31), 155 (23), 130 (17); HRMS (ESI): ber. für C₂₂H₂₅NO₂SNa [*M*+Na⁺]: 390.1498, gef.: 390.1496.

4-Methyl-5-propyl-1-tosyl-1,2,3,5-tetrahydrocyclopenta[de]quinolin (189)

Maleinsäureanhydrid (6 mg, 0.06 mmol, 1.0 eq) wurde zu einer Lösung von **188** (22 mg, 0.06 mmol, 1.0 eq) in Toluol (1 ml) zugegeben und die Mischung auf 110 °C erhitzt. Nach 5 h konnte kein Umsatz beobachtet werden. MgBr₂·Et₂O (15 mg, 0.06 mmol, 1.0 eq) wurde zugegeben und nach 3 h zeigte GC/MS-Reaktionskontrolle vollständigen Umsatz. Das Gemisch wurde ohne weitere Aufarbeitung *via* FC (10% Et₂O in Pentan) gereinigt und **189** als farbloses Öl (7 mg, 32%) isoliert. ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.52-7.47 (m, 3H), 7.17-7.06 (m, 4H), 3.98 (ddd, *J* = 13.9, 6.4, 4.6 Hz, 1H), 3.78 (ddd, *J* = 14.0, 8.3, 4.4 Hz, 1H), 3.29 (t, *J* = 4.0 Hz, 1H), 2.34 (s, 3H), 2.32-2.18 (m, 2H), 1.94-1.86 (m, 1H), 1.81 (s, 3H), 1.65-1.57 (m, 1H), 1.04-0.85 (m, 2H), 0.81 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 146.6, 144.1, 139.8, 137.6, 131.3, 129.9, 128.4, 127.3, 124.8, 120.4, 119.8, 47.3, 32.3, 22.3, 21.6, 18.4, 14.5, 12.1.; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3058, 3027, 2955, 2928, 2870, 1644, 1598, 1469, 1347, 1160, 1091, 663 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 367 (45) [M⁺], 212 (100), 168 (21), 154 (13); HRMS (ESI): ber. für C₂₂H₂₅NO₂SNa [M+Na⁺]: 390.1498, gef.: 390.1495.

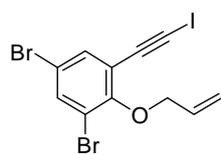
Methyl-3-(2-(allyloxy)-3-methoxyphenyl)propiolat (189A) (analog *Hatano et al.*^[269])

Zu einer Lösung von **42** (1.0 g, 3.2 mmol, 1.0 eq) in THF (10 ml) wurde bei -55 °C *n*BuLi (1.6 M in Hexan, 3.5 mmol, 1.1 eq) zugegeben und die Mischung 20 min gerührt. Methylchloroformat (0.3 ml, 3.8 mmol, 1.2 eq) wurde zuge tropft und die Reaktion nach 1.5 h bei -20 °C durch Zugabe von H₂O gestoppt. Das Gemisch wurde mit Et₂O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (20% Et₂O in Pentan) gereinigt und **198A** als leicht gelbes Öl (0.58 g, 74%) isoliert. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.10 (dd, *J* = 7.1, 2.2 Hz, 1H), 7.04-6.98 (m, 2H), 6.18-6.08 (m, 1H), 5.38 (ddd, *J* = 17.2, 3.1, 1.5 Hz, 1H), 5.23 (ddd, *J* = 10.3, 2.7, 1.1 Hz, 1H), 4.65 (dt, *J* = 6.0, 1.3 Hz, 2H), 3.86 (s, 3H), 3.83 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 154.5, 152.8, 150.8, 133.8, 125.9, 124.0, 118.3, 115.2, 114.9, 84.0, 83.4, 74.8, 56.0, 52.7; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3080, 2953, 2841, 2222, 1713, 1575, 1472, 1438, 1267, 1215, 1084, 1007, 984, 787, 747 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 246 (96) [M⁺], 214 (59), 205 (43), 187 (100), 177 (38), 173 (51), 144 (27), 131 (35), 118 (19), 103 (14), 90 (18), 75 (22), 59 (14), 41 (27); HRMS (ESI): ber. für C₁₄H₁₄O₄ [M+Na⁺]: 269.0784, gef.: 269.0784; Elementaranalyse: ber. (%) für C₁₄H₁₄O₄ (246.26): C 68.28 H 5.73, gef.: C 68.20, H 5.78.

Methyl-5-methoxy-2a,3-dihydro-2H-cyclobuta[c]chromen-1-carboxylat (189B)

Eine Lösung von **189A** (52 mg, 0.2 mmol, 1.0 eq) und PtI_2 (9.5 mg, 0.02 mmol, 0.1 eq) in Toluol (2 ml) wurde unter CO-Atmosphäre 3 h auf 80 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde auf RT abgekühlt, ohne weitere Aufarbeitung *via* FC (5-15-50% Et_2O in Pentan) gereinigt und **189B** als farbloses Öl (22 mg, 42%) isoliert.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.58 (dd, J = 7.1, 2.2 Hz, 1H), 6.94-6.88 (m, 2H), 4.83 (dd, J = 10.2, 6.1 Hz, 1H), 3.98 (dd, J = 12.6, 10.3 Hz, 1H), 3.88 (s, 3H), 3.81 (s, 3H), 3.02 (dd, J = 13.7, 4.6 Hz, 1H), 2.97-2.91 (m, 1H), 2.54 (dd, J = 13.7, 1.8 Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 163.2, 150.7, 148.4, 146.0, 125.1, 120.5, 119.7, 118.2, 113.4, 72.5, 56.0, 51.3, 31.6, 31.5; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2951, 2839, 1704, 1644, 1573, 1485, 1434, 1264, 1252, 1228, 1126, 754 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 246 (100) [M^+], 231 (27), 215 (16), 187 (92), 171 (17), 161 (24), 144 (25), 128 (15), 115 (42); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Na}$ [$M+\text{Na}^+$]: 269.0784, gef.: 269.0787.

2-(Allyloxy)-1,5-dibrom-3-(iodethinyl)benzol (189C)

Eine Lösung von Iodoform (2.6 g, 6.6 mmol, 2.1 eq) und PPh_3 (1.5 g, 7.0 mmol, 2.2 eq) in THF (40 ml) wurde zunächst mit KOtBu (0.7 g, 6.4 mmol, 2.0 eq) und dann **49A** (1.0 g, 3.2 mmol, 1.0 eq) versetzt. Die Mischung wurde 30 min gerührt und anschließend auf -78 °C gekühlt. Zusätzliches KOtBu (1.8

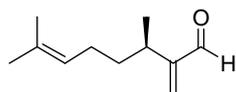
g, 16.9 mmol, 5.0 eq) wurde zugegeben, die Reaktion nach 1 h durch Zugabe ges. NaCl_{aq} gestoppt und das Gemisch auf RT erwärmt. Die Suspension wurde durch Celite® filtriert und das Filtrat mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl_{aq} gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (5% Ethylacetat in Hexan) gereinigt und **189C** als farbloser Feststoff (1.24 g, 89%) isoliert. m.p.: 64-66 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.66 (bs, 1H), 7.47 (bs, 1H), 6.17-6.07 (m, 1H), 5.42 (dd, J = 17.1, 1.6 Hz, 1H), 5.29 (d, J = 10.2 Hz, 1H), 4.63 (d, J = 5.9 Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 157.2, 136.2, 135.8, 133.0, 120.6, 119.0, 118.6, 116.1, 88.4, 75.0, 14.3; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3083, 2929, 2863, 2176, 2646, 1570, 1537, 1440, 1417, 1386, 1247, 1223, 1167, 979, 932, 903, 861, 753, 712 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 442 (32) [M^+], 401 (29), 373 (34), 315 (15), 246 (14), 234 (44), 213 (36), 206 (24), 165 (14), 155 (100), 127 (40), 98 (12), 86 (43), 41 (52); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{Br}_2\text{IO}$ [M^+]: 439.7909, gef.: 439.7908; Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{Br}_2\text{IO}$ (441.89): C 29.90 H 1.60, gef.: C 29.84, H 1.64.

5,7-Dibrom-1-iod-2a,3-dihydro-2H-cyclobuta[c]chromen (189D)

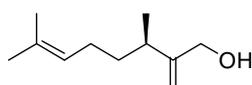
Eine Lösung von **189C** (96 mg, 0.2 mmol, 1.0 eq) und $\text{RuCp}^*(\text{MeCN})_3\text{PF}_6$ (10.9 mg, 0.02 mmol, 0.1 eq) in DMF (2.0 ml) wurde 10 min bei RT gerührt, bevor die Reaktion durch Zugabe von ges. NaCl_{aq} gestoppt, die Mischung mit Et_2O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet wurden. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt und der Rückstand wurde *via* FC über Alox (3% Et_2O in Pentan) gereinigt. **189C** und **189D** konnten nicht getrennt werden und wurden als 4/1-Gemisch erhalten. **189D** konnte erst mittels präparativer HPLC (150mm YMC, \varnothing 20 mm, MeOH/ H_2O = 90/10, 10.0 ml/min, 5.3 MPa, 308 K, SPD-10A, 220 nm) als farbloser Feststoff (13 mg, 14%) isoliert werden. m.p.: 122-124 °C; ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.64 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 7.61 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 4.73 (dd, J = 10.3, 5.5 Hz, 1H), 3.65 (dd, J = 11.8, 10.4 Hz, 1H), 3.31 (dd, J = 14.2, 4.3 Hz, 1H), 3.25-3.16 (m, 1H), 2.75 (dd, J = 14.3, 1.7 Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2C_2): δ = 150.7, 147.0, 135.4, 124.3, 121.0, 113.0, 112.4, 82.7, 73.6, 42.5, 39.0; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2967, 2919, 2865, 1639, 1541, 1461, 1428, 1225, 978, 746, 731 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 442 (73) [M^+], 315 (46), 234 (72), 206 (24), 155 (100), 127 (67), 101 (12), 75 (18), 63 (23), 51 (12); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{OBr}_2\text{I}$ [M^+]: 438.7909, gef.: 439.7907.

4.3. Ohloff–Rautenstrauch-artige Zyklisierungen von 1,5-Eninen

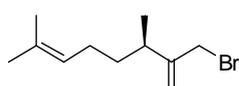
4.3.1. Anwendung der Ohloff-Rautenstrauch-Zyklisierung in der Synthese diverser Sesquiterpenderivate

(3R)- α -Methylcitronellal^[209] (248)

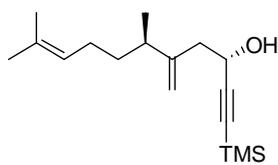
Zu einer Lösung von (3R)-(+)-Citronellal (10 ml, 55 mmol, 1.0 eq) und Formaldehyd (37% in H_2O , 42 ml, 110 mmol, 2.0 eq) in *i*PrOH (6.0 ml) wurden tropfenweise Propionsäure (0.41 ml, 5.5 mmol, 0.1 eq) und Pyrrolidin (0.46 ml, 5.5 mmol, 0.1 eq) zugegeben und die Reaktionsmischung bei 45 °C gerührt. Nach 4 h und 8 h wurde zusätzliche Propionsäure (je 0.41 ml, 5.5 mmol, 0.1 eq) und zusätzliches Pyrrolidin (je 0.46 ml, 5.5 mmol, 0.1 eq) zugetropft. Nach 20 h wurde die Reaktionsmischung mit $\text{NaHCO}_{3\text{aq}}$ verdünnt, dreimal mit CH_2Cl_2 extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (5% Et_2O in Pentan) gereinigt und **248** als farbloses Öl (5.2 g, 57 %) isoliert. Die NMR-Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[209] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 9.56 (s, 1H), 6.22 (s, 1H), 5.98 (s, 1H), 5.10-5.04 (m, 1H), 2.70 (sext, J = 6.8 Hz, 1H), 1.97-1.88 (m, 2H), 1.67 (d, J = 1.0 Hz, 3H), 1.56 (s, 3H), 1.54-1.49 (m, 1H), 1.41-1.34 (m, 1H), 1.06 (d, J = 6.9 Hz, 3H).

(3R)-3,7-Dimethyl-2-methylenoct-6-en-1-ol^[210] (**249**)

Zu einer Lösung von (3R)- α -Methylcitronellal (**248**) (5.2 g, 31 mmol, 1.0 eq) und $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (11.2 g, 31 mmol, 1.0 eq) in MeOH (70 ml) wurde bei 0 °C NaBH_4 (1.5 g, 40 mmol, 1.3 eq) langsam und portionsweise zugegeben wurde. Nach 10 min wurde die Reaktion durch Zugabe von ges. $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{aq}}$ gestoppt, die Mischung dreimal mit Et_2O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen fünf Mal mit ges. NaCl_{aq} gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt und **249** als farbloses Öl (5.1 g, 98%) isoliert. Die NMR-Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[274] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 5.11-5.06 (m, 1H), 5.05 (dd, J = 3.0, 1.5 Hz, 1H), 4.89-4.87 (m, 1H), 4.10 (bs, 2H), 2.17 (sext., J = 7.0 Hz, 1H), 1.98-1.92 (m, 2H), 1.68 (d, J = 1.1 Hz, 3H), 1.58 (s, 3H), 1.54-1.45 (m, 1H), 1.40 (bs, 1H), 1.39-1.30 (m, 1H), 1.06 (d, J = 6.9 Hz, 3H).

(3R)-2-(Brommethyl)-3,7-dimethylocta-1,6-dien (**250**) (analog *Katuzá et al.*^[211])

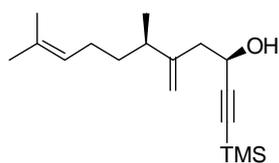
(3R)-3,7-Dimethyl-2-methylocta-6-en-1-ol (**249**) (2.0 g, 12 mmol, 1.0 eq) wurde bei 0 °C zu einer Lösung von Imidazol (1.0 g, 14 mmol, 1.2 eq) in CH_2Cl_2 (80 ml) gegeben. In einem zweiten Schlenkrohr wurde PPh_3 (3.4 g, 13 mmol, 1.1 eq) in CH_2Cl_2 (60 ml) gelöst, diese Lösung auf 0 °C gekühlt und Brom (0.64 ml, 13 mmol, 1.1 eq) langsam zugetropft. Die daraus resultierende Mischung wurde *via* Kanüle zur Lösung von **249** transferiert. Nach 10 min bei 0 °C wurde die Reaktionsmischung in Eiswasser gegossen und 1 h gerührt. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert, die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet, auf Silicagel aufgezogen, *via* FC (3% Et_2O in Pentan) gereinigt und **250** als farbloses Öl (2.4 g, 87%) isoliert. $[\alpha]_D^{20}$ = -16.6 (c = 1.04 in CH_2Cl_2); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 5.21 (d, J = 0.7 Hz, 1H), 5.12-5.08 (m, 1H), 5.00 (bs, 1H), 3.99 (bs, 2H), 2.38 (q, J = 6.9 Hz, 1H), 2.00-1.94 (m, 2H), 1.69 (d, J = 0.9 Hz, 3H), 1.60 (s, 3H), 1.58-1.49 (m, 1H), 1.42-1.32 (m, 1H), 1.10 (d, J = 6.9 Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 150.4, 131.6, 124.3, 114.2, 36.5, 36.3, 35.9, 25.7, 25.7, 20.0, 17.7; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2965, 2919, 2855, 1637, 1452, 1376, 1208, 905 cm^{-1} ; MS (70 eV): m/z (%): 232 (0.1) [M^+], 189 (3), 151 (26), 109 (22), 95 (100), 82 (38), 69 (41), 55 (33), 41 (59); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NBr}$ [$M+\text{NH}_4^+$]: 248.1014, gef.: 248.1012; Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{Br}$ (231.2): C 57.15, H 8.28; gef.: C 57.06, H 8.26.

(3S,6R)-6,10-Dimethyl-5-methylen-1-(trimethylsilyl)undec-9-en-1-in-3-ol (**255S**) (analog *Nakamura et al.*^[216])

Eine Lösung von **250** (0.34 g, 1.5 mmol, 1.05 eq) in THF (3 ml) wurde zu Zn-Staub (0.25 g, 3.8 mmol, 2.5 eq) gegeben und die Suspension 1 h bei 40 °C gerührt. In einem zweiten Schlenk-Rohr wurde bei 0 °C zu einer Lösung von 2,2'-Methylen-bis-[(4S)-4-phenyl-2-oxazolin] (**256**) (0.48 g, 1.6 mmol, 1.1 eq) in THF (4 ml) *n*BuLi (1.6 M in Hexan, 1.0 ml, 1.1 eq) tropfenweise zugegeben.

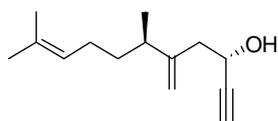
Das gebildete Allyl-Zink-Reagenz wurde *via* Kanüle zur Lösung von **256** gegeben, die Mischung 30 min bei 0 °C gerührt und anschließend auf -100 °C gekühlt. In THF (1 ml) gelöstes 3-Trimethylsilylpropinal (0.21 ml, 1.4 mmol, 1.0 eq) wurde über einen Zeitraum von 1 h per Spritzenpumpe zugetropft. Reaktionskontrolle mittels DC zeigte direkt nach Ende der Zugabe vollständigen Umsatz. Ein Gemisch aus MeOH/H₂O (1/1, 1.0 ml) wurde zugegeben, die Reaktionsmischung mit Et₂O verdünnt, auf RT erwärmt und mit NaOH_{aq} (0.5 M) gewaschen. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet, auf Silicagel aufgezogen, *via* FC (5% Et₂O in Pentan) gereinigt und **255S** als farbloses Öl (0.29 g, d.r. 1/10.4, 70%) isoliert. Die Diastereomere konnten durch präparative HPLC (250 mm YMC, Ø 30 mm, MeCN/H₂O = 60/40, 35.0 ml/min, 6.9 MPa, 308 K, UV, 210 nm) getrennt werden. $[\alpha]_D^{20} = -28.9$ (c = 0.95 in CH₂Cl₂); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):²² $\delta = 5.11-5.07$ (m, 1H), 4.94 (bs, 1H), 4.92 (d, *J* = 1.1 Hz, 1H), 4.49 (dd, *J* = 7.2, 6.1 Hz, 1H), 2.45-2.42 (m, 2H), 2.18 (q, *J* = 6.9 Hz, 1H), 1.94 (q, *J* = 7.5 Hz, 2H), 1.68 (s, 3H), 1.59 (s, 3H), 1.53-1.44 (m, 1H), 1.36-1.27 (m, 1H), 1.04 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H), 0.17 (s, 9H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 149.7, 131.5, 124.4, 111.5, 106.4, 89.5, 61.2, 42.7, 39.3, 35.7, 25.9, 25.7, 19.9, 17.7, -0.2$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3380, 2961, 2923, 2177, 1642, 1454, 1376, 1249, 1034, 883, 839, 759$ cm⁻¹; MS (70 eV): *m/z* (%): 263 (2), 217 (5), 151 (8), 136 (10), 127 (9), 109 (19), 99 (32), 95 (20), 82 (100), 73 (60), 69 (24), 55 (21), 41 (36); HRMS (ESI): ber. für C₁₇H₃₀OSiNa [*M*+Na⁺]: 301.1958, gef.: 301.1957.

(3*R*,6*R*)-6,10-Dimethyl-5-methylen-1-(trimethylsilyl)undec-9-en-1-in-3-ol (255R) (analog *Nakamura et al.*^[216])

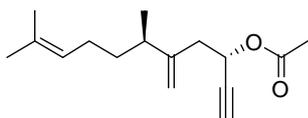


Analog **255S**, aber unter Verwendung von 2,2'-Methylen-bis-[(4*R*)-4-phenyl-2-oxazolin] (**263**); Ausbeute: 72%, d.r. 5.2/1; Trennung der Diastereomere durch präparative HPLC; $[\alpha]_D^{20} = -3.9$ (c = 0.78 in CH₂Cl₂); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 5.11-5.07$ (m, 1H), 4.93 (s, 1H), 4.92 (d, *J* = 1.1 Hz, 1H), 4.48 (t, *J* = 6.9 Hz, 1H), 2.43 (dd, *J* = 6.8, 0.5 Hz, 2H), 2.18 (q, *J* = 6.9 Hz, 1H), 1.94 (q, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.79 (bs, 1H), 1.68 (s, 3H), 1.56 (s, 3H), 1.53-1.44 (m, 1H), 1.35-1.26 (m, 1H), 1.04 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H), 0.17 (s, 9H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 149.6, 131.5, 124.5, 111.5, 106.4, 89.5, 61.3, 42.8, 39.1, 35.8, 25.8, 25.7, 19.7, 17.7, -0.2$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3349, 2961, 2923, 2176, 1643, 1454, 1376, 1249, 1033, 883, 837, 759$ cm⁻¹; MS (70 eV): *m/z* (%): 263 (3), 217 (4), 151 (9), 136 (10), 127 (10), 109 (20), 99 (33), 95 (20), 82 (100), 73 (61), 69 (24), 55 (21), 41 (36); HRMS (ESI): ber. für C₁₇H₃₀OSiNa [*M*+Na⁺]: 301.1958, gef.: 301.1955; Elementaranalyse: ber. (%) für C₁₇H₃₀OSi (278.51): C 73.31, H 10.86; gef.: C 73.42, H 10.78 (aus Diastereomergemisch).

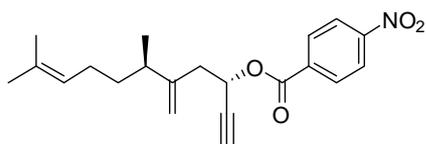
²²Das OH-Signal konnte nicht identifiziert werden.

(3S,6R)-6,10-Dimethyl-5-methylenundec-9-en-1-in-3-ol (251S)

Eine Suspension von **255S** (0.26 g, 0.95 mmol, 1.0 eq) und K_2CO_3 (0.39 g, 2.9 mmol, 3.0 eq) in MeOH (10 ml) wurde 2 h bei RT gerührt, mit Wasser verdünnt und dreimal mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. $NaCl_{aq}$ gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, auf Silicagel aufgezogen, *via* FC (10% Et_2O in Pentan) gereinigt und **251S** als farbloses Öl (0.19 g, 99%) isoliert. $[\alpha]_D^{20} = -35.0$ ($c = 1.52$ in CH_2Cl_2); 1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 5.13-5.08$ (m, 1H), 4.94 (bs, 1H), 4.92-4.91 (m, 1H), 4.52-4.47 (m, 1H), 2.50 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H), 2.45-2.42 (m, 2H), 2.16 (q, $J = 6.9$ Hz, 1H), 2.03 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H), 1.95 (q, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.68 (d, $J = 0.9$ Hz, 3H), 1.59 (s, 3H), 1.52-1.43 (m, 1H), 1.37-1.28 (m, 1H), 1.03 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 150.2$, 131.8, 124.8, 111.5, 85.2, 72.9, 61.0, 43.0, 39.7, 36.0, 26.2, 25.8, 20.0, 17.7; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3376$, 3309, 2963, 2918, 2855, 1643, 1452, 1376, 1029, 896 cm^{-1} ; MS (70 eV): m/z (%): 206 (0.1) [M^+], 145 (6), 109 (8), 95 (19), 82 (100), 67 (32), 55 (23), 41 (41); HRMS (ESI): ber. für $C_{14}H_{22}ONa$ [$M+Na^+$]: 229.1563, gef.: 229.1561.

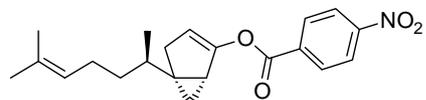
(3S,6R)-6,10-Dimethyl-5-methylenundec-9-en-1-in-3-ylacetat (266.3)

Pyridin (0.21 ml, 2.6 mmol, 3.0 eq), Essigsäurechlorid (0.18 ml, 2.6 mmol, 3.0 eq) und DMAP (53 mg, 0.4 mmol, 0.5 eq) wurden bei $0^\circ C$ zu einer Lösung von **251S** (0.18 g, 0.9 mmol, 1.0 eq) in CH_2Cl_2 (5 ml) zugegeben, die Reaktionsmischung auf RT erwärmt, 30 min gerührt und anschließend mit pH = 7-Puffer und Et_2O verdünnt. Die wässrige Phase wurde mit Et_2O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. $NaCl_{aq}$ gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, auf Silicagel aufgezogen und *via* FC (10% Et_2O in Pentan) gereinigt. **266.3** wurde als farbloses Öl (0.21 g, 97%) isoliert. $[\alpha]_D^{20} = -66.1$ ($c = 0.95$ in CH_2Cl_2); 1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 5.47$ (dt, $J = 7.1, 2.1$ Hz, 1H), 5.12-5.08 (m, 1H), 4.90 (bs, 1H), 4.89-4.87 (m, 1H), 2.50-2.46 (m, 2H), 2.49 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H), 2.15 (q, $J = 6.9$ Hz, 1H), 2.04 (s, 3H), 1.93 (q, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.68 (d, $J = 0.9$ Hz, 3H), 1.59 (s, 3H), 1.50-1.41 (m, 1H), 1.35-1.26 (m, 1H), 1.02 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 170.0$, 149.0, 131.7, 124.8, 111.6, 81.8, 73.6, 62.9, 39.8, 39.5, 35.9, 26.2, 25.8, 21.1, 19.9, 17.7; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3291$, 2963, 2918, 2855, 1743, 1644, 1454, 1438, 1371, 1223, 1022, 898 cm^{-1} ; MS (70 eV): m/z (%): 248 (1) [M^+], 188 (4), 173 (9), 145 (23), 117 (10), 105 (10), 91 (18), 82 (100), 67 (26), 55 (19), 43 (55); HRMS (ESI): ber. für $C_{16}H_{24}O_2Na$ [$M+Na^+$]: 271.1669, gef.: 271.1666.

(3S,6R)-6,10-Dimethyl-5-methylenundec-9-en-1-yn-3-yl-4-nitrobenzoat²³ (266.9)

Pyridin (0.15 ml, 1.89 mmol, 3.0 eq), 4-Nitrobenzoylchlorid (0.35 g, 1.89 mmol, 3.0 eq) und DMAP (39 mg, 0.32 mmol, 0.5 eq) wurden bei 0 °C zu einer Lösung von **251S** (0.13 g, 0.63 mmol, 1.0 eq) in CH₂Cl₂ (5 ml) zugegeben, die

Reaktionsmischung auf RT erwärmt, 1 h gerührt und anschließend mit pH = 7-Puffer und Et₂O verdünnt. Die wässrige Phase wurde mit Et₂O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl_{aq} gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, auf Silicagel aufgezogen und *via* FC (20% Et₂O in Pentan) gereinigt. **266.9** wurde als farbloses Öl (0.13 g, 58%) isoliert. $[\alpha]_D^{20} = -42.7$ ($c = 0.72$ in CH₂Cl₂); ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 8.29$ (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 8.21 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 5.75 (ddd, $J = 8.7, 6.6, 2.2$ Hz, 1H), 5.10-5.06 (m, 1H), 4.95 (d, $J = 1.1$ Hz, 1H), 4.94 (bs, 1H), 2.74-2.63 (m, 2H), 2.59 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H), 2.45-2.16 (m, 1H), 1.93 (q, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.66 (s, 3H), 1.55 (s, 3H), 1.51-1.44 (m, 1H), 1.39-1.30 (m, 1H), 1.05 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 163.9, 151.1, 148.8, 135.6, 131.8, 131.2, 124.7, 123.9, 112.0, 81.1, 74.6, 64.5, 39.8, 39.6, 35.9, 26.2, 25.7, 20.0, 17.7$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3289, 2963, 2923, 2855, 1729, 1528, 1345, 1264, 1099, 1014, 872, 718$ cm⁻¹; MS (70 eV): m/z (%): 355 (0.3) [M^+], 150 (31), 145 (21), 104 (14), 91 (11), 82 (100), 67 (19), 55 (17), 41 (29); HRMS (ESI): ber. für C₂₁H₂₅NO₄ [M^+]: 356.1862, gef.: 356.1858.

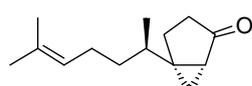
(1R,5S)-5-((R)-6-Methylhept-5-en-2-yl)bicyclo[3.1.0]hex-2-en-2-yl-4-nitrobenzoat²⁴ (327)

Eine Lösung von **266.9** (0.13 g, 0.37 mmol, 1.0 eq) und AuCl₃·Py (14 mg, 40 μmol, 0.1 eq) in CH₂Cl₂ (4 ml) wurde 5 h bei RT gerührt, ohne weitere Aufarbeitung auf Silicagel

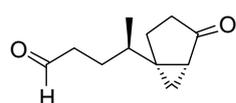
aufgezogen und *via* FC (20% Et₂O in Pentan) gereinigt. **327** wurde als leicht gelbes Öl (95 mg, 73%) isoliert. $[\alpha]_D^{20} = +19.4$ ($c = 0.75$ in CH₂Cl₂); ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 8.31$ (d, $J = 9.1$ Hz, 2H), 8.25 (d, $J = 9.1$ Hz, 2H), 5.27-5.25 (m, 1H), 5.14-5.10 (m, 1H), 2.50 (dd, $J = 17.2, 2.4$ Hz, 1H), 2.30 (dt, $J = 14.4, 2.8$ Hz, 1H), 2.04 (q, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.82-1.78 (m, 1H), 1.68 (d, $J = 0.8$ Hz, 3H), 1.61 (s, 3H), 1.57-1.49 (m, 1H), 1.39-1.23 (m, 2H), 0.98 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.88 (dd, $J = 7.2, 4.1$ Hz, 1H), 0.48 (t, $J = 3.5$ Hz, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 162.6, 154.4, 151.1, 135.6, 131.6, 131.3, 125.1, 124.9, 110.1, 38.2, 35.3, 32.2, 31.7, 27.3, 26.4, 25.8, 21.3, 17.8, 17.7$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2962, 2915, 2870, 1740, 1528, 1347, 1259, 1143, 715$ cm⁻¹; MS (70 eV): m/z (%): 355 (7) [M^+], 270 (22), 150 (100), 104 (18), 69 (24), 41 (14); HRMS (ESI): ber. für C₂₁H₂₅NO₄Na [$M+Na^+$]: 378.1676, gef.: 378.1677.

²³ enthält 5-10% (3R,6R)-Diastereomer

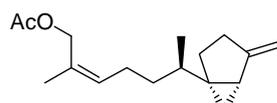
²⁴ enthält ~5% (1S,5R)-Diastereomer

(1*R*,5*S*)-5-((*R*)-6-methylhept-5-en-2-yl)bicyclo[3.1.0]hexan-2-on^[200] (233.1)

LiOH (18 mg, 0.76 mmol, 3.0 eq) wurde zu einer Lösung von **327** (90 mg, 0.25 mmol, 1.0 eq) in THF (5 ml) und Wasser (0.5 ml) gegeben, die Reaktionsmischung 2 h bei RT gerührt, ohne weitere Aufarbeitung auf Silicagel aufgezogen, *via* FC (20% Et₂O in Pentan) gereinigt und **233.1** als farbloses Öl (47 mg, 91%) isoliert.²⁵ $[\alpha]_D^{20} = +16.2$ ($c = 1.62$ in CH₂Cl₂); ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 5.10$ -5.05 (m, 1H), 2.15-1.89 (m, 6H), 1.67 (d, $J = 0.9$ Hz, 3H), 1.61-1.60 (m, 1H), 1.59 (s, 3H), 1.53-1.44 (m, 1H), 1.37-1.28 (m, 2H), 1.12-1.08 (m, 1H), 1.05 (dd, $J = 4.5, 3.2$ Hz, 1H), 0.96 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 214.4, 131.9, 124.7, 38.9, 37.6, 34.7, 34.6, 33.4, 26.2, 25.7, 23.6, 19.3, 17.7, 17.1$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2956, 2916, 2873, 1727, 1450, 1377, 1295, 1181, 1023, 914, 775$ cm⁻¹; MS (70 eV): m/z (%): 206 (28) [M^+], 163 (20), 149 (14), 136 (17), 123 (67), 109 (21), 93 (34), 82 (52), 69 (92), 55 (54), 41 (100); HRMS (EI): ber. für C₁₄H₂₂O [M^+]: 271.1671, gef.: 271.1669.

(*R*)-4-((1*S*,5*R*)-4-Oxobicyclo[3.1.0]hexan-1-yl)pentanal^[200] (275.1)

Ozon wurde bei -78 °C bis zur Blaufärbung durch eine Lösung von **233.1** (45 mg, 0.22 mmol, 1.0 eq) in CH₂Cl₂ (2 ml) geleitet. Überschüssiges Ozon wurde mit einem Argon-Strom entfernt, Me₂S (36 μ l, 0.44 mmol, 2.0 eq) und Et₃N (60 μ l, 0.42 mmol, 1.9 eq) zugegeben, die Reaktionsmischung nach 10 min auf RT erwärmt und zusätzliches Et₃N (60 μ l, 0.42 mmol, 1.9 eq) zugetropft. DC-Kontrolle nach 30 min zeigte kompletten Umsatz. Die Reaktionslösung wurde ohne weitere Aufarbeitung *via* FC (50% Et₂O in Pentan) gereinigt und **275.1** als farbloses Öl (33 mg, 84%) isoliert. $[\alpha]_D^{20} = +37.5$ ($c = 2.03$ in CH₂Cl₂); ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 9.73$ (t, $J = 1.5$ Hz, 1H), 2.51-2.35 (m, 2H), 2.16-2.01 (m, 2H), 1.98-1.95 (m, 2H), 1.86-1.77 (m, 1H), 1.65-1.55 (m, 2H), 1.39-1.30 (m, 1H), 1.11 (tdd, $J = 9.0, 4.7, 1.1$ Hz, 1H), 1.07 (dd, $J = 4.7, 3.3$ Hz, 1H), 0.97 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 214.0, 202.4, 42.2, 38.4, 37.5, 34.5, 33.3, 26.4, 23.6, 19.0, 17.0$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2956, 2933, 2875, 2723, 1714, 1461, 1446, 1379, 1259, 1176, 1025, 916, 776$ cm⁻¹; MS (70 eV): m/z (%): 180 (7) [M^+], 147 (23), 136 (88), 123 (73), 105 (13), 96 (33), 79 (79), 67 (77), 55 (100), 41 (86), 29 (54); HRMS (EI): ber. für C₁₁H₁₆O₂Na [$M+Na^+$]: 180.1150, gef.: 180.1151.

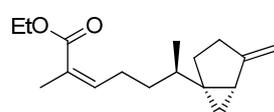
(*R*,*Z*)-2-Methyl-6-((1*S*,5*S*)-4-methylenbicyclo[3.1.0]hexan-1-yl)hept-2-enylacetat^[201] (329)

Pyridin (12 μ l, 0.15 mmol, 3.0 eq), Essigsäurechlorid (11 μ l, 0.15 mmol, 3.0 eq) und DMAP (3 mg, 0.025 mmol, 0.5 eq) wurden bei 0 °C zu einer Lösung von **234** (11 mg, 0.05 mmol, 1.0 eq) in CH₂Cl₂ (1 ml) gegeben, die Reaktionsmischung 45 min gerührt, auf Silicagel aufgezogen und *via* FC (10% Et₂O in Pentan)

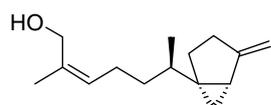
²⁵Die Ketone **233.1** und **233.2** können auch mittels präparativer HPLC getrennt werden: 250 mm BIAx 05960711, ϕ 20 mm, *iso*-Hexan/2-Propanol = 99.5/0.5, 10.0 ml/min, 0.9 MPa, 308 K, UV, 210 nm.

gereinigt. **329** wurde als farbloses Öl (8 mg, 72%) isoliert. $[\alpha]_D^{22} = -45.0$ ($c = 0.9$ in CHCl_3); $[\alpha]_D^{24} = -45.1$ ($c = 0.9$ in CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.38$ (t, $J = 7.1$ Hz, 1H), 4.80 (bs, 1H), 4.62 (bs, 1H), 4.57 (bs, 2H), 2.17-1.95 (m, 4H), 2.07 (s, 3H), 1.73 (dd, $J = 0.9$ Hz, 3H), 1.69-1.63 (m, 2H), 1.59 (dd, $J = 8.3, 3.1$ Hz, 1H), 1.53-1.43 (m, 1H), 1.37-1.29 (m, 1H), 1.26-1.17 (m, 1H), 0.92 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.68-0.66 (m, 1H), 0.57 (dd, $J = 8.0, 4.5$ Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 171.1, 154.0, 131.2, 129.6, 101.9, 63.2, 37.8, 36.5, 34.6, 31.1, 28.7, 26.6, 25.8, 21.4, 21.0, 17.9, 16.1; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3073, 2952, 2931, 2868, 1738, 1652, 1448, 1366, 1226, 1022, 863$ cm^{-1} ; MS (70 eV): m/z (%): 262 (4) [M^+], 145 (13), 132 (25), 119 (25), 105 (14), 93 (36), 79 (19), 67 (17), 55 (16), 43 (100); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Na}$ [$M+\text{Na}^+$]: 285.1825, gef.: 285.1822.

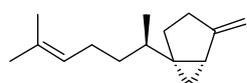
(R,Z)-Ethyl-2-methyl-6-((1S,5S)-4-methylenbicyclo[3.1.0]hexan-1-yl)-hept-2-enoat^[200] (277.1)



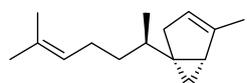
Zu einer Lösung von Ethyl-2-(bis(o-tolyloxy)phosphoryl)propionat (91 mg, 0.25 mmol, 1.5 eq) in THF (0.5 ml) wurde bei 0°C NaH (6 mg, 0.23 mmol, 1.4 eq) zugegeben und die Reaktionsmischung 30 min gerührt, bevor sie zu einer Lösung von **275.1** (30 mg, 0.17 mmol, 1.0 eq) in THF (0.5 ml) bei -78°C gegeben wurde, die weitere 30 min gerührt und dann auf 0°C erwärmt wurde. Nach einer Stunde wurde die Reaktion durch Zugabe einiger Tropfen ges. $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{aq}}$ gestoppt, die Mischung auf Silicagel aufgezogen und das Zwischenprodukt mit 50% Et_2O in Pentan eluiert. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand erneut in THF (0.5 ml) aufgenommen und auf -78°C gekühlt. Eine Lösung von Methylidientriphenylphosphoran (14 mg, 0.05 mmol, 1.5 eq) in THF (1 ml) wurde zugetropft und die Mischung auf RT erwärmt. Nach 45 min wurde die Reaktion durch Zugabe einiger Tropfen ges. $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{aq}}$ gestoppt, das Gemisch auf Silicagel aufgezogen, *via* FC (20% Et_2O in Pentan) gereinigt und **277.1** als farbloses Öl (22 mg, 50%) isoliert. $[\alpha]_D^{20} = -53.8$ ($c = 1.44$ in CH_2Cl_2); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 5.89$ (qt, $J = 7.4, 1.3$ Hz, 1H), 4.78 (bs, 1H), 4.61 (bs, 1H), 4.16 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 2.46-2.32 (m, 2H), 2.17-2.10 (m, 1H), 2.05-1.94 (m, 1H), 1.86 (dd, $J = 2.7, 1.3$ Hz, 3H), 1.76-1.67 (m, 2H), 1.61-1.50 (m, 2H), 1.41-1.34 (m, 1H), 1.28 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 1.25-1.21 (m, 1H), 0.93 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.66 (dd, $J = 4.3, 3.4$ Hz, 1H), 0.58 (dd, $J = 8.0, 4.3$ Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 168.3, 154.5, 142.8, 127.5, 101.9, 60.3, 38.4, 37.0, 34.5, 31.4, 29.1, 28.1, 27.1, 20.8, 17.9, 16.3, 14.5$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3073, 2954, 2931, 2868, 1714, 1651, 1456, 1372, 1220, 1185, 1139, 1098, 1026, 862$ cm^{-1} ; MS (70 eV): m/z (%): 262 (6) [M^+], 216 (12), 141 (16), 133 (16), 119 (100), 105 (19), 93 (65), 77 (28), 67 (16), 55 (18), 41 (22), 29 (17); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Na}$ [$M+\text{Na}^+$]: 285.1825, gef.: 285.1823.

(R,Z)-2-Methyl-6-((1S,5S)-4-methylenbicyclo[3.1.0]hexan-1-yl)hept-2-en-1-ol^[200, 201] (234)

DIBAL-H (1.0 M in Toluol, 1.5 eq) wurde bei -78°C zu einer Lösung von **277.1** (20 mg, 0.08 mmol, 1.0 eq) in THF (1 ml) gegeben und die Reaktionsmischung auf 0°C erwärmt. Nach 5 min wurde weiteres DIBAL-H (1.0 M in Toluol, 1.0 eq) zugetropft, das Gemisch noch 30 min gerührt und die Reaktion durch langsame Zugabe von MeOH und ges. Rochelle-Salz_{aq} gestoppt. Die Mischung wurde 30 min gerührt und dann mit Et₂O extrahiert. Die organische Phase wurde auf Silicagel aufgezogen, *via* FC (20% Et₂O in Pentan) gereinigt und **234** als farbloses Öl (15 mg, 88%) isoliert. $[\alpha]_D^{27} = -38.9$ ($c = 1.1$ in Hexan); ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): $\delta = 5.18$ (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 5.00 (bs, 1H), 4.79 (bs, 1H), 3.97 (s, 2H), 2.10-1.86 (m, 4H), 1.76 (d, $J = 1.2$ Hz, 3H), 1.67-1.55 (m, 2H), 1.51-1.39 (m, 2H), 1.29-1.17 (m, 1H), 1.08-1.01 (m, 2H), 0.86 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H), 0.58 (dd, $J = 4.2, 3.5$ Hz, 1H), 0.42 (ddd, $J = 7.7, 4.6, 1.1$ Hz, 1H); ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆): $\delta = 153.8, 135.1, 102.5, 61.5, 38.1, 36.6, 35.3, 31.8, 29.1, 26.7, 25.9, 21.4, 18.3, 16.3$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3310, 3073, 2954, 2928, 2867, 1709, 1652, 1455, 1375, 1251, 1110, 1005, 862, 837$ cm⁻¹; MS (70 eV): m/z (%): 220 (17) [M^+], 161 (17), 145 (10), 133 (32), 121 (52), 105 (26), 93 (100), 79 (46), 69 (40), 55 (34), 43 (79), 20 (17); HRMS (EI): ber. für C₁₅H₂₄O [M^+]: 220.1827, gef.: 220.1825.

Sesquisabinen A^[223, 224, 270] (237)

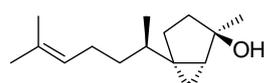
Zu einer Lösung von Methylidetriphenylphosphoran (14 mg, 50 μmol , 1.5 eq) in THF (1 ml) wurde bei -78°C in THF (0.5 ml) gelöstes **233.1** (7.0 mg, 30 μmol , 1.0 eq) zugegeben und die Reaktionsmischung auf RT erwärmt. Nach 45 min bei RT wurde das Gemisch mit ges. NH₄Cl_{aq} verdünnt und mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, auf Silicagel aufgezogen, *via* FC (Pentan) gereinigt und **237** als farbloses Öl (4.8 mg, 69%) isoliert. $[\alpha]_D^{20} = -48.5$ ($c = 1.22$ in CH₂Cl₂); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 5.12$ -5.06 (m, 1H), 4.80 (s, 1H), 4.62 (s, 1H), 2.14 (dd, $J = 16.1, 7.3$ Hz, 1H), 2.06-1.92 (m, 3H), 1.77-1.66 (m, 2H), 1.68 (d, $J = 1.1$ Hz, 3H), 1.60 (bs, 4H), 1.51-1.42 (m, 1H), 1.35-1.18 (m, 2H), 0.93 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H), 0.66 (dd, $J = 4.3, 3.5$ Hz, 1H), 0.57 (ddd, $J = 0.6, 4.6, 8.2$ Hz, 1H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 154.2, 131.1, 125.0, 101.8, 37.8, 36.7, 34.6, 31.2, 28.8, 26.7, 26.1, 25.7, 18.0, 17.7, 16.1$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3073, 2957, 2927, 2867, 1652, 1446, 1375, 862$ cm⁻¹; MS (70 eV): m/z (%): 204 (21) [M^+], 161 (49), 133 (30), 120 (30), 109 (19), 93 (60), 79 (23), 69 (100), 55 (30), 41 (58); HRMS (EI): ber. für C₁₅H₂₄ [M^+]: 204.1878, gef.: 204.1879.

7-*epi*-Sesquithujen^[95, 223, 224] (238)

Zu einer Lösung von **233.1** (8.0 mg, 40 μmol , 1.0 eq) in THF (0.5 ml) wurde bei -78°C LDA (1 M in THF, 50 μmol , 1.2 eq) zugegeben und die Reaktionsmischung 30 min gerührt. Eine Lösung von Comins-Reagenz (18 mg, 50 μmol , 1.2 eq) in THF (0.5 ml) wurde zugetropft und das Gemisch auf RT erwärmt. DC-Kontrolle zeigte nach

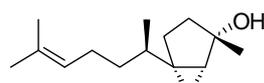
30 min vollständigen Umsatz. Die Mischung wurde erneut auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt, NMP (35 μl , 0.39 mmol, 10 eq) und $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (1.4 mg, 4 μmol , 0.1 eq) zugegeben und MeMgBr (3 M in Et_2O , 40 μl , 2.0 eq) zugetropft. Nach 45 min zeigte die DC-Kontrolle vollständigen Umsatz. Die Suspension wurde mit ges. $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{aq}}$ verdünnt, mit Et_2O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl_{aq} gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, auf Silicagel aufgezogen, *via* FC (Pentan) gereinigt und **238** als farbloses Öl (4.7 mg, 60%) isoliert. $[\alpha]_D^{20} = +30.2$ ($c = 0.70$ in CH_2Cl_2); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.13\text{-}5.06$ (m, 1H), 4.95 (bs, 1H), 2.40-2.33 (m, 1H), 2.18-2.10 (m, 1H), 2.00-1.93 (m, 2H), 1.75 (q, $J = 1.9$ Hz, 3H), 1.68 (d, $J = 1.1$ Hz, 3H), 1.59 (s, 3H), 1.51-1.38 (m, 2H), 1.35-1.13 (m, 2H), 0.93 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H), 0.68 (dd, $J = 7.5, 3.5$ Hz, 1H), 0.01 (t, $J = 3.2$ Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 145.0, 131.0, 125.2, 120.9, 38.0, 36.1, 35.2, 33.2, 32.5, 26.1, 25.7, 21.5, 18.1, 17.6, 16.3$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3043, 2963, 2913, 2855, 1448, 1376, 1025, 1009, 806, 778\text{ cm}^{-1}$; MS (70 eV): m/z (%): 204 (7) [M^+], 119 (100), 105 (17), 93 (89), 77 (20) 69 (32), 56 (15), 41 (29); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ [M^+]: 204.1878, gef.: 204.1878.

trans-Sesquisabinen-Hydrat^[226, 227] (**240**)



Zu einer Lösung von $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ (4.6 mg, 15 μmol , 1.0 eq) in Wasser (0.1 ml) und THF (0.1 ml) wurde in THF (0.1 ml) gelöstes **237** (3 mg, 15 μmol , 1.0 eq) zugegeben. Die gelbe Farbe der Reaktionsmischung verschwand. Nach 5 min wurden NaOH_{aq} (3 M, 0.1 ml) und NaBH_4 (0.5 M in 3 M NaOH_{aq} , 0.1 ml) zugetropft, die Mischung mit Et_2O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet, die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und **240** als farbloses Öl (1.7 mg, 53%) isoliert. $[\alpha]_D^{20} = -7.8$ ($c = 0.84$ in CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.12\text{-}5.06$ (m, 1H), 2.10-1.94 (m, 2H), 1.89-1.78 (m, 1H), 1.67 (d, $J = 1.0$ Hz, 3H), 1.62 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 1.60 (s, 3H), 1.57-1.43 (m, 2H), 1.39 (bs, 1H), 1.35-1.23 (m, 2H), 1.30 (s, 3H), 1.21-1.14 (m, 1H), 1.09 (ddd, $J = 8.3, 4.8, 3.5$ Hz, 1H), 0.91 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H), 0.34 (ddd, $J = 8.4, 5.2, 0.7$ Hz, 1H), 0.22 (dd, $J = 5.1, 3.5$ Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 131.2, 124.9, 80.6, 37.3, 36.5, 34.9, 34.3, 26.1, 25.8, 25.7, 25.2, 17.7, 13.6$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3387, 2962, 2927, 2866, 1452, 1374, 1106, 916\text{ cm}^{-1}$; MS (70 eV): m/z (%): 222 (1) [M^+], 204 (38), 161 (20), 137 (16), 121 (80), 107 (30), 93 (65), 82 (100), 69 (84), 55 (39), 43 (73), 29 (10); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{ONa}$ [$M+\text{Na}^+$]: 245.1876, gef.: 245.1874.

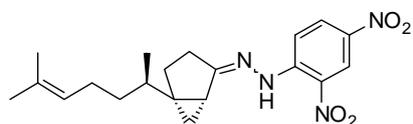
cis-Sesquisabinen-Hydrat^[225-227] (**242**)



Zu einer Lösung von **233.1** (6.7 mg, 30 μmol , 1.0 eq) in Et_2O (0.5 ml) wurde bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ zunächst MeMgBr (3 M in Et_2O , 23 μl , 2.0 eq) und dann nach 5 min ges. $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{aq}}$ zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde durch Na_2SO_4 gefiltert, die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und **242** als farbloses Öl (6.8 mg, 95%) isoliert. $[\alpha]_D^{20} = -10.3$ ($c = 1.20$ in CHCl_3); $[\alpha]_D^{22} = -10.4$ ($c = 0.40$ in CHCl_3), Lit: $[\alpha]_D^{20} = -12$ ($c = 1.3$ in CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (400

MHz, CDCl₃): δ = 5.10-5.06 (m, 1H), 2.07-1.98 (m, 1H), 1.95-1.85 (m, 1H), 1.68 (s, 3H), 1.64-1.52 (m, 3H), 1.60 (s, 3H), 1.49-1.38 (m, 2H), 1.35 (s, 3H), 1.30-1.22 (m, 2H), 1.10 (dd, J = 7.6, 3.4 Hz, 2H), 0.89 (d, J = 6.8 Hz, 3H), 0.65 (dd, J = 4.8, 3.7 Hz, 1H), 0.29 (dd, J = 7.6, 5.1 Hz, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 131.3, 124.8, 79.4, 37.6, 36.1, 34.3, 33.9, 33.2, 28.1, 26.1, 25.8, 25.7, 17.7, 17.1, 11.3; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3349, 2959, 2924, 2866, 1451, 1374, 1127, 985, 925 cm⁻¹; MS (70 eV): m/z (%): 222 (5) [M^+], 207 (36), 189 (10), 161 (30), 151 (11), 137 (26), 119 (60), 109 (29), 93 (54), 82 (82), 69 (100), 55 (43), 29 (11); HRMS (ESI): ber. für C₁₅H₂₆ONa [$M+Na^+$]: 245.1876, gef.: 245.1877.

1-(2,4-Dinitrophenyl)-2-((1*R*,5*S*)-5-((*R*)-6-methylhept-5-en-2-yl)bicyclo[3.1.0]hexan-2-yliden)-hydrazin (269)

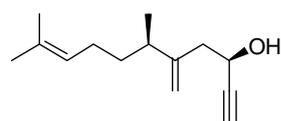


Zu einer Lösung von **233.1** (40 mg, 0.2 mmol, 1.0 eq) in EtOH (2 ml) wurden (2,4-Dinitrophenyl)hydrazin (39 mg, 0.19 mmol, 1.0 eq) und 3 Tropfen Eisessig zugegeben. Die

Reaktionsmischung wurde 1 h auf 70 °C erhitzt, auf Silicagel aufgezogen und *via* FC (20% Et₂O in Pentan) gereinigt. **269** wurde als oranges Öl (55 mg, 1/1-Mischung der *E*- und *Z*-Isomere, 75%) isoliert.

Eines der beiden Isomere konnte mittels säulenchromatographischer Reinigung sauber erhalten werden. Es konnte jedoch nicht bestimmt werden, ob es sich um das *E*- oder das *Z*-Isomer handelt. 14 mg (oranger Feststoff); m.p.: 82-83 °C; ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 10.77 (s, 1H), 9.07 (d, J = 2.6 Hz, 1H), 8.27 (dd, J = 9.6, 2.5 Hz, 1H), 7.93 (d, J = 9.6 Hz, 1H), 5.09 (tt, J = 7.0, 1.3 Hz, 1H), 2.68 (ddd, J = 16.8, 7.3, 3.8 Hz, 1H), 2.18-2.10 (m, 1H), 2.10-1.91 (m, 5H), 1.67 (s, 3H), 1.60 (s, 3H), 1.54-1.48 (m, 1H), 1.41-1.30 (m, 2H), 1.05 (dd, J = 8.5, 4.9 Hz, 1H), 0.99 (d, J = 6.4 Hz, 3H), 0.80 (dd, J = 4.7, 3.2 Hz, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 169.1, 145.2, 137.6, 131.9, 130.3, 129.0, 124.8, 123.9, 116.4, 37.6, 37.4, 34.8, 30.9, 26.3, 26.1, 25.8, 24.4, 18.8, 17.8, 17.6; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3313, 3110, 2957, 2918, 2873, 1614, 1588, 1517, 1504, 1420, 1328, 1309, 1264, 1134, 1070, 919, 831, 742 cm⁻¹; MS (70 eV): m/z (%): 386 (94) [M^+], 343 (87), 315 (26), 302 (72), 275 (42), 256 (12), 133 (10), 109 (32), 93 (22), 77 (17), 69 (100), 55 (27), 41 (48); HRMS (EI): ber. für C₂₀H₂₆N₄O₄ [M^+]: 386.1954, gef.: 386.1952.

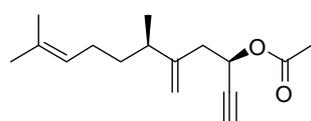
(3*R*,6*R*)-6,10-Dimethyl-5-methylenundec-9-en-1-in-3-ol (251*R*)



Eine Suspension von **255R** (0.23 g, 0.82 mmol, 1.0 eq) und K₂CO₃ (0.34 g, 2.4 mmol, 3.0 eq) in MeOH (10 ml) wurde 2 h bei RT gerührt, mit Wasser verdünnt und dreimal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl_{aq} gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, auf Silicagel aufgezogen, *via* FC (10% Et₂O in Pentan) gereinigt und **251R** als farbloses Öl (0.17 g, 99%) isoliert. $[\alpha]_D^{20} = +0.4$ ($c = 0.87$ in CH₂Cl₂); ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 5.13-5.08 (m, 1H), 4.94 (bs, 1H),

4.92-4.91 (m, 1H), 4.52-4.47 (m, 1H), 2.50 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H), 2.44-2.43 (m, 2H), 2.17 (q, $J = 6.9$ Hz, 1H), 2.03 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H), 1.95 (q, $J = 7.7$ Hz, 2H), 1.68 (d, $J = 1.0$ Hz, 3H), 1.59 (s, 3H), 1.52-1.43 (m, 1H), 1.35-1.26 (m, 1H), 1.04 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 150.1$, 131.8, 124.8, 111.5, 85.3, 72.9, 61.0, 43.1, 39.5, 36.1, 26.2, 25.8, 19.9, 17.8; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3377$, 3309, 2964, 2918, 2855, 1643, 1453, 1376, 1031, 896 cm^{-1} ; MS (70 eV): m/z (%): 206 (0.1) [M^+], 145 (6), 109 (8), 95 (19), 82 (100), 67 (32), 55 (24), 41 (42); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{ONa}$ [$M+\text{Na}^+$]: 229.1563, gef.: 229.1561; Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$ (206.32): C 81.50, H 10.75; gef.: C 81.40, H 10.66 (aus Diastereomerengemisch).

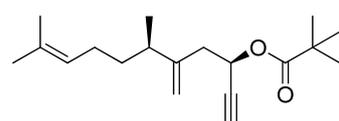
(3*R*,6*R*)-6,10-Dimethyl-5-methylenundec-9-en-1-in-3-ylacetat (266.1)



Pyridin (0.14 ml, 1.8 mmol, 3.0 eq), Essigsäurechlorid (0.12 ml, 1.8 mmol, 3.0 eq) und DMAP (36 mg, 0.3 mmol, 0.5 eq) wurden bei 0 °C zu einer Lösung von **251R** (0.12 g, 0.6 mmol, 1.0 eq) in CH_2Cl_2

(5 ml) zugegeben, die Reaktionsmischung auf RT erwärmt, 30 min gerührt und anschließend mit pH = 7-Puffer und Et_2O verdünnt. Die wässrige Phase wurde mit Et_2O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl_{aq} gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, auf Silicagel aufgezogen und *via* FC (10% Et_2O in Pentan) gereinigt. **266.1** wurde als farbloses Öl (0.14 g, 97%) isoliert. $[\alpha]_D^{20} = +40.2$ ($c = 0.89$ in CH_2Cl_2); ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 5.47$ (dt, $J = 7.1$, 2.1 Hz, 1H), 5.12-5.08 (m, 1H), 4.90 (bs, 1H), 4.89-4.87 (m, 1H), 2.50-2.46 (m, 2H), 2.49 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H), 2.15 (q, $J = 6.8$ Hz, 1H), 2.04 (s, 3H), 1.94 (q, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.68 (d, $J = 0.9$ Hz, 3H), 1.59 (s, 3H), 1.51-1.42 (m, 1H), 1.34-1.25 (m, 1H), 1.02 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 170.0$, 149.1, 131.8, 124.8, 111.6, 81.8, 73.6, 62.9, 39.7, 39.7, 36.0, 26.2, 25.8, 21.1, 19.8, 17.8; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3290$, 2963, 2919, 2855, 1743, 1644, 1455, 1438, 1372, 1226, 1023, 899 cm^{-1} ; MS (70 eV): m/z (%): 248 (1) [M^+], 188 (4), 173 (9), 145 (23), 117 (10), 105 (10), 91 (17), 82 (100), 67 (25), 55 (19), 43 (55); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Na}$ [$M+\text{Na}^+$]: 271.1669, gef.: 271.1666; Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (248.36): C 77.38, H 9.74; gef.: C 77.29, H 9.70 (aus Diastereomerengemisch).

(3*R*,6*R*)-6,10-Dimethyl-5-methylenundec-9-en-1-in-3-yl-pivalat (266.6)

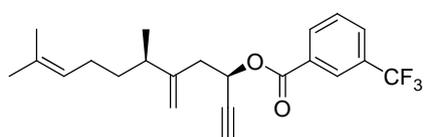


Pyridin (36 μl , 0.44 mmol, 3.0 eq), Pivaloylchlorid (54 μl , 0.44 mmol, 3.0 eq) und DMAP (9 mg, 0.08 mmol, 0.5 eq) wurden bei 0 °C zu einer Lösung von **251R** (d.r. ~5.2/1, 30 mg, 0.15 mmol,

1.0 eq) in CH_2Cl_2 (2 ml) zugegeben, die Reaktionsmischung auf RT erwärmt 1 h gerührt und anschließend mit pH = 7-Puffer und Et_2O verdünnt. Die wässrige Phase wurde mit Et_2O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl_{aq} gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, auf Silicagel aufgezogen und *via* FC (5% Et_2O in Pentan) gereinigt. **266.6** wurde als farbloses Öl (34 mg, d.r. ~5.2/1, 81%) isoliert. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.49$ -5.45 (m, 1H),

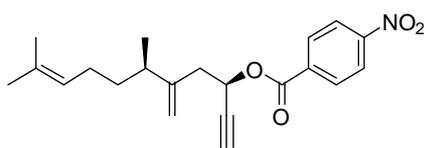
5.11-5.06 (m, 1H), 4.89 (bs, 1H), 4.87-4.85 (m, 1H), 2.53 (dd, $J = 14.1, 7.9$ Hz, 1H), 2.46 (dd, $J = 15.1, 6.4$ Hz, 1H), 2.42 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H), 2.19-2.10 (m, 1H), 1.93 (q, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.68 (bs, 3H), 1.59 (bs, 3H), 1.51-1.42 (m, 1H), 1.36-1.25 (m, 1H), 1.20 (s, 9H), 1.03 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H, Nebenisomer), 1.02 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H, Hauptisomer); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 177.3, 148.4, 131.5, 124.4, 111.4, 81.5, 73.2, 62.1, 39.4, 39.0, 38.7, 35.9, 27.0, 25.8, 25.7, 19.6, 17.7$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3313, 2965, 2928, 2870, 1736, 1644, 1479, 1458, 1279, 1142, 1032, 1012, 897$ cm^{-1} ; MS (70 eV): m/z (%): 290 (2) [M^+], 173 (13), 145 (32), 136 (11), 117 (11), 105 (11), 91 (19), 82 (100), 69 (19), 57 (69), 41 (38), 29 (10); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Na}$ [$M+\text{Na}^+$]: 313.2138, gef.: 313.2136; Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_2$ (290.44): C 78.57, H 10.41; gef.: C 78.46, H 10.35.

(3*R*,6*R*)-6,10-Dimethyl-5-methylenundec-9-en-1-in-3-yl-3-(trifluormethyl)benzoat (266.7)



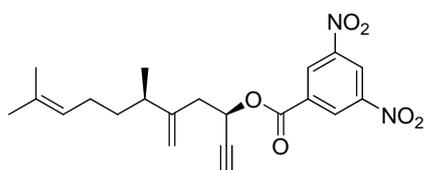
Pyridin (0.24 ml, 3.0 mmol, 3.0 eq), 3-Trifluormethylbenzoylchlorid (0.46 ml, 3.0 mmol, 3.0 eq) und DMAP (61 mg, 0.5 mmol, 0.5 eq) wurden bei 0 °C zu einer Lösung von **251R** (d.r. ~3.9/1, 0.28 g, 1.0 mmol, 1.0 eq) in CH_2Cl_2

(5 ml) zugegeben, die Reaktionsmischung auf RT erwärmt 30 min gerührt und anschließend mit pH = 7-Puffer und Et_2O verdünnt. Die wässrige Phase wurde mit Et_2O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl_{aq} gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, auf Silicagel aufgezogen und *via* FC (10% Et_2O in Pentan) gereinigt. **266.7** wurde als farloses Öl (0.34 g, d.r. ~3.9/1, 89%); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) isoliert. $\delta = 8.31$ (bs, 1H), 8.24 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.83 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.60 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 5.78-5.74 (m, 1H), 5.10-5.06 (m, 1H), 4.95 (bs, 1H), 4.93 (bs, 1H), 2.70 (dd, $J = 15.5, 1.7$ Hz, 1H), 2.62 (dd, $J = 14.6, 6.5$ Hz, 1H), 2.52 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H), 2.24-2.16 (m, 1H), 1.97-1.90 (m, 2H), 1.68-1.65 (m, 3H), 1.58-1.56 (m, 3H), 1.52-1.43 (m, 1H), 1.39-1.27 (m, 1H), 1.06 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H, Nebenisomer), 1.05 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H, Hauptisomer); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 164.1, 148.1, 133.0, 131.6, 131.1$ (q, $J_{\text{CF}} = 32$ Hz), 130.6, 129.7 (q, $J_{\text{CF}} = 3$ Hz), 129.1, 126.7 (q, $J_{\text{CF}} = 4$ Hz), 124.3, 123.6 (q, $J_{\text{CF}} = 273$ Hz), 111.9, 80.8, 74.2, 63.8, 39.3, 39.3, 35.6, 25.8, 25.7, 19.7, 17.7; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3311, 2965, 2920, 2857, 1728, 1644, 1618, 1442, 1330, 1241, 1130, 1072, 755, 694$ cm^{-1} ; MS (70 eV): m/z (%): 378 (2) [M^+], 173 (58), 145 (26), 91 (11), 82 (100), 67 (16), 55 (14), 41 (24); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{F}_3\text{Na}$ [$M+\text{Na}^+$]: 401.1699, gef.: 401.1698; Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{F}_3\text{O}_2$ (378.43): C 69.82, H 6.66; gef.: C 69.74, H 6.61.

(3R,6R)-6,10-Dimethyl-5-methylenundec-9-en-1-in-3-yl-4-nitrobenzoat²⁶ (266.8)

Pyridin (0.12 ml, 1.5 mmol, 3.0 eq), 4-Nitrobenzoylchlorid (0.27 g, 1.5 mmol, 3.0 eq) und DMAP (30 mg, 0.25 mmol, 0.5 eq) wurden bei 0 °C zu einer Lösung von **251R** (0.1 g, 0.5 mmol, 1.0 eq) in CH₂Cl₂ (5 ml) zugegeben, die

Reaktionsmischung auf RT erwärmt, 1 h gerührt und anschließend mit pH = 7-Puffer und Et₂O verdünnt. Die wässrige Phase wurde mit Et₂O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl_{aq} gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, auf Silicagel aufgezogen und *via* FC (20% Et₂O in Pentan) gereinigt. **266.8** wurde als farbloses Öl (0.11 g, 62%) isoliert. $[\alpha]_D^{20} = +20.1$ ($c = 0.93$ in CH₂Cl₂); ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 8.29$ (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 8.21 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 5.75 (ddd, $J = 7.7, 6.5, 2.1$ Hz, 1H), 5.12-5.07 (m, 1H), 4.95 (d, $J = 1.0$ Hz, 1H), 4.94 (bs, 1H), 2.72 (dd, $J = 14.9, 7.2$ Hz, 1H), 2.64 (dd, $J = 14.9, 6.5$ Hz, 1H), 2.59 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H), 2.21 (q, $J = 6.9$ Hz, 1H), 1.98-1.92 (m, 2H), 1.67 (s, 3H), 1.58 (s, 3H), 1.52-1.45 (m, 1H), 1.37-1.27 (m, 1H), 1.04 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 163.9, 151.1, 148.8, 135.6, 131.9, 131.2, 124.7, 123.9, 112.0, 81.1, 74.6, 64.5, 39.8, 39.6, 36.0, 26.2, 25.8, 19.9, 17.8$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3293, 2963, 2923, 2855, 1729, 1528, 1345, 1261, 1099, 1014, 872, 718$ cm⁻¹; MS (70 eV): m/z (%): 355 (0.3) [M^+], 150 (30), 145 (20), 104 (14), 91 (11), 82 (100), 67 (18), 55 (17), 41 (29); HRMS (CI): ber. für C₂₁H₂₅NO₄ [M^+]: 356.1862, gef.: 356.1859.

(3R,6R)-6,10-Dimethyl-5-methylenundec-9-en-1-in-3-yl-3,5-dinitrobenzoat (266.11)

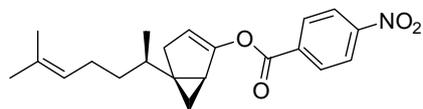
Pyridin (0.2 ml, 2.5 mmol, 3.0 eq), 3,5-Dinitrobenzoylchlorid (0.58 g, 2.5 mmol, 3.0 eq) und DMAP (0.05 g, 0.42 mmol, 0.5 eq) wurden bei 0 °C zu einer Lösung von **251R** (d.r. ~4.5/1, 0.17 g, 0.83 mmol, 1.0 eq) in CH₂Cl₂

(10 ml) zugegeben, die Reaktionsmischung auf RT erwärmt, 2 h gerührt und anschließend mit pH = 7-Puffer und Et₂O verdünnt. Die wässrige Phase wurde mit Et₂O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl_{aq} gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, auf Silicagel aufgezogen und *via* FC (15% Et₂O in Pentan) gereinigt. **266.11** wurde als farbloses, über Nacht fest und leicht gelb werdendes Öl (0.32 g, d.r. ~4.5/1, 96%) isoliert. m.p.: 40-42 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 9.24$ (t, $J = 2.2$ Hz, 1H), 9.16 (d, $J = 2.2$ Hz, 2H), 5.81 (ddd, $J = 7.6, 2.1, 0.9$ Hz, 1H), 5.09-5.04 (m, 1H), 4.95 (bs, 2H), 2.77-2.66 (m, 2H), 2.59 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H), 2.23-2.16 (m, 1H), 1.93 (q, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.68 (d, $J = 1.0$ Hz, 3H, Nebenisomer), 1.66 (d, $J = 1.0$ Hz, 3H, Hauptisomer), 1.58 (s, 3H, Nebenisomer), 1.55 (s, 3H, Hauptisomer), 1.51-1.43 (m, 1H), 1.40-1.31 (m, 1H), 1.07 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H, Hauptisomer), 1.06 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H, Nebenisomer); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 161.4, 148.7, 147.9, 133.5, 131.7, 129.5, 124.2, 122.6, 112.1, 79.9, 75.2, 65.2, 39.4, 39.2, 35.5, 25.8, 25.7, 19.8, 17.7$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3286, 3105, 2966, 2927, 2873, 1735, 1721, 1629, 1543, 1342, 1268, 1161, 1074, 919, 730, 719$ cm⁻¹; MS (70 eV): m/z (%): 400 (0.2) [M^+], 195 (20), 149 (12),

²⁶ enthält 5-10% (3S,6R)-Diastereomer

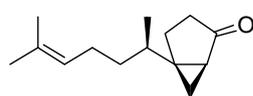
145 (21), 82 (100), 69 (21), 55 (19), 41 (29); HRMS (ESI): ber. für $C_{21}H_{24}O_6N_2Na$ [$M+Na^+$]: 423.1527, gef.: 423.1530; Elementaranalyse: ber. (%) für $C_{21}H_{24}N_2O_6$ (400.43): C 62.99, H 6.04, N 7.00; gef.: C 62.91, H 5.97, N 6.96.

(1S,5R)-5-((R)-6-Methylhept-5-en-2-yl)bicyclo[3.1.0]hex-2-en-2-yl-4-nitrobenzoat²⁷ (326)



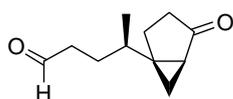
Eine Lösung von **266.8** (0.11 g, 0.30 mmol, 1.0 eq) und $AuCl_3 \cdot Py$ (12 mg, 30 μ mol, 0.1 eq) in CH_2Cl_2 (4 ml) wurde 5 h bei RT gerührt, ohne weitere Aufarbeitung auf Silicagel aufgezogen und *via* FC (20% Et_2O in Pentan) gereinigt. **326** wurde als über Nacht fest werdendes, leicht gelbes Öl (83 mg, 76%) isoliert. $[\alpha]_D^{20} = -2.7$ ($c = 0.67$ in CH_2Cl_2); m.p.: 57-58 °C; 1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.31$ (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 8.25 (d, $J = 9.1$ Hz, 2H), 5.27-5.24 (m, 1H), 5.15-5.11 (m, 1H), 2.52 (dd, $J = 17.2, 2.3$ Hz, 1H), 2.29-2.24 (m, 1H), 2.07 (q, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.73-1.70 (m, 1H), 1.69 (s, 3H), 1.62 (s, 3H), 1.52-1.43 (m, 1H), 1.35-1.19 (m, 2H), 1.00 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H), 0.96 (dd, $J = 7.3, 4.0$ Hz, 1H), 0.56 (t, $J = 3.6$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 162.6, 154.5, 151.1, 135.6, 131.6, 131.3, 125.1, 124.0, 110.0, 38.2, 34.9, 31.6, 26.4, 25.8, 25.7, 23.6, 18.0, 17.7$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2960, 2914, 2870, 1741, 1528, 1347, 1259, 1144, 715$ cm^{-1} ; MS (70 eV): m/z (%): 355 (6) [M^+], 270 (22), 150 (100), 104 (19), 69 (25), 41 (14); HRMS (ESI): ber. für $C_{21}H_{25}NO_4Na$ [$M+Na^+$]: 378.1676, gef.: 378.1678.

(1S,5R)-5-((R)-6-Methylhept-5-en-2-yl)bicyclo[3.1.0]hexan-2-on^[200] (233.2)

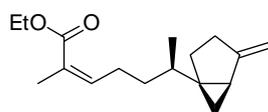


$LiOH$ (13 mg, 0.55 mmol, 3.0 eq) wurde zu einer Lösung von **326** (65 mg, 0.18 mmol, 1.0 eq) in THF (5 ml) und Wasser (0.5 ml) gegeben, die Reaktionsmischung 2 h bei RT gerührt, ohne weitere Aufarbeitung auf Silicagel aufgezogen, *via* FC (20% Et_2O in Pentan) gereinigt und **233.2** als farbloses Öl (33 mg, 89%) isoliert.²⁵ $[\alpha]_D^{20} = -27.2$ ($c = 1.36$ in CH_2Cl_2); 1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 5.12$ -5.08 (m, 1H), 2.14-1.94 (m, 5H), 1.88 (dd, $J = 10.6, 9.2$ Hz, 1H), 1.68 (s, 3H), 1.61 (s, 3H), 1.52 (dd, $J = 8.9, 3.4$ Hz, 1H), 1.48-1.40 (m, 1H), 1.35-1.23 (m, 2H), 1.19-1.13 (m, 2H), 0.98 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 214.4, 131.8, 124.8, 38.9, 37.8, 34.6, 33.5, 33.5, 26.3, 25.8, 22.7, 21.4, 17.7, 17.6$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2962, 2916, 2874, 1724, 1450, 1377, 1294, 1181, 1021, 917, 773$ cm^{-1} ; MS (70 eV): m/z (%): 206 (27) [M^+], 163 (22), 149 (13), 136 (16), 123 (55), 109 (21), 93 (34), 82 (53), 69 (96), 55 (75), 41 (100); HRMS (EI): ber. für $C_{14}H_{22}O$ [M^+]: 206.1671, gef.: 206.1668.

²⁷enthält ~7% (1R,5S)-Diastereomer

(R)-4-((1R,5S)-4-Oxobicyclo[3.1.0]hexan-1-yl)pentanal^[200] (275.2)

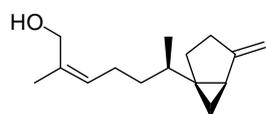
Ozon wurde bei -78°C bis zur Blaufärbung durch eine Lösung von **233.2** (60 mg, 0.29 mmol, 1.0 eq) in CH_2Cl_2 (2 ml) geleitet. Überschüssiges Ozon wurde mit einem Argon-Strom entfernt und Me_2S (48 μl , 0.58 mmol, 2.0 eq) und Et_3N (80 μl , 0.55 mmol, 1.9 eq) zugegeben. Nach 10 min wurde die Reaktionsmischung auf RT erwärmt und zusätzliches Et_3N (80 μl , 0.55 mmol, 1.9 eq) zugetropft. DC-Kontrolle nach 30 min zeigte kompletten Umsatz. Die Reaktionslösung wurde ohne weitere Aufarbeitung *via* FC (50% Et_2O in Pentan) gereinigt und **275.2** als farbloses Öl (24 mg, 38%) isoliert. $[\alpha]_D^{20} = -22.7$ ($c = 2.0$ in CH_2Cl_2); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 9.76$ (t, $J = 1.6$ Hz, 1H), 2.53-2.49 (m, 2H), 2.18-1.96 (m, 3H), 1.87 (dd, $J = 10.5, 8.7$ Hz, 1H), 1.77 (tdd, $J = 14.1, 7.8, 7.1$ Hz, 1H), 1.66-1.53 (m, 2H), 1.30-1.21 (m, 1H), 1.19-1.16 (m, 2H), 1.00 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 214.0, 202.4, 42.4, 38.3, 37.9, 33.4, 33.4, 26.6, 22.4, 21.3, 17.5$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2957, 2937, 2876, 2721, 1712, 1460, 1297, 1178, 1022, 917, 776$ cm^{-1} ; MS (70 eV): m/z (%): 180 (4) [M^+], 147 (27), 136 (100), 123 (80), 105 (12), 96 (26), 79 (55), 67 (54), 55 (45), 41 (74), 29 (62); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$ [M^+]: 180.1150, gef.: 180.1149.

(R,Z)-Ethyl 2-methyl-6-((1R,5R)-4-methylenbicyclo[3.1.0]hexan-1-yl)hept-2-enoat^[200] (277.2)

Zu einer Lösung von Ethyl-2-(bis(o-tolyloxy)phosphoryl)propionat (36 mg, 0.1 mmol, 1.0 eq) in THF (0.5 ml) wurde bei 0°C NaH (2.5 mg, 0.09 mmol, 1.4 eq) zugegeben, die Reaktionsmischung 30 min gerührt und anschließend zu einer Mischung von **275.2** (12 mg, 0.1 mmol, 1.0 eq) in THF (0.5 ml) bei -78°C gegeben. Das Gemisch wurde 30 min gerührt, dann auf 0°C erwärmt und die Reaktion nach 2 Stunden durch Zugabe einiger Tropfen ges. $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{aq}}$ gestoppt. Die Reaktionsmischung wurde auf Silicagel aufgezogen und das Zwischenprodukt mit 25% Et_2O in Pentan eluiert. Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand erneut in THF (0.5 ml) aufgenommen und auf -78°C gekühlt. Eine Lösung von Methylidetriphenylphosphoran (26 mg, 0.1 mmol, 1.5 eq) in THF (1 ml) wurde zugetropft und die Reaktionsmischung auf RT erwärmt. Nach 50 min wurde die Reaktion durch Zugabe von 3 Tropfen ges. $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{aq}}$ gestoppt, das Gemisch auf Silicagel aufgezogen, *via* FC (5% Et_2O in Pentan) gereinigt und **277.2** als farbloses Öl (8.5 mg, 46%) isoliert. $[\alpha]_D^{20} = +47.8$ ($c = 1.64$ in CH_2Cl_2); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 5.90$ (dt, $J = 7.4, 1.4$ Hz, 1H), 4.79 (bs, 1H), 4.60 (bs, 1H), 4.16 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 2.51-2.45 (m, 2H), 2.14 (dd, $J = 15.9, 9.3$ Hz, 1H), 2.06-1.95 (m, 1H), 1.87 (d, $J = 1.3$ Hz, 3H), 1.82-1.72 (m, 1H), 1.62 (dd, $J = 12.0, 8.6$ Hz, 1H), 1.54-1.47 (m, 2H), 1.38-1.30 (m, 1H), 1.28 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 1.20 (dt, $J = 13.9, 6.8$ Hz, 1H), 0.95 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.74 (dd, $J = 4.3, 3.6$ Hz, 1H), 0.65 (ddd, $J = 8.1, 4.4, 0.9$ Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 168.3, 154.8, 142.9, 127.5, 101.7, 60.3, 38.6, 37.0, 35.2, 30.0, 29.3, 28.2, 26.4, 20.8, 18.5, 17.5, 14.5$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3076, 2956, 2932, 2868, 1714, 1651, 1456, 1372, 1184, 1140, 862$ cm^{-1} ; MS (70 eV): m/z (%): 262 (4) [M^+], 216 (12), 141 (17), 119 (100), 105 (21), 93 (79), 77

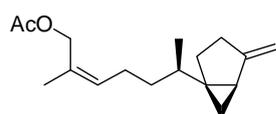
(46), 67 (29), 55 (42), 41 (67), 29 (63); HRMS (ESI): ber. für $C_{17}H_{26}O_2Na$ [$M+Na^+$]: 285.1825, gef.: 285.1823.

(*R,Z*)-2-Methyl-6-((1*R*,5*R*)-4-methylenbicyclo[3.1.0]hexan-1-yl)hept-2-en-1-ol^[200, 201] (**278.2**)

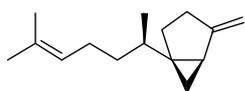


DIBAL-H (1.0 M in Toluol, 1.5 eq) wurde bei $-78^{\circ}C$ zu einer Lösung von **277.2** (8 mg, 30 μ mol, 1.0 eq) in THF (0.5 ml) gegeben und die Reaktionsmischung auf $0^{\circ}C$ erwärmt. Nach 5 min wurde weiteres DIBAL-H (1.0 M in Toluol, 1.0 eq) zugetropft, das Gemisch 30 min gerührt und die Reaktion durch langsame Zugabe von MeOH, gefolgt von ges. Rochelle-Salz_{aq}, gestoppt. Die Mischung wurde 30 min gerührt und dann mit Et₂O extrahiert. Die organische Phase wurde auf Silicagel aufgezogen, *via* FC (20% Et₂O in Pentan) gereinigt und **278.2** als farbloses Öl (5.8 mg, 87%) isoliert. $[\alpha]_D^{25} = +57.5$ ($c = 0.5$ in Hexan); ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): $\delta = 5.20$ (t, $J = 6.9$ Hz, 1H), 5.01 (s, 1H), 4.79 (s, 1H), 3.96 (d, $J = 3.4$ Hz, 2H), 2.10-1.87 (m, 4H), 1.76 (d, $J = 1.1$ Hz, 3H), 1.71-1.62 (m, 1H), 1.49-1.44 (m, 2H), 1.40-1.31 (m, 1H), 1.19-1.12 (m, 1H), 1.06-0.97 (m, 1H), 0.88 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H), 0.66 (m, 1H), 0.60 (m, 1H), 0.52 (ddd, $J = 8.0, 4.6, 1.0$ Hz, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, C₆D₆): $\delta = 153.9, 135.0, 102.4, 61.4, 38.2, 36.7, 35.8, 30.2, 29.2, 26.5, 26.0, 21.4, 18.5, 17.6$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3309, 2957, 2932, 2866, 1651, 1456, 1376, 1008, 863$ cm⁻¹; MS (70 eV): m/z (%): 220 (9) [M^+], 187 (11), 161 (17), 145 (10), 133 (23), 121 (31), 105 (17), 93 (55), 79 (32), 69 (24), 55 (34), 43 (100), 29 (39); HRMS (EI): ber. für $C_{15}H_{24}O$ [M^+]: 220.1827, gef.: 220.1826.

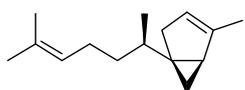
(*R,Z*)-2-Methyl-6-((1*R*,5*R*)-4-methylenbicyclo[3.1.0]hexan-1-yl)hept-2-enylacetat^[201, 222] (**235**)



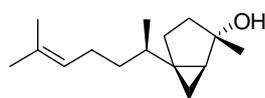
Pyridin (6 μ l, 60 μ mol, 3.0 eq), Essigsäurechlorid (5 μ l, 0.07 mmol, 3.0 eq) und DMAP (1.4 mg, 10 μ mol, 0.5 eq) wurden bei $0^{\circ}C$ zu einer Lösung von **278.2** (5 mg, 20 μ mol, 1.0 eq) in CH₂Cl₂ (0.5 ml) gegeben, die Reaktionsmischung 45 min gerührt, auf Silicagel aufgezogen, *via* FC (10% Et₂O in Pentan) gereinigt und **235** als farbloses Öl (4 mg, 76%) gereinigt. $[\alpha]_D^{24} = +48.8$ ($c = 0.3$ in CHCl₃); $[\alpha]_D^{24} = +39$ ($c = 0.2$ in CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 5.39$ (t, $J = 7.1$ Hz, 1H), 4.81 (bs, 1H), 4.62 (bs, 1H), 4.58 (bs, 2H), 2.18-1.96 (m, 4H), 2.07 (s, 3H), 1.80-1.74 (m, 1H), 1.75 (s, 3H), 1.66-1.59 (m, 1H), 1.52 (dd, $J = 8.2, 2.7$ Hz, 1H), 1.48-1.39 (m, 1H), 1.31-1.23 (m, 1H), 1.22-1.16 (m, 1H), 0.94 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H), 0.75-0.73 (m, 1H), 0.64 (ddd, $J = 7.1, 4.7, 1.0$ Hz, 1H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 171.1, 154.3, 131.1, 129.6, 101.7, 63.2, 38.0, 36.7, 35.2, 29.7, 28.9, 26.2, 25.9, 21.4, 20.9, 18.3, 17.4$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3063, 2956, 2929, 2860, 1741, 1652, 1447, 1367, 1232, 1023, 862$ cm⁻¹; MS (70 eV): m/z (%): 262 (4) [M^+], 187 (11), 132 (17), 119 (14), 93 (23), 77 (13), 67 (14), 55 (15), 43 (100); HRMS (ESI): ber. für $C_{17}H_{26}O_2Na$ [$M+Na^+$]: 285.1825, gef.: 285.1825.

Sesquisabinen B^[223] (236)

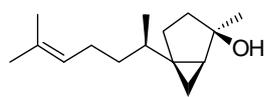
Zu einer Lösung von Methylidetriphenylphosphoran (14 mg, 50 μmol , 1.5 eq) in THF (1 ml) wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in THF (0.5 ml) gelöstes **233.2** (7.0 mg, 30 μmol , 1.0 eq) zugegeben und die Reaktionsmischung auf RT erwärmt. Nach 45 min bei RT wurde das Gemisch mit ges. $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{aq}}$ verdünnt und mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, auf Silicagel aufgezogen, *via* FC (Pentan) gereinigt und **236** als farbloses Öl (4.6 mg, 66%) isoliert. $[\alpha]_D^{20} = +53.6$ ($c = 0.92$ in CH_2Cl_2); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.13\text{--}5.07$ (m, 1H), 4.80 (s, 1H), 4.62 (s, 1H), 2.15 (dd, $J = 15.8, 9.2$, 1H), 2.08–1.94 (m, 3H), 1.82–1.71 (m, 1H), 1.68 (s, 3H), 1.65–1.59 (m, 1H), 1.61 (s, 3H), 1.52 (dd, $J = 8.2, 3.4$ Hz, 1H), 1.47–1.35 (m, 1H), 1.30–1.16 (m, 2H), 0.94 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H), 0.74 (dd, $J = 4.4, 3.5$ Hz, 1H), 0.66 (ddd, $J = 8.2, 4.6, 1.2$ Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 154.5, 131.2, 124.9, 101.6, 38.0, 36.8, 35.2, 29.7, 29.0, 26.3, 26.2, 25.7, 18.3, 17.7, 17.4$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3073, 2957, 2927, 2867, 1652, 1446, 1375, 862\text{ cm}^{-1}$; MS (70 eV): m/z (%): 204 (19) [M^+], 161 (42), 133 (29), 120 (32), 109 (19), 93 (59), 79 (23), 69 (100), 55 (31), 41 (56); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ [M^+]: 204.1878, gef.: 204.1880.

Sesquithujen^[95, 223, 270] (239)

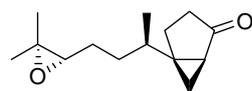
LDA (1 M in THF, 50 μmol , 1.2 eq) wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zu **233.2** (8.0 mg, 40 μmol , 1.0 eq) in THF (0.5 ml) gegeben und die Reaktionsmischung 30 min gerührt. Eine Lösung von Comins-Reagenz (18 mg, 50 μmol , 1.2 eq) in THF (0.5 ml) wurde zugetropft und die Mischung auf RT erwärmt. DC-Kontrolle zeigte nach 30 min vollständigen Umsatz. Die Reaktionsmischung wurde erneut auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt, NMP (35 μl , 0.39 mmol, 10 eq) und $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (1.4 mg, 4 μmol , 0.1 eq) zugegeben und MeMgBr (3 M in Et_2O , 40 μl , 2.0 eq) zugetropft. Nach 45 min wurde die Suspension mit ges. $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{aq}}$ verdünnt, mit Et_2O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl_{aq} gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, auf Silicagel aufgezogen, *via* FC (Pentan) gereinigt und **239** als farbloses Öl (4.6 mg, 58%) isoliert. $[\alpha]_D^{20} = -8.9$ ($c = 0.58$ in CH_2Cl_2); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.15\text{--}5.08$ (m, 1H), 4.94 (bs, 1H), 2.43–2.35 (m, 1H), 2.15–2.00 (m, 3H), 1.77–75 (m, 3H), 1.69 (d, $J = 1.0$ Hz, 3H), 1.60 (s, 3H), 1.49–1.38 (m, 1H), 1.34–1.23 (m, 2H), 1.19–1.11 (m, 1H), 0.93 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H), 0.76 (dd, $J = 7.5, 3.5$ Hz, 1H), 0.10 (t, $J = 3.3$ Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 145.2, 131.0, 125.1, 120.9, 38.1, 35.5, 35.3, 33.1, 30.9, 26.2, 25.7, 23.7, 17.9, 17.6, 16.3$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2963, 2913, 2851, 1641, 1447, 1376, 1026, 779\text{ cm}^{-1}$; MS (70 eV): m/z (%): 204 (7) [M^+], 119 (100), 105 (20), 93 (94), 77 (22), 69 (34), 56 (16), 41 (32); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ [M^+]: 204.1878, gef.: 204.1877.

7-*epi-trans*-Sesquisabinen-Hydrat^[227, 228] (**241**)

Zu einer Lösung von $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ (4.6 mg, 15 μmol , 1.0 eq) in Wasser (0.1 ml) und THF (0.1 ml) wurde in THF (0.1 ml) gelöstes **237** (3 mg, 15 μmol , 1.0 eq) zugegeben. Die gelbe Farbe der Reaktionsmischung verschwand. Nach 5 min wurde NaOH_{aq} (3 M, 0.1 ml) und NaBH_4 (0.5 M in 3 M NaOH_{aq} , 0.1 ml) zugetropft, die Mischung mit Et_2O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet, die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und **241** als farbloses Öl (1.6 mg, 49%) isoliert. $[\alpha]_D^{20} = +24.6$ ($c = 1.66$ in CH_2Cl_2); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.11\text{-}5.07$ (m, 1H), 2.01 (q, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.90-1.82 (m, 1H), 1.68 (s, 3H), 1.60 (s, 3H), 1.56-1.50 (m, 2H), 1.47-1.39 (m, 2H), 1.31-1.19 (m, 2H), 1.29 (s, 3H), 1.16-1.08 (m, 1H), 1.01-0.98 (m, 4H), 0.41 (dd, $J = 7.7, 5.3$ Hz, 1H), 0.31 (dd, $J = 5.1, 3.7$ Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 131.2, 124.9, 80.5, 37.5, 36.6, 35.4, 34.0, 33.8, 26.2, 25.7, 24.9, 24.8, 17.8, 17.7, 15.5$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3399, 2963, 2926, 2866, 1452, 1375, 1115, 918$ cm^{-1} ; MS (70 eV): m/z (%): 222 (9) [M^+], 204 (29), 161 (21), 137 (20), 121 (59), 107 (27), 93 (58), 82 (100), 69 (93), 55 (41), 43 (79), 29 (11); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{ONa}$ [$M+\text{Na}^+$]: 245.1876, gef.: 245.1874.

7-*epi-cis*-Sesquisabinen-Hydrat^[223, 224] (**243**)

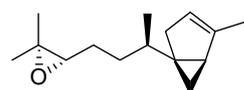
Zu einer Lösung von **233.2** (6.4 mg, 30 μmol , 1.0 eq) in Et_2O (0.5 ml) wurde bei 0 °C zunächst MeMgBr (3 M in Et_2O , 23 μl , 2.0 eq) und dann nach 5 min ges. $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{aq}}$ zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde durch Na_2SO_4 gefiltert, die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt und **243** als farbloses Öl (6.7 mg, 97%) isoliert. $[\alpha]_D^{20} = +26.3$ ($c = 1.20$ in CH_2Cl_2); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.10\text{-}5.07$ (m, 1H), 2.00 (q, $J = 7.6$ Hz, 2H), 1.68 (s, 3H), 1.64-1.53 (m, 3H), 1.60 (s, 3H), 1.45-1.36 (m, 2H), 1.34 (s, 3H), 1.30-1.17 (m, 2H), 1.05 (q, $J = 6.9$ Hz, 1H), 1.00 (dd, $J = 7.5, 3.7$ Hz, 1H), 0.93 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H), 0.73 (dd, $J = 4.7, 4.0$ Hz, 1H), 0.34 (dd, $J = 7.9, 5.1$ Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 131.2, 124.9, 79.4, 37.8, 36.1, 34.9, 33.1, 32.4, 27.9, 26.2, 25.7, 24.6, 17.7, 17.4, 13.1$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3359, 2959, 2925, 2865, 1451, 1374, 1125, 985, 925$ cm^{-1} ; MS (70 eV): m/z (%): 222 (3) [M^+], 204 (31), 161 (23), 137 (20), 119 (48), 109 (27), 93 (53), 82 (80), 69 (100), 55 (48), 42 (91), 29 (15); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{ONa}$ [$M+\text{Na}^+$]: 245.1876, gef.: 245.1876.

(1*S*,5*R*)-5-((*R*)-4-((*S*)-3,3-Dimethyloxiran-2-yl)butan-2-yl)bicyclo[3.1.0]hexan-2-on (**328**)

Zu einer Lösung von **233.2** (20 mg, 0.1 mmol, 1.0 eq) in einer Mischung von Dimethoxymethan und Acetonitril (2/1, 2 ml) wurden Shi-Katalysator^[233] (**285**) (50 mg, 0.2 mmol, 2.0 eq), Bu_4NHSO_4 (3.4 mg, 0.01 mmol, 0.1 eq) und $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (0.05 M in $\text{Na}_2\text{EDTA}_{\text{aq}}$ (0.4 mM), 2.4 ml) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde kräftig gerührt, auf 0 °C gekühlt und eine Lösung von K_2CO_3 (0.15 g, 1.1 mmol, 11 eq) in H_2O (1.2 ml) zusammen mit einer Lösung von Oxon (0.17 g, 0.3 mmol, 2.8 eq) in $\text{Na}_2\text{EDTA}_{\text{aq}}$ (0.4

mM, 1.2 ml) langsam und gleichzeitig zugetropft. Die Mischung wurde 20 min bei 0 °C gerührt, mit H₂O (1 ml) verdünnt und dreimal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und der Rückstand *via* FC (40% Et₂O in Pentan) gereinigt. **328** wurde als farbloses Öl (17 mg, d.r. 8/1, 74%) isoliert. Das Diastereomerenverhältnis wurde mittels GC bestimmt (50m SE-54 0.32/0.53df G/358, Ø 0.32 mm, 220/105 410 min, 8/min 320, 5/min 350 °C, 0.63 bar H₂, FID). $[\alpha]_D^{20} = -29.1$ ($c = 0.5$ in CH₂Cl₂); ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 2.68$ -2.64 (m, 1H), 2.20-1.84 (m, 4H), 1.67-1.52 (m, 4H), 1.43-1.30 (m, 2H), 1.27 (s, 3H), 1.24 (s, 3H), 1.20-1.14 (m, 2H), 1.00 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 214.2, 64.5, 58.2, 38.8, 38.3, 33.5, 33.4, 31.3, 27.5, 25.0, 22.7, 21.3, 18.8, 17.5$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2959, 1875, 1719, 1459, 1378, 1177, 1119, 1023, 863, 775$ cm⁻¹; MS (70 eV): m/z (%): 222 (0.2) [M^+], 136 (100), 123 (71), 107 (13), 93 (20), 79 (33), 67 (26), 55 (26), 41 (73), 27 (32); HRMS (EI): ber. für C₁₄H₂₂O₂Na [$M+Na^+$]: 245.1512, gef.: 245.1510.

Epoxysesquithujen^[95, 171] (**244**)



Zu einer Lösung von **328** (11 mg, 50 μ mol, 1.0 eq) in THF (0.5 ml) wurde bei -78 °C LDA (0.1 M in THF, 1.2 eq) zugegeben und die Reaktionsmischung 20 min gerührt. Eine Lösung von Comins-Reagenz (24 mg, 60 μ mol, 1.2 eq) in THF (0.5 ml) wurde zugetropft und die Mischung auf RT erwärmt. DC-Kontrolle zeigte nach 30 min vollständigen Umsatz. Das Gemisch wurde erneut auf -35 °C gekühlt, NMP (46 μ l, 0.50 mmol, 10 eq) und Fe(acac)₃ (2 mg, 5 μ mol, 0.1 eq) zugegeben, MeMgBr (3 M in Et₂O, 40 μ l, 2.0 eq) zugetropft und die Reaktion nach 5 min mit 2 Tropfen ges. NH₄Cl_{aq} gestoppt. Die Suspension wurde auf Silicagel aufgezogen, *via* FC (Pentan) gereinigt und **244** als farbloses Öl (8 mg, d.r. 8/1, 72%) isoliert. $[\alpha]_D^{20} = -17.9$ ($c = 0.48$ in CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 4.94$ (bs, 1H), 2.73-2.70 (m, 1H), 2.40 (dt, $J = 17.0, 2.2$ Hz, 1H), 2.14-2.09 (m, 1H), 1.76 (d, $J = 1.7$ Hz, 3H), 1.65-1.57 (m, 3H), 1.36-1.30 (m, 2H), 1.31 (s, 3H), 1.27 (s, 3H), 1.20-1.16 (m, 1H), 0.95 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.76 (dd, $J = 7.5, 3.5$ Hz, 1H), 0.11 (t, $J = 3.2$ Hz, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 145.1, 120.9, 64.7, 58.1, 38.4, 35.4, 33.1, 31.9, 31.0, 27.1, 24.9, 23.7, 18.7, 17.8, 16.3$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3038, 2959, 2925, 2846, 1687, 1641, 1447, 1377, 1220, 1126, 776$ cm⁻¹; MS (70 eV): m/z (%): 220 (1) [M^+], 145 (19), 132 (84), 119 (72), 105 (47), 93 (100), 77 (36), 71 (35), 55 (19), 43 (38), 29 (10); HRMS (EI): ber. für C₁₅H₂₄O [M^+]: 220.1827, gef.: 220.1820.

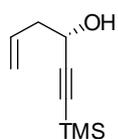
Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV 1 für die Zink-vermittelte Allylierung propargylierter

Aldehyde:

Zu einer Lösung von Allylbromid (1.05 eq) in THF (0.25 M) wurde Zn-Staub (2.5 eq) gegeben und die Suspension 1 h bei 40 °C gerührt. In einem zweiten Schlenk-Rohr wurde bei 0 °C zu einer Lösung von 2,2'-Methylen-bis-[(4S)-4-phenyl-2-oxazolin] (**256**) (1.1 eq) in THF (0.25 M) *n*BuLi (1.6 M in Hexan, 1.1 eq) langsam zugetropft. Das Allylzink-Reagenz wurde durch eine Kanüle zur

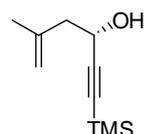
Lösung von **256** zugegeben und die Mischung 30 min bei 0 °C gerührt, bevor sie auf -100 °C gekühlt wurde. In THF (0.75 M) gelöstes 3-Trimethylsilylpropinal (1.0 eq) wurde per Spritzenpumpe über einen Zeitraum von 1 h zugetropft. Reaktionskontrolle direkt nach Ende der Zugabe zeigte vollständigen Umsatz. Eine Mischung von MeOH und H₂O (1/1) wurde zugetropft, die Reaktionsmischung mit Et₂O verdünnt und auf RT erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde mit NaOH_{aq} (0.5 M) gewaschen, die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet, auf Silica aufgezogen und *via* FC gereinigt.

(S)-1-(Trimethylsilyl)hex-5-en-1-in-3-ol (**262.1**)



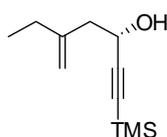
Die Allylierung wurde nach AAV 1 in einem 0.79 mmol-Maßstab durchgeführt und **262.1** als farbloses Öl mit 70% Ausbeute (93 mg) erhalten. Der Enantiomerenüberschuss, gemessen mittels chiraler GC-Analyse (25 m Hydrodex-B-TBDAC 0.25/df, Ø 0.25 mm, 220/105iso, 0.8 bar H₂, FID), betrug 57%. Die absolute Stereochemie konnte durch Vergleich der optischen Rotation mit Daten aus der Literatur bestimmt werden. $[\alpha]_D^{20} = -22.1$ (*c* = 1.3 in CHCl₃), Lit.^[271]: $[\alpha]_D^{RT} = -29$ (*c* = 0.85 in CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.93-5.83 (m, 1H), 5.21-5.19 (m, 1H), 5.17 (bs, 1H), 4.41 (t, *J* = 6.1 Hz, 1H), 2.47 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 1.79 (bs, 1H), 0.17 (s, 9H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 132.9, 119.0, 105.9, 89.8, 62.0, 42.1, -0.2; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3351, 3073, 2960, 2901, 2175, 1643, 1250, 1027, 837, 759$ cm⁻¹; MS (70 eV): *m/z* (%): 168 (0.1) [*M*⁺], 127 (98), 99 (100), 75 (33), 59 (11), 45 (16); HRMS (CI): ber. für C₉H₂₀NOSi [*M*+NH₄⁺]: 186.1314, gef.: 186.1316.

(S)-5-Methyl-1-(trimethylsilyl)hex-5-en-1-in-3-ol (**262.2**)

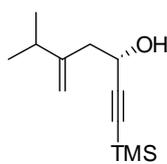


Die Allylierung wurde nach AAV 1 in einem 0.79 mmol-Maßstab durchgeführt und **262.2** als farbloses Öl mit 76% Ausbeute (109 mg) erhalten. Der Enantiomerenüberschuss, gemessen mittels chiraler GC-Analyse (25 m Hydrodex-B-TBDAC 0.25/df, Ø 0.25 mm, 220/105iso, 0.8 bar H₂, FID), betrug 67%. Die absolute Stereochemie wurde in Analogie zu **262.1** und **262.4** zugeordnet. $[\alpha]_D^{20} = -38.5$ (*c* = 1.4 in CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):²⁸ δ = 4.93-4.90 (m, 1H), 4.86-4.83 (m, 1H), 4.49 (t, *J* = 6.6 Hz, 1H), 2.44 (d, *J* = 6.6 Hz, 2H), 1.80 (s, 3H), 0.17 (s, 9H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 140.9, 114.4, 106.3, 89.5, 60.8, 46.1, 22.6, -0.2; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3351, 3073, 2961, 2896, 2175, 1647, 1249, 1063, 1019, 883, 837, 759$ cm⁻¹; MS (70 eV): *m/z* (%): 182 (1) [*M*⁺], 167 (21), 151 (17), 127 (44), 111 (15), 99 (100), 91 (29), 75 (56), 45 (20); HRMS (CI): ber. für C₁₀H₂₂NOSi [*M*+NH₄⁺]: 200.1471, gef.: 200.1473.

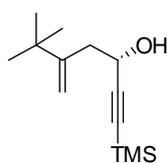
²⁸Das OH-Signal konnte nicht detektiert werden.

(S)-5-Methylen-1-(trimethylsilyl)hept-1-in-3-ol (262.3)

Die Allylierung wurde nach AAV 1 in einem 0.79 mmol-Maßstab durchgeführt und **262.3** als farbloses Öl mit 67% Ausbeute (104 mg) erhalten. Der Enantiomerenüberschuss, gemessen mittels chiraler GC-Analyse (25 m Hydrodex-B-TBDAC 0.25/df, Ø 0.25 mm, 220/85iso, 0.5 bar H₂, FID), betrug 59%. Die absolute Stereochemie wurde in Analogie zu **262.1** und **262.4** zugeordnet. $[\alpha]_D^{20} = -36.3$ ($c = 1.4$ in CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 4.93$ - 4.91 (m, 1H), 4.88 (bs, 1H), 4.47 (t, $J = 6.8$ Hz, 1H), 2.46 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H), 2.11 (q, $J = 7.4$ Hz, 2H), 1.91 (bs, 1H), 1.05 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 0.17 (s, 9H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 146.5$, 112.1, 106.4, 89.4, 61.0, 44.6, 28.8, 12.2, -0.2; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3329$, 3083, 2964, 2901, 2173, 1647, 1249, 1033, 883, 837, 758 cm⁻¹; MS (70 eV): m/z (%): 196 (1) [M^+], 181 (17), 167 (11), 151 (33), 137 (14), 127 (45), 111 (13), 99 (100), 91 (32), 83 (11), 70 (90), 55 (36), 45 (23); HRMS (CI): ber. für C₁₁H₂₄NOSi [$M+NH_4^+$]: 214.1627, gef.: 214.1625; Elementaranalyse: ber. (%) für C₁₁H₂₀OSi (196.36): C 67.28, H 10.27, gef.: C 67.20, H 10.25.

(S)-6-Methyl-5-methylen-1-(trimethylsilyl)hept-1-in-3-ol (262.4)

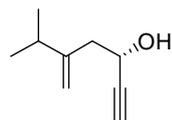
Die Allylierung wurde nach AAV 1 in einem 0.65 mmol-Maßstab durchgeführt und **262.4** als farbloses Öl mit 69% Ausbeute (94 mg) erhalten. Der Enantiomerenüberschuss, gemessen mittels chiraler GC-Analyse (25 m Hydrodex-B-TBDAC 0.25/df, Ø 0.25 mm, 220/90iso, 0.5 bar H₂, FID), betrug 81%. Die absolute Stereochemie wurde mittels Mosher-Ester-Analyse bestimmt^[217]. $[\alpha]_D^{20} = -18.1$ ($c = 0.5$ in CH₂Cl₂); ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 4.93$ (bs, 1H), 4.56 (bs, 1H), 4.47-4.43 (m, 1H), 2.45-2.43 (m, 2H), 2.32 (qt, $J = 6.8$ Hz, 1H), 1.96 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H), 1.04 (dd, $J = 6.7, 1.1$ Hz, 6H), 0.16 (s, 9H); ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 151.7$, 110.5, 107.1, 89.4, 61.7, 43.5, 34.0, 21.9, 21.8, -0.2; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3349$, 2961, 2896, 2175, 1642, 1249, 1033, 882, 837, 759 cm⁻¹; MS (70 eV): m/z (%): 210 (1) [M^+], 195 (26), 167 (21), 151 (59), 127 (44), 111 (11), 105 (25), 99 (95), 84 (79), 73 (100), 69 (95), 55 (20), 41 (32); HRMS (ESI): ber. für C₁₂H₂₂ONaSi [$M+Na^+$]: 233.1332, gef.: 233.1334.

(S)-6,6-Dimethyl-5-methylen-1-(trimethylsilyl)hept-1-in-3-ol (262.5)

Die Allylierung wurde nach AAV 1 in einem 0.79 mmol-Maßstab durchgeführt und **262.5** als farbloses Öl mit 53% Ausbeute (94 mg) erhalten. Der Enantiomerenüberschuss, gemessen mittels chiraler GC-Analyse (25 m Hydrodex-B-TBDAC 0.25/df, Ø 0.25 mm, 220/75iso, 0.5 bar H₂, FID), betrug 81%. Die absolute Stereochemie wurde in Analogie zu **262.1** und **262.4** zugeordnet. $[\alpha]_D^{20} = -18.8$ ($c = 0.8$ in CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 5.05$ (bs, 1H), 4.90 (bs, 1H), 4.54 (t, $J = 6.8$ Hz, 1H), 2.51-2.47 (m, 2H), 1.99 (bs, 1H), 1.08 (s, 9H), 0.17 (s, 9H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 152.9$,

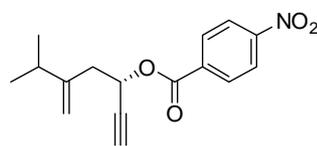
109.4, 106.6, 89.4, 62.0, 39.9, 36.2, 29.1, -0.2; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3352, 2959, 2901, 2173, 1636, 1250, 1036, 1019, 884, 842, 760 cm^{-1} ; MS (70 eV): m/z (%): 209 (11) [M^+ -Me], 165 (26), 151 (25), 127 (22), 119 (18), 99 (52), 83 (100), 73 (78), 55 (25), 41 (23); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{ONaSi}$ [$M+\text{Na}^+$]: 247.1489, gef.: 247.1486; Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{OSi}$ (224.41): C 69.58, H 10.78, gef.: C 69.12, H 10.85.

(S)-6-Methyl-5-methylenhept-1-in-3-ol^[108] (262.6)

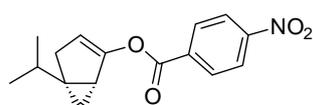


Eine Suspension von **262.4** (58 mg, 0.3 mmol, 1.0 eq) und K_2CO_3 (0.11 g, 0.8 mmol, 3.0 eq) in MeOH (2 ml) wurde 1 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Silicagel aufgezogen, *via* FC (20% Et_2O in Pentan) gereinigt und **262.6** als farbloses Öl (34 mg, 89%) isoliert. $[\alpha]_D^{20} = -27.9$ ($c = 0.4$ in CH_2Cl_2); ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 4.96\text{--}4.94$ (m, 1H), 4.88–4.86 (m, 1H), 4.52–4.46 (m, 1H), 2.49 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H), 2.49–2.46 (m, 2H), 2.30 (qt, $J = 6.8$ Hz, 1H), 2.00 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H), 1.05 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 1.04 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 151.5, 110.5, 85.2, 72.8, 61.1, 43.4, 34.0, 21.9, 21.8$; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3309, 2962, 2870, 1642, 1028, 894 cm^{-1} ; MS (70 eV): m/z (%): 138 (3) [M^+], 120 (14), 105 (53), 95 (67), 79 (45), 67 (66), 55 (76), 41 (100), 27 (22); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ [M^+]: 138.1045, gef.: 138.1043.

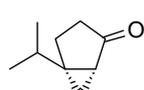
(S)-6-Methyl-5-methylenhept-1-in-3-yl-4-nitrobenzoat^[108] (272)



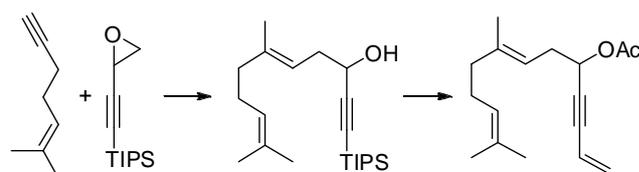
Pyridin (50 μl , 0.6 mmol, 3.0 eq), 4-Nitrobenzoylchlorid (0.12 g, 0.6 mmol, 3.0 eq) und DMAP (12 mg, 0.1 mmol, 0.5 eq) wurden bei 0 °C zu einer Lösung von **262.6** (29 mg, 0.2 mmol, 1.0 eq) in CH_2Cl_2 (2 ml) gegeben, die Reaktionsmischung auf RT erwärmt, 30 min gerührt, auf Silicagel aufgezogen und *via* FC (10% Et_2O in Pentan) gereinigt. **272** wurde als farbloses Öl (55 mg, 91%) isoliert. $[\alpha]_D^{20} = -29.9$ ($c = 0.8$ in CH_2Cl_2); ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.31\text{--}8.27$ (m, 2H), 8.23–8.19 (m, 2H), 5.75 (ddd, $J = 8.6, 5.6, 1.2$ Hz, 1H), 4.94 (bs, 1H), 4.91 (bs, 1H), 2.78–2.66 (m, 2H), 2.59 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H), 2.34 (qt, $J = 6.8$ Hz, 1H), 1.06 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 1.06 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 163.9, 151.1, 150.2, 135.6, 131.2, 123.9, 111.0, 81.0, 74.5, 64.5, 40.2, 34.0, 21.9, 21.7$; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3293, 2963, 2870, 1727, 1526, 1343, 1259, 1098, 1013, 871, 717 cm^{-1} ; MS (70 eV): m/z (%): 272 (<1) [M^+ -Me], 150 (100), 120 (21), 105 (50), 76 (12), 41 (11); HRMS (CI): ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NO}_4$ [$M+\text{H}^+$]: 288.1236, gef.: 288.1235.

(1R,5S)-5-isoPropylbicyclo[3.1.0]hex-2-en-2-yl-4-nitrobenzoat^[108] (273)

Eine Lösung von **272** (47 mg, 0.2 mmol, 1.0 eq) und $\text{AuCl}_3 \cdot \text{Py}$ (6 mg, 20 μmol , 0.1 eq) in CH_2Cl_2 (1.7 ml) wurde 2 h bei RT gerührt, auf Silicagel aufgezogen und *via* FC (20% Et_2O in Pentan) gereinigt. **273** wurde als leicht gelber Feststoff (42 mg, 89 %) isoliert. m.p.: 95-97 °C; $[\alpha]_D^{20} = +7.0$ ($c = 0.9$ in CH_2Cl_2); ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.31$ (d, $J = 9.1$ Hz, 2H), 8.25 (d, $J = 9.2$ Hz, 2H), 5.26 (bt, $J = 2.2$ Hz, 1H), 2.51 (dd, $J = 17.2, 2.4$ Hz, 1H), 2.31 (dt, $J = 17.2, 2.8$ Hz, 1H), 1.79-1.74 (m, 1H), 1.55-1.46 (m, 1H), 1.01 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.95 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H), 0.94 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H), 0.47 (t, $J = 3.5$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 162.6, 154.5, 135.6, 131.4, 131.3, 124.0, 110.0, 33.1, 32.7, 32.6, 26.2, 21.4, 19.9, 19.4$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3115, 3060, 2959, 2870, 1735, 1526, 1343, 1262, 1139, 1073, 873, 845, 713$ cm^{-1} ; MS (70 eV): m/z (%): 287 (6) [M^+], 244 (12), 150 (100), 104 (16); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{Na}$ [$M+\text{Na}^+$]: 310.1050, gef.: 310.1052.

(1R,5S)-5-isoPropylbicyclo[3.1.0]hexan-2-on / (+)-Sabinaketon (274)

LiOH (8 mg, 0.33 mmol, 3.0 eq) wurde zu einer Lösung von **273** (32 mg, 0.11 mmol, 1.0 eq) in THF (2.5 ml) und Wasser (0.25 ml) gegeben und die Reaktionsmischung 2 h bei RT gerührt. Nach der Zugabe von Silicagel wurde das THF *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (20% Et_2O in Pentan) gereinigt und **274** als farbloses Öl (8 mg, 53%) isoliert. Die absolute Stereochemie wurde durch Vergleich des Drehwertes mit dem Literaturwert bestimmt. $[\alpha]_D^{20} = +18.1$ ($c = 0.8$ in CHCl_3), Lit.^[218]: $[\alpha]_D^{25} = +27.3$ ($c = 2.34$ in CHCl_3 , 80% *ee*); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.19$ -2.07 (m, 2H), 1.99-1.95 (m, 2H), 1.64 (dd, $J = 9.0, 3.0$ Hz, 1H), 1.57 (qt, $J = 6.8$ Hz, 1H), 1.17 (dd, $J = 8.9, 4.5$ Hz, 1H), 1.08-1.05 (m, 1H), 0.98 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.93 (dd, $J = 6.9$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 214.9, 39.5, 33.8, 33.2, 32.2, 23.6, 19.5, 19.3, 19.1$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2960, 2874, 1721, 1466, 1178, 1020, 910, 772$ cm^{-1} ; MS (70 eV): m/z (%): 138 (8) [M^+], 123 (15), 96 (72), 81 (100), 67 (49), 55 (54), 41 (43), 27 (18); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ [M^+]: 138.1047, gef.: 138.1045.

4.3.2. Explorative Studien²⁹**(E)-8,12-Dimethyltrideca-1,7,11-trien-3-in-5-yl-acetat (289)**

Zu einer Lösung von Cp_2ZrCl_2 (27 mg, 0.1 mmol, 0.1 eq) in Dichlorethan (9 ml) wurde zunächst Me_3Al (2 M in Heptan, 0.95 ml, 1.9 mmol, 2.0 eq) und dann 6-Methylhept-5-en-1-in^[272] (**293**) (0.1 g, 0.9 mmol, 1.0 eq) zugegeben.^[239] Die Reaktionsmischung wurde 12 h bei RT gerührt, Lösungsmittel und nicht abreagiertes Me_3Al *in vacuo* entfernt und

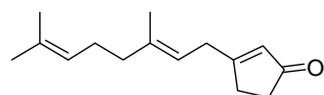
²⁹Aubeuten und Reaktionsvorschriften sind nicht optimiert.

der Rückstand mit Hexan (10 ml) extrahiert. Die organische Phase wurde mittels Kanüle in ein weiteres Schlenk-Rohr überführt, auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt, mit *n*BuLi (1.6 M in Hexan, 0.9 mmol, 1.0 eq) versetzt und während 1 h auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. 2-(2'-Triisopropylsilyl)ethinyloxiran^[273] (**299**) (0.19 g, 1.1 mmol, 1.2 eq) wurde zugegeben und die Reaktion nach 3 h bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit ges. $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{aq}}$ gestoppt. Die Reaktionsmischung wurde mit Et_2O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl_{aq} gewaschen, die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und der Rückstand *via* FC (10% Et_2O in Pentan) gereinigt.

Das so gewonnene Zwischenprodukt (**294**) (0.12 g, 0.4 mmol, farbloses Öl) wurde in THF (2 ml) gelöst und bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu TBAF \cdot $3\text{H}_2\text{O}$ (0.37g, 1.2 mmol, 3.0 eq) in THF (3 ml) gegeben. Nach 30 min wurde das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, der Rückstand durch ein dünnes Silicagelpolster (15% Et_2O in Pentan) filtriert und die Lösungsmittel erneut *in vacuo* entfernt.

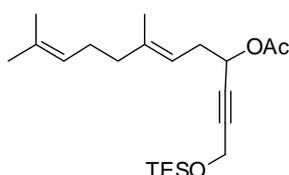
Der Rückstand (**290**) wurde in Diethylamin (2ml) aufgenommen, zu $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (5 mg, 40 μmol , 0.01 eq) und CuI (2 mg, 80 μmol , 0.02 eq) in Diethylamin (3 ml) gegeben, Vinylbromid (1 M in THF, 0.52 mmol, 1.3 eq) zugetropft und die Reaktionsmischung 16 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Gemisch auf Eiswasser gegeben und mit Et_2O extrahiert. Die organische Phase wurde mit ges. $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{aq}}$ gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und der Rückstand (**295**) in CH_2Cl_2 (3 ml) aufgenommen. Bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden Pyridin (0.1 ml, 1.2 mmol, 3.0 eq), Acetylchlorid (85 μl , 1.2 mmol, 3.0 eq) und DMAP (24 mg, 0.2 mmol, 0.5 eq) zugegeben. Nach 20 min wurde Silicagel zur Mischung gegeben, die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (5% Et_2O in Pentan) gereinigt und **289** als farbloses Öl (40 mg, 17%) isoliert. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 5.82$ (ddd, $J = 17.5, 11.1, 1.7$ Hz, 1H), 5.64 (dd, $J = 17.6, 2.2$ Hz, 1H), 5.51 (dd, $J = 11.0, 2.2$ Hz, 1H), 5.41 (dt, $J = 6.7, 1.6$ Hz, 1H), 5.21-5.17 (m, 1H), 5.12-5.08 (m, 1H), 2.55-2.44 (m, 2H), 2.12-1.98 (m, 7H), 1.68 (s, 3H), 1.65 (s, 3H), 1.61 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 170.1, 139.8, 131.8, 128.0, 124.4, 118.1, 116.8, 87.8, 83.9, 64.5, 40.1, 34.0, 27.0, 25.8, 21.1, 17.8, 16.4$.

(*E*)-3-(3,7-Dimethylocta-2,6-dienyl)cyclopent-2-enon (**304**)

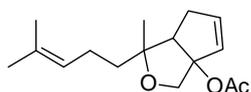


Eine Suspension von **289** (6 mg, 0.02 mmol, 1.0 eq) und PtCl_2 (3 mg, 0.01 mmol, 0.5 eq) in Benzol (1 ml) wurde 16 h bei RT und 2 h bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, ohne dass Umsatz beobachtet werden konnte.

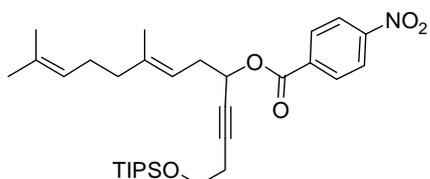
Daraufhin wurde die Argon-Atmosphäre gegen eine CO -Atmosphäre ausgetauscht und das Gemisch nach weiteren 6 h bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf Silicagel aufgezogen, *via* FC (5% Et_2O in Pentan) gereinigt und **304** als farbloses Öl (0.4 mg, 5-10%) isoliert. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.94$ -5.93 (m, 1H), 5.27-5.24 (m, 1H), 5.09-5.06 (m, 1H), 3.09 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 2.59-2.56 (m, 2H), 2.42-2.40 (m, 2H), 2.13-2.08 (m, 2H), 2.07-2.04 (m, 2H), 1.69 (d, $J = 1.0$ Hz, 3H), 1.63 (s, 3H), 1.60 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 210.0, 182.1, 139.0, 131.8, 129.5, 123.9, 118.4, 39.6, 35.5, 32.3, 31.3, 26.5, 25.7, 17.7, 16.1$.

(E)-7,11-Dimethyl-1-(triethylsilyloxy)dodeca-6,10-dien-2-in-4-yl-acetat (305)

Zu einer Lösung von Prop-2-in-1-triethylsilylether (0.29 g, 1.7 mmol, 1.1 eq) in THF (10 ml) wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zunächst *n*BuLi (1.6 M in Hexan, 1.7 mmol, 1.1 eq) und dann nach 5 min eine Lösung von (*E*)-4,8-Dimethylnona-3,7-dienal^[240] (**302**) (0.26 g, 1.6 mmol, 1.0 eq) in THF (2 ml) zugegeben. Nach 45 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde die Reaktion durch Zugabe von ges. $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{aq}}$ gestoppt, die Mischung auf RT erwärmt und mit Et_2O extrahiert. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das verbleibende leicht gelbliche Öl (**303.3**) (0.2 g von 0.5g, 0.6 mmol, 1.0 eq) wurde in CH_2Cl_2 (5 ml) aufgenommen und bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Pyridin (0.23 ml, 1.8 mmol, 3.0 eq), Acetylchlorid (0.13 ml, 1.8 mmol, 3.0 eq) und DMAP (37 mg, 0.3 mmol, 0.5 eq) versetzt. Nach 30 min wurde die Reaktion durch Zugabe von ges. $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{aq}}$ gestoppt, das Gemisch auf RT erwärmt und mit Et_2O extrahiert. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet, die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, der Rückstand *via* FC (5% Et_2O in Pentan) gereinigt und **305** als farbloses Öl (90 mg, 35%) isoliert. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 5.34-5.31 (m, 1H), 5.21-5.15 (m, 1H), 5.15-5.06 (m, 1H), 4.32 (d, J = 1.6 Hz, 2H), 2.49-2.44 (m, 2H), 2.09-1.97 (m, 7H), 1.68 (s, 3H), 1.64 (s, 3H), 1.60 (s, 3H), 0.97 (t, J = 7.9 Hz, 9H), 0.64 (q, J = 7.9 Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ = 170.1, 139.7, 131.8, 124.4, 118.1, 84.1, 82.5, 64.1, 51.5, 40.1, 33.9, 27.0, 25.8, 21.1, 17.7, 16.4, 6.8, 4.8.

1-Methyl-1-(4-methylpent-3-enyl)-3,3a,6,6a-tetrahydro-1H-cyclopenta[c]furan-3a-yl-acetat (310)

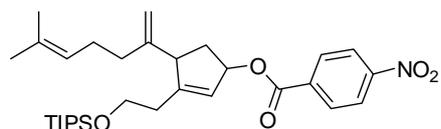
Eine Lösung von **305** (20 mg, 0.05 mmol, 1.0 eq) und $\text{AuCl}_3\text{-Py}$ (2 mg, $5\text{ }\mu\text{mol}$, 0.1 eq) in CH_2Cl_2 (1 ml) wurde 20 h bei RT gerührt, anschließend auf Silica aufgezogen und *via* FC (5 % Et_2O in Pentan) gereinigt. **310** wurde als farbloses Öl (0.8 mg, 5-10%) isoliert. ^1H NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): δ = 6.04 (ddd, J = 5.6, 2.6, 2.1 Hz, 1H), 5.94 (dt, J = 5.6, 2.3 Hz, 1H), 5.15-5.11 (m, 1H), 4.00 (d, J = 10.8 Hz, 1H), 3.95 (d, J = 10.8 Hz, 1H), 2.69 (dd, J = 8.7, 2.9 Hz, 1H), 2.50 (ddt, J = 17.9, 8.7, 2.4 Hz, 1H), 2.25 (ddt, J = 17.9, 2.4, 2.6 Hz, 1H), 2.05-1.99 (m, 2H), 1.99 (s, 3H), 1.68 (d, J = 1.1 Hz, 3H), 1.69-1.64 (m, 1H), 1.61 (s, 3H), 1.57-1.52 (m, 1H), 1.08 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CD_2Cl_2): 170.7, 136.9, 131.9, 130.7, 124.5, 102.9, 84.2, 74.2, 56.3, 40.8, 32.8, 25.7, 23.1, 21.6, 19.7, 17.6.

(E)-8,12-Dimethyl-1-(triisopropylsilyloxy)trideca-7,11-dien-3-in-5-yl-4-nitrobenzoat (311)

311 wurde unter Verwendung von But-3-in-1-triisopropylsilylether und 4-Nitrobenzoylchlorid analog zu **305** dargestellt. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.28 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 8.20 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 5.59-5.54 (m, 1H), 5.26 (t, J = 7.3 Hz, 1H), 5.10-5.06 (m, 1H), 3.80 (t, J = 6.9 Hz, 2H), 2.69-2.55 (m, 2H), 2.46 (dt, J = 6.9, 1.9

Hz, 2H), 2.08-2.00 (m, 4H), 1.66 (s, 3H), 1.64 (s, 3H), 1.57 (s, 3H), 1.07-1.03 (m, 21H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): 164.0, 151.0, 139.8, 136.1, 131.8, 131.1, 124.3, 123.8, 118.2, 84.4, 78.4, 66.2, 62.3, 40.1, 34.4, 27.0, 25.7, 23.6, 18.1, 17.7, 16.5, 12.4; MS (70 eV): m/z (%): 541 (<<1) [M^+], 331 (24), 280 (100), 201 (15), 150 (23), 145 (15), 131 (13), 69 (62), 41 (14); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{47}\text{NO}_5\text{NaSi}$ [$M+\text{Na}^+$]: 564.3116, gef.: 564.3115.

4-(6-Methylhepta-1,5-dien-2-yl)-3-(2-(triisopropylsilyloxy)ethyl)cyclopent-2-enyl-4-nitrobenzoat (**314**)



Eine Lösung von **311** (18 mg, 0.03 mmol, 1.0 eq) und $\text{AuCl}_3\cdot\text{Py}$ (2 mg, 5 μmol , 0.2 eq) in CH_2Cl_2 (0.8 ml) wurde 6 h bei RT gerührt, anschließend auf Silicagel aufgezogen und *via* FC (5 % Et_2O in Pentan) gereinigt. **314** wurde als farbloses Öl (0.5 mg, 5-10%) isoliert. ^1H NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.27-8.25 (m, 2H), 8.19-8.16 (m, 2H), 5.95 (ddt, J = 7.4, 3.8, 1.6 Hz, 1H), 5.76 (qt, J = 1.6 Hz, 1H), 5.14-5.11 (m, 1H), 4.56 (t, J = 1.2 Hz, 1H), 3.97-3.80 (m, 2H), 3.56 (dd, J = 8.5, 4.4 Hz, 1H), 2.34 (dtq, J = 15.5, 7.2, 0.9 Hz, 1H), 2.30-2.19 (m, 3H), 2.18-2.13 (m, 2H), 1.94 (ddd, J = 16.3, 8.7, 6.8 Hz, 1H), 1.87 (ddd, J = 16.3, 9.3, 6.6 Hz, 1H), 1.68 (d, J = 1.1 Hz, 3H), 1.61 (s, 3H), 1.06-1.02 (m, 21H); ^{13}C NMR (150 MHz, CD_2Cl_2): 164.9, 151.8, 150.7, 150.6, 136.6, 132.0, 130.9, 125.3, 124.3, 123.8, 110.7, 82.3, 61.7, 54.8, 37.7, 33.1, 32.6, 26.6, 25.7, 18.1, 17.7, 12.3. ^[123]

5. Anhang

5.1. Literatur

- [1] M. Poliakoff, J. M. Fitzpatrick, T. R. Farren, P. T. Anastas, *Science* **2002**, 297, 807-810.
- [2] B. M. Trost, *Science* **1991**, 254, 1471-1477.
- [3] B. M. Trost, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 259-281.
- [4] J. L. Tucker, *Organic Process Research & Development* **2006**, 10, 315-319.
- [5] V. Michelet, P. Y. Toullec, J.-P. Genêt, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 4338-4386.
- [6] B. M. Trost, M. J. Krische, *Synlett* **1998**, 1-16.
- [7] B. M. Trost, G. J. Tanoury, M. Lautens, C. Chan, D. T. MacPherson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4255-4267.
- [8] B. M. Trost, F. D. Toste, A. B. Pinkerton, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2067-2096.
- [9] B. M. Trost, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5025-5036.
- [10] T. Kitamura, Y. Sato, M. Mori, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 678-693.
- [11] C. S. Poulsen, R. Madsen, *Synthesis* **2003**, 1-18.
- [12] N. Chatani, N. Furukawa, H. Sakurai, S. Murai, *Organometallics* **1996**, 15, 901-903.
- [13] A. Fürstner, F. Stelzer, H. Szillat, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 11863-11869.
- [14] A. Fürstner, H. Szillat, B. Gabor, R. Mynott, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8305-8314.
- [15] A. Fürstner, H. Szillat, F. Stelzer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6785-6786.
- [16] M. Mendez, V. Mamane, A. Fürstner, *Chemtracts - Organic Chemistry* **2003**, 16, 397-425.
- [17] C. Nieto-Oberhuber, S. López, E. Jiménez-Núñez, A. M. Echavarren, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 5916-5923.
- [18] S. Oi, I. Tsukamoto, S. Miyano, Y. Inoue, *Organometallics* **2001**, 20, 3704-3709.
- [19] B. M. Trost, A. Stephen, K. Hashmi, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1130-1132.
- [20] B. M. Trost, G. J. Tanoury, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1636-1638.
- [21] A. Fürstner, P. W. Davies, T. Gress, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8244-8245.
- [22] B. M. Trost, M. K. Trost, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 3647-3650.
- [23] V. Mamane, T. Gress, H. Krause, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8654-8655.
- [24] X. Tong, M. Beller, M. K. Tse, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 4906-4907.
- [25] L. L. Welbes, T. W. Lyons, K. A. Cychosz, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 5836-5837.
- [26] J. Blum, H. Beer-Kraft, Y. Badrieh, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 5567-5569.
- [27] C. Nevado, C. Ferrer, A. M. Echavarren, *Org. Lett.* **2004**, 6, 3191-3194.
- [28] T. Shibata, Y. Kobayashi, S. Maekawa, N. Tshida, K. Takagi, *Tetrahedron* **2005**, 61, 9018-9024.
- [29] R. Grigg, P. Stevenson, T. Worakun, *Tetrahedron* **1988**, 44, 4967-4972.
- [30] C. Nieto-Oberhuber, M. P. Muñoz, S. López, E. Jiménez-Núñez, C. Nevado, E. Herrero-Gómez, M. Raducan, A. M. Echavarren, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 1677-1693.
- [31] A. Fürstner, P. Davies, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 3478-3519.
- [32] A. Fürstner, P. W. Davies, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15024-15025.
- [33] G. B. Bajracharya, N. K. Pahadi, I. D. Gridnev, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 6204-6210.
- [34] I. Nakamura, T. Sato, Y. Yamamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4473-4475.
- [35] T. Sanji, K. Shiraishi, T. Kashiwabara, M. Tanaka, *Org. Lett.* **2008**, 10, 2689-2692.
- [36] A. S. K. Hashmi, G. J. Hutchings, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 8064-8105.
- [37] A. S. K. Hashmi, *Gold Bulletin* **2003**, 36, 3-9.
- [38] C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 311-323.
- [39] M. Mendez, M. P. Munoz, C. Nevado, D. J. Cardenas, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 10511-10520.
- [40] N. Iwasawa, T. Miura, K. Kiyota, H. Kusama, K. Lee, P. H. Lee, *Org. Lett.* **2002**, 4, 4463-4466.

- [41] T. Miura, N. Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 518-519.
- [42] T. Miura, H. Murata, K. Kiyota, H. Kusama, N. Iwasawa, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2004**, *213*, 59-71.
- [43] H. C. Shen, S. Pal, J. J. Lian, R. S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15762-15763.
- [44] V. Mamane, P. Hannen, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4556-4575.
- [45] R. J. Madhushaw, M. Y. Lin, S. M. A. Sohel, R. S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6895-6899.
- [46] J. Bigeault, L. Giordano, G. Buono, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4753-4757.
- [47] I. Nakamura, Y. Mizushima, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15022-15023.
- [48] P. W. Davies, in *Post-Doctoral Report: Progress in Noble-Metal Catalysed Cycloisomerisations*, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr, **2005**.
- [49] M. Y. Lin, S. J. Maddirala, R. S. Liu, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1745-1748.
- [50] R. J. Madhushaw, C. Y. Lo, C. W. Hwang, M. D. Su, H. C. Shen, S. Pal, I. R. Shaikh, R. S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15560-15565.
- [51] G. Bashiardes, I. Safir, A. S. Mohamed, F. Barbot, J. Laduranty, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4915-4918.
- [52] P. Michel, A. Rassat, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8579-8581.
- [53] C. M. Williams, L. N. Mander, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3499-3502.
- [54] J.-Y. Goujon, F. Zammattio, J.-M. Chrétien, I. Beaudet, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 4037-4049.
- [55] J. Brecht, *Liebigs Ann. Chem.* **1924**, *437*, 1-13.
- [56] K. J. Shea, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 1683-1715.
- [57] C. Bruneau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2328-2334.
- [58] G. C. Lloyd-Jones, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 215-236.
- [59] D. J. Gorin, F. D. Toste, *Nature* **2007**, *446*, 395-403.
- [60] C. Nieto-Oberhuber, S. Lopez, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6178-6179.
- [61] G. B. Bajracharya, I. Nakamura, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 892-897.
- [62] B. M. Trost, M. Yanai, K. Hoogsteen, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5294-5295.
- [63] M. Lautens, W. Klute, W. Tam, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 49-92.
- [64] C. Aubert, O. Buisine, M. Malacria, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 813-834.
- [65] C. Bruneau, P. H. Dixneuf, in *Topics in Organometallic Chemistry, Vol. 11*, Springer, Berlin/Heidelberg, **2004**.
- [66] T.-a. Mitsudo, H. Naruse, T. Kondo, Y. Ozaki, Y. Watanabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 580-581.
- [67] T. Mitsudo, K. Kokuryo, T. Shinsugi, Y. Nakagawa, Y. Watanabe, Y. Takegami, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4492-4496.
- [68] T.-a. Mitsudo, Y. Hori, Y. Watanabe, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *334*, 157-167.
- [69] R. W. Jordan, P. R. Khoury, J. D. Goddard, W. Tam, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8467-8474.
- [70] N. Riddell, W. Tam, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1934-1937.
- [71] P. Liu, R. W. Jordan, S. P. Kibbee, J. D. Goddard, W. Tam, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3793-3803.
- [72] R. W. Jordan, K. Villeneuve, W. Tam, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5830-5833.
- [73] N. Riddell, K. Villeneuve, W. Tam, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3681-3684.
- [74] K. Villeneuve, N. Riddell, R. W. Jordan, G. C. Tsui, W. Tam, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4543-4546.
- [75] R. W. Jordan, W. Tam, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2367-2370.
- [76] R. W. Jordan, W. Tam, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3031-3034.
- [77] K. Villeneuve, W. Tam, *Organometallics* **2006**, *25*, 843-848.
- [78] K. Villeneuve, W. Tam, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 610-613.
- [79] R. R. Burton, W. Tam, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7333-7336.
- [80] R. R. Burton, W. Tam, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3287-3290.

- [81] K. Sonogashira, in *Metal-catalyzed Cross-Coupling Reactions* (Eds.: F. Diederich, A. Suzuki), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, p. 203.
- [82] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.
- [83] A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147-168.
- [84] A. Fürstner, G. Seidel, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 11165-11176.
- [85] J. A. Soderquist, K. Matos, A. Rane, J. Ramos, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 2401-2402.
- [86] A. Fürstner, R. Martin, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 624-629.
- [87] A. Fürstner, A. Leitner, M. Mendez, H. Krause, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13856-13863.
- [88] B. Scheiper, M. Bonnekessel, H. Krause, A. Fürstner, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3943-3949.
- [89] G. Seidel, D. Laurich, A. Fürstner, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3950-3952.
- [90] A. Fürstner, A. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 609-612.
- [91] R. Martin, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3955-3957.
- [92] E.-i. Negishi, F. Liu, D. Choueiry, M. M. Mohamud, A. Silveira, M. Reeves, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8325-8328.
- [93] H. Strickler, J. B. Davis, G. Ohloff, *Helv. Chim. Acta* **1976**, *59*, 1328-1332.
- [94] V. Rautenstrauch, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 950-952.
- [95] A. Fürstner, P. Hannen, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3006-3019.
- [96] D. J. Gorin, B. D. Sherry, F. D. Toste, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3351-3378.
- [97] C. Fehr, J. Galindo, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2967-2970.
- [98] E. Soriano, J. Marco-Contelles, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2651-2654.
- [99] E. Soriano, P. Ballesteros, J. Marco-Contelles, *Organometallics* **2005**, *24*, 3182-3191.
- [100] O. N. Faza, C. S. Lopez, R. Alvarez, A. R. deLera, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2434-2437.
- [101] C. Blaszykowski, Y. Harrak, M. H. Goncalves, J. M. Cloarec, A. L. Dhimane, L. Fensterbank, M. Malacria, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3771-3774.
- [102] M. J. Johansson, D. J. Gorin, S. T. Staben, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18002-18003.
- [103] X. Shi, D. J. Gorin, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5802-5803.
- [104] E. Soriano, J. Marco-Contelles, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6771-6779.
- [105] B. G. Pujanauskis, B. A. BhanuPrasad, R. Sarpong, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6786-6787.
- [106] C. H. M. Amijs, V. Lopez-Carrillo, A. M. Echavarren, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4021-4024.
- [107] S. Anjum, J. Marco-Contelles, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 4793-4803.
- [108] Y. Harrak, C. Blaszykowski, M. Bernard, K. Cariou, E. Mainetti, V. Mouries, A. L. Dhimane, L. Fensterbank, M. Malacria, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8656-8657.
- [109] C. Blaszykowski, Y. Harrak, C. Brancour, K. Nakama, A.-L. Dhimane, L. Fensterbank, M. Malacria, *Synthesis* **2007**, 2037-2049.
- [110] E. Mainetti, V. Mouriès, L. Fensterbank, M. Malacria, J. Marco-Contelles, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2236-2239.
- [111] J. Marco-Contelles, N. Arroyo, S. Anjum, E. Mainetti, N. Marion, K. Cariou, G. Lemièrre, V. Mouriès, L. Fensterbank, M. Malacria, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2006*, 4618-4633.
- [112] C. R. Smith, E. M. Bunnelle, A. J. Rhodes, R. Sarpong, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1169-1171.
- [113] D. J. Gorin, P. Dube, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14480-14481.
- [114] A. Buzas, F. Gagosz, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 515-518.
- [115] R. Robles-Machin, J. Adrio, J. C. Carretero, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5023-5026.
- [116] A. S. K. Hashmi, J. P. Weyrauch, W. Frey, J. W. Bats, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4391-4394.
- [117] G. Saucy, R. Marbet, H. Lindlar, O. Isler, *Helv. Chim. Acta* **1959**, *42*, 1945-1955.
- [118] G. Saucy, R. Marbet, *Helv. Chim. Acta* **1967**, *50*, 1158-1167.
- [119] J. P. Markham, S. T. Staben, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9708-9709.
- [120] N. D. Shapiro, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4160-4161.
- [121] A. W. Sromek, A. V. Kel'in, V. Gevorgyan, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2330-2332.

- [122] T. Schwier, A. W. Sromek, D. M. L. Yap, D. Chernyak, V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9868-9878.
- [123] in *RÖMPP Online, Vol. 3.2* (Ed.: G. Krammer), Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, **2008**, Stand: Mai 2005.
- [124] G. Rücker, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 895-907.
- [125] C. Schmiderer, P. Grassi, J. Novak, C. Franz, *NPC* **2008**, *3*, 1155-1160.
- [126] A. Ludwiczuk, F. Nagashima, R. S. Gradstein, Y. Asakawa, *NPC* **2008**, *3*, 133-140.
- [127] K. H. C. Baser, B. Demerci, M. Y. Dadandi, *J. Essent. Oil Res.* **2007**, *20*, 57-62.
- [128] B. Sabulal, M. Dan, J. J. Anil, R. Kurup, S. P. Chandrika, V. George, *Flavour Fragr. J.* **2007**, *22*, 521-524.
- [129] P. Di Leo Lira, Y. Farfan, C. M. van Baren, A. L. Bandoni, J. D. Coussio, A. P. De Abram, *Revista Latinoamericana de Quimica* **2007**, *35*, 7-12.
- [130] B. Sabulal, R. Kurup, V. George, M. Dan, N. S. Pradeep, *J. Essent. Oil Res.* **2007**, *19*, 279-281.
- [131] A. Konakchiev, M. Todorova, B. Mikhova, A. Vitkova, H. Najdenski, H. Duddeck, *C. R. Acad. Bulg. Sci.* **2006**, *59*, 505-510.
- [132] I. A. Ogunwande, O. Ekundayo, N. O. Olawore, A. A. Kasali, *J. Essent. Oil Res.* **2006**, *18*, 374-376.
- [133] N. Tabanca, B. Demirci, T. Ozek, N. Kirimer, K. H. C. Baser, E. Bedir, I. A. Khan, D. E. Wedge, *J. Chromatogr. A* **2006**, *1117*, 194-205.
- [134] M. E. Lucero, E. L. Fredrickson, R. E. Estell, A. A. Morrison, D. B. Richman, *J. Essent. Oil Res.* **2006**, *18*, 121-125.
- [135] C. Schnee, T. G. Koellner, M. Held, T. C. J. Turlings, J. Gershenzon, J. Degenhardt, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, *103*, 1129-1134.
- [136] J. Ruther, B. Fürstenau, *Z. Naturforsch. C* **2005**, *60*, 743-756.
- [137] I. A. Ogunwande, N. O. Olawore, L. Usman, *J. Essent. Oil Res.* **2005**, *17*, 496-498.
- [138] N. A. Braun, M. Meier, F.-J. Hammerschmidt, *J. Essent. Oil Res.* **2005**, *17*, 477-480.
- [139] N. O. Olawore, A. O. Isiaka, *J. Essent. Oil Res.* **2005**, *17*, 459-461.
- [140] I. A. Ogunwande, O. Ekundayo, N. O. Olawore, K. A. Adeleke, *J. Essent. Oil Res.* **2005**, *17*, 289-291.
- [141] L. Mondello, A. Casilli, P. Q. Tranchida, G. Dugo, P. Dugo, *J. Chromatogr. A* **2005**, *1067*, 235-243.
- [142] N. O. Olawore, I. A. Ogunwande, O. Ekundayo, K. A. Adeleke, *Flavour Fragr. J.* **2005**, *20*, 54-56.
- [143] T. G. Koellner, C. Schnee, J. Gershenzon, J. Degenhardt, *Phytochemistry* **2004**, *65*, 1895-1902.
- [144] T. G. Koellner, C. Schnee, J. Gershenzon, J. Degenhardt, *Plant Cell* **2004**, *16*, 1115-1131.
- [145] C. Valder, M. Neugebauer, M. Meier, B. Kohlenberg, F.-J. Hammerschmidt, N. A. Braun, *J. Essent. Oil Res.* **2003**, *15*, 178-186.
- [146] N. A. Braun, M. Meier, W. Pickenhagen, *J. Essent. Oil Res.* **2003**, *15*, 63-65.
- [147] E. Schmidt, *Perfumer & Flavorist* **2003**, *28*, 50-60.
- [148] Y. Asakawa, M. Toyota, M. von Konrat, J. E. Braggins, *Phytochemistry* **2003**, *62*, 439-452.
- [149] Y. Saritas, M. M. Sonwa, H. Iznaguen, W. A. König, H. Muhle, R. Mues, *Phytochemistry* **2001**, *57*, 443-457.
- [150] B. Weissbecker, J. J. A. Van Loon, M. A. Posthumus, H. J. Bouwmeester, M. Dicke, *J. Chem. Ecol.* **2000**, *26*, 1433-1445.
- [151] M. B. Ngassoum, S. Yonkeu, L. Jirovetz, G. Buchbauer, G. Schmaus, F.-J. Hammerschmidt, *Flavour Fragr. J.* **1999**, *14*, 245-250.
- [152] X. D. Phanj, T. K. Pham, D. Nguyen Xuan, *Tap Chi Duoc Hoc* **1998**, 12-14.
- [153] P. Weyerstahl, H. Marschall, I. Seelmann, V. K. Kaul, *Flavour Fragr. J.* **1997**, *12*, 387-396.
- [154] H. Urabe, K. Suzuki, F. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10014-10027.

- [155] M. K. Kim, M. S. Na, J. S. Hong, S. T. Jung, *Han'guk Nonghwa Hakhoechi* **1992**, *35*, 59-63.
- [156] P. K. Sharma, R. S. Thakur, A. Akhila, *Phytochemistry* **1988**, *27*, 3471-3473.
- [157] M. Miyazawa, H. Kameoka, *Agric. Biol. Chem.* **1988**, *52*, 2961-2963.
- [158] C. C. Chen, C. T. Ho, *J. Agri. Food. Chem.* **1988**, *36*, 322-328.
- [159] F. Bohlmann, M. Wallmeyer, *Phytochemistry* **1982**, *21*, 1157-1158.
- [160] S. J. Terhune, J. W. Hogg, A. C. Bromstein, B. M. Lawrence, *Int. Congr. Essent. Oils* **1974**, 153-159.
- [161] A. C. Wolff, I. Schellenberg, D. Bansleben, *Zeitschrift für Arznei- & Gewürzpflanzen* **2007**, *12*, 147-153.
- [162] A. B. Melkani, A. Negi, C. M. S. Bisht, V. Dev, *Indian Perfumer* **2007**, *51*, 64-66.
- [163] S. Tamogami, Y. Narita, S. Suzuki, T. Nishizawa, H. Hanai, M. Noma, *Journal of Pesticide Science (Tokyo, Japan)* **2007**, *32*, 412.
- [164] M. d. G. B. Zoghbi, M. d. N. d. C. Bastos, M. A. G. Jardim, J. R. Trigo, *Journal of Essential Oil-Bearing Plants* **2007**, *10*, 297-303.
- [165] A. B. Melkani, A. Negi, C. M. S. Bisht, V. Dev, *Indian Perfumer* **2007**, *51*, 37-39.
- [166] E. L. Belsito, C. Carbone, M. L. Di Gioia, A. Leggio, A. Liguori, F. Perri, C. Siciliano, M. C. Viscomi, *J. Agri. Food. Chem.* **2007**, *55*, 7847-7851.
- [167] A. Basta, O. Tzakou, M. Couladis, M. Pavlovic, *J. Essent. Oil Res.* **2007**, *19*, 333-335.
- [168] O. Gudaityte, P. R. Venskutonis, *Biochem. Syst. Ecol.* **2007**, *35*, 582-592.
- [169] A. B. Melkani, A. Negi, M. S. Javed, P. S. Beauchamp, V. Dev, *J. Essent. Oil Res.* **2007**, *19*, 273-275.
- [170] M. Hadad, J. A. Zygadlo, B. Lima, M. Derita, G. E. Feresin, S. A. Zacchino, A. Tapia, *Journal of the Chilean Chemical Society* **2007**, *52*, 1186-1189.
- [171] C. S. Mathela, C. S. Chanotiya, S. Sati, S. S. Sammal, V. Wray, *Fitoterapia* **2007**, *78*, 279-282.
- [172] S. N. Abd Malek, H. Ibrahim, H. S. Lai, L. G. Serm, C. K. Seng, N. A. Mohd. Ali, *Malaysian Journal of Science* **2005**, *24*, 37-43.
- [173] R. Bruni, M. G. Bellardi, G. Parrella, A. Bianchi, *Physiological and Molecular Plant Pathology* **2006**, *68*, 189-197.
- [174] X. Ma, D. R. Gang, *J. Agri. Food. Chem.* **2006**, *54*, 9573-9583.
- [175] Z. L. Cardeal, M. D. R. Gomes da Silva, P. J. Marriott, *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **2006**, *20*, 2823-2836.
- [176] X. Ma, D. R. Gang, *Phytochemistry* **2006**, *67*, 2239-2255.
- [177] V. Tiwari, R. Shanker, J. Srivastava, P. S. Vankar, *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry* **2006**, *5*, 1313-1317.
- [178] G. Tornambe, A. Cornu, P. Pradel, N. Kondjoyan, A. P. Carnat, M. Petit, B. Martin, *Journal of Dairy Science* **2006**, *89*, 2309-2319.
- [179] M. d. G. B. Zoghbi, E. H. A. Andrade, *J. Essent. Oil Res.* **2006**, *18*, 142-143.
- [180] M. Tognolini, E. Barocelli, V. Ballabeni, R. Bruni, A. Bianchi, M. Chiavarini, M. Impicciatore, *Life Sciences* **2006**, *78*, 1419-1432.
- [181] J. G. S. Maia, E. H. A. Andrade, L. M. M. Carreira, J. Oliveira, *J. Essent. Oil Res.* **2006**, *18*, 60-63.
- [182] A. Jürgens, H. Feldhaar, B. Feldmeyer, B. Fiala, *Biochem. Syst. Ecol.* **2006**, *34*, 97-113.
- [183] J. Ruther, B. Fürstenau, *Zeitschrift für Naturforschung, C: Journal of Biosciences* **2005**, *60*, 743-756.
- [184] G. Sacchetti, S. Maietti, M. Muzzoli, M. Scaglianti, S. Manfredini, M. Radice, R. Bruni, *Food Chem.* **2005**, *91*, 621-632.
- [185] T. G. Kollner, C. Schnee, J. Gershenzon, J. Degenhardt, *Phytochemistry* **2004**, *65*, 1895-1902.
- [186] I. A. Ogunwande, N. O. Olawore, K. A. Adeleke, O. Ekundayo, W. A. König, *Flavour Fragr. J.* **2004**, *19*, 239-243.

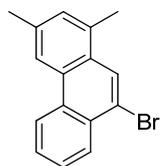
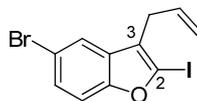
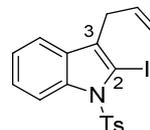
- [187] B. Tepe, E. Donmez, M. Unlu, F. Candan, D. Daferera, G. Vardar-Unlu, M. Polissiou, A. Sokmen, *Food Chem.* **2003**, *84*, 519-525.
- [188] L. Mondello, A. Casilli, P. Q. Tranchida, L. Cicero, P. Dugo, G. Dugo, *J. Agri. Food. Chem.* **2003**, *51*, 5602-5606.
- [189] E. Schmidt, *Perfumer & Flavorist* **2003**, *28*, 48, 50-60.
- [190] M. An, T. Haig, P. Hatfield, *J. Chromatogr. A* **2001**, *917*, 245-250.
- [191] A. N. Menon, *Journal of Food Science and Technology* **2000**, *37*, 406-408.
- [192] M. S. Weidner, (Ida Developments A/S, Den.). WO2000051576, **2000**, p. 20 pp.
- [193] R. A. Malizia, D. A. Cardell, J. S. Molli, S. Gonzalez, P. E. Guerra, R. J. Grau, *J. Essent. Oil Res.* **2000**, *12*, 233-237.
- [194] U. Warmers, A. Rieck, W. A. Konig, H. Muhle, *Phytochemistry* **1999**, *51*, 679-682.
- [195] A. N. Menon, S. Chacko, C. S. Narayanan, *Flavour Fragr. J.* **1999**, *14*, 65-68.
- [196] T. Reynolds, G. Kite, *J. Essent. Oil Res.* **1995**, *7*, 415-418.
- [197] P. Weyerstahl, H.-C. Wahlburg, U. Splittgerber, H. Marschall, *Flavour Fragr. J.* **1994**, *9*, 179-186.
- [198] S. J. Terhune, J. W. Hogg, A. C. Bromstein, B. M. Lawrence, *Int. Congr. Essent. Oils* **1974**, *153*, 159 pp.
- [199] S. J. Terhune, J. W. Hogg, A. C. Bromstein, B. M. Lawrence, *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 3285-3293.
- [200] K. Mori, *Tetrahedron: Asym.* **2007**, *18*, 838-846.
- [201] K. Mori, T. Tashiro, T. Yoshimura, M. Takita, J. Tabata, S. Hiradate, H. Sugie, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 354-357.
- [202] E. J. Corey, R. D. Balanson, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 3153-3156.
- [203] A. Srikrishna, S. A. Nagamani, S. G. Jagadeesh, *Tetrahedron: Asym.* **2005**, *16*, 1569-1571.
- [204] M. Barberis, J. Pérez-Prieto, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 6683-6685.
- [205] K. Mori, M. Ohki, M. Matsui, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 2821-2824.
- [206] O. P. Vig, M. S. Bhatia, K. C. Gupta, K. L. Matta, *J. Ind. Chem. Soc* **1969**, *46*, 991-914.
- [207] A. Fürstner, P. Hannen, *Chem Commun* **2004**, 2546-2547.
- [208] N. Marion, P. d. Fre'mont, G. Lemie're, E. D. Stevens, L. Fensterbank, M. Malacria, S. P. Nolan, *Chem Commun* **2006**, 2048-2050.
- [209] A. Erkkila, P. M. Pihko, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2538-2541.
- [210] J. D. White, L. R. Jayasinghe, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 2139-2142.
- [211] Z. Kaluza, A. Kazimierski, K. Lewandowski, K. Suwinska, B. Szczesna, M. Chmielewski, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 5893-5903.
- [212] X. Li, X. Wu, W. Chen, F. E. Hancock, F. King, J. Xiao, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3321-3324.
- [213] U. S. Racherla, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 401-404.
- [214] G. E. Keck, K. H. Tarbet, L. S. Geraci, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8467-8468.
- [215] A. Hafner, R. O. Duthaler, R. Marti, G. Rihs, P. Rothe-Streit, F. Schwarzenbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2321-2336.
- [216] M. Nakamura, A. Hirai, M. Sogi, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5846-5847.
- [217] J. M. Seco, E. Quinoa, R. Riguera, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 17-118.
- [218] E. A. Mash, K. A. Nelson, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 679-692.
- [219] M. Takita, *Jpn. J. Appl. Entomol. Zool.* **2007**, *51*, 231-233.
- [220] M. Takita, H. Sugie, J. Tabata, S. Ishii, S. Hiradate, *Appl. Entomol. Zool.* **2008**, *43*, 11-17.
- [221] D. M. Hodgson, Y. K. Chung, J. M. Paris, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8664-8665.
- [222] F. Bohlmann, M. Wallmeyer, *Phytochemistry* **1982**, *21*, 1157-1158.
- [223] D. Joulain, W. A. König, *The Atlas of Spectral Data of Sesquiterpene Hydrocarbons*, EB-Verlag, Hamburg, **1998**.
- [224] P. Weyerstahl, H.-C. Wahlburg, U. Splittgerber, H. Marschall, *Flavour Fragr. J.* **1994**, *9*, 179-186.

- [225] P. Weyerstahl, H. Marschall-Weyerstahl, V. K. Kaul, E. Manteuffel, L. Glasow, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 21-28.
- [226] P. Weyerstahl, H. Marschall-Weyerstahl, C. Christiansen, *Flavour Fragr. J.* **1989**, 4, 93-98.
- [227] P. Weyerstahl, H. Marschall, K. Thefeld, G. C. Subba, *Flavour Fragr. J.* **1998**, 13, 377-388.
- [228] R. P. Adams, T. A. Zanoni, T. A. v. Beek, M. A. Posthumus, C. v. d. Haar, *J. Essent. Oil Res.* **1998**, 10, 175-178.
- [229] M. Frohn, Y. Shi, *Synthesis* **2000**, 1979-2000.
- [230] Z. Xiong, E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4831-4832.
- [231] Y. Tu, Z. X. Wang, Y. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9806-9807.
- [232] O. A. Wong, Y. Shi, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 3958-3987.
- [233] M. X. Zhao, Y. Shi, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 5377-5379.
- [234] R. Takeda, K. Katoh, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1983**, 56, 1265-1266.
- [235] M. Kobayashi, B. W. Son, Y. Kyogoku, I. Kitagawa, *Chem. Pharm. Bull.* **1984**, 32, 1667-1670.
- [236] R. R. Izac, W. Fenical, J. M. Wright, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 1325-1328.
- [237] L. Anastasia, Yves R. Dumond, E.-i. Negishi, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2001, 3039-3043.
- [238] G. Cahiez, D. Bernard, J. F. Normant, *Synthesis* **1976**, 245-248.
- [239] M. Kobayashi, L. F. Valente, E.-i. Negishi, W. Patterson, A. Silveira Jr., *Synthesis* **1980**, 1034-1035.
- [240] J. Kiji, T. Okano, I. Ono, H. Konishi, *J. Mol. Cat.* **1987**, 39, 355-358.
- [241] D. E. Frantz, R. Fassler, E. M. Carreira, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 11245-11246.
- [242] L. Zhang, S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1442-1443.
- [243] A. Fürstner, C. Aïssa, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 6306-6307.
- [244] W. L. Nelson, T. R. Burke, *J. Med. Chem.* **1979**, 22, 1082-1088.
- [245] M. Arisawa, Y. Terada, K. Takahashi, M. Nakagawa, A. Nishida, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 4255-4261.
- [246] P. Molina, M. Alajarin, A. Vidal, J. Fenau-Dupont, J. P. Declerq, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 4008-4016.
- [247] G. A. Morris, S. T. Nguyen, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 2093-2096.
- [248] S. Maiti, S. Sengupta, C. Giri, B. Achari, A. K. Banerjee, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 2389-2391.
- [249] H. Ishibashi, K. Ishihara, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 11122-11123.
- [250] D. L. Comins, J. D. Brown, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 1078-1083.
- [251] G. D. Hartman, W. Halczenko, B. T. Phillips, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2427-2431.
- [252] L. S. Hegedus, J. M. McKearin, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2444-2451.
- [253] R. Tanikaga, Y. Matsumoto, M. Sakaguchi, Y. Koyama, K. Ono, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 6781-6783.
- [254] N. K. Jana, J. G. Verkade, *Org. Lett.* **2003**, 5, 3787-3790.
- [255] M. Constantino, V. L. Jr., V. Aragão, *Molecules* **2001**, 6, 770-783.
- [256] M. Shindo, T. Sugioka, K. Shishido, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 9265-9268.
- [257] M. J. Lin, T. P. Loh, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13042-13043.
- [258] C. Lai, J. A. Soderquist, *Org. Lett.* **2005**, 7, 799-802.
- [259] S. E. Schaus, B. D. Brandes, J. F. Larrow, M. Tokunaga, K. B. Hansen, A. E. Gould, M. E. Furrow, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1307-1315.
- [260] F. Chemla, N. Bernard, J. Normant, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2067-2078.
- [261] J. F. Jung, D. J. Hart, E. R. Young, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 5668-5675.
- [262] D. F. Harvey, K. P. Lund, D. A. Neil, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8424-8434.
- [263] G. D. Harris, R. J. Herr, S. M. Weinreb, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 5452-5464.
- [264] S. Amrein, A. Timmermann, A. Studer, *Org. Lett.* **2001**, 3, 2357-2360.
- [265] M. P. Moyer, J. F. Shiurba, H. Rapoport, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 5106-5110.
- [266] P. D. Thornton, D. J. Burnell, *Org. Lett.* **2006**, 8, 3195-3198.

- [267] G. Brogini, G. Molteni, T. Pilati, *Tetrahedron: Asym.* **2000**, *11*, 1975-1983.
- [268] R. Martin, A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4045-4047.
- [269] M. Hatano, K. Mikami, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4704-4705.
- [270] S. J. Terhune, J. W. Hogg, A. C. Bromstein, B. M. Lawrence, *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 3285-3293.
- [271] S. A. Burova, F. E. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8188-8189.
- [272] E.-i. Negishi, L. F. Valente, M. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3298-3299.
- [273] M. Saha, K. M. Nicholas, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 417-422.
- [274] J. Deska, U. Kazmaier, , *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6204-6211.

5. 2. Zuordnung der Benzofuranstrukturen in Kapitel 2.1.

Die Anordnung der Substituenten in 2- und 3-Position der in Kapitel 2.1. gebildeten Benzofurane und Indole erfolgte in Analogie zu bekannten Reaktivitäten und Strukturen:

**20****67B****72B**

1. Nach den Beobachtungen von *Fürstner et al.* bildet AuCl 9-Halophenanthren **20** über eine 1,2-Verschiebung.^[44] InBr₃ reagiert ohne eine 1,2-Verschiebung. Auch in den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuchen zeigten AuCl und InBr₃ gegenläufige Selektivitäten. Daher wurde angenommen, dass Au-Katalysatoren Produkte mit Halogensubstituenten in 3-Position bevorzugt bilden.

2. Indol **72B** konnte säulenchromatographisch abgetrennt werden und ist aufgrund seiner chemischen Verschiebungen an C2 von 88.4 ppm und an C3 von 110.7 ppm sehr wahrscheinlich das 2-Iod-substituierte Indol. **72B** ist das in der AuCl-katalysierten Reaktion weniger begünstigte Produkt.

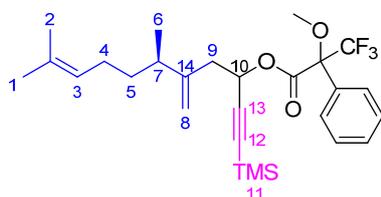
3. Benzofuran **67B** konnte mittels präparativer HPLC isoliert werden und aufgrund seiner chemischen Verschiebungen an C2 von 99.8 ppm und an C3 von 121.7 ppm als das 2-Iod-substituierte Produkt charakterisiert werden. Bei dieser AuCl-katalysierten Umsetzung ist Benzofuran **67B** ebenfalls das weniger begünstigte Produkt.

Aufgrund dieser drei jeweils die gleichen Selektivitäten zeigenden Reaktionen wurden die gebildeten Isomere wie folgt zugeordnet:

Die Hauptprodukte der Au-katalysierten Reaktionen tragen den Halogen-Substituenten in 3-Position. Demzufolge tragen die Hauptprodukte der Ru-katalysierten Reaktionen den Halogen-Substituenten in 2-Position.

5.3. Mosher-Ester-Analysen

5.3.1. Mosher-Analyse zur Bestimmung der Konfiguration der propargylichen Alkohole **320** und **321**.



¹ H NMR	322 (<i>R</i>)-Ester	324 (<i>S</i>)-Ester	$\Delta_{(S)-(R)}$	323 (<i>R</i>)-Ester	325 (<i>S</i>)-Ester	$\Delta_{(S)-(R)}$
1	1.678	1.680	+0.002	1.682	1.685	+0.003
2	1.574	1.577	+0.003	1.581	1.586	+0.005
3	5.683	5.706	+0.023	5.714	5.688	-0.026
4	1.918	1.888	-0.033	1.900	1.931	+0.031
5	1.308	1.264	-0.044	1.247	1.296	+0.049
5'	1.440	1.394	-0.046	1.408	1.453	+0.045
6	1.017	0.965	-0.052	0.954	1.009	+0.055
7	2.121	2.065	-0.056	2.092	2.149	+0.057
8	4.865	4.762	-0.103	4.772	4.879	+0.107
8'	4.913	4.821	-0.092	4.821	4.918	+0.097
9	2.550	2.496	-0.054	2.487	nicht eindeutig zuordbar	
10	5.072	5.067	-0.005	5.067	5.081	+0.014
11	0.145	0.167	+0.022	0.166	0.146	-0.020
¹³ C NMR						
1	25.68	25.68	0	25.69	25.69	0
2	17.66	17.65	-0.01	17.70	17.70	0
3	124.34	124.43	+0.09	124.42	124.35	-0.07
4	25.81	25.79	-0.02	25.71	25.73	+0.02
5	35.45	34.43	-0.02	35.65	35.69	+0.04
6	19.73	19.65	-0.08	19.40	19.47	+0.07
7	39.28	39.24	-0.04	39.13	39.12	+0.01
8	111.41	111.57	+0.16	111.74	111.63	-0.11
9	38.96	39.00	+0.04	38.94	38.94	0
10	65.41	65.21	-0.2	64.99	65.25	+0.26
11	-0.38	-0.37	+0.01	-0.37	-0.39	-0.02
12	91.69	91.94	+0.25	91.91	91.68	-0.23
13	101.01	101.27	+0.26	101.30	101.01	-0.29
14	148.12	147.71	-0.41	147.66	148.02	-0.36

Erläuterungen zum verwendeten Farbcode:

$\Delta_{(S)-(R)}/\Delta_{(S)-(R)}$: Die Differenzen der chemischen Verschiebung sind konsistent.

$\Delta_{(S)-(R)}$: Die Differenzen der chemischen Verschiebung sind inkonsistent.

322 und **324** wurden aus **320**, dem Hauptprodukt der mit (*S,S*)-Ph-BOX vermittelten Allylierung, synthetisiert.

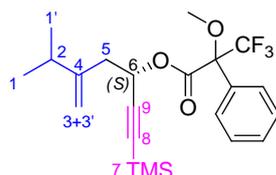
323 und **325** wurden aus **321**, dem Hauptprodukt der mit (*R,R*)-Ph-BOX vermittelten Allylierung, synthetisiert.

Die Auswertung der chemischen Verschiebungen nach Seco *et al.*^[217] ergibt folgende Konfigurationen:

Ist $\Delta_{(S)-(R)}$ für R^1 negativ und R^2 positiv, dann gilt: Die Ester **322** und **324** sind (S)-konfiguriert und damit auch der Alkohol **320**.

Ist $\Delta_{(S)-(R)}$ für R^1 positiv und R^2 negativ, dann gilt: Die Ester **323** und **325** sind (R)-konfiguriert und damit auch der Alkohol **321**.

5.3.2. Mosher-Analyse zur Bestimmung der Konfiguration des propargylischen Alkohols **262.4**.



¹ H NMR	(S)-Ester	(R)-Ester	$\Delta_{(S)-(R)}$
1	0.97	1.03	-0.06
1'	0.98	1.03	-0.05
2	2.21	2.28	-0.07
3	4.72	4.85	-0.13
3'	4.83	4.94	-0.11
5	2.54	2.60	-0.06
6	5.68	5.66	0.02
7	0.17	0.16	0.01
¹³ C NMR			
1	21.77	21.84	-0.07
1'	21.52	21.56	-0.04
2	33.83	33.86	-0.03
3	110.87	110.83	+0.04
4			
5	39.87	39.87	0
6	65.69	65.92	-0.23
7	-0.36	-0.36	0

Erläuterungen zum verwendeten Farbcode:

$\Delta_{(S)-(R)}$: Die Differenzen der chemischen Verschiebung sind konsistent.

$\Delta_{(S)-(R)}$: Die Differenzen der chemischen Verschiebung sind inkonsistent.

Die Auswertung der chemischen Verschiebungen nach Seco *et al.*^[217] ergibt folgende Konfiguration:

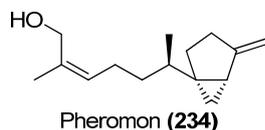
Ist $\Delta_{(S)-(R)}$ für R^1 negativ und R^2 positiv, dann gilt: Die Ester sind (S)-konfiguriert und damit auch der Alkohol.

Damit entspricht die Selektivität der Bildung von **262.4** mit (S,S)-Ph-BOX der bereits bei **320** und **262.1** beobachteten.

5.4. Vergleich der NMR Spektren der synthetischen Proben mit denen der isolierten Naturstoffe

Abweichungen zwischen den Spektren der synthetischen Proben und der Naturstoffe sind farblich gekennzeichnet.

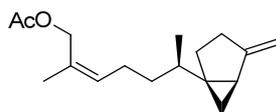
5.4.1. Pheromon (**234**)



¹ H NMR ¹⁾ (Benzol)	234 (Benzol)	¹³ C NMR ¹⁾ (Benzol)	234 (Benzol)
0.40 (ddd, <i>J</i> = 7.8, 4.8, 1.2 Hz, 1H)	0.42 (ddd, <i>J</i> = 7.7, 4.6, 1.1 Hz, 1H)	16.2	16.3
0.53 (t, <i>J</i> = 5.4, 1H)		18.3	18.3
0.57 (dd, <i>J</i> = 4.8, 3.6 Hz, 1H)	0.58 (dd, <i>J</i> = 4.2, 3.5 Hz, 1H)	21.3	21.4
0.85 (d, <i>J</i> = 6.6 Hz, 3H)	0.86 (d, <i>J</i> = 6.7 Hz, 3H)	25.8	25.9
1.01 (q, <i>J</i> = 7.2 Hz, 1H)	1.01-1.08 (m, 2H)	26.5	26.7
1.19-1.26 (m, 1H)	1.17-1.29 (m, 1H)	29.0	29.1
1.40-1.47 (m, 2H)	1.39-1.51 (m, 2H)	31.7	31.8
1.56 (dd, <i>J</i> = 8.4, 3.0 Hz, 1H)	1.55-1.67 (m, 2H)	35.2	35.3
1.57-1.62 (m, 1H)		36.4	36.6
1.75 (d, <i>J</i> = 1.2 Hz, 3H)	1.76 (d, <i>J</i> = 1.2 Hz, 3H)	38.0	38.1
1.84-1.92 (m, 1H)	1.86-2.10 (m, 4H)	61.4	61.5
1.92-2.00 (m, 2H)		102.5	102.5
2.05 (dd, <i>J</i> = 16, 9.0 Hz, 1H)		128.1	
3.93-3.98 (m, 2H)	3.97 (s, 2H)	135.0	135.1
4.79 (s, 1H)	4.79 (bs, 1H)	153.8	153.8
5.00 (s, 1H)	5.00 (bs, 1H)		
5.17 (t, <i>J</i> = 7.2 Hz, 1H)	5.18 (t, <i>J</i> = 7.3 Hz, 1H)		
	Differenz: OH		

$[\alpha]_D^{27} = -38.9$ (*c* = 1.1 in Hexan); Lit.²⁾: $[\alpha]_D^{27} = -37.9$ (*c* = 1.19 in Hexan);

- Lit: 1) K. Mori, *Tetrahedron: Asym.* **2007**, *18*, 838-846.
 2) K. Mori, T. Tashiro, T. Yoshimura, M. Takita, J. Tabata, S. Hiradate, H. Sugie, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 354-357.

5.4.2. Acetat-Derivat von *Haplocarpha scaposa* (**235**)

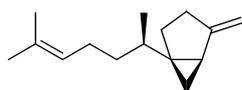
Acetat aus *Haplocarpha scaposa* (entgegengesetztes Enantiomer) (**235**)

$^1\text{H NMR}^1$ (CDCl_3)	235 (CDCl_3)	$^{13}\text{C NMR } \mathbf{235}$ (CDCl_3)
0.63 (ddd, 1H)	0.64 (ddd, $J = 7.1, 4.7, 1.0$ Hz, 1H)	171.1
0.73 (dd, 1H)	0.75-0.73 (m, 1H)	154.3
0.93 (d, 3H)	0.94 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H)	131.1
1.18 (tq, 1H)	1.22-1.16 (m, 1H)	129.6
1.26 (ddt, 1H)	1.31-1.23 (m, 1H)	101.7
1.43 (ddt, 1H)	1.48-1.39 (m, 1H)	63.2
1.52 (dd, 1H)	1.52 (dd, $J = 8.2, 2.7$ Hz, 1H)	38.0
1.60 (br dd, 1H)	1.66-1.59 (m, 1H)	36.7
1.74 (dt, 3H)	1.75 (s, 3H)	35.2
1.78 (br dd, 1H)	1.80-1.74 (m, 1H)	29.7
	2.07 (s, 3H)	28.9
2.01 (m, 1H)		26.2
2.11 (br t, 2H)	2.18-1.96 (m, 4H)	25.9
2.15 (br dd, 1H)		21.4
4.57 (br s, 2H)	4.58 (bs, 2H)	20.9
4.61 (br s, 1H)	4.62 (bs, 1H)	18.3
4.80 (br s, 1H)	4.81 (bs, 1H)	17.4
5.39 (br t, 1H)	5.39 (t, $J = 7.1$ Hz, 1H)	
+ AcO (Me)		

$[\alpha]_D^{24} = +48.8$ ($c = 0.4$ in CHCl_3); $[\alpha]_D^{24} = +39$ ($c = 0.2$ in CHCl_3); Lit.^{1):} $[\alpha]_D^{24} = -39.5$ ($c = 0.2$ in CHCl_3)

Lit: 1) F. Bohlmann, M. Wallmeyer, *Phytochemistry* **1982**, 21, 1157-1158. (Vbdg. **3**)

5.4.3. Sesquisabinen B (236)

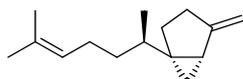


Sesquisabinen B (236)

¹ H NMR ^{1),2)}	236 (≈+0.03ppm)	¹³ C NMR ^{1),2)}	236 (≈+0.4ppm)
5.12 (ddqq, 1H)	5.13-5.07 (m, 1H)	154.9	154.5
4.82 (bs, 1H)	4.80 (s, 1H)	131.6	131.2
4.64 (bs, 1H)	4.62 (s, 1H)	125.3	124.9
2.17 (dd, 1H)	2.15 (dd, <i>J</i> = 15.8, 9.2, 1H)	102.0	101.6
2.10-1.98 (m, 3H)	2.08-1.94 (m, 3H)	38.4	38.0
1.78 (dddd, 1H)	1.82-1.71 (m, 1H)	37.2	36.8
1.71 (d, 3H)	1.68 (s, 3H)	35.6	35.2
1.64 (m, 1H)	1.65-1.59 (m, 1H)	30.1	29.7
1.57 (s, 3H)	1.61 (s, 3H)	29.3	29.0
1.55 (dd, 1H)	1.52 (dd, <i>J</i> = 8.2, 3.4 Hz, 1H)	26.7	26.3
1.48-1.38 (m, 1H)	1.47-1.35 (m, 1H)	26.6	26.2
1.30-1.18 (m, 2H)	1.30-1.16 (m, 2H)	26.1	25.7
0.97 (d, 3H)	0.94 (d, <i>J</i> = 6.5 Hz, 3H)	18.7	18.3
0.77 (dd, 1H)	0.74 (dd, <i>J</i> = 4.4, 3.5 Hz, 1H)	18.1	17.7
0.68 (ddd, 1H)	0.66 (ddd, <i>J</i> = 8.2, 4.6, 1.2 Hz, 1H)	17.9	17.4

Die Abweichungen von ≈+0.03ppm im ¹H NMR Spektrum und von ≈+0.4ppm im ¹³C NMR Spektrum sind systematisch und vermutlich durch voneinander abweichende Kalibrationen der Spektren verursacht.

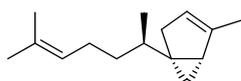
- Lit: 1) D. Joulain, W. A. König, *The Atlas of Spectral Data of Sesquiterpene Hydrocarbons*, EB-Verlag, Hamburg, **1998**.
 2) R. P. Adams, T. A. Zanoni, T. A. v. Beek, M. A. Posthumus, C. v. d. Haar, *J. Essent. Oil Res.* **1998**, *10*, 175-178.

5.4.4. Sesquisabinen A (**237**)Sesquisabinen A (**237**)

¹ H NMR ^{1),[(3)]}	237	¹³ C NMR ^{1),2)}	237
5.08 (tq, 1H)	5.12-5.06 (m, 1H)	154.1	154.2
4.80 (bs, 1H)	4.80 (s, 1H)	131.1	131.1
4.63 (bs, 1H)	4.62 (s, 1H)	124.9	125.0
	2.14 (dd, <i>J</i> = 16.1, 7.3 Hz, 1H),	101.7	101.8
	2.06-1.92 (m, 3H)	37.7	37.8
	1.77-1.66 (m, 2H)	36.5	36.7
1.68 (bs, 3H)	1.68 (d, <i>J</i> = 1.1 Hz, 3H)	34.5	34.6
1.60 (bs, 3H)	1.60 (bs, 4H)	31.0	31.2
1.45 (dd, 1H)	1.51-1.42 (m, 1H)	28.6	28.8
1.21 (qt, 1H),	1.35-1.18 (m, 2H)	26.5	26.7
0.92 (d, 3H)	0.93 (d, <i>J</i> = 6.7 Hz, 3H)	25.9	26.1
0.67 (dd, 1H)	0.66 (dd, <i>J</i> = 4.3, 3.5 Hz, 1H)	25.6	25.7
0.57 (dd, 1H)	0.57 (ddd, <i>J</i> = 0.6, 4.6, 8.2 Hz, 1H)	17.9	18.0
		17.6	17.7
Σ=16H	Σ=24H	16.0	16.1

Die Daten des publizierten ¹H NMR Spektrums sind nicht vollständig. Es sind nur 16 Protonen angegeben. Die vorhandenen Daten stimmen jedoch mit den beobachteten Daten sehr gut überein, so dass eine Zuordnung der Struktur möglich ist.

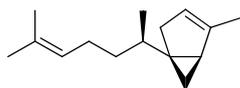
- Lit:
- 1) D. Joulain, W. A. König, *The Atlas of Spectral Data of Sesquiterpene Hydrocarbons*, EB-Verlag, Hamburg, **1998**.
 - 2) P. Weyerstahl, H.-C. Wahlburg, U. Splittgerber, H. Marschall, *Flavour Fragr. J.* **1994**, *9*, 179-186.
 - 3) S. J. Terhune, J. W. Hogg, A. C. Bromstein, B. M. Lawrence, *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 3285-3293. (laut ²⁾ Sesquisabinen A; ¹H-NMR nicht genau passend, evtl. in CCl₄ gemessen)

5.4.5. 7-*epi*-Sesquithujen (**238**)7-*epi*-Sesquithujen (**238**)

¹ H NMR ²⁾	238	¹³ C NMR ²⁾	238
5.09 (tq, 1H)	5.13-5.06 (m, 1H)	144.9	145.0
4.95 (m, 1H)	4.95 (bs, 1H)	131.0	131.0
2.36 (dq, 1H)	2.40-2.33 (m, 1H)	125.1	125.2
2.14 (dq, 1H)	2.18-2.10 (m, 1H)	120.9	120.9
1.95 (m, 2H)	2.00-1.93 (m, 2H)	38.0	38.0
1.75 (ddd, 3H)	1.75 (q, <i>J</i> = 1.9 Hz, 3H)	36.0	36.1
1.67 (d, 3H)	1.68 (d, <i>J</i> = 1.1 Hz, 3H)	35.1	35.2
1.59 (bs, 3H)	1.59 (s, 3H)	33.2	33.2
1.46 (qt (1H)	1.51-1.38 (m, 2H)	32.5	32.5
1.40 (dd, 1H)		26.1	26.1
1.30 (m, 1H)	1.35-1.13 (m, 2H)	25.7	25.7
1.17 (m, 1H)		21.5	21.5
0.93 (d, 3H)	0.93 (d, <i>J</i> = 6.7 Hz, 3H)	18.2	18.1
0.68 (dd, 1H)	0.68 (dd, <i>J</i> = 7.5, 3.5 Hz, 1H)	17.6	17.6
0.01 (dd, 1H)	0.01 (t, <i>J</i> = 3.2 Hz, 1H)	16.4	16.3

Lit: 1) D. Joulain, W. A. König, *The Atlas of Spectral Data of Sesquiterpene Hydrocarbons*, EB-Verlag, Hamburg, **1998**.

2) P. Weyerstahl, H.-C. Wahlburg, U. Splittgerber, H. Marschall, *Flavour Fragr. J.* **1994**, *9*, 179-186.

5.4.6. Sesquithujen (**239**)Sesquithujen (**239**)

¹ H NMR ¹⁾	239	¹³ C NMR	239
5.12 (t, J = 7Hz, 1H)	5.15-5.08 (m, 1H)		145.2
4.95 (s, 1H)	4.94 (bs, 1H)		131.0
2.38 (dm, 1H)	2.43-2.35 (m, 1H)		125.1
2.11 (dm, 1H), 2.04 (dt, 2H)	2.15-2.00 (m, 3H)		120.9
1.76 (dt, 3H)	1.77-1.75 (m, 3H)		38.1
1.68 (s, 3H)	1.69 (d, J = 1.0 Hz, 3H)		35.5
1.61 (s, 3H)	1.60 (s, 3H)		35.3
1.4 (m, 1H)	1.49-1.38 (m, 1H)		33.1
1.31 (md, 1H)	1.34-1.23 (m, 2H)		30.9
1.1 (m, 2H)	1.19-1.11 (m, 1H)		26.2
0.93 (d, 3H)	0.93 (d, J = 6.6 Hz, 3H)		25.7
0.76 (dd, 1H)	0.76 (dd, J = 7.5, 3.5 Hz, 1H)		23.7
0.10 (t, 1H)	0.10 (t, J = 3.3 Hz, 1H)		17.9
			17.6
			16.3

$[\alpha]_D^{20} = -8.9$ ($c = 0.58$ in CH_2Cl_2); Lit.³⁾: $[\alpha]_D^{21} = -24.6$ ($c = 0.1$ in CHCl_3),

Lit: 1) S. J. Terhune, J. W. Hogg, A. C. Bromstein, B. M. Lawrence, *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 3285-3293.

NMR-Daten für Sesquithujen sind auch in folgenden Publikationen aufgeführt, stimmen jedoch nicht mit den in Literatur 1) und den in dieser Arbeit beobachteten Daten überein:

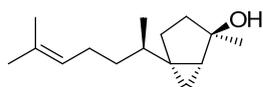
2) D. Joulain, W. A. König, *The Atlas of Spectral Data of Sesquiterpene Hydrocarbons*, EB-Verlag, Hamburg, **1998**. (Die publizierten NMR-Daten sind aus Lit. 3) übernommen.

3) Kolja Wihstutz, Diplomarbeit, Hamburg **1997**. (Die publizierten ¹³C NMR-Daten passen nicht zur angegebenen Struktur.)

Die Zuordnung obiger Struktur zu Sesquithujen ist dennoch möglich, da:

- Wihstutz in seiner Arbeit Lit. 1) zitiert,
- Wihstutz in seiner Arbeit das ¹H NMR Spektrum von Sesquithujen abbildet und diese Abbildung mit dem Ausdruck des in dieser Arbeit für **239** gemessenen ¹H NMR Spektrums übereinstimmt und
- Die von Wihstutz genannten ¹³C NMR Daten nicht zu obiger Struktur passen.

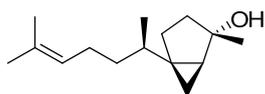
Daher erscheint ein Fehler bei der Zuordnung der in 2) und 3) beschriebenen Spektren zu Sesquithujen als sehr wahrscheinlich.

5.4.7. *trans*-Sesquisabinen-Hydrat (**240**)*trans*-Sesquisabinen-Hydrat (**240**)

¹ H NMR ^{1),2)}	240	¹³ C NMR ^{1),2)}	240
5.10 (ddt, <i>J</i> = 7, 7, 1 Hz, 1H)	5.12-5.06 (m, 1H)	131.2	131.2
2.03 (mc, 2H)	2.10-1.94 (m, 2H)	124.9	124.9
1.84 (ddd, <i>J</i> = 12, 11, 9 Hz, 1H)	1.89-1.78 (m, 1H)	80.6	80.6
1.69 (bs, 3H)	1.67 (d, <i>J</i> = 1.0 Hz, 3H)	37.3	37.3
	1.62 (d, <i>J</i> = 8.1 Hz, 1H)	36.5	36.5
1.61 (d, <i>J</i> = 1.5, 3H)	1.60 (s, 3H)	34.8	34.9
	1.57-1.43 (m, 2H)	34.8	
	1.39 (bs, 1H)	34.3	34.3
	1.35-1.23 (m, 2H)	26.1	26.1
1.31 (s, 3H)	1.30 (s, 3H),	25.8	25.8
	1.21-1.14 (m, 1H),	25.7	25.7
1.10 (ddd, <i>J</i> = 8, 3.5, 1 Hz, 1H)	1.09 (ddd, <i>J</i> = 8.3, 4.8, 3.5 Hz, 1H)	25.2	25.2
0.93 (d, <i>J</i> = 7 Hz, 3H)	0.91 (d, <i>J</i> = 6.7 Hz, 3H)	17.7	17.7
0.35 (ddd, <i>J</i> = 8, 5, 1 Hz, 1H)	0.34 (ddd, <i>J</i> = 8.4, 5.2, 0.7 Hz, 1H)	17.7	
0.23 (dd, <i>J</i> = 5, 3.5 Hz, 1H)	0.22 (dd, <i>J</i> = 5.1, 3.5 Hz, 1H)	13.6	13.6
$\Sigma=19\text{H}$	$\Sigma=26\text{H}$		

Die Daten des publizierten ¹H NMR Spektrums sind nicht vollständig. Es werden nur 19 Protonen angegeben. Die vorhandenen Daten stimmen jedoch mit den beobachteten Daten sehr gut überein, so dass eine Zuordnung der Struktur möglich ist.

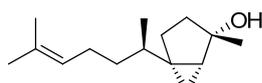
- Lit: 1) P. Weyerstahl, H. Marschall-Weyerstahl, C. Christiansen, *Flavour Fragr. J.* **1989**, *4*, 93-98.
 2) P. Weyerstahl, H. Marschall, K. Thefeld, G. C. Subba, *Flavour Fragr. J.* **1998**, *13*, 377-388.

5.4.8. 7-*epi-trans*-Sesquisabinen-Hydrat (**241**)7-*epi-trans*-Sesquisabinen-Hydrat (**241**)

¹ H NMR ¹⁾	241	¹³ C NMR ¹⁾	241
5.09 (tq, 1H)	5.11-5.07 (m, 1H),	131.1	131.2
	2.01 (q, <i>J</i> = 7.5 Hz, 2H)	124.9	124.9
	1.90-1.82 (m, 1H)	80.5	80.5
1.69 (s, 3H)	1.68 (s, 3H)	37.5	37.5
1.60 (d, 3H)	1.60 (s, 3H)	36.6	36.6
	1.56-1.50 (m, 2H)	35.4	35.4
	1.47-1.39 (m, 2H)	33.9	34.0
	1.31-1.19 (m, 2H)	33.8	33.8
1.29 (s, 3H)	1.29 (s, 3H)	26.2	26.2
	1.16-1.08 (m, 1H)	25.7	25.7
0.99 (d, 3H)	1.01-0.98 (m, 4H)	24.9	24.9
0.99 (dd, 1H)		24.8	24.8
0.41 (dd, 1H)	0.41 (dd, <i>J</i> = 7.7, 5.3 Hz, 1H)	17.8	17.8
0.31 (dd, 1H)	0.31 (dd, <i>J</i> = 5.1, 3.7 Hz, 1H)	17.7	17.7
$\Sigma=16H$	$\Sigma=26H$	15.5	15.5

Die Daten des publizierten ¹H NMR Spektrums sind nicht vollständig. Es werden nur 16 Protonen angegeben. Die vorhandenen Daten stimmen jedoch mit den beobachteten Daten sehr gut überein, so dass eine Zuordnung der Struktur möglich ist.

Lit: 1) P. Weyerstahl, H. Marschall, K. Thefeld, G. C. Subba, *Flavour Fragr. J.* **1998**, *13*, 377-388.

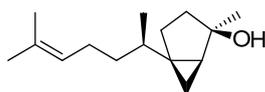
5.4.9. cis-Sesquisabinen-Hydrat (**242**)cis-Sesquisabinen-Hydrat (**242**)

¹ H NMR ^{2),3)}	242	¹³ C NMR ^{2),3)}	242
5.08 (bt, <i>J</i> = 7 Hz, 1H)	5.10-5.06 (m, 1H)	131.4	131.3
2.00 (mc, 1H)	2.07-1.98 (m, 1H)	124.9	124.9
1.90 (mc, 1H)	1.95-1.85 (m, 1H)	79.5	79.4
1.69 (s, 3H)	1.68 (s, 3H)	37.7	37.6
1.67 (mc, 2H)		36.2	36.1
1.57 (mc, 3H)	1.64-1.52 (m, 3H)	34.4	34.3
1.60 (d, <i>J</i> = 1.5 Hz, 3H)	1.60 (s, 3H)	34.0	33.9
1.44 (mc, 1H)	1.49-1.38 (m, 2H)	33.3	33.2
1.35 (s, 3H)	1.35 (s, 3H)	28.1	28.1
1.25 (mc, 1H)	1.30-1.22 (m, 2H)	26.2	26.1
1.10 (dd, <i>J</i> = 8, 3.5 Hz, 1H)	1.10 (dd, <i>J</i> = 7.6, 3.4 Hz, 2H)	25.9	25.8
0.90 (d, <i>J</i> = 7 Hz, 3H)	0.89 (d, <i>J</i> = 6.8 Hz, 3H)	25.8	25.7
0.65 (dd, <i>J</i> = 5, 3.5 Hz, 1H)	0.65 (dd, <i>J</i> = 4.8, 3.7 Hz, 1H)	17.8	17.7
0.29 (dd, <i>J</i> = 8, 5 Hz, 1H)	0.29 (dd, <i>J</i> = 7.6, 5.1 Hz, 1H)	17.2	17.1
		11.4	11.3
Σ= 25 H (ohne OH?)	Σ= 26 H (mit OH)		

$[\alpha]_D^{20} = -10.3$ (*c* = 1.20 in CHCl₃); $[\alpha]_D^{22} = -10.4$ (*c* = 0.40 in CHCl₃), Lit.¹⁾: $[\alpha]_D^{20} = -12$ (*c* = 1.3 in CHCl₃)

Die Abkürzung „mc“ steht vermutlich für das Zentrum des beschriebenen Multipletts.

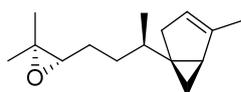
- Lit:
- 1) P. Weyerstahl, H. Marschall-Weyerstahl, C. Christiansen, *Flavour Fragr. J.* **1989**, *4*, 93-98.
 - 2) P. Weyerstahl, H. Marschall, K. Thefeld, G. C. Subba, *Flavour Fragr. J.* **1998**, *13*, 377-388.
 - 3) P. Weyerstahl, H. Marschall-Weyerstahl, V. K. Kaul, E. Manteuffel, L. Glasow, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 21-28. (in ¹⁾ korrigierter Drehwert)

5.4.10. 7-*epi-cis*-Sesquisabinen-Hydrat (**243**)7-*epi-cis*-Sesquisabinen-Hydrat (**243**)

¹ H NMR ¹⁾	243	¹³ C NMR ¹⁾	243
5.09 (tq, 1H)	5.10-5.07 (m, 1H)	131.1	131.2
	2.00 (q, <i>J</i> = 7.6 Hz, 2H)	124.8	124.9
1.69 (s, 3H)	1.68 (s, 3H)	79.3	79.4
	1.64-1.53 (m, 3H)	37.8	37.8
1.61 (d, 3H)	1.60 (s, 3H)	35.9	36.1
	1.45-1.36 (m, 2H)	34.8	34.9
1.34 (s, 3H)	1.34 (s, 3H)	32.9	33.1
	1.30-1.17 (m, 2H)	32.3	32.4
	1.05 (q, <i>J</i> = 6.9 Hz, 1H)	27.9	27.9
1.00 (dd, 1H)	1.00 (dd, <i>J</i> = 7.5, 3.7 Hz, 1H)	26.1	26.2
0.93 (d, 3H)	0.93 (d, <i>J</i> = 6.7 Hz, 3H)	25.6	25.7
0.73 (dd, 1H)	0.73 (dd, <i>J</i> = 4.7, 4.0 Hz, 1H)	24.5	24.6
0.35 (dd, 1H)	0.34 (dd, <i>J</i> = 7.9, 5.1 Hz, 1H)	17.6	17.7
		17.3	17.4
$\Sigma=16\text{H}$	$\Sigma=26\text{H}$	13.2	13.1

Die Daten des publizierten ¹H NMR Spektrums sind nicht vollständig. Es sind nur 16 Protonen angegeben. Die vorhandenen Daten stimmen jedoch mit den beobachteten Daten sehr gut überein, so dass eine Zuordnung der Struktur möglich ist.

- Lit: 1) P. Weyerstahl, H. Marschall, K. Thefeld, G. C. Subba, *Flavour Fragr. J.* **1998**, *13*, 377-388.
 2) S. J. Terhune, J. W. Hogg, A. C. Bromstein, B. M. Lawrence, *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 3285-3293. (nach Lit. 1 fälschlicherweise dort als *cis*-Sesquisabinen-Hydrat bezeichnet)

5.4.11. Epoxysesquithujen (**244**)Epoxysesquithujen (**244**)

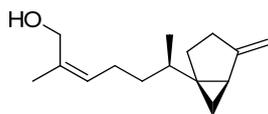
¹ H NMR ¹⁾	244	¹³ C NMR ¹⁾	244
4.90 (1H, dt)	4.94 (bs, 1H),	145.0	145.1
2.71 (1H, t)	2.73-2.70 (m, 1H),	120.8	120.9
2.39 (1H, dt)	2.40 (dt, <i>J</i> = 17.0, 2.2 Hz, 1H),	64.6	64.7
2.10 (1H, dm)	2.14-2.09 (m, 1H),	58.0	58.1
1.75 (3H, bs)	1.76 (d, <i>J</i> = 1.7 Hz, 3H),	38.3	38.4
1.59 (2H, m)	1.65-1.57 (m, 3H),	35.3	35.4
1.32 (1H, m)	1.36-1.30 (m, 2H)	33.0	33.1
1.31 (3H, s)	1.31 (s, 3H),	31.8	31.9
1.26 (3H, s)	1.27 (s, 3H),	30.9	31.0
1.17 (1H, m)	1.20-1.16 (m, 1H),	27.0	27.1
0.95 (3H, d)	0.95 (d, <i>J</i> = 6.8 Hz, 3H),	24.9	24.9
0.76 (1H, m)	0.76 (dd, <i>J</i> = 7.5, 3.5 Hz, 1H),	23.6	23.7
0.11 (1H, m)	0.11 (t, <i>J</i> = 3.2 Hz, 1H);	18.6	18.7
		17.8	17.8
		16.2	16.3
Σ = 22 H	Σ = 24 H		

$[\alpha]_D^{20} = -17.9$ (*c* = 0.48 in CHCl₃), Lit.¹⁾: $[\alpha]_D^{20} = -38.04$ (*c* = 0.34 in CHCl₃)

Da es sich beim synthetisierten Produkt um eine Diastereomerenmischung (≈8/1) handelt, ist keine Aussage darüber möglich, welches der Enantiomere in der Natur vorkommt.

Die Daten des publizierten ¹H NMR Spektrum sind nicht vollständig. Es sind nur 22 Protonen angegeben. Die vorhandenen Daten stimmen jedoch mit den beobachteten Daten sehr gut überein, so dass eine Zuordnung der Struktur möglich ist.

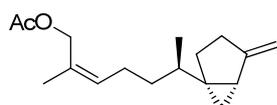
Lit: 1) C. S. Mathela, C. S. Chanotiya, S. Sati, S. S. Sammal, V. Wray, *Fitoterapia* **2007**, *78*, 279-282.

5.4.12. Alkohol-Derivat von *Haplocarpha scaposa* (278.2)Alkohol-Derivat von *Haplocarpha scaposa* (278.2)

¹ H NMR ²⁾ (Benzol)	278.2 (Benzol)	¹³ C NMR ²⁾ (Benzol)	278.2 (Benzol)	¹ H NMR ¹⁾ (CDCl ₃)	278.2 (CDCl ₃)
0.51 (ddd, <i>J</i> = 7.2, 6.0, 1.2 Hz, 1H)	0.52 (ddd, <i>J</i> = 8.0, 4.6, 1.0 Hz, 1H)	17.6	17.6	0.63 (ddd, 1H)	0.65 (dd, <i>J</i> = 7.8, 4.5 Hz, 1H)
0.53 (t, <i>J</i> = 5.4 Hz, 1H)	0.60 (m, 1H)	18.4	18.5	0.73 (dd, 1H)	0.74 (t, <i>J</i> = 3.8 Hz, 1H)
0.65 (dd, <i>J</i> = 4.2, 3.6 Hz, 1H)	0.66 (m, 1H)	21.3	21.4	0.93 (d, 3H)	0.94 (d, <i>J</i> = 6.6 Hz, 3H)
0.87 (d, <i>J</i> = 6.6 Hz, 3H)	0.88 (d, <i>J</i> = 3H)	26.0	26.0	1.19 (tq, 1H)	1.15-1.30 (m, 3H) (incl. OH)
0.99 (q, <i>J</i> = 6.6 Hz, 1H)	1.06-0.97 (m, 1H)	26.4	26.5	1.25 (m, 1H)	
1.12-1.28 (m, 2H)	1.12-1.19 (m, 1H)	29.2	29.3	1.43 (ddt, 1H)	1.38-1.47 (m, 1H)
1.31-1.38 (m, 1H)	1.31-1.40 (m, 1H)	30.1	30.2	1.53 (dd, 1H)	1.53 (dd, <i>J</i> = 8.2, 3.2 Hz, 1H)
1.43 (dd, <i>J</i> = 11, 8.4 Hz, 1H)	1.44-1.49 (m, 2H)	35.8	35.8	1.60 (br dd, 1H)	1.60-1.67 (m, 1H)
1.47 (dd, <i>J</i> = 7.8, 3.0 Hz, 1H)		36.7	36.7	1.77 (br dd, 1H)	1.73-1.79 (m, 1H)
1.65 (dq, <i>J</i> = 10, 1.8 Hz, 1H)	1.62-1.71 (m, 1H)	38.1	38.2	1.79 (dt, 3H)	1.79 (s, 3H)
1.76 (d, <i>J</i> = 0.6 Hz, 3H)	1.76 (d, <i>J</i> = 1.1 Hz, 3H)	61.4	61.4	2.00 (m, 1H)	1.96-2.18 (m, 4H)
1.87-1.94 (m, 1H)	1.87-2.10 (m, 4H)	102.4	102.4	2.10 (br t, 2H)	
1.98 (dt, <i>J</i> = 15, 6, 7.8 Hz, 1H)		128.2		2.15 (br dd, 1H)	
2.06 (dd, <i>J</i> = 16, 9.0 Hz, 1H)		134.9	135.0	4.14 (br s, 2H)	4.14 (bs, 2H)
3.94 (d, <i>J</i> = 5.4 Hz, 2H)	3.96 (d, <i>J</i> = 3.4 Hz, 2H)	153.9	153.9	4.61 (br s, 1H)	4.62 (bs, 1H)
4.79 (s, 1H)	4.79 (s, 1H)			4.80 (br s, 1H)	4.81 (bs, 1H)
5.01 (s, 1H)	5.01 (s, 1H)			5.24 (br t, 1H)	5.29 (t, <i>J</i> = 7.2 Hz, 1H)
5.19 (t, <i>J</i> = 7.2 Hz, 1H)	5.20 (t, <i>J</i> = 6.9 Hz, 1H)			+OH	

$[\alpha]_D^{25} = +57.5$ (c = 0.5 in Hexan); Lit.²⁾: $[\alpha]_D^{25} = +59.8$ (c = 0.61 in Hexan)

- Lit: 1) F. Bohlmann, M. Wallmeyer, *Phytochemistry* **1982**, *21*, 1157-1158. (Vbdg. **6**)
 2) K. Mori, T. Tashiro, T. Yoshimura, M. Takita, J. Tabata, S. Hiradate, H. Sugie, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 354-357.
 3) K. Mori, *Tetrahedron: Asym.* **2007**, *18*, 838-846.

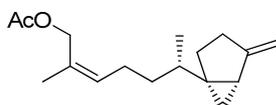
5.4.13. Acetat aus Pheromon (**329**)Acetat aus Pheromon (**329**)

¹ H NMR ¹⁾ (CDCl ₃)	329 (CDCl ₃)	329 (CDCl ₃)
0.63 (ddd, 1H)	0.57 (dd, <i>J</i> = 8.0, 4.5 Hz, 1H),	16.1,
0.73 (dd, 1H)	0.68-0.66 (m, 1H)	17.9,
0.93 (d, 3H)	0.92 (d, <i>J</i> = 6.8 Hz, 3H),	21.0,
1.18 (tq, 1H)	1.26-1.17 (m, 1H),	21.4,
1.26 (ddt, 1H)	1.37-1.29 (m, 1H),	25.9,
1.43 (ddt, 1H)	1.53-1.43 (m, 1H)	26.6,
1.52 (dd, 1H)	1.59 (dd, <i>J</i> = 8.3, 3.1 Hz, 1H)	28.7,
1.60 (br dd, 1H)	1.69-1.63 (m, 2H)	31.1,
1.74 (dt, 3H)	1.73 (dd, <i>J</i> = 0.9 Hz, 3H)	34.6,
1.78 (br dd, 1H)		36.5,
	2.07 (s, 3H)	37.8,
2.01 (m, 1H)	2.17-1.95 (m, 4H)	63.2,
2.11 (br t, 2H)		101.9,
2.15 (br dd, 1H)		129.6,
4.57 (br s, 2H)	4.57 (bs, 2H)	131.2,
4.61 (br s, 1H)	4.62 (bs, 1H)	154.0,
4.80 (br s, 1H)	4.80 (bs, 1H)	171.1,
5.39 (br t, 1H)	5.38 (t, <i>J</i> = 7.1 Hz, 1H)	
+ AcO (Me)		

$[\alpha]_D^{24} = -45.1$ (*c* = 0.9 in CHCl₃), $[\alpha]_D^{22} = -45.0$ (*c* = 0.9 in CHCl₃), Lit.²⁾: $[\alpha]_D^{22} = -41.8$ (*c* = 1.07 in CHCl₃),

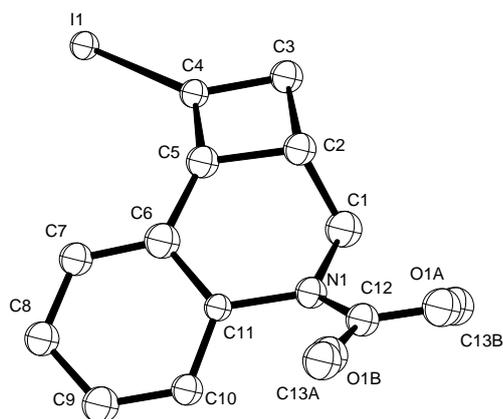
- Lit: 1) F. Bohlmann, M. Wallmeyer, *Phytochemistry* **1982**, *21*, 1157-1158. (Vbdg. **3**)
 2) K. Mori, T. Tashiro, T. Yoshimura, M. Takita, J. Tabata, S. Hiradate, H. Sugie, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 354-357.

Das aus Lit. 1) entnommene ¹H NMR Spektrum ist das des aus *Haplocarpha scaposa* gewonnenen Acetats. Dessen chemische Verschiebungen bei den farblich hervorgehobenen Cyclopropylprotonen weichen auffällig von denen der synthetischen Verbindung **329** ab. Daher ist die in Lit. 2) vorgenommene Zuordnung des aus *Haplocarpha scaposa* gewonnenen Acetats zu obiger Struktur **329** falsch. Das aus *Haplocarpha scaposa* gewonnene Acetat besitzt vielmehr folgende Struktur (siehe auch Kapitel 5.4.2.):



ent-235

5.5. Kristallstruktur von 156

**Kristalldaten**

Summenformel	$C_{13}H_{12}INO$	
Farbe	farblos	
Molare Masse	$325.14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	1.54178 \AA	
Kristallsystem	Monoclinic	
Raumgruppe	C2/n, (no. 15)	
Gitterkonstanten	$a = 24.4838(8) \text{ \AA}$	$\alpha = 90.0^\circ$
	$b = 8.0709(3) \text{ \AA}$	$\beta = 104.469(2)^\circ$
	$c = 12.1166(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90.0^\circ$
Volumen	$2318.38(14) \text{ \AA}^3$	
Z	8	
Dichte (berechnet)	$1.863 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	21.516 mm^{-1}	
F(000)	1264 e	
Crystal size	$0.07 \times 0.05 \times 0.03 \text{ mm}^3$	
Θ -Grenzen für Datensammlung	$11.25 \text{ to } 63.26^\circ$	
Indexbereich	$-28 \leq h \leq 28, -9 \leq k \leq 9, -12 \leq l \leq 14$	
Gemessene Reflexe	9921	
Unabhängige Reflexe	1808 [$R_{\text{int}} = 0.0474$]	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1608	
Vollständigkeit für $\theta = 63.26^\circ$	95.8 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max. und min. Transmission	1.00 und 0.44	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten / Restraints / Parameter	1808 / 9 / 74	
Goodness-of-fit on F^2	1.101	
endgültiger R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0829$	$wR^2 = 0.1900$
R-Wert (alle Daten)	$R_1 = 0.0920$	$wR^2 = 0.1969$
Größte Differenz von Min. und Max.	$2.556 \text{ und } -3.342 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	

Atomkoordinaten und isotrope äquivalente Verschiebungsparameter (\AA^2). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	0.4644(8)	0.535(3)	-0.006(2)	0.034(5)
C(2)	0.4221(8)	0.668(2)	-0.031(2)	0.027(4)
C(3)	0.4199(9)	0.794(3)	-0.1352(17)	0.027(5)
C(4)	0.3646(8)	0.721(2)	-0.1871(17)	0.021(4)
C(5)	0.3675(9)	0.599(3)	-0.1082(17)	0.027(5)
C(6)	0.3485(8)	0.433(3)	-0.0917(19)	0.032(5)
C(7)	0.3000(8)	0.359(2)	-0.1536(18)	0.028(4)
C(8)	0.2871(9)	0.194(2)	-0.1432(18)	0.030(5)
C(9)	0.3275(9)	0.097(3)	-0.0670(19)	0.034(5)
C(10)	0.3761(9)	0.165(3)	-0.0014(18)	0.025(4)
C(11)	0.3852(8)	0.334(2)	-0.0067(16)	0.019(4)
C(12)	0.4602(1)	0.3802(10)	0.1668(4)	0.028(5)
O(1A)	0.5072(2)	0.4389(14)	0.2152(11)	0.038(3)
C(13A)	0.4256(2)	0.289(2)	0.2268(13)	0.038(3)
N(1)	0.4395(6)	0.404(2)	0.0544(15)	0.025(4)
O(1B)	0.4310(6)	0.301(6)	0.219(3)	0.038(3)
C(13B)	0.5151(5)	0.447(3)	0.223(5)	0.038(3)
I(1)	0.3063(1)	0.7580(1)	-0.3471(2)	0.021(1)

5.6. Abkürzungsverzeichnis

Ac	Acetyl	HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
Alox	Aluminiumoxid	IR	Infrarotspektroskopie
aq.	wässrig	kat.	katalytisch
Ar	Aryl	LDA	Lithiumdiisopropylamid
ber.	berechnet	Lit.	Literatur
Bn	Benzyl	<i>m</i> CPBA	3-Chlorperoxybenzoesäure
Bu	Butyl	Me	Methyl
brsm	bezogen auf zurückgewonnenes Startmaterial	MMB	<i>meta</i> -Methoxybenzyl
CD	Circulardichroismus	MOM	Methoxymethyl
CI	chemische Ionisation	m.p.	Schmelzpunkt
Cp*	Pentamethylcyclopentadienylanion	MS	Massenspektroskopie
COD	Cycloocta-1,5-dien	n.b.	nicht bestimmt
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undecen	NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
DC	Dünnschichtchromatographie	NCS	<i>N</i> -Chlorsuccinimid
DIAD	Diisopropylazodicarboxylat	NIS	<i>N</i> -Iodsuccinimid
DIBAL-H	Diisobutylaluminiumhydrid	NMR	Kernresonanzspektroskopie
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin	NMO	<i>N</i> -Methylmorpholin- <i>N</i> -oxid
DME	1,2-Dimethoxyethan	NOE	Kern-Overhauser-Effekt
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid	OMB	<i>ortho</i> -Methoxybenzyl
DMSO	Dimethylsulfoxid	PCC	Pyridiniumchlorochromat
d.r.	Diastereomerenverhältnis	Ph	Phenyl
ee	Enantiomerenüberschuss	PMB	<i>para</i> -Methoxybenzyl
EI	Elektronenstoß-Ionisation	Pr	Propyl
eq	Äquivalente	Py	Pyridin
ESI	Elektrospray-Ionisation	PTSA	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
Et	Ethyl	Ref.	Referenz
ETDA	Ethyldiaminotetraacetat	RT	Raumtemperatur
GC	Gaschromatographie	Sdp.	Siedepunkt
gef.	gefunden	TBAF	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumfluorid
Gew%	Gewichtsprozent	TBDPS	<i>tert</i> -Butyldiphenylsilyl
HRMS	exakte Massenbestimmung	TBS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
		TCPC	[1,2,3,4-Tetrakis(methoxycarbonyl)-1,3-butadien-1,4-diyl]palladium(II)

Tf	Trifluormethansulfonyl
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> - Tetramethylethan-1,2- diamin
TMS	Trimethylsilyl, Tetramethylsilan
Tp	Trispyrazolylborat
TPAP	Tetrapropylammonium- perruthenat
u.a.	unter anderem
u.U.	unvollständiger Umsatz