

Entwicklung einer intramolekularen Alkin-(Aza-)de Mayo
Reaktion: Aufbau und Modifikation von Cyclohepta-,
Cyclooctadienonen und Cyclohepta[*b*]indolen

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

Fakultät für Chemie und Chemische Biologie

Technische Universität Dortmund

vorgelegt von

M. Sc. Dina Christina Tymann

geboren am 24.02.1991

in Bochum

2019

Die experimentellen Arbeiten für diese Dissertation wurden unter Anleitung von Prof. Dr. Martin Hiersemann in der Zeit von August 2016 bis Juli 2019 im Lehrbereich der Organischen Chemie der Technischen Universität Dortmund erbracht.

Ein Teil dieser Arbeit wurde bereits publiziert:

Tymann, D.; Tymann, D. C.; Bednarzick, U.; Iovkova-Berends, L.; Rehbein, J.; Hiersemann, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *130*, 15779–15783.

1. Gutachter: Prof. Dr. Martin Hiersemann
2. Gutachter: Prof. Dr. Norbert Krause

Eidesstattliche Versicherung (Affidavit)

Tymann (geb. Dragon), Dina Christina

142959

Name, Vorname
(Surname, first name)

Matrikel-Nr.
(Enrolment number)

Belehrung:

Wer vorsätzlich gegen eine die Täuschung über Prüfungsleistungen betreffende Regelung einer Hochschulprüfungsordnung verstößt, handelt ordnungswidrig. Die Ordnungswidrigkeit kann mit einer Geldbuße von bis zu 50.000,00 € geahndet werden. Zuständige Verwaltungsbehörde für die Verfolgung und Ahndung von Ordnungswidrigkeiten ist der Kanzler/die Kanzlerin der Technischen Universität Dortmund. Im Falle eines mehrfachen oder sonstigen schwerwiegenden Täuschungsversuches kann der Prüfling zudem exmatrikuliert werden, § 63 Abs. 5 Hochschulgesetz NRW.

Die Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt ist strafbar.

Wer vorsätzlich eine falsche Versicherung an Eides statt abgibt, kann mit einer Freiheitsstrafe bis zu drei Jahren oder mit Geldstrafe bestraft werden, § 156 StGB. Die fahrlässige Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt kann mit einer Freiheitsstrafe bis zu einem Jahr oder Geldstrafe bestraft werden, § 161 StGB.

Die oben stehende Belehrung habe ich zur Kenntnis genommen:

Bochum,

Ort, Datum
(Place, date)

Official notification:

Any person who intentionally breaches any regulation of university examination regulations relating to deception in examination performance is acting improperly. This offence can be punished with a fine of up to EUR 50,000.00. The competent administrative authority for the pursuit and prosecution of offences of this type is the chancellor of the TU Dortmund University. In the case of multiple or other serious attempts at deception, the candidate can also be unenrolled, Section 63, paragraph 5 of the Universities Act of North Rhine-Westphalia.

The submission of a false affidavit is punishable.

Any person who intentionally submits a false affidavit can be punished with a prison sentence of up to three years or a fine, Section 156 of the Criminal Code. The negligent submission of a false affidavit can be punished with a prison sentence of up to one year or a fine, Section 161 of the Criminal Code.

I have taken note of the above official notification.

Unterschrift
(Signature)

Titel der Dissertation (Title of the thesis):

Entwicklung einer Alkin-(Aza-)de Mayo Reaktion: Aufbau und Modifikation von Cyclohepta-, Cyclooctadienonen und Cyclohepta[b]indolen

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe angefertigt habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie wörtliche und sinngemäße Zitate kenntlich gemacht.

Die Arbeit hat in gegenwärtiger oder in einer anderen Fassung weder der TU Dortmund noch einer anderen Hochschule im Zusammenhang mit einer staatlichen oder akademischen Prüfung vorgelegen.

I hereby swear that I have completed the present dissertation independently and without inadmissible external support. I have not used any sources or tools other than those indicated and have identified literal and analogous quotations.

The thesis in its current version or another version has not been presented to the TU Dortmund University or another university in connection with a state or academic examination.*

*Please be aware that solely the German version of the affidavit ("Eidesstattliche Versicherung") for the PhD thesis is the official and legally binding version.

Bochum,

Ort, Datum
(Place, date)

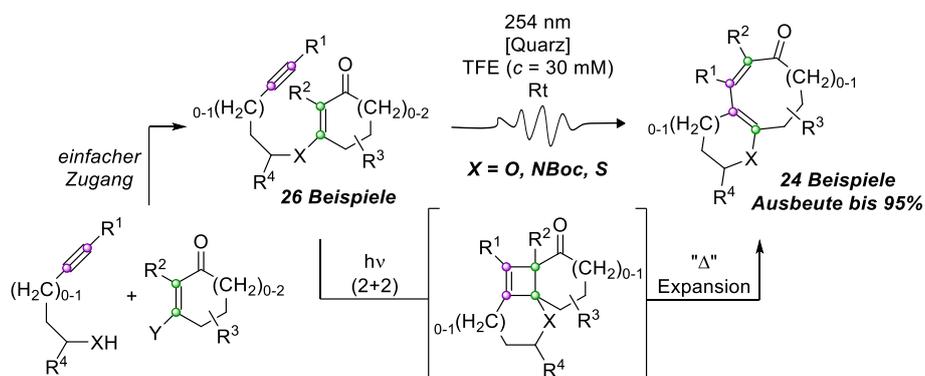
Unterschrift
(Signature)

Übersicht

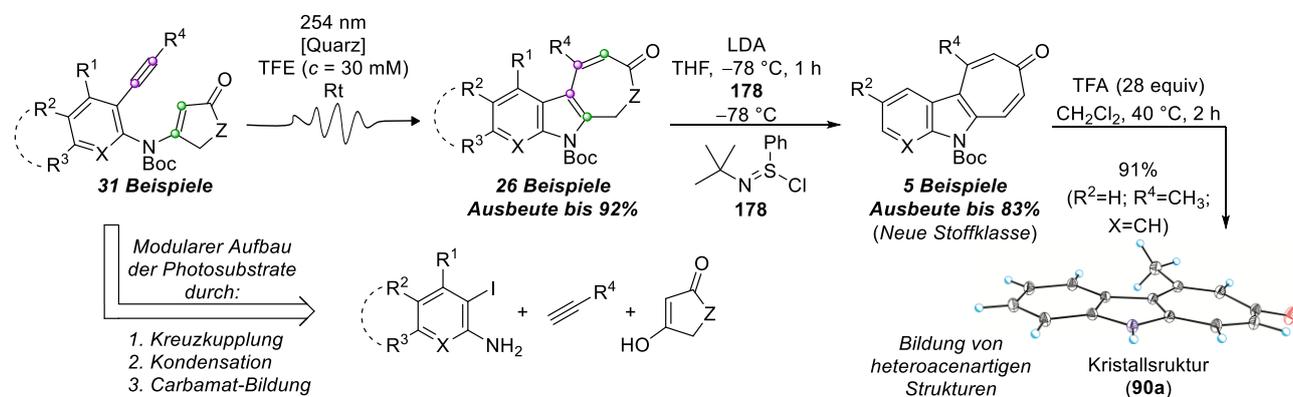
Dina Christina Tymann – Entwicklung einer intramolekularen Alkin-(Aza-)de Mayo Reaktion: Aufbau und Modifikation von Cyclohepta-, Cyclooctadienonen und Cyclohepta[b]indolen

Schlagwörter: de Mayo Reaktion, Photochemie, Ringerweiterung, mittelgroße Carbocyclen, Cyclohepta[b]indole, Indolotroponone, vinyloge Imide, vinyloge Ester

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit der Entwicklung einer intramolekularen Alkin-(Aza-)de Mayo Reaktion, die zur Synthese von mittelgroßen anellierten cyclischen Dienonen genutzt werden kann. Als Ausgangsmaterial dienen einfach zugängliche Alkinyl-substituierte vinyloge (Thio-)Ester bzw. Imide. Entscheidend für die erfolgreiche Durchführung dieser photochemischen Reaktion ist die Verwendung einer quasi-monochromatischen Lichtquelle zur Bestrahlung. Des Weiteren begünstigt der Einsatz von polar-protischen Lösungsmitteln, vorzugsweise perfluoriert, den Ablauf der Reaktion. Es handelt sich bei der Transformation um eine photochemisch induzierte Zwei-Kohlenstoffatom-Ringerweiterung, mit der durch die Intramolekularität eine Anellierung der neu gebildeten Ringe einhergeht.



Werden *o*-alkinlierten Anilinen zur Synthese der photoaktiven Substrate verwendet, kann durch die Anwendung der Alkin-Aza-de Mayo Reaktion das Strukturelement der Cyclohepta[b]indole aufgebaut werden. Das Cyclohepta[b]indol-Strukturmotiv ist in Naturstoffen und menschengemachten pharmakologisch relevanten Verbindungen oft vertreten. Des Weiteren können die erzeugten Dihydrocyclohepta[b]indolone verwendet werden, um die Stoffklasse der Indolo[2,3-*d*]tropone zugänglich zu machen. Die bislang unbekanntenen Indolo[2,3-*d*]tropone können strukturell den Heteroacenen zugeordnet werden.

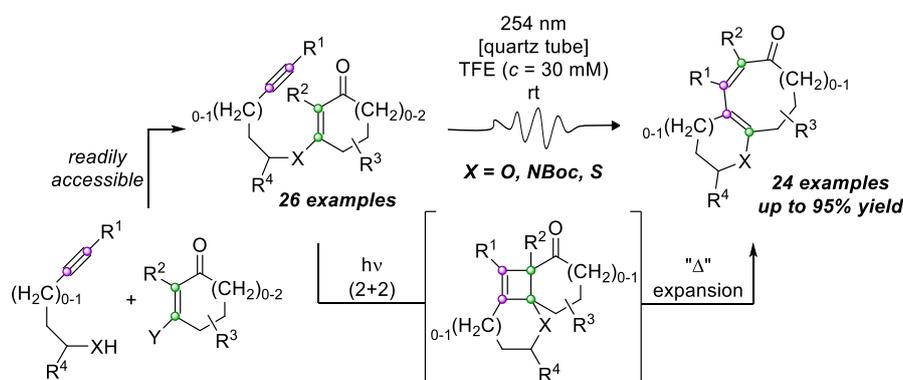


Abstract

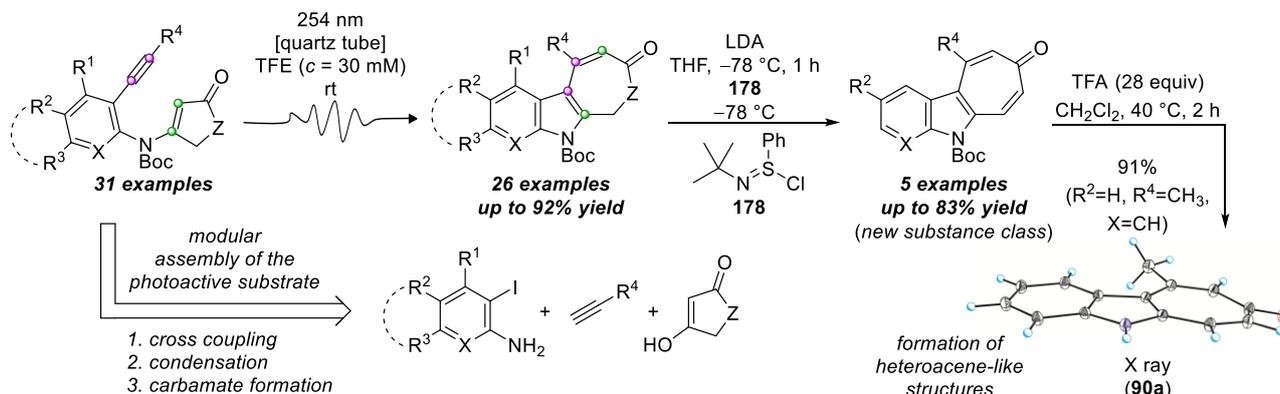
Dina Christina Tyman – Development of an Intramolecular Alkyne-(Aza-)de Mayo Reaction: Synthesis and Modification of Cyclohepta-, Cyclooctadienones and Cyclohepta[*b*]indoles

Keywords: de Mayo reaction, photochemistry, ring expansion, medium-sized carbocycles, cyclohepta[*b*]indoles, indolotropones, vinylogous imides, vinylogous esters

The present thesis describes the development of an intramolecular alkyne-(aza-)de Mayo reaction for the synthesis of annulated medium-sized cyclic dienones, utilizing alkynylated vinylogous (thio-)esters or imides as the starting material. For the success of the photochemical reaction the application of a *quasi*-monochromatic light source is essential. Furthermore, the use of a polar protic solvent, preferably perfluorinated, has a beneficial effect on the reaction. The transformation can be seen as a photochemically triggered two-carbon ring expansion and, due to its intramolecularity, the process is accompanied with the annulation of two new formed rings.



Using *o*-alkynylated anilines for the synthesis of photoactive substrates and deploying these compounds in the alkyne-aza-de Mayo reaction, a cyclohepta[*b*]indole motive can be established. The cyclohepta[*b*]indole structural motive often occurs in natural products and synthetic pharmacologically relevant compounds. With the dihydrocyclohepta[*b*]indolones in hand, it is possible to convert them into the corresponding indolo[2,3-*d*]tropones. The so far unknown indolo[2,3-*d*]tropones can be classified as heteroacenes.



*Für David, die Liebe meines Lebens
und Moni und Horst, die besten Eltern der Welt*

Inhaltsverzeichnis

1. Kapitel – Einleitung: Cyclohepta[<i>b</i>]indole.....	1
1.1 Cyclohepta[<i>b</i>]indole – ein beliebtes Strukturmotiv.....	1
1.2 Methoden zur Synthese von Cyclohepta[<i>b</i>]indolen.....	5
1.2.1 (4+3)-Cycloaddition.....	5
1.2.2 Divinylcyclopropan-Umlagerung.....	8
1.2.3 Andere Methoden.....	9
1.3 Indolotroponone – Vorkommen und Synthese.....	10
2. Kapitel – Einleitung: Photochemie.....	13
2.1 Enon–Alken-(2+2)-Photocycloaddition.....	13
2.2 Enon–Alkin-(2+2)-Photocycloaddition.....	15
2.3. Die de Mayo Reaktion.....	16
2.3.1 Die Alkin-de Mayo Reaktion.....	17
Kapitel 3 – Ergebnisse: Entwicklung der intramolekularen Alkin-(Aza-)de Mayo Reaktion.....	18
3.1 Wie alles begann.....	18
3.2 Reaktionsoptimierung.....	19
3.2 Das Substratspektrum.....	21
3.2.1 Synthese der vinylogenen Ester.....	21
3.2.2. Synthese der vinylogenen Imide.....	24
3.3 Die Photoreaktion.....	24
3.3.1 Die Mechanismushypothese.....	27
3.4 Post-photochemische Modifizierung.....	28
Kapitel 4 – Ergebnisse: Cyclohepta[<i>b</i>]indol-Synthese durch Alkin-Aza-de Mayo Reaktion.....	30
4.1 Die Idee.....	30
4.2 Synthese der <i>o</i> -alkinylierten Aniline.....	31
4.3 Synthese der vinylogenen Amide.....	33
4.4 Synthese der vinylogenen Imide.....	36
4.5 Alkin-Aza-de Mayo Reaktion.....	38
4.6 Exkurs: Bestrebungen zur Anoctochin Synthese.....	41
4.7 Post-photochemische Modifikation durch Carbamat-Spaltung.....	43
4.8 Indolo[2,3- <i>d</i>]tropon Synthese.....	44
4.8.1 Charakteristika der Indolo[2,3- <i>d</i>]tropone.....	46
4.9 Versuche zur Indolo[2,3- <i>d</i>]tropon Synthese.....	49
Kapitel 5 – Zusammenfassung und Ausblick.....	50
Kapitel 6 – Experimentelle Vorschriften.....	53
6.1 Allgemeine Angaben.....	53

6.2. Experimentelle Vorschriften	55
6.2.1 Synthese und Funktionalisierung der Cyclohepta- und Cyclooctadienone	55
6.2.2. Synthese und Funktionalisierung der Cyclohepta[<i>b</i>]indol-Derivate.....	82
6.3 Computerchemische Rechnungen.....	141
Kapitel 6 – Anhang.....	142

Abkürzungsverzeichnis

Ac	Acetyl	HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
Ar	Aryl	Hz	Hertz
Bn	Benzyl	<i>i</i>	<i>iso</i>
br	breit	IBA	2-Iodosobenzoessäure
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl	IBX	2-Iodoxybenzoessäure
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl	IC	Internal Conversion
Bu	Butyl	IC ₅₀	halbmaximale inhibitorische Konzentration
bzw.	beziehungsweise	IR	Infrarot-Spektroskopie
c	Konzentration	ISC	Intersystem Crossing
°C	Grad Celsius	<i>J</i>	Kopplungskonstante
CA	Cycloaddition	k.A.	keine Angabe
Cbz	Benzyloxycarbonyl	L	Liter
cm	Zentimeter	LDA	Lithiumdiisopropylamid
COSY	Correlated Spectroscopy	LR	Low Resolution
d	Dublett oder Tage	LTB ₄	Leukotrien B ₄
dba	Dibenzylidenaceton	LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
DC	Dünnschichtchromatographie	m	Milli oder Multipllett
DCC	<i>N,N</i> -Dicyclohexylcarbodiimid	<i>m/m</i>	Massenanteil
DEPT	Distortionless Enhancement Polarization Transfer	<i>m</i>	<i>meta</i>
DFT	Density Functional Theory (Dichtefunktionaltheorie)	M	Molar (mol/L) oder molare Masse oder Metall
DHP	Dihydropyran	<i>m</i> -CPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoessäure
DIAD	Diisopropylazodicarboxylat	MIC	Minimalen Hemm-Konzentration
DIBAL	Diisobutylaluminiumhydrid	Me	Methyl
DMAP	<i>N,N</i> -Dimethyl-4-aminopyridin	Mes	Mesityl
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid	MHz	Megahertz
DMP	Dimethoxypropan	min	Minuten
DMSO	Dimethylsulfoxid	MS	Massenspektrometrie oder Molsieb
DPPA	Diphenylphosphorylazid	Ms	Mesyl
dr	Diastereomerenverhältnis	MPO	4-Methoxypyridin- <i>N</i> -Oxid
DVCPR	Divinylcyclopropane rearrangement	MTBE	Methyl- <i>tert</i> -Butylether
ee	Enantiomerenüberschuss	MW	Mikrowelle
Et	Ethyl	<i>n</i>	<i>normal</i>
equiv	Äquivalent(e)	NO	Stickstoffmonooxid
ESI	Elektrospray-Ionisation	NIS	<i>N</i> -Iodsuccinimid
Et	Ethyl	NMO	<i>N</i> -Methylmorpholin- <i>N</i> -Oxid
g	gramm	NMR	Nuclear Magnetic Resonance
h	Stunde(n)	<i>o</i>	<i>ortho</i>
HAT	Hydrogen-atom transfer	<i>p</i>	<i>para</i>
HFIP	1,1,1,3,3,3-Hexafluorisopropanol	PCA	Photocycloaddition
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Coherence	PMP	<i>para</i> -Methoxyphenyl
HPLC	High Performance Liquid Chromatography	Ph	Phenyl
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital	PPTS	Pyridinium- <i>para</i> -toluensulfonat
HR	High Resolution	Pr	Propyl
		PTSA	<i>para</i> -Toluensulfonsäure
		q	Quartett

R	Rest	TLC	
RCM	Ring-closing Metathesis	TMS	Trimethylsilyl
R _f	Retentionsfaktor	Ts	Tosyl
R _t	Raumtemperatur	UV	ultraviolett
t	Triplet oder Zeit	S	Singulett-Zustand
<i>t</i>	<i>tertiär</i>	s	Singulett oder stark
T	Temperatur oder Triplet-Zustand	Sdp.	Siedepunkt
TBAF	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumfluorid	SET	Single Electron Transfer
TBS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl	Smp.	Schmelzpunkt
TBDPS	<i>tert</i> -Butyldiphenylsilyl	<i>sp.</i>	Spezies
TD-DFT	Time dependent-Density Functional Theory	spt.	Septett
Tf	Triflyl	Vis	visible
TFA	Trifluoressigsäure	v/v	Volumenanteil
TFE	2,2,2-Trifluorethanol	w	Schwach
THF	Tetrahydrofuran	W	Watt
	Thin-layer chromatography	y	Jahre
		z. B.	zum Beispiel

1. Kapitel – Einleitung: Cyclohepta[*b*]indole

1.1 Cyclohepta[*b*]indole – ein beliebtes Strukturmotiv

Der Cyclohepta[*b*]indol Grundkörper (**1**) setzt sie sich strukturell aus Indol (**2**) und einem linear anellierten Siebenring (**3**) zusammen.¹ Cyclohepta[*b*]indole sind nicht nur in der Natur weitverbreitet. Sie sind ebenfalls ein beliebtes Strukturmotiv, wenn es um die Synthese von pharmazeutisch relevanten Substanzen geht.²

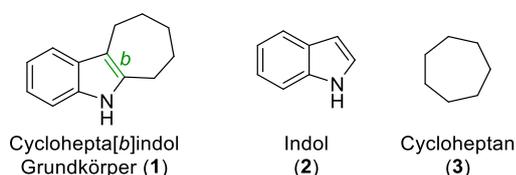


Abbildung 1: Grundstruktur des Cyclohepta[*b*]indols (**1**).

Neben der linearen Anellierung sind noch andere Verknüpfungsarten möglich. Beschränkt man sich auf die Anellierung am Pyrrolring, sind neben **1** zwei weitere Strukturen, wie **4** und **5** denkbar.

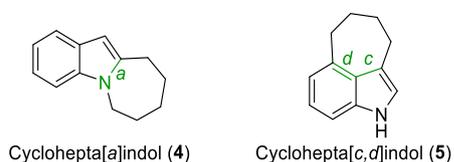


Abbildung 2: Strukturen des Cyclohepta[*a*]indols (**4**) und des Cyclohepta[*c,d*]indols (**5**).

Bislang sind allerdings keine natürlichen Cyclohepta[*a*]indole bekannt. Auch Naturstoffe mit einem Cyclohepta[*c,d*]indol-Grundkörper sind bis heute nur wenige entdeckt worden. Dragmacidin E (**6**) wurde 1998 aus einem südaustralischen Tiefseeschwamm *Spongorites* sp. von Capon *et al.* isoliert.³ Das wesentlich kleinere Welwitindolinon B Isothiocyanat (**7**) isolierte die

Arbeitsgruppe von Moore 1994 aus der Alge *Hapalosiphon Welwitschii*.⁴

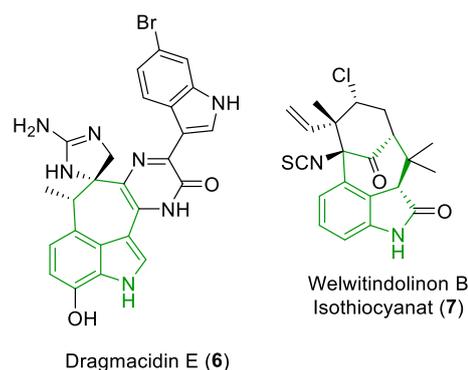


Abbildung 3: Beispiele für Naturstoffe mit einem Cyclohepta[*c,d*]indol-Grundgerüst.^{3,4}

Natürliche Cyclohepta[*b*]indole kommen in vielen verschiedenen Organismen vor. Einige der natürlichen Vertreter konnten bereits biologisch evaluiert werden, bei anderen steht dieses noch aus. Zum einen ist es wichtig geeignete Methoden zur Cyclohepta[*b*]indol Synthese zu entwickeln, um durch eine Totalsynthese etwaige Alkaloide zugänglich zu machen und somit die natürlichen Ressourcen schonen zu können und zum anderen können durchaus auch menschengemachte, rein synthetische Cyclohepta[*b*]indole interessante pharmakologische Eigenschaften besitzen. Eines der bekanntesten und auch komplexesten Cyclohepta[*b*]indole ist die Actinophyllsäure (**8**).⁵

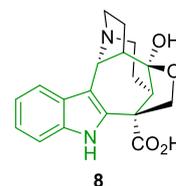


Abbildung 4: Struktur der Actinophyllsäure (**8**).⁵

8 wurde 2005 von Carroll und Mitarbeiter aus Blättern des immergrünen Baums *Alstonia actinophylla* isoliert. **8** besitzt eine starke Aktivität gegen die Carboxypeptidase U, die für die Blutgerinnung verantwortlich ist. Actinophyllsäure (**8**) könnte somit Potential besitzen, um zur Bekämpfung von Gefäßerkrankungen eingesetzt werden zu können.

¹ Zur Vereinfachung wird in dieser Arbeit, wenn nicht notwendig, bei der Benennung von Strukturen des Typs **1** auf die Angabe des Sättigungsgrads am 7-Ring verzichtet.

² Für einen Übersichtsartikel zu Cyclohepta[*b*]indolen: Stempel, E.; Gaich, T. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 2390–2402.

³ Capon, R. J.; Rooney, F.; Murray, L. M.; Collins, E.; Sim, A. T. R.; Rostas, J. A. P.; Butler, M. S.; Carroll, A. R. *J. Nat. Prod.* **1998**, *61*, 660–662.

⁴ Stratmann, K.; Moore, R. E.; Bonjouklian, R.; Deeter, J. B.; Patterson, G. M. L.; Shaffer, S.; Smith, C. D.; Smitka, T. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9935–9942.

⁵ Carroll, A. R.; Hyde, E.; Smith, J.; Quinn, R. J.; Guymer, G.; Forster, P. I. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1096–1099.

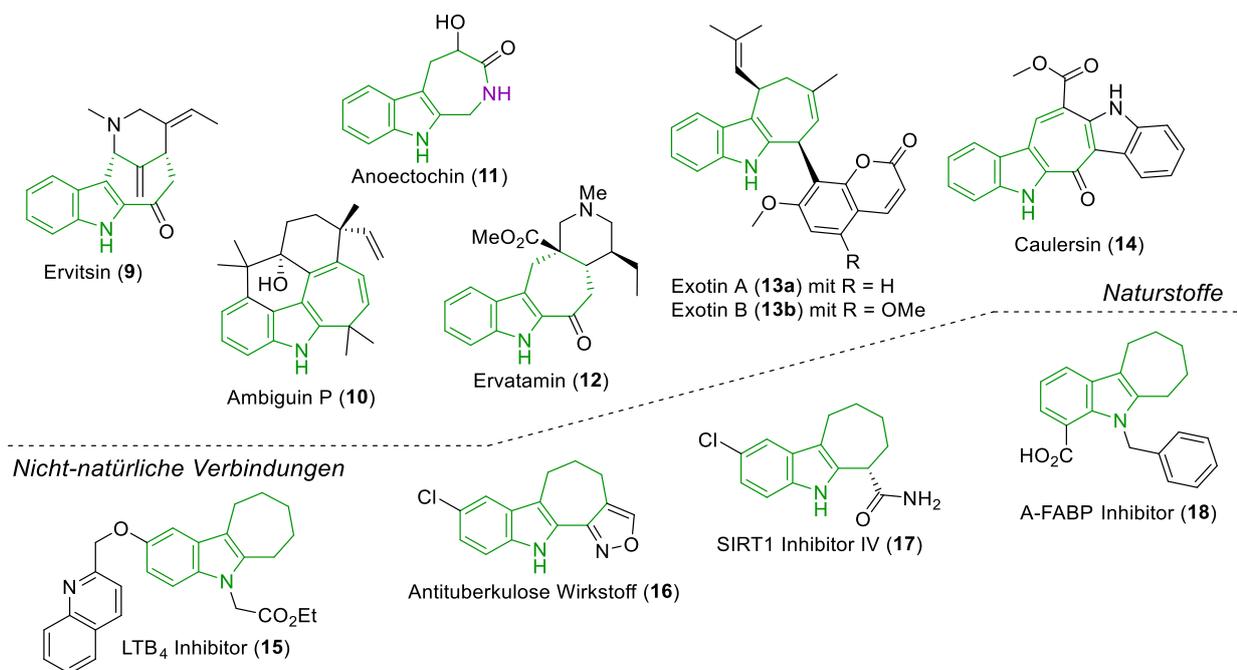


Abbildung 5: Eine Übersicht verschiedener Cyclohepta[b]indole; oben: aus natürlichen Ressourcen stammenden Verbindungen; unten: synthetische Substanzen mit spezifischer biologischer Wirkung

Ervitsin (**9**) ist ein Alkaloid aus dem Hundsgiftgewächs *Pandaca boiteau*, welches an der südöstlichen Küste von Madagaskar gesammelt wurde.⁶ In Ervitsin (**9**) ist der 7-Ring des Grundgerüsts mit einem weiteren 6-Ring überbrückt. Biologisch verwandt mit dem Ervitsin (**9**) ist das Ervatamin (**12**), es stammt ebenfalls aus einem Hundsgiftgewächs (*Ervatamia orientalis*) und besitzt statt eines überbrückten Piperidin-Ringes einen anellierten.⁷

Von der Isolierung der beiden Coumarin-Derivate **13a** und **13b** wurde erst 2015 von Jiang und Mitarbeitern berichtet.⁸ Die beiden bioaktiven Substanzen **13a** und **13b** wurden aus dem Rautengewächs *Murraya exotica* isoliert. Die Autoren testeten Exotin A (**13a**) und Exotin B (**13b**) auf die Inhibition der NO-Produktion in BV-2 Mikrogliazellen. Beide Substanzen zeigten einen IC_{50} -Wert⁹ im unteren bis mittleren mikromolaren Bereich.¹⁰ Wahrscheinlich nicht zuletzt wegen ihrer weitaus weniger komplexen Struktur, verglichen zu den anderen Cyclohepta[b]indole **9**, **10** oder **12** konnten beide Exotine (**13a**, **13b**) bereits von zwei unterschiedlichen Arbeitsgruppen synthetisiert werden. Mitte 2018 veröffentlichte die Arbeitsgruppe von Dirk Trauner die erste Synthese des Racemats (\pm)-**13b**.¹¹ Ende

2018 konnten Lepovitz und Martin erstmals Exotin A (**13a**) synthetisch zugänglich machen.¹² Beide Arbeitsgruppen wählten unabhängig voneinander Wu's Ga^{III} -katalysierte Drei-Komponenten-(4+3)-Cycloaddition.¹³

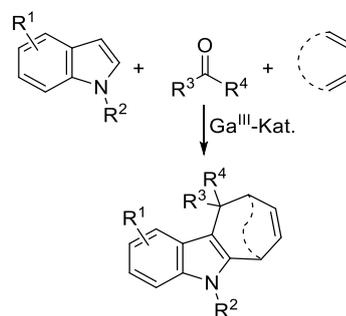


Abbildung 6: Drei-Komponenten-(4+3)-Cycloaddition nach Wu.¹³

Auf diese Art der Cyclohepta[b]indol-Synthese soll im weiteren Verlauf noch näher eingegangen werden (siehe Tabelle 1, S. 6).

Das Bisindol Caulersin (**14**) wurde 1997 aus einer Alge der Gattung *Caulerpa serrulata* isoliert.¹⁴ Proben von *C. serrulata* konnten von den Paracel-Inseln im südchinesischen Meer gesammelt werden. **14** konnte 1999

⁶ Andriantsiferana, M.; Besselièvre, R.; Riche, C.; Husson, H.-P. *Tetrahedron Lett.* **1977**, *18*, 2587–2590.

⁷ Knox, J. R.; Slobbe, J. *Tetrahedron Lett.* **1971**, *12*, 2149–2151.

⁸ Liu, B.-Y.; Zhang, C.; Zeng, K.-W.; Li, J.; Guo, X.-Y.; Zhao, M.-B.; Tu, P.-F.; Jiang, Y. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4380–4383.

⁹ IC_{50} = mittlere inhibitorische Konzentration.

¹⁰ Exotin A (**13a**): IC_{50} = 9.2 μ M; Exotin B (**13b**): IC_{50} = 39.9 μ M (siehe Ref. 8).

¹¹ Cheng, B.; Volpin, G.; Morstein, J.; Trauner, D. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 4358–4361.

¹² Lepovitz, L. T.; Martin, S. F. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 7875–7878.

¹³ Han, X.; Li, H.; Hughes, R. P. Wu, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10390–10393.

¹⁴ Su, J.-Y.; Zhu, Y.; Zeng, L.-M.; Xu, X.-H. *J. Nat. Prod.* **1997**, *60*, 1043–1044.

erstmalig synthetisch zugänglich gemacht werden.¹⁵ 2006 und 2007 folgten weitere Totalsynthesen.¹⁶ Trotz seiner interessanten dimerartigen Struktur und der synthetischen Zugänglichkeit, wurde bis dato noch keine biologische Evaluation von **14** vorgenommen.

Der Naturstoff Anoectochin (**11**) stellt einen Sonderfall dar. Die Grundstruktur ist nicht die eines Cyclohepta[*b*]indols, sondern wird durch die Einführung eines Stickstoffatoms im 7-Ring zu einem Azepinoindol.¹⁷ Das Azepino[3,4-*b*]indol **11** wurde 2008 erstmals aus der Orchidee *Anoectochilus roxburghii* isoliert und trägt daher auch seinen Namen.¹⁸ Acht Jahre später konnte es erneut isoliert werden. Diesmal aus dem chinesischen Käfer *Polyphaga plancyi*.¹⁹ Eine Untersuchung hinsichtlich der biologischen Aktivität fand bislang nicht statt.

Einen weiteren Sonderfall stellt das Ambiguin P (**10**) dar,²⁰ da es sich hierbei um ein Cyclohepta[*b*]cyclohexa[*c,d*]indol handelt. **10** ist einer von vielen Vertretern der Ambiguine. Und auch hier nimmt Ambiguin P (**10**) wieder eine Art Sonderstellung ein, da es das Einzige seiner Klasse ist, welches sich durch das Fehlen einer Nitril- bzw. Isonitril-Gruppe auszeichnet.^{20,21}

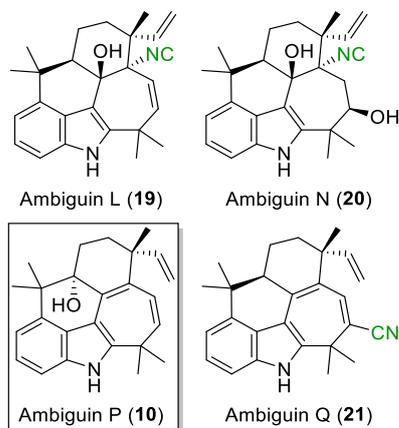


Abbildung 7: Verbindungen aus der Klasse der Ambiguine.^{20,21}

10 wurde aus *Fischerella ambigua* (UTEX 1903) isoliert. Dabei handelt es sich um eine Alge aus einer Sammlung von Algenkulturen, an der University of Texas in Austin.²¹ Erst kürzlich gelang es zwei verschiedenen Arbeitsgruppen

Ambiguin P (**10**) als erstes seiner Klasse zu synthetisieren. Dabei wählten Sarpong *et al.* die Nicholas-Reaktion zum Aufbau des Cyclohepta[*b*]indols während Rawal und Xu, ähnlich wie Wu (siehe Abbildung 6), eine (4+3)-Cycloaddition verwenden wollten.^{22,23}

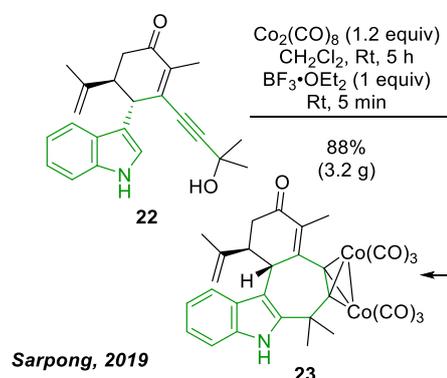


Abbildung 8: Nicholas-Reaktion zum Aufbau des 7-Rings aus Sarpongs Ambiguin P (**10**) Synthese.²²

Nachdem Rawal und Xu erfolgreich Studien zur (4+3)-Cycloaddition an einem Modells substrat durchführen konnten, scheiterten sie jedoch an ihrem Substrat für die Ambiguin P (**10**) Synthese. So gelang ihnen zunächst nur die Kupplung des Silylenolethers **25** mit dem Indol **24**.

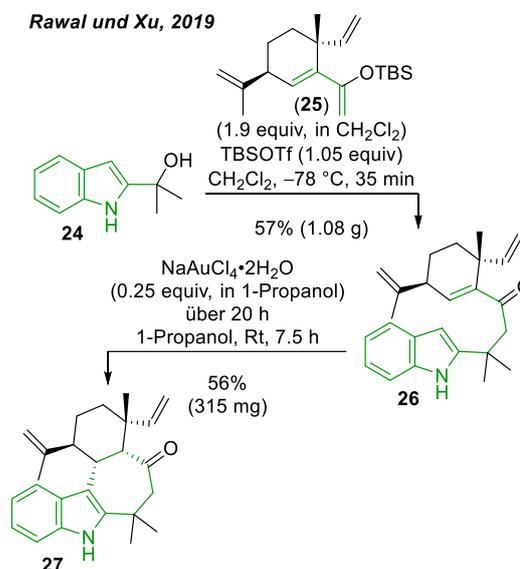


Abbildung 9: Synthese des Cyclohepta[*b*]indols **27** von Rawal und Xu.²³

¹⁵ Fresneda, P. M.; Molina, P.; Angeles Saez, M. *Synlett* **1999**, 1999, 1651–1653.

¹⁶ (a) Miki, Y.; Aoki, Y.; Miyatake, H.; Minematsu, T.; Hibino, H. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 5215–5218; (b) Bourderieux, A.; Routier, S.; Bénétteau, V.; Mérour, J.-Y. *Tetrahedron* **2007**, 63, 9465–9475.

¹⁷ Eine Übersicht zu nicht-monoterpenoide Azepinoindolen: Lindsay, A. C.; Kim, S. H.; Sperry, J. *Nat. Prod. Rep.* **2018**, 35, 1347–1382.

¹⁸ Han, M.-H.; Yang, X.-W.; Jin, Y.-P. *Phytochem. Anal.* **2008**, 19, 438–443.

¹⁹ Zhu, H.-J.; Yan, Y.-M.; Tu, Z.-C.; Luo, J.-F.; Liang, R.; Yang, T.-H.; Cheng, Y.-X.; Wang, S.-M. *Fitoterapia* **2016**, 114, 163–167.

²⁰ Mo, S.; Kronic, A.; Santarsiero, B. D.; Franzblau, S. G.; Orjala, J. *Phytochemistry* **2010**, 71, 2116–2123

²¹ Mo, S.; Kronic, A.; Chlipala, G.; Orjala, J. *J. Nat. Prod.* **2009**, 72, 894–899.

²² Johnson, R. E.; Ree, H.; Hartmann, M.; Lang, L.; Sawano, S.; Sarpong, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 2233–2237.

²³ Xu, J.; Rawal, V. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 4820–4823.

Anschließend wurde eine Au^{III}-katalysierte Michael-Addition verwendet um den 7-Ring aufzubauen, sodass sie das Cyclohepta[b]indol **27** erhalten konnten.

Während von wenigen natürlichen Cyclohepta[b]indolen (**9–12** und **14**) eine biologische Aktivität bekannt ist, wurden ihre nicht-natürlichen Verwandten **15–18** meist gezielt auf eine oder mehrere biologische Aktivitäten getestet. So wollten 1999 Caubère *et al.* neue antispöriatische²⁴ Substanzen entwickeln. Ein vielversprechender *Hit* zur Inhibition der LTB₄ Produktion war **15** (Abbildung 5).²⁵ LTB₄ ist ein Leukotrin welches eine große Rolle in Entzündungsprozessen spielt und somit ein interessantes *Target* bei der Bekämpfung dieser ist. Nach einer ersten *in vitro* Studie von **15** waren auch *in vivo* Tests in der Maus vielversprechend.²⁵

2012 testeten Prasad *et al.* verschiedene Pyrazolo-, Isoxazolo-, und Pyrimidocyclohepta[b]indole auf ihre Aktivität gegen *Mycobacterium tuberculosis*.²⁶ Sie konnten zeigen, dass neben der Funktionalisierung am 7-Ring auch die Substitution am Indol-Teil einen Einfluss auf die Aktivität besaß.

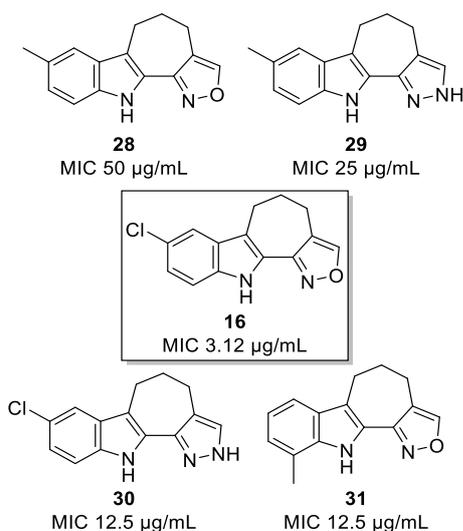


Abbildung 10: Substanzen **16**, **28–31** die auf ihre antimycobakterielle Aktivität getestet wurden.²⁶

Es zeigte sich, dass eine Isoxazol-Anellierung am 7-Ring sowie eine Cl-Substitution am Indol-Teil zu einer geringen Minimalen Hemm-Konzentration²⁷ führten und somit **16**

eine vielversprechende Substanz zur Weiterentwicklung sein könnte.

Ein weiterer Vertreter der menschengemachten Cyclohepta[b]indole ist der SIRT1 IV Inhibitor (**17**) (siehe Abbildung 5). Er wurde 2005 von Napper *et al.* synthetisiert und in einem Hochdurchsatz-Screening als ein potenter SIRT1 Inhibitor identifiziert.²⁸ SIRT1 ist ein Enzym welches Acetyl-Gruppen von Lysin-Resten der Histone entfernt. Dieses Enzym ist ein wichtiger Teil der Signaltransduktionskaskade in menschlichen Zellen und kann somit den Zelltod auslösen oder verhindern. Um die biologische Aktivität von SIRT1 besser verstehen zu können, testete Napper *et al.* verschiedene Indole auf die Aktivität gegen SIRT1. Dabei stellten sie fest, dass die Potenz von **17** am größten war. Acht Jahre später nahmen Gaich und Mitarbeiter die vielversprechende biologische Aktivität zum Anlass, um **17** mit Hilfe ihrer neu entwickelten Synthesemethodik zugänglich zu machen.

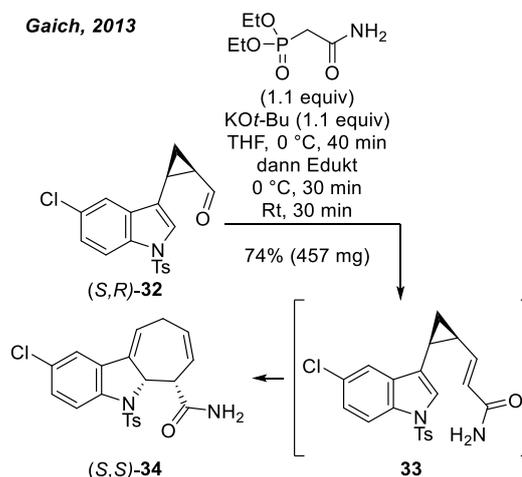


Abbildung 11: Aufbau des Cyclohepta[b]indol Strukturmotiv in Gaichs SIRT1 (**17**) Synthese.²⁹

Gaich und Mitarbeiter konnten zum Aufbau des 7-Rings eine Domino-HWE-Divinylcyclopropan-Umlagerung ausnutzen. Während Napper *et al.* nur einen Zugang zum Racemat des Inhibitors (\pm)-**17** besaßen, konnten Gaich und Mitarbeiter eine enantioselektive Synthese entwickeln.²⁹ Der enantioselektive Zugang war von großer Relevanz, da sich die Enantiomere (\pm)-**17** drastisch in ihrer biologischen Aktivität unterschieden. So besaß (*S*)-**17** einen IC₅₀-Wert

²⁴ Antispöriatika werden zur Behandlung von Schuppenflechte (Psoriasis) eingesetzt.

²⁵ Kuehm-Caubère, C.; Caubère, P.; Jamart-Grégoire, B.; Pfeiffer, B.; Guardiola-Lemaitre, B.; Manechez, D.; Renard, P. *Eur. J. Med. Chem.* **1999**, *34*, 51–61.

²⁶ Yamuna, E.; Kumar, R. A.; Zeller, M.; Rajendra Prasad, K. J. *Eur. J. Med. Chem.* **2012**, *47*, 228–238.

²⁷ eng: *Minimal Inhibitory Concentration* = MIC

²⁸ Napper, A. D.; Hixon, J.; McDonagh, T.; Keavey, K.; Pons, J.-F.; Barker, J.; Yau, W. T.; Amouzegh, P.; Flegg, A.; Hamelin, E.; Thomas, R. J.; Kates, M.; Jones, S.; Navia, M. A.; Saunders, J. O.; DiStefano, P. S.; Curtis, R. J. *Med. Chem.* **2005**, *48*, 8045–8054.

²⁹ Gritsch, P. J.; Stempel, E.; Gaich, T. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5472–5475.

von 0.063 μM , während (*R*)-**17** einen Wert von 23 μM aufwies.²⁸

2009 führten Barf *et al.* *in vitro* Studien zur Inhibition des *adipocyte fatty-acid binding protein* (A-FABP) durch. Ein selektives Hemmen dieses Protein könnte einen vielversprechenden Nutzen in der Therapie von Diabetes Typ 2 oder Atherosklerose haben.³⁰

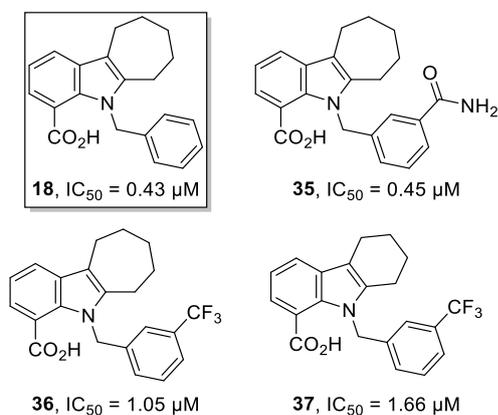


Abbildung 12: Cyclohepta[b]- bzw. Cyclohexa[b]indole (**18**, **35**–**37**) und dessen IC_{50} -Werte im Bezug auf die Inhibition von A-FABP.³⁰

Neben dem Substitutionsmuster am Benzyl-Teil konnte auch ein positiver Einfluss des 7-Rings gegenüber eines anellierten 6-Rings beobachtet werden.

1.2 Methoden zur Synthese von Cyclohepta[b]indolen

Die erste Synthese des Cyclohepta[b]indols (**1**) wurde 1928 von Perkin und Plant durchgeführt.³¹

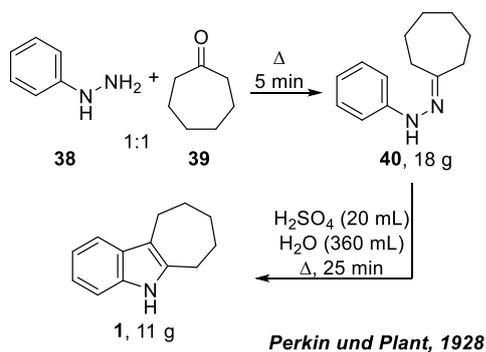


Abbildung 13: Cyclohepta[b]indol Synthese von Perkin und Plant.³¹

Dabei führten sie eine klassische Fischer-Indol-Synthese mit Phenylhydrazin (**38**) und Cycloheptanon (**39**) durch.³²

Eine ähnlich klassische Variante wählten 1985 Rodríguez und Mitarbeiter. Dabei kondensierten sie zunächst Phenylhydrazin (**38**) mit Cyclohexancarbaldehyd und erhitzen das resultierende Hydrazon **41** mit Schwefelsäure, wobei sich zunächst als Zwischenstufe das Spiro[cyclohexan-1,3-indol] **42** bildete.³³ Durch einen 1,2-Alkylshift kommt es anschließend zur Umlagerung, sodass sie das Cyclohepta[b]indol (**1**) als Endprodukt erhalten konnten.

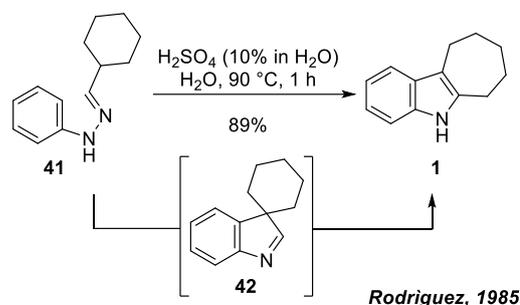


Abbildung 14: Synthese von **1**.³³

Die Fischer-Indol-Synthese war für viele Jahre eine nützliche Methode zum Aufbau verschiedener Cyclohepta[b]indole. Sie stößt aber schnell an ihre Grenzen, wenn man unsymmetrische Cyclohepta[b]indole zugänglich machen möchte.

1.2.1 (4+3)-Cycloaddition

Die (4+3)-Cycloaddition zählt heute zu den am häufigsten verwendeten Methoden zur Synthese von Cyclohepta[b]indolen. Die Ga^{III} -katalysierte (4+3)-Cycloaddition von Wu¹³ war die erste ihrer Art und wurde schon von Trauner¹¹ sowie Lepovitz und Martin¹² zur Totalsynthese der Exotine A bzw. B (**13a**–**13b**) verwendet (siehe Abbildung 6, S. 2).

³⁰ Barf, T.; Lehmann, F.; Hammer, K.; Haile, S.; Axen, E.; Medina, C.; Uppenberg, J.; Svensson, S.; Rondahl, L.; Lundbäck, T. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2009**, *19*, 1745–1748.

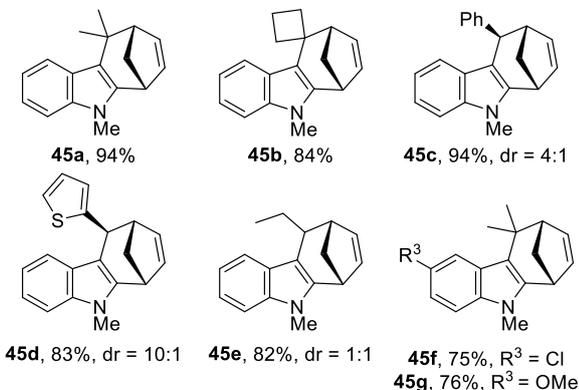
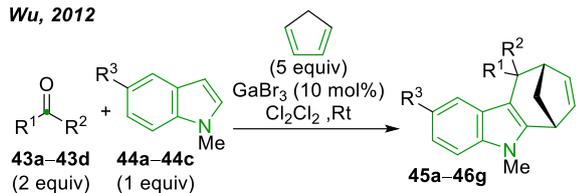
³¹ Perkin, W. H.; Plant, S. G. *P. J. Chem. Soc.* **1928**, 2583–2590.

³² Fischer, E.; Jourdan, F. *Chem. Ber.* **1883**, *16*, 2241–2245.

³³ Rodríguez, J. G.; Benito, Y.; Temprano, F. *J. Heterocycl. Chem.* **1985**, *22*, 1207–1210.

Tabelle 1: Beispiele aus dem Substratspektrum Wu's GaBr₃-kat. Cyclohepta[b]indol-Synthese.¹³

Wu, 2012



Wu und Mitarbeiter postulierten auf Basis von DFT-Rechnungen³⁴ zum Verlauf der (4+3)-Cycloaddition, dass es sich um einen stufenweisen-verlaufenden Mechanismus handeln muss (siehe Abbildung 15).

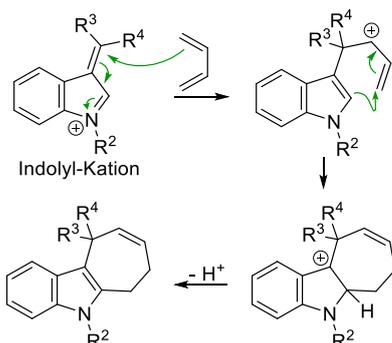
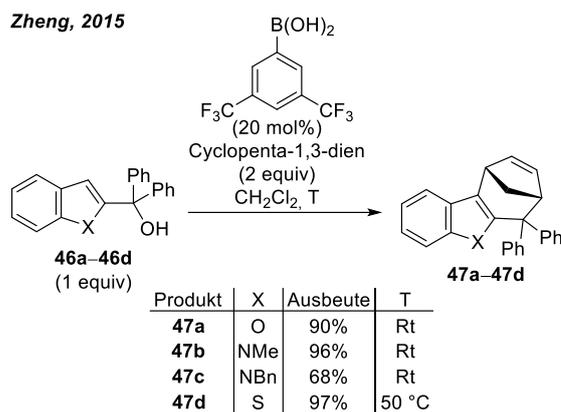


Abbildung 15: Stufenweiser Verlauf der (4+3)-Cycloaddition.¹³

Untermauert werden konnten diese Ergebnisse mit den Beobachtungen von Winne *et al.*, die 2011 Studien zur (4+3)-Cycloaddition von Furfuryl-Kationen mit verschiedenen Dienen durchführten.³⁵

2015 stellten Zheng und Mitarbeiter eine Arylboronsäure-katalysierte (4+3)-Cycloaddition zur Synthese von Cyclohepta[b]indolen sowie Cyclohepta[b]benzofuranen und -benzothiophenen vor.³⁶

Zheng, 2015



Produkt	X	Ausbeute	T
47a	O	90%	Rt
47b	NMe	96%	Rt
47c	NBn	68%	Rt
47d	S	97%	50 °C

Abbildung 16: Arylboronsäure-katalysierte (4+3)-Cycloaddition.³⁶

In ihrer Mechanismushypothese postulieren Zheng *et al.* zunächst unter Abspaltung von Wasser die Bildung des Indol-Boronats **46c-I1** aus dem dann das Indolyl-Kation **46c-I2** generiert werden kann, welches analog zu Wu's Hypothese mit dem Dien zu **48** reagiert.

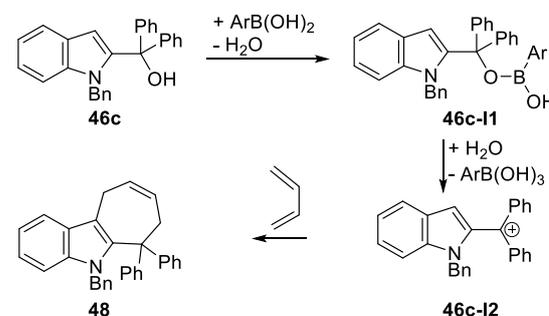


Abbildung 17: Mechanismusvorschlag von Zheng zur Bildung des 7-Rings durch Arylboronsäure-Katalyse.³⁶

Xiao *et al.* stellten 2016 eine HFIP-vermittelte (4+3)-Cycloaddition vor (siehe Tabelle 2).³⁷ Analog zu Wu kann durch Variation von R² (und R³) ein breites Substratspektrum generiert werden. Sowohl Wu als auch Zheng und Xiao konnten eine Vielzahl an Substraten in einem guten Diastereomenverhältnis zugänglich machen, allerdings nur als Racemat. Dem behalf sich Masson durch Verwendung eines chiralen Phosphorsäure-Katalysators (siehe Tabelle 2).³⁸ Dadurch konnte sie nicht nur diastereomerenreine sondern auch hoch enantiomerenangereicherte Verbindungen erzeugen. Allerdings fällt auf, dass die Ausbeuten von Masson *et al.* teilweise nur moderat sind. Dennoch ist dies wohl eine der vielversprechendsten Methoden zur Synthese komplexer Cyclohepta[b]indole.

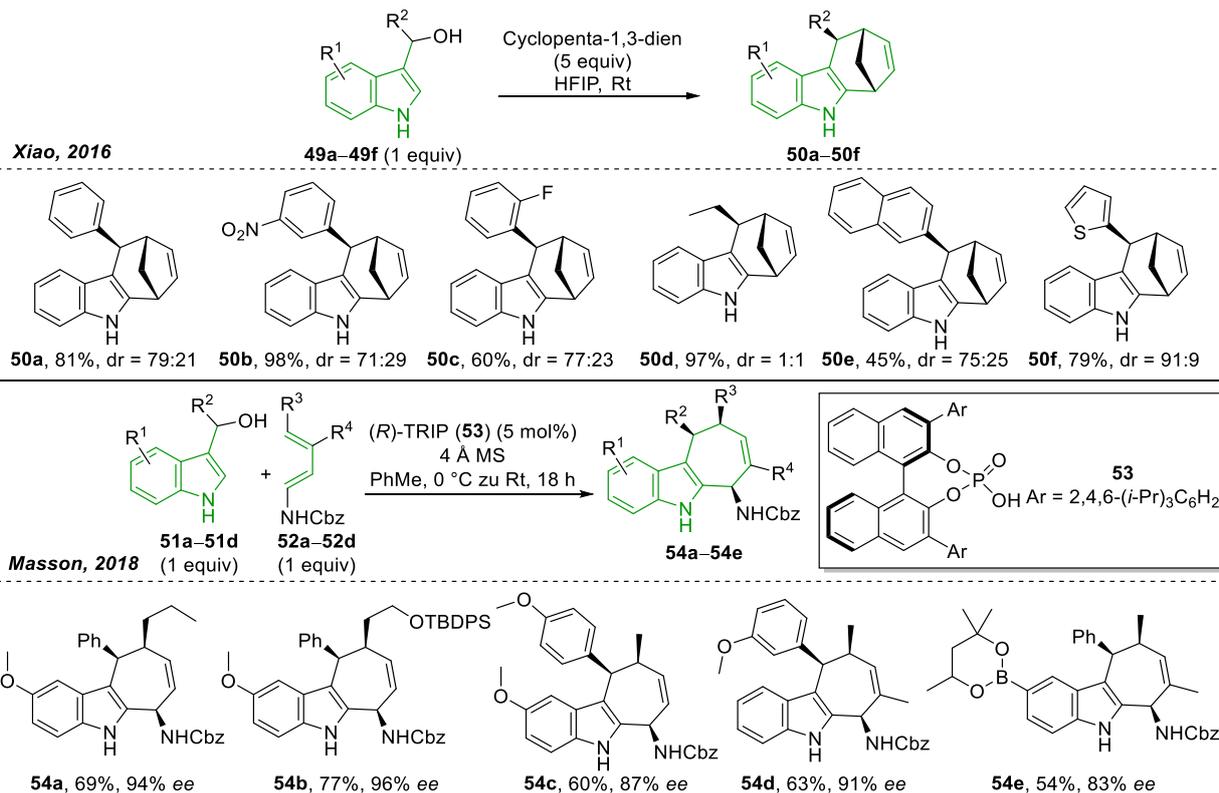
³⁴ Funktional und Basissatz: M06/6-311++G**; (siehe Ref. 13)

³⁵ Winne, J. M.; Catak, S.; Waroquier, M.; Van Speybroeck, V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *123*, 12196–12199.

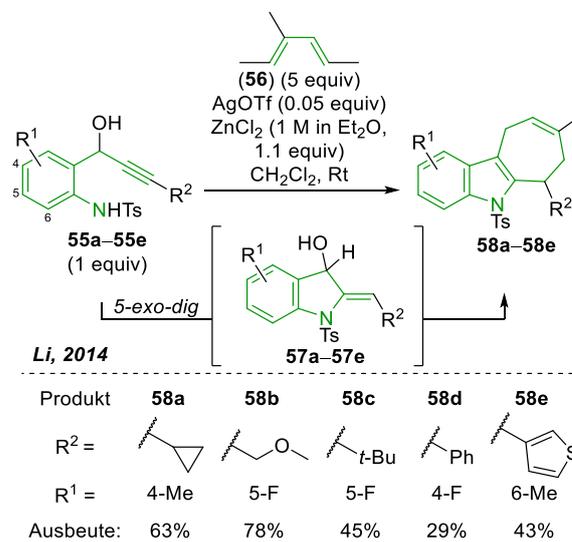
³⁶ Cao, K.-S.; Bian, H.-X.; Zheng, W.-H. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 6449–6452.

³⁷ Liu, J.; Wang, L.; Wang, X.; Xu, L.; Hao, Z.; Xiao, J. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 11510–11517.

³⁸ Gelis, C.; Levitre, G.; Merad, J.; Retailleau, P.; Neuville, L.; Masson, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 12121–12125.

Tabelle 2: HFIP-vermittelte (4+3)-Cycloaddition (oben)³⁷ und katalysierte diastereo- und enantioselective (4+3)-Cycloaddition (unten)³⁸.

Eine Eintopf-Reaktion aus Hydroaminierung und (4+3)-Cycloaddition stellten Li und Mitarbeiter 2014 vor (siehe Tabelle 3).³⁹ Dabei wird im ersten Schritt das Indol aufgebaut und anschließend der 7-Ring anelliert. Dies stellt einen wesentlichen Unterschied zu den bisher vorgestellten Synthesen durch (4+3)-Cycloaddition dar. Als Substrate verwenden sie 1-(2-Aminophenyl)ethan-1-ole **55a–55e** und setzen sie mit dem Dien **56** durch Übergangsmetallkatalyse zu den entsprechenden Cyclohepta[*b*]indolen **58a–58e** um. Dabei verwenden sie ein Katalysatorsystem aus AgOTf und ZnCl₂. Mechanistisch formulieren sie zunächst die Aktivierung der Dreifachbindung durch AgOTf und einen anschließenden Angriff des Anilin-Stickstoffs an die aktivierte Dreifachbindung unter Ausbildung des 5-Rings (**57a–57e**). Eine anschließende ZnCl₂-vermittelte Generierung des zu **46c-I2** korrespondierenden Benzylkations (siehe Abbildung 17) soll dann die (4+3)-Cycloaddition mit dem Dien **56** eingehen. Im Vergleich zu den einstufigen Verfahren (vgl. Abbildung 16, Tabelle 2) konnte Li die Cyclohepta[*b*]indol-Derivate **58c–58e** nur mit moderater Ausbeute zugänglich machen.

Tabelle 3: Tandemsequenz aus Hydroaminierung und Cycloaddition nach Li.³⁹

Zum Aufbau von Cyclohepta[*b*]indolen ist die (4+3)-Cycloaddition eine beliebte Methode und konnte bereits erfolgreich zur Naturstoffsynthese Anwendung finden.^{11,12}

³⁹Zhang, J.; Shao, J.; Xue, J.; Wang, Y.; Li, Y. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 63850–63854.

1.2.2 Divinylcyclopropan-Umlagerung

Eine weitere effektive Methode zum Aufbau von Cyclohepta[b]indolen ist die Umlagerung von Vinylcyclopropyl-Indol-Derivaten. Der einschlägige Vorteil dieser Methode ist, dass sie asymmetrisch durchgeführt werden kann. Durch den konzertierten Verlauf, der zu den [3,3]-sigmatropen Umlagerung zählenden, Divinylcyclopropan-Umlagerung (DVCPR = *divinylcyclopropane rearrangement*), wird ein Chiralitätstransfer gewährleistet und setzt Substrate somit stereospezifisch um.²⁹ Zur Synthese bedienen sich dabei die meisten dem großen Repertoire der asymmetrischen Cyclopropanierung.⁴⁰ Durch entsprechend gewählte Reaktionsbedingungen können geeignete Substrate, oft 3- bzw. 2-Vinylindole, in Eintopf-Reaktionen nach erfolgter Cyclopropanierung direkt zum gewünschten Cyclohepta[b]indol umgelagert werden.

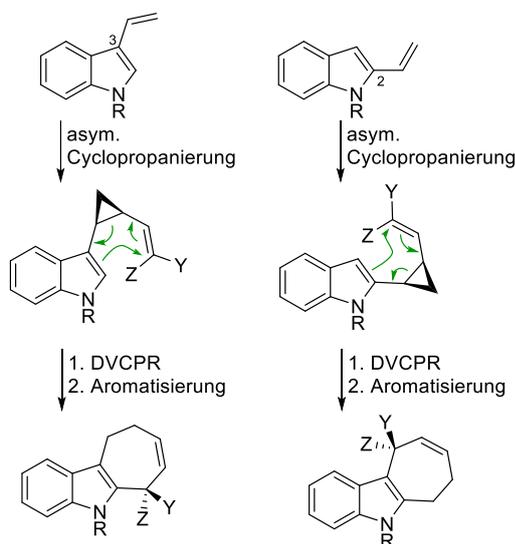


Abbildung 18: Prinzip der Divinylcyclopropan Umlagerung mit 3- bzw. 2-Vinylindolen als Startmaterial.

Diese Strategie wendete 2013 auch Gaich bei der Synthese des SIRT1-Inhibitors IV (17) an (siehe Abbildung 11).²⁹ Einen etwas anderen Ansatz wählten Sinha und Mitarbeiter. Aus dem entsprechenden 3-substituierten Indol formulierten sie via Anion **59** eine *in situ* Bildung des Enamins **61**, das dann die DVCPR zum Cyclohepta[b]indol **62** vollführt.⁴¹

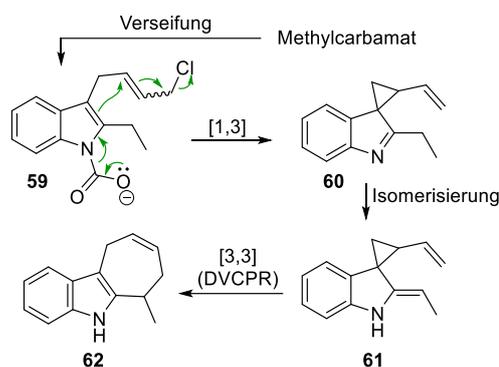


Abbildung 19: Sinha's DVCPR mit Spiro[cyclopropan-1,3-indolen].⁴¹

2018 stellten Sun *et al.* eine extensive Studie vor, in der sie 2- und 3-Vinylindole mit Diazoacetaten umsetzten.⁴² Durch chirale zweikernige Rhodium-Katalysatoren konnten sie die asymmetrischen Cyclopropanierung durchführen, dessen Produkte dann spontan zu den entsprechenden Cyclohepta[b]indolen **65a–65f** reagierten. Diese können dann unter sauren Bedingungen zu den gewünschten Cyclohepta[b]indolen wie z.B. **66** rearomatisieren.

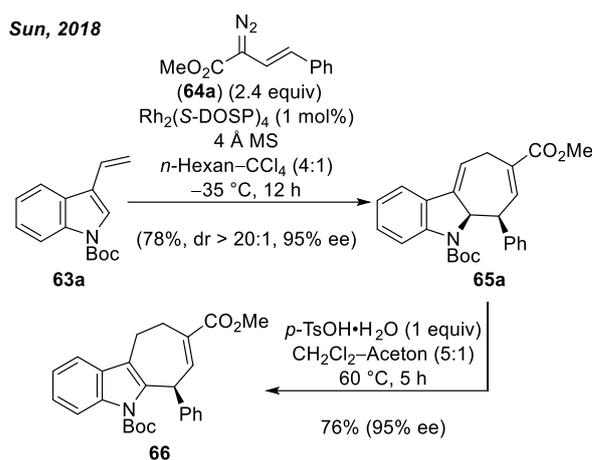


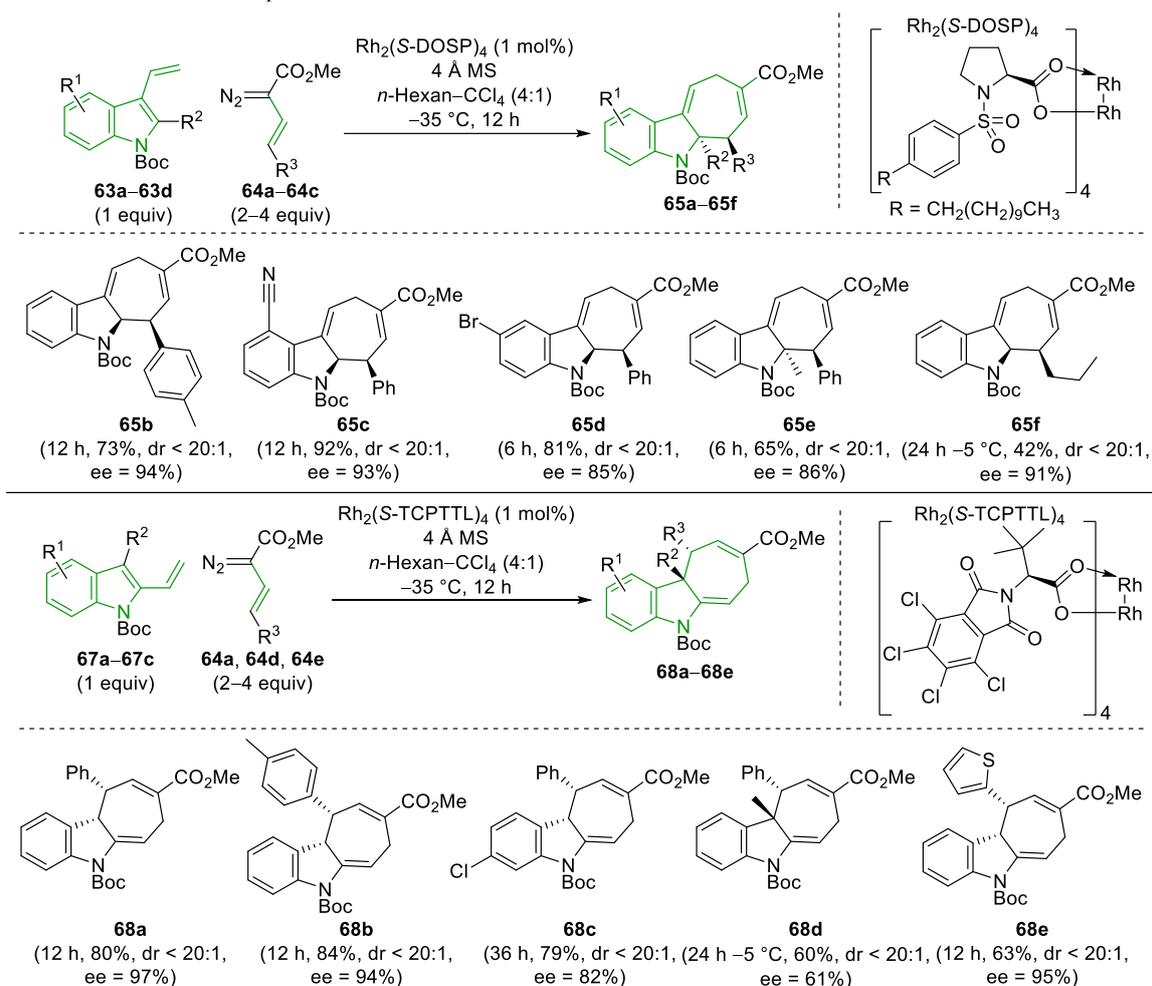
Abbildung 20: Enantioselektive Synthese durch Tandem-Cyclopropanierung-DVCPR und anschließender Rearomatisierung unter sauren Bedingungen.⁴²

Einen etwas faden Beigeschmack bekommt diese Methode durch das verwendete hoch toxische Lösungsmittelgemisch aus *n*-Hexan und Tetrachlormethan. Auch die Verwendung des Katalysators $\text{Rh}_2[\text{S-DOSP}]_4$ mit einer Molmasse von 1896.22 g/mol führt zu einer ungünstigen Atomökonomie. Nichtsdestotrotz konnte Sun mit dieser asymmetrischen Synthesemethode eine relativ große Bandbreite an Cyclohepta[b]indolen zugänglich machen (siehe Tabelle 4).

⁴⁰ Für einen Übersichtsartikel zur asymmetrischen Cyclopropanierung siehe: Bartoli, G.; Bencivenni, G.; Dalpozzo, R. *Synthesis* **2014**, 46, 979–1029.

⁴¹ Chakraborty, A.; Goswami, K.; Adiyala, A.; Sinha, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 2013, 7117–7127.

⁴² Xu, G.; Chen, L.; Sun, J. *Org. Lett.* **2018**, 20, 3408–3412.

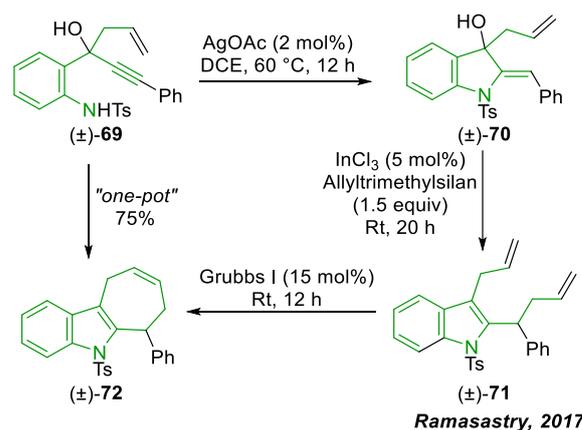
Tabelle 4: Ausschnitt aus dem Substratspektrum von Sun *et al.*⁴¹

Dabei erzielten sie gute bis sehr gute Ausbeuten. Nur die Verwendung des Diazoacetats **64c** (R³ = *n*-Pr) resultierte lediglich in einer moderaten Ausbeute von 42% an **65f**. Der Einsatz der Methylvinylindole **63d** und **67c** erzielte ebenfalls nur moderate Ausbeuten von um die 60% an **65e** bzw. **68d**.

1.2.3 Andere Methoden

Eine multikatalytische Eintopf-Prozedur zur Synthese von Cyclohepta[*b*]indolen zeigte 2017 Ramasastry *et al.* Dabei setzten sie (2-Aminophenyl)-5-hexenin-3-ole wie (±)-**69** als Startmaterial ein.⁴³ (±)-**69** wird zunächst einer AgOAc katalysierten 5-exo-dig-Zyklisierung unterworfen (vgl. Li, Tabelle 3), sodass das gebildete Methylenindolin (±)-**70**, auch Fischer Base genannt, mit Hilfe von Allyltrimethylsilan durch InCl₃-Katalyse nucleophil allyliert werden kann. Das daraus resultierende 2,3-alkylierte Indol (±)-**71** geht dann

eine Ru-katalysierte Ringschlussmetathese (RCM) zum gewünschten Cyclohepta[*b*]indol (±)-**72** ein.

Abbildung 21: Ramasastrys Eintopf-Reaktion.⁴³

Eine Gesamtausbeute von 75% über formal 3 Schritte kann durchaus als sehr gut bezeichnet werden, allerdings erscheint der Einsatz von drei verschiedenen Metall-Katalysatoren ökologisch fragwürdig.

⁴³ Mishra, U. K.; Yadav, S.; Ramasastry, S. S. V. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 6729–6737.

Die Arbeitsgruppe von Ohno stellte 2017 eine etwas ungewöhnliche Synthesestrategie mit 1,4-Dienen (sogenannte *skipped diynes*) und Indolen vor.⁴⁴ Formal kann diese Reaktion als eine (5+2)-Cycloaddition betrachtet werden.

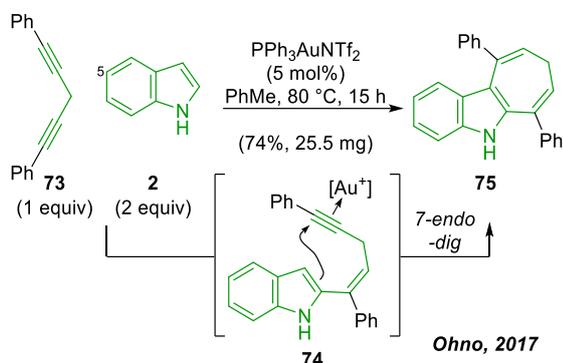


Abbildung 22: Au^I-katalysierte doppelte Hydroarylierung von 1,4-Dienen mit Indolen.⁴⁴

Unter Au^I-Katalyse findet zunächst durch den ersten Angriff des Indols (**2**) die Hydroarylierung des Diins **73** statt. Eine zweite Hydroarylierung die ausschließlich dem Pfad einer 7-*endo-dig*-Zyklisierung folgt vollendet die Transformation der (5+2)-Cycloaddition zu **75**. Ohno *et al.* konnten bislang nur ein relativ kleines Substratspektrum zugänglich machen. Dabei konnten sie nur Substituenten an C-5 des Indols einfügen und auch die Diin-Einheit wurde nicht variiert.

Erst kürzlich stellten France und Mitarbeiter ebenfalls eine formale (5+2)-Cycloaddition zur Synthese von Cyclohepta[b]indolen aus *N*-Indolylalkyliden- β -Ketoestern mit Aryl-substituierten Olefinen vor.⁴⁵

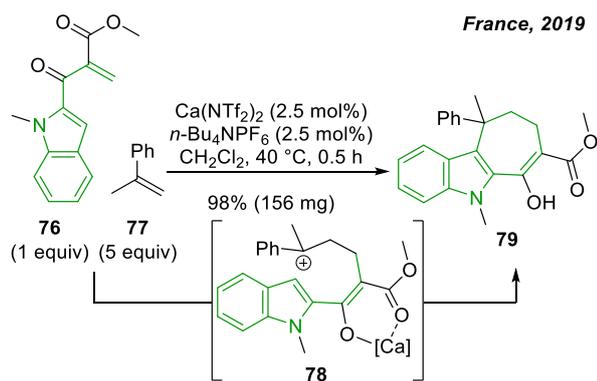


Abbildung 23: Ca^{II}-katalysierte (5+2)-Cycloaddition von France *et al.*⁴⁵

79 lag dabei als Keto-Enol-Gemisch vor. Eine genaue Bestimmung des Tautomerenverhältnis wurde dabei nicht durchgeführt. **79** konnte allerdings durch Krapcho-

Decarboxylierung mit NaCl (2 equiv) in nassem DMSO bei 150 °C in das entsprechende Keton (nicht abgebildet) mit 74% überführt werden.

Die erste photochemisch-induzierte Synthese eines Cyclohepta[b]indols, stellten Boyer und De Jong schon im Jahre 1969 vor.⁴⁶ Um auf das durchkonjugierte System von **83** aufmerksam zu machen, wird **83** historisch auch als 1-Azabenz[b]azulen bezeichnet.⁴⁷

Boyer und De Jong, 1969

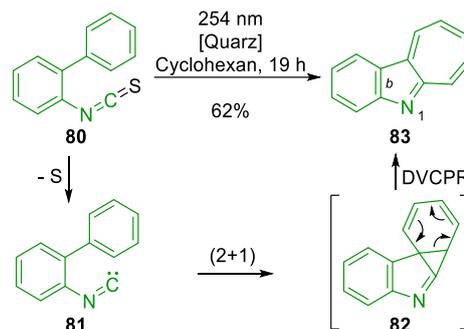


Abbildung 24: Photochemisch induzierte Bildung von **83**.⁴⁶

Durch Anregung bei 254 nm bildet sich aus dem Biphenylisothiocyanat **80** das entsprechende Isonitril **81** und elementarer Schwefel. **81** geht unter photochemischen Bedingungen eine (2+1)-Cycloaddition zum Norcaradien **82** ein, welches dann rasch zum Cycloheptatrien **83** umlagert. Norcaradiene und Cycloheptatriene stehen dabei im Gleichgewicht, wobei elektronenziehende Substituenten am Cyclopropanring die Bildung des Cycloheptatriens begünstigen und elektronenschiebende Substituenten das Gleichgewicht auf die Seite des Norcaradiens verlagern.⁴⁸ Durch die Anwesenheit des Imins in **82** wird hierbei also die Cyclopropan-Ringöffnung begünstigt.

1.3 Indolotropone – Vorkommen und Synthese

Wer sich mit der Synthese von Cyclohepta[b]indolen beschäftigt, der wird sich schnell die Frage stellen, ob diese in die entsprechenden Indolotropone überführt werden können. Indolotropone können prinzipiell in drei konstitutionell unterschiedlichen Formen vorliegen (siehe Abbildung 27).

⁴⁴ Hamada, N.; Yoshida, Y.; Oishi, S.; Ohno, H. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 3875–3878.

⁴⁵ Parker, A. N.; Martin, M. C.; Shenje, R.; France, S. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 7268–7273.

⁴⁶ Boyer, J. H.; De Jong, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5929–5930.

⁴⁷ Muth, C. W.; Steiniger, D. O.; Papanastassiou, Z. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1006–1009.

⁴⁸ McNamara, O. A.; Maguire, A. R. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 9–40.

Troponen werden dadurch charakterisiert, dass sie als ungesättigtes cyclisches System mit aromatischem Charakter und nicht als echter Aromat bezeichnet werden können. Dies leitet sich daraus ab, dass nur die nicht-all-Oktett-Resonanzstruktur alle Kriterien eines aromatischen Systems erfüllt (cyclisch, planar, durchkonjugiert, $4n+2$ π -Elektronen).

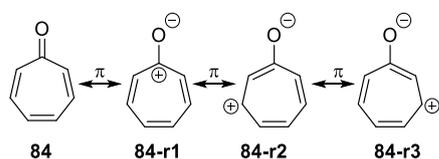


Abbildung 25: Tropon (**84**) in nicht aromatischer Form (links) und dessen geladenen aromatischen Grenzstrukturen (**84-r1**–**84-r3**) mit delokalierter positiver Ladung am 7-Ring.

Die erste Synthese eines Tropons datiert sich auf das Jahr 1951.⁴⁹ Der Name Tropon leitet sich dabei von dem strukturell sehr ähnlichen Tropolon (**85**) ab, welches 1945 von Michael Dewar erstmals so genannt wurde und sich schnell etablierte.⁵⁰ Dewar charakterisierte damals die von Raistrick isolierte Stipitatsäure (**86**).⁵¹ Später wurde allerdings bekannt, dass die erste erwähnte Struktur eines Tropolonoids auf Nozoe zurück geht, der 1941 die Struktur des Hinokitiol (**87**) präsentierte.⁵² Allerdings wurde dies zu dieser Zeit nicht publiziert. Nach dem Ende des zweiten Weltkriegs publizierte Nozoe schließlich 1951 seine Ergebnisse.⁵³

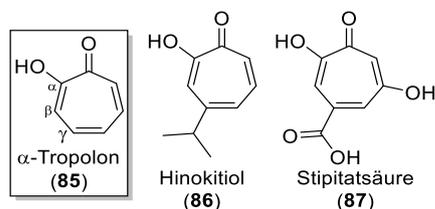


Abbildung 26: Links: allgemeine Strukturformel des α -Tropolons (**85**); mittig und rechts die Naturstoffe Hinokitiol (**86**) und Stipitatsäure (**87**).^{50,51,53}

Tropon- bzw. Tropolon-Struktur motive sind allgemein in Naturstoffen keine Seltenheit.⁵⁴ Die Verknüpfung von Indol und Tropon kommt allerdings seltener vor als man vielleicht

glauben würde und zwar tatsächlich nur einmal. Nach bestem Wissen sollten Caulersin (**14**) (siehe Abbildung 5) das bis dato einzig vorkommende natürliche Indolotropon sein. Nichtsdestotrotz wurden bereits Indolo[3,2-*b*]- und Indolo[2,3-*b*]tropon sowie zwei von vier möglichen Indolotropolonen synthetisch zugänglich gemacht.

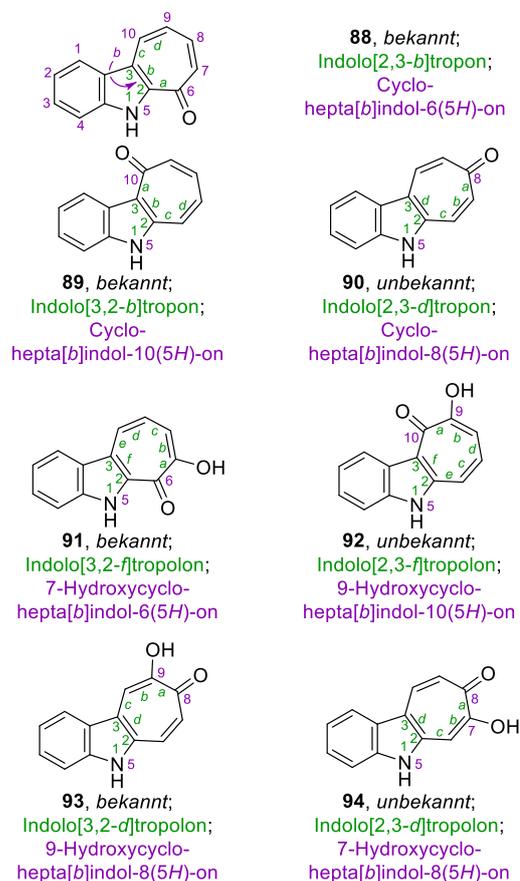


Abbildung 27: Indolotropone **88**–**90** und -troponone **91**–**94** (grün: historischer Name; lila: systematischer Name⁵⁵).

Das Indolo[3,2-*d*]tropon (**90**) sowie **92** und **94** sind bislang allerdings noch unbekannt. Das Indolo[3,2-*d*]tropon (**93**) wurde 1967 von Nozoe ausgehend von 5-Azido-4-phenyltropon synthetisiert.⁵⁶ Mühlstädt und Lichtmann konnten 1970 das Indolo[3,2-*f*]tropon (**91**) auf Basis von Keton **95** synthetisch zugänglich machen.⁵⁷ Auch Yamane und Fujimori konnten das Keton **95** nutzen, um das

⁴⁹ Dauben, H. J.; Ringold, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 876–876.

⁵⁰ Dewar, M. J. S. *Nature* **1945**, *155*, 50–51.

⁵¹ Birkinshaw, J. H.; Chambers, A. R.; Raistrick, H. *Biochem. J.* **1942**, *36*, 242.

⁵² Für eine detaillierte Erläuterung zur ersten Beschreibung eines natürlichen Tropolons siehe: Bentley, R. *Nat. Prod. Rep.* **2008**, *25*, 118–138.

⁵³ Nozoe, T. *Nature* **1951**, *167*, 1055–1057.

⁵⁴ Für ausgewählte Beispiele zu natürlichen Troponen und Tropolonen siehe: (a) Xu, G.; Chen, L.; Sun, J. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 3408–3412. (b) Park, S. Y.; Choi, H.; Hwang, H.; Kang, H.; Rho, J.-R.

J. Nat. Prod. **2010**, *73*, 734–737. (c) Jeon, J.-e.; Liao, L.; Kim, H.; Sim, C. J.; Oh, D.-C.; Oh, K.-B.; Shin, J. *J. Nat. Prod.* **2013**, *76*, 1679–1685. (d) Zhao, J.-X.; Fan, Y.-Y.; Xu, J.-B.; Gan, L.-S.; Xu, C.-H.; Ding, J.; Yue, J.-M. *J. Nat. Prod.* **2017**, *80*, 356–362. (e) Weigel, C.; Dahse, H.-M.; Kaster, A.-K.; de Beer, Z. W.; Poulsen, M.; Beemelmans, C. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 9338–9345.

⁵⁵ Generiert mit ChemDraw 18.1 (nach IUPAC und CAS).

⁵⁶ Nozoe, T.; Horino, H.; Toda, T. *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 5349–5353.

⁵⁷ Mühlstädt, M.; Lichtmann, H. *J. prakt. Chem.* **1970**, *312*, 466–470.

Indolo[2,3-*b*]tropon (**88**) zu synthetisieren.⁵⁸ Beide Gruppen gingen dabei von 6,7,8,9-Tetrahydrocyclohepta[*b*]indol-10-(5*H*)on (**95**) aus und überführten es über 2 Stufen in seine oxidierte Form **91** bzw. **88**.

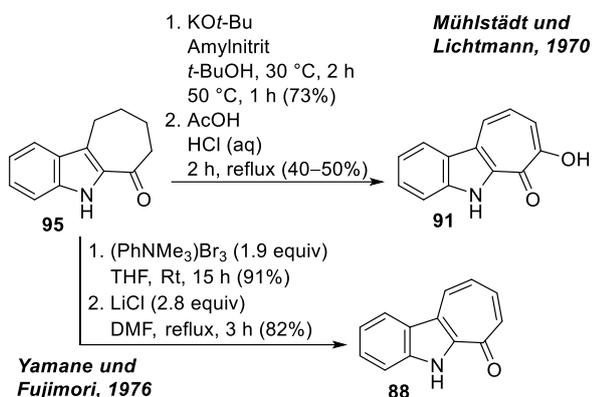


Abbildung 28: Indolo[3,2-*f*]tropolon-Synthese von Mühlstädt und Lichtmann⁵⁷ sowie Indolo[2,3-*b*]tropon-Synthese von Yamane und Fujimori.⁵⁸

Auch Boyer und de Jong zeigten, dass die von ihnen synthetisierten 1-Azabenz[*b*]azulene (siehe Verbindung **83**, Abbildung 24) durch strukturelle Modifikation in Indolo[2,3-*b*]tropon (**88**) überführt werden können (siehe Abbildung 29).⁵⁹

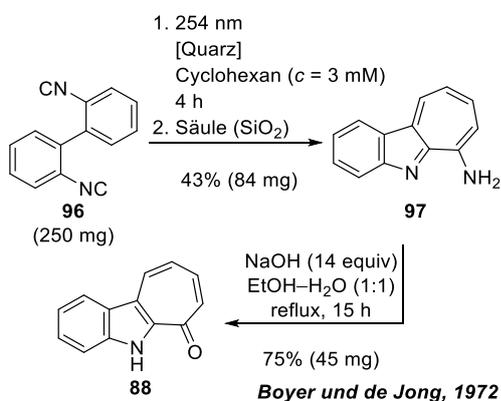


Abbildung 29: Indolo[2,3-*b*]tropon Synthese von Boyer und de Jong ausgehend von Biphnyldiisocyanid (**96**).⁵⁹

Auch nach der Jahrtausendwende konnten Indolotropone durch neue Synthesestrategien zugänglich gemacht werden. 2010 gelang es Mitsunori und Mitarbeiter den Indolo[2,3-*b*]tropon-Zink^{II}-Komplex **101** zu synthetisieren.⁶⁰ Zunächst führten sie eine Pd-katalysierte Aminierung des 2-Chlortropons (**98**) mit 2-Bromanilin (**99**) durch. Das resultierende troponoide Anilid **100** bildete unter Heck Bedingungen das monomere Indolo[2,3-*b*]tropon (**88**). **88** wurde anschließend mit Zn(ClO₄)₂ in Anwesenheit von

Triethylamin, in Aceton zum Bis(Carbonyl-Indolato)-Zn^{II}-Komplex **101** umgesetzt. Durch elektrochemische Experimente konnte Mitsunori *et al.* außerdem zeigen, dass **101** elektrochemilumineszente Eigenschaften aufweist. Elektrochemilumineszente Stoffe emittieren Licht, wenn an ihnen eine Spannung angelegt wird. Diese Eigenschaft ist laut Mitsunori von großem Nutzen für die Entwicklung von analytischen Verfahren oder die Herstellung von OLEDs (*organic light emitting diodes* = organische Leuchtdiode).⁶⁰

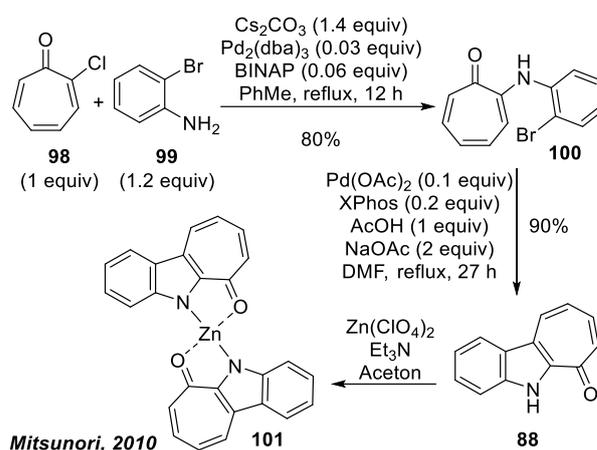


Abbildung 30: Synthese des Indolo[2,3-*b*]tropon-Zink^{II}-Komplexes **101**.⁶⁰

2017 konnten Ramasastry *et al.* neben dem Aufbau von Cyclohepta[*b*]indolen (siehe Abbildung 21, S. 9), außerdem einen Zugang zu Indolo[3,2-*b*]troponen finden.

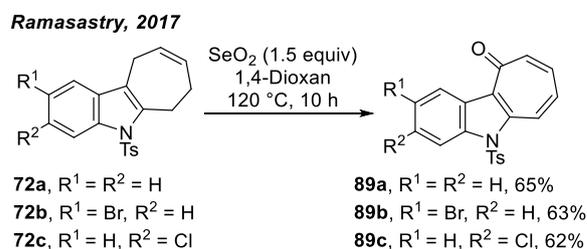


Abbildung 31: Synthese der Indolo[3,2-*b*]troponen **89a–89c**.⁴³

Durch den Einsatz von Selendioxid konnten sie die Dihydrocyclohepta[*b*]indole **72a–72c** zu den korrespondierenden Indolo[3,2-*b*]troponen **89a–89c** umsetzen. Beim Einsatz von Substraten mit aromatischen Substituenten am 7-Ring wie bei **72** (siehe Abbildung 21, S. 9) gelang die Oxidation zum entsprechenden Tropon allerdings nicht. Sie erprobten außerdem eine katalytische Variante der SeO₂-Oxidation, die allerdings nicht zum gewünschten Erfolg führte.

⁵⁸ Yamane, K. Fujimori, K.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 1101–1104.

⁵⁹ De Jong, J.; Boyer, J. H. J. *Org. Chem.* **1972**, *37*, 3571–3577.

⁶⁰ Jiye, J.; Kunihiro, I.; Fumiki, T.; Mitsunori, O. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 861–863 (Zur Ausbeute von **101** k. A.).

2. Kapitel – Einleitung: Photochemie

2.1 Enon–Alken-(2+2)-Photocycloaddition

Ciamician und Silber führten 1908 die erste Enon–Alken-(2+2)-Photocycloaddition (PCA) durch und legten somit den Grundstein für das Zeitalter der Enon–Alken-(2+2)-PCA. Sie setzten (+)-Carvon (+)-(102) für eine längere Dauer dem Sonnenlicht aus und konnten eine Veränderung in der Morphologie beobachten.⁶¹ Allerdings war es ihnen zu der Zeit noch nicht möglich die Struktur der „schwach gelb gefärbten Ölschicht“⁶¹ aufzuklären. Dies gelang erst Büchi und Goldman 1957.⁶²

Büchi und Goldman, 1957

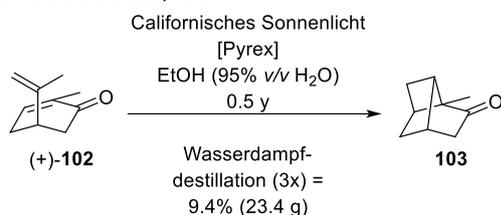


Abbildung 32: Modifiziertes Experiment von Büchi und Goldman.⁶²

So begann etwa in den 60er Jahren das Zeitalter der Enon–Alken-(2+2)-PCA. 1963 setzte Corey erstmals eine (2+2)-PCA als Schlüsselschritt in einer Naturstoffsynthese ein.⁶³ Aber nicht nur die synthetische Nützlichkeit Cyclobutane aufzubauen, sondern auch die photophysikalischen Hintergründe waren von großem Interesse.⁶⁴ Betrachtet man nun mechanistisch die Enon–Alken-(2+2)-PCA so ist das α,β -ungesättigte Keton, jene Komponente die durch die Absorption von Licht angeregt werden muss, um mit dem Alken eine Reaktion einzugehen. Dabei spielt die Wellenlänge des eingesetzten Lichts die entscheidende Rolle. Typischerweise zeigen cyclische Enone (wie beispielsweise Cyclopentenon oder Cyclohexenon) eine starke Absorptionsbande im Bereich von 220–250 nm und eine schwächere zu rotverschobenen Bereichen (> 300 nm).^{65,66} Durch ein Photon der geeigneten Wellenlänge

kommt es entweder mit energiereichem UV-Licht zu einem $\pi\pi^*$ -Übergang, der vom Grundzustand S_0 in den zweiten angeregten Zustand (S_2 -Zustand) führt, oder durch Licht höherer Wellenlänge (> 300 nm) kann das Molekül den S_1 -Zustand (${}^1n\pi^*$) direkt erreichen. Durchinnere Umwandlung (IC = *internal conversion*) fällt das Molekül strahlungslos von niedrigsten S_2 -Zustand in den energetisch günstigeren S_1 -Zustand.⁶⁶ Im S_1 -Zustand kann das angeregte Molekül nun durch das Emittieren von Licht (Fluoreszenz) wieder in den Grundzustand S_0 zurückkehren. Dies würde jedoch zu keiner Interaktion mit einem Olefin als Reaktionspartner führen. Hierzu muss das Molekül durch Interkombination (ISC = *intersystem crossing*) in den ersten angeregten Triplett-Zustand (T_1 -Zustand) übergehen. Dies kann der ${}^3n\pi$ - oder der ${}^3\pi\pi^*$ -Zustand sein. Typischerweise kommt es zum ${}^1n\pi^* \rightarrow {}^3\pi\pi^*$ Übergang.⁶⁶ Zu welchem Übergang es kommt hängt von unterschiedlichen Faktoren ab. Allerdings ist für die (2+2)-PCA der ${}^3\pi\pi^*$ -Zustand entscheidend.⁶⁷

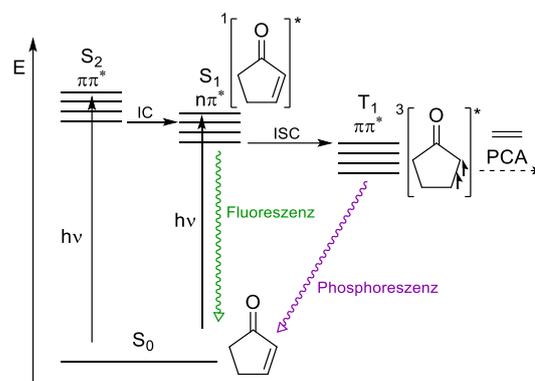


Abbildung 33: Vereinfachte Darstellung eines Jablonski-Diagramms.

Für den mechanistischen Verlauf einer Enon–Alken-(2+2)-PCA kann die Bauslaugh-Schuster-Weedon Biradikal Hypothese herangezogen werden. Dieser Mechanismus kommt ohne das formulieren eines Exciplexes aus, wie ihn Corey und de Mayo in den 60er Jahren formulierten.^{68,69} Hierbei nahmen beide an, dass bei der Ausbildung des orientierten π -Komplexes der ${}^3n\pi$ -Zustand vorliegt. Dies konnte später widerlegt werden und es stellte sich heraus, dass wie schon erwähnt, der ${}^3\pi\pi^*$ -Zustand für PCA-Reaktionen

⁶¹ Ciamician, G.; Silber, P. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1908**, *41*, 1928–1935.

⁶² Büchi, G.; Goldman, I. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 4741–4748.

⁶³ Corey, E. J.; Mitra, R. B.; Uda, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 362–363.

⁶⁴ (a) Chapman, O. L.; Koch, T. H.; Klein, F.; Nelson, P. J.; Brown, E. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1657–1658. (b) De Mayo, P.; Pete, J. P.; Tchir, M. F.; *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5712–5713. (c) Wagner, P. J.; Bucheck, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5090–5097.

⁶⁵ Schalk, O.; Lang, P.; Schuurman, M. S.; Wu, G.; Bradler, M.; Riedle, E.; Stolow, A. *EPJ Web of Conferences* **2013**, *41*, 05029.

⁶⁶ Schalk, O.; Schuurman, M. S.; Wu, G.; Lang, P.; Mucke, M.; Feifel, R.; Stolow, A. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 2279–2287.

⁶⁷ Im ${}^3\pi\pi^*$ -Zustand kommt es zu einer Umpolung, sodass das β -C-Atom des Enons einen negativen Charakter bekommt.

⁶⁸ Corey, E. J.; Bass, J. D.; LeMahieu, R.; Mitra, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5570–5583.

⁶⁹ De Mayo, P. *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 41–47.

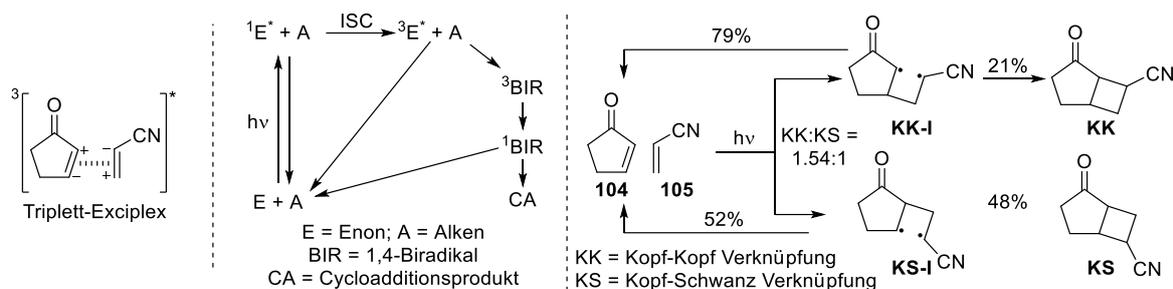


Abbildung 34: Exciplex nach Corey und De Mayo (links); Bauslaugh-Schuster-Weedon Biradikal Mechanismus (Mitte); Fragmentierungsexperiment von Weedon (rechts)⁷²

verantwortlich ist.^{70,71} So kommt es im Bauslaugh-Schuster-Weedon Biradikal Mechanismus zur Anregung des Enons, welches dann aus dem T_1 -Zustand mit dem Alken ein 1,4-Biradikal bildet. Dieses Biradikal kann nun entweder zum Cycloadditionsprodukt reagieren oder es zerfällt wieder in seine Ausgangsstoffe (siehe Abbildung 34). 1993 setzte Weedon Cyclopentenon (104) und Acrylnitril (105) unter Bestrahlung zu den entsprechenden Bicyclen **KK** und **KS** um.⁷² Dabei gelang es ihm die 1,4-Biradikale **KK-I** und **KS-I** abzufangen und dessen Verhältnis sowie deren Tendenz zum Zerfall zu ermitteln (siehe Abbildung 34). Er konnte feststellen, dass **KK-I**, welches aus einem Exciplex resultieren würde, zwar schneller gebildet wird, aber auch schneller wieder zerfällt und die PCA zugunsten von **KS** ausfällt. Letztendlich kommt es auf die Natur von Enon und Alken an, sodass eine genaue Vorhersage der Regioselektivität oft schwierig ist.

Im Folgenden sollen intramolekulare Enon-Alken-(2+2)-PCA im Vordergrund stehen, bei denen zumeist eine präferierte Orientierung von Enon und Alken vorgegeben ist.⁷³ Dabei orientieren sich die Alken- und die Enon-Einheit so, dass die Alkylkette die die beiden Einheiten verbindet bevorzugt einen Fünfring bildet. Diese bevorzugte Bildung von Fünfringen nennt man auch *Rule of Five*.⁷⁴ In der Totalsynthese der (+)-Guanacastepenen A und E nutzten Sorensen und Shipe die durch die *Rule of Five* bestimmte Positionselektivität aus, um das 5,4,5-Gerüst aufzubauen.⁷⁵ Sie benutzten als Lichtquelle eine 450 W Hanovia Mitteldruck-Quecksilberdampfampe und isolierten als alleiniges Produkt **107** mit 82% Ausbeute (siehe Abbildung 35). Jones und Mitarbeiter nutzten die Enon-Alken-(2+2)-

PCA, um die absolute Konfiguration des tricyclischen Sesquiterpens Kelsoen (**111**) aufzuklären.⁷⁶ Dabei konnten sie **110** durch (2+2)-PCA aus **109** aufbauen.

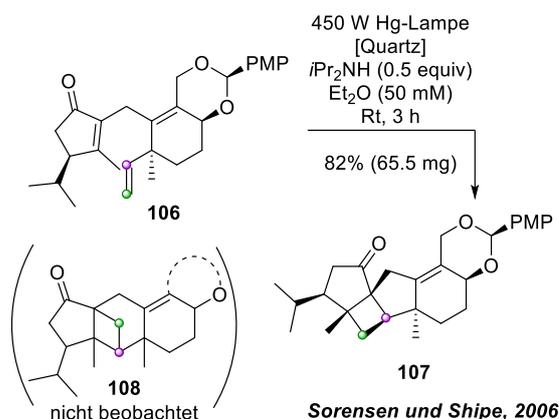


Abbildung 35: Intramolekulare (2+2)-PCA aus der Synthesesequenz von Sorensen und Shipe.⁷⁵

Nach 14 Syntheseschritten erhielten sie schließlich (–)-**111**, das Enantiomer des natürlichen (+)-Kelsoens ((+)-**111**).

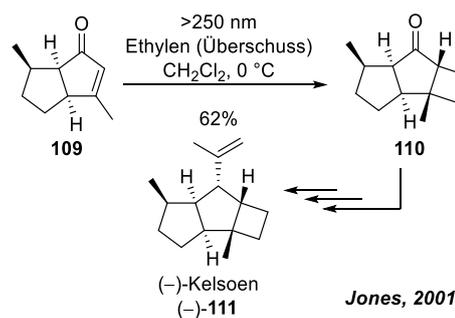


Abbildung 36: Intermolekulare (2+2)-PCA in der Kelsoen-Synthese.^{76,77}

Faure und Piva setzten in ihren Studien zur Synthese von Italicen (–)-(**115**) und Isoitalicen (+)-(**115**) ebenfalls eine

⁷⁰ Schuster, D. I.; Lem, G.; Kaprinidis, N. A. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 3–22.

⁷¹ Bauslaugh, P. G. *Synthesis* **1970**, 1970, 287–300.

⁷² Krug, P.; Rudolph, A.; Weedon, A. C. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 7221–7224.

⁷³ Zur Übersicht von (2+2)-PCA siehe: (a) Poplata, S.; Tröster, A.; Zou, Y.-Q.; Bach, T. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9748–9815. (b) Crimmins, M. T. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1453–1473.

⁷⁴ Maradyn, D. J.; Weedon, A. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5359–5360.

⁷⁵ Shipe, W. D.; Sorensen, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7025–7035.

⁷⁶ Fietz-Razavian, S.; Schulz, S.; Dix, I.; Jones, P. G. *Chem. Commun.* **2001**, 2154–2155.

⁷⁷ K. A. zur Bestrahlungszeit und genauen Bestrahlungsquelle (siehe Ref. 76).

(2+2)-PCA ein.⁷⁸ Sie konnten zwar das Kohlenstoffgerüst des Sesquiterpens aufbauen, scheiterten aber an dessen Defunktionalisierung. Zur Kontrolle der Diastereoselektivität setzten sie einen Bisester-Linker ein, den sie nach erfolgter Photoreaktion wieder abbauen mussten.

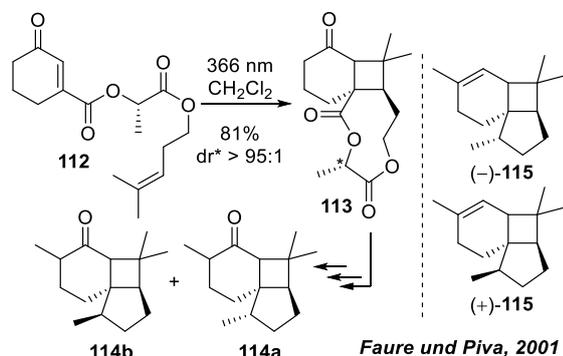


Abbildung 37: (2+2)-PCA von Faure und Piva (links); Struktur von Italicen (-)-115 und Isoitalicen (+)-115 (rechts).⁷⁸

Der chiralen Linker verhalf ihnen zwar zu einem diastereoselektiven Verlauf der Photoreaktion, er war aber auch gleichzeitig der Preis für eine lange Sequenz zum Aufbau des Cyclobutanrings.

2.2 Enon–Alkin-(2+2)-Photocycloaddition

Neben Alkenen können auch Alkine als Reaktionspartner in einer (2+2)-PCA eingesetzt werden. Neben der Vielzahl an Beispielen für Enon–Alken-(2+2)-PCA⁷³ gibt es für Enon–Alkin-(2+2)-PCA nur wenige Beispiele. Bereits 1986 stellte Paquette die Synthese des Cyclobutens **117** vor und zeigte damit ein Beispiel für eine intramolekulare Enon–Alkin-(2+2)-PCA.⁷⁹

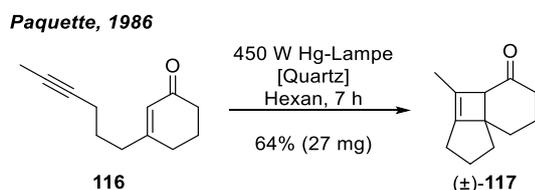


Abbildung 38: Intramolekulare Enon–Alkin-(2+2)-PCA von Paquette.⁷⁹

Durch Bestrahlung von **116** in einer Hexan-Lösung mit einer Mitteldruck-Quecksilberdampfampe konnte Paquette das Cyclobuten **117** in einer Ausbeute von 64% erhalten. Allerdings gab er auch an, dass das Produkt **117** nicht stabil sei. 1992 verwendeten Keese und Gerber eine

intramolekulare Enon–Alkin-(2+2)-PCA um [4.5.5.5]Fenestrene aufzubauen.⁸⁰

Keese und Gerber, 1992

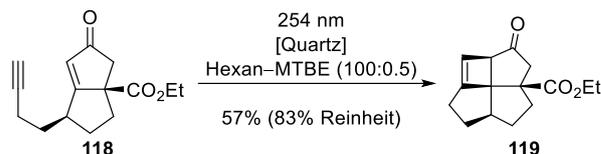
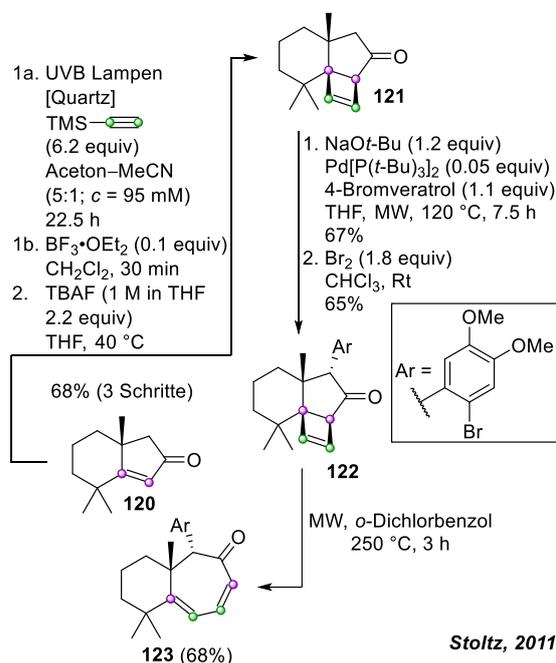


Abbildung 39: Aufbau des [4.5.5.5]Fenestrens **119**.⁸⁰

In der Totalsynthese von (+)-Liphagal konnten Stoltz *et al.* eine intermolekulare Enon–Alkin-(2+2)-PCA ausnutzen, um aus dem entstandenen 5,4-Ringsystem den erforderlichen 7-Ring aufzubauen (siehe Abbildung 40).⁸¹ Das Enon **120** konnten sie durch Bestrahlung mit UVB-Lampen in Anwesenheit von Trimethylsilylacetylen zum gewünschten Cyclobuten umsetzen. Sie gaben an, dass das Cyclobuten als Isomeren-Gemisch entsteht. Eins der Isomere erwies sich jedoch als instabil, sodass sie die rohe Reaktionsmischung nach erfolgter Photochemie mit Trifluorboretherat umsetzten, wodurch sie das stabilere Cyclobuten als Produkt erhalten konnten. Anschließende Desilylierung mit TBAF lieferte ihnen das Cyclobuten **121**.



Stoltz, 2011

Abbildung 40: Ausschnitt aus Stoltz' (+)-Liphagal-Synthese.⁸¹

Mit dem Cyclobuten **121** in der Hand, α -arylierten sie zunächst das Keton, bevor sie dann versuchten das Cyclobuten elektrozyklisch zu öffnen. Lewis-Säure katalysierte Verfahren lieferten zwar den gewünschten 7-

⁷⁸ Faure, S.; Piva, O. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 255–259.

⁷⁹ Wang, T. Z.; Paquette, L. A. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 5232–5234.

⁸⁰ Gerber, P.; Keese, R. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 3987–3988.

⁸¹ Day, J. J.; McFadden, R. M.; Virgil, S. C.; Kolding, H.; Alleva, J. L.; Stoltz, B. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6814–6818.

Ring, dieser war allerdings unter den lewis-sauren Bedingungen ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, AlCl_3) nicht stabil und ging Folgereaktionen ein. Schließlich konnten sie durch Erhitzen auf 250°C in der Mikrowelle das Umlagerungsprodukt **123** mit 68% erhalten.

2.3. Die de Mayo Reaktion

De Mayo stellte 1962 die photochemische Synthese von 1,5-Diketonen vor. Als Startmaterial verwendete er Cyclohexen (**125**) und Acetylaceton (**124**), die er für 45 h mit einer 80 Watt Lampe bestrahlte. Als Produkt erhielt er das 1,5-Diketon **127-2**.⁸²

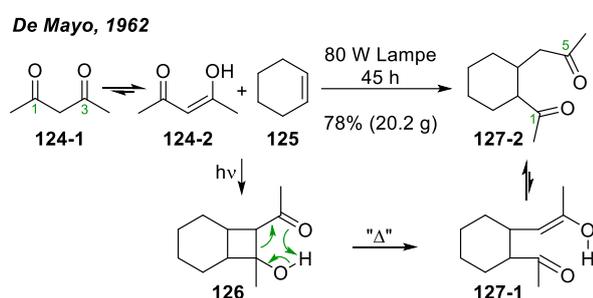


Abbildung 41: Original Experiment von de Mayo.⁸²

De Mayo verwendete anstelle eines Enons das 1,3-Diketon **124-1**, welches auch als vinyloge Carbonsäure⁸³ **124-2** vorliegen kann. Durch die Verwendung einer gut enolisierbaren 1,3-Diketonspezies wie z.B. **124** als Chromophor entsteht durch Umsetzung mit einem Olefin unter Bestrahlung ein Cyclobutan, welches im 1,2-Abstand mit einem π -Akzeptor und einem π -Donor substituiert ist (sog. *Push-Pull-System*). Durch diese Anordnung besitzt das Cyclobutan die Tendenz zur Ringöffnung, sodass aus dem ehemals 1,3-Diketon ein um zwei Kohlenstoffe verlängertes 1,5-Diketon als Produkt entsteht. So kann die De Mayo Reaktion in 2-Teilschritte unterteilt werden: a) (2+2)-PCA und b) retro-Aldolreaktion. Bei intramolekularen Varianten eignet sich die de Mayo Reaktion hervorragend zur Ringexpansion. Dabei kann diese, wie im Original, in einem Reaktionsschritt erfolgen oder zweistufig. Oft werden jedoch zweistufige Verfahren angewendet, bei denen zuerst das

Cyclobutan isoliert wird und in einem anschließenden Schritt geöffnet wird. Häufig werden vinyloge Carbonsäure-Derivate als Substrate für die De Mayo Reaktion verwendet. Pattenden verwendete 1979 das Alkenyl substituierte vinyloge Anhydrid **128**.⁸⁴ Nach Bestrahlung erhielt er das Cyclobutan **129**. Dieses öffnete er durch Verseifung zu **130**, in dem er **129** mit einer ethanolischen Kaliumhydroxid-Lösung behandelte.

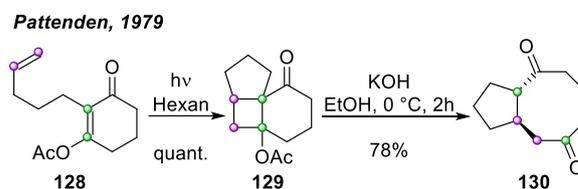


Abbildung 42: Zweistufige Zwei-Kohlenstoffatom Ringexpansion durch intramolekulare de Mayo Reaktion.⁸⁴

Neben vinylogen Anhydriden⁸⁵ können auch vinyloge Ester, bei denen die Alkyl-Kette Olefin-tragend ist, in der de Mayo Reaktion eingesetzt werden. Tamura und Mitarbeiter setzten den vinylogen Ester **131** zum korrespondierenden Cyclobutan **132** um.⁸⁶

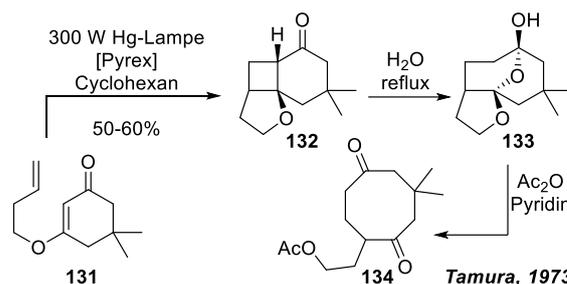


Abbildung 43: Photoreaktion des vinylogous Esters **131**.⁸⁶

Das Cyclobutan **132** kann anschließend durch Erhitzen in wässriger Lösung geöffnet werden. Dabei wird das resultierende Oxocarbenium-Ion von Wasser abgefangen, sodass das Acetal **133** gebildet wird. **133** kann anschließend durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid in Pyridin zum 1,5-Diketon **134** geöffnet werden.

Generell sind (2+2)-PCA mit vinylogous Estern weitverbreitet, egal ob als Substrat für eine nachfolgende Ringexpansion oder ausschließlich als Substrat zur PCA.⁸⁷ Analog zur de Mayo Reaktion mit vinylogous Estern können

⁸² (a) De Mayo, P.; Takeshita, H.; Sattar, A. B. M. A. *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 97–132. (b) De Mayo, P.; Takeshita, H.; *Can. J. Chem.* **1963**, *41*, 440–449.

⁸³ Eine Übersicht zu phenylogous und vinylogous Carbonsäuren: Perez, G. V.; Perez, A. L. *J. Chem. Educ.* **2000**, *77*, 910–915.

⁸⁴ Begley, M. J.; Mellor, M.; Pattenden, G. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 235–236 (k. A. zu genauen Bedingungen der PCA).

⁸⁵ Weitere Beispiele für den Einsatz von vinylogous Anhydriden: (a) Seto, H.; Fujimoto, Y.; Tatsuno, T.; Yoshioka, H. *Synth. Commun.*

1985, *15*, 1217–1224. (b) Pattenden, G.; Teague, S. J. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3021–3024. (c) Begley, M. J.; Mellor, M.; Pattenden, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1983**, 1905.

⁸⁶ Tamura, Y.; Ishibashi, H.; Kita, Y.; Ikeda, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 101–102. (k. A. zu Reaktionsbedingungen)

⁸⁷ Weitere Beispiele für den Einsatz von vinylogous Estern: (a) Tsutomu, K.; Yoshinobu, I.; Hiroshi, K.; *Chem. Lett.* **1985**, *14*, 323–326. (b) Koji, M.; Yoshinobu, I.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67*, 2880–2882.

auch vinyloge Amide eingesetzt werden. Schell und Cook konnten durch Bestrahlung des vinylogen Amids **135** in *t*-BuOH das Imin **137** in 57% Ausbeute erhalten.⁸⁸

Schell und Cook, 1984

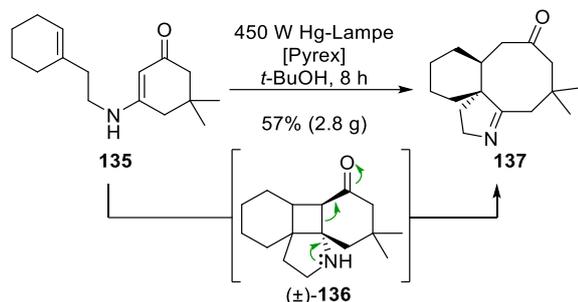


Abbildung 44: Aza-de Mayo Reaktion von Schell und Cook.⁸⁸

Ihrem Bericht zufolge konnten sie das Cyclobutan-Intermediat **136** nicht beobachten und schlussfolgerten daraus, dass durch den Einsatz des protischen Lösungsmittels *t*-BuOH die retro-Mannichreaktion⁸⁹ zur Ringöffnung sehr schnell ablaufen muss.

2.3.1 Die Alkin-de Mayo Reaktion

In vielen Fällen der Alkin-de Mayo Reaktion bedarf es nach erfolgter Photochemie eine geeignete Folgereaktion um das gebildete Photoaddukt dem Ringöffnungsprozess (retro-Aldolreaktion/retro-Mannichreaktion) zu unterziehen. Um einen direkten Öffnungsprozess zu begünstigen, könnte die Ringspannung im 4-Ring des Photoproduktes erhöht werden, wodurch sich ein Einsatz von Alkinen anstelle von Alkenen ergibt. Obwohl dieser Ansatz vielleicht offensichtlich erscheint, konnte eine Alkin-de Mayo Reaktion bislang nur von Cavazza und Pietra durchgeführt werden.⁹⁰

Cavazza und Pietra, 1986

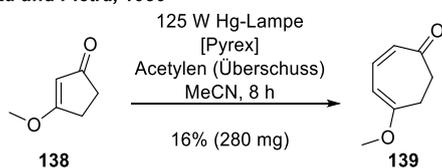


Abbildung 45: Alkin-de Mayo Reaktion von Cavazza und Pietra.⁹⁰

Die Bestrahlung des vinylogen Methylesters **138** in einer mit Acetylen gesättigten Acetonitril-Lösung lieferte das Cycloheptadienon **139** mit einer geringen Ausbeute von 16%. Cavazza und Pietra stellten Vermutungen an, wieso

ihre Reaktion nur 16% des Cycloheptadiens **139** lieferte. Ihrer Erklärung zufolge, könnte das gebildete Cycloheptadienon **139** einen ähnlichen Absorptionsbereich aufweisen wie der vinyloge Ester **138** und so als eine Art Filter wirken, sodass die Reaktion nach einiger Zeit zum Stillstand käme.⁹⁰ Sie schlugen zwei Auswege vor. Zum einen, dass man eine stärkere Hg-Lampe verwenden könnte oder zum anderen, dass die Anregung mit einem Laser stattfinden könnte und somit selektiver ablaufen könnte. Auch Tedaldi versuchte sich 2011 an einer Alkin–Enon-(2+2)-PCA.⁹¹ Anders als Cavazza und Pietra war ihr eigentliches Ziel das Cyclobuten **141a** zu erhalten, beides gelang ihr jedoch nicht.

Tedaldi, 2011

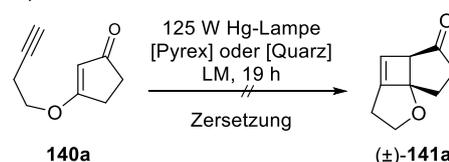


Abbildung 46: Tedaldi's Versuch der intramolekularen Alkin-de Mayo Reaktion.⁹¹

Tedaldi teste verschiedene Lösungsmittel (MeCN, PhH, Hexan, Wasser, MeOH, Aceton, Aceton–MeCN (1:1)) sowie dessen Konzentrationen und variierte die eingesetzten Glasgefäße (Pyrex- oder Quarz-Glas). Neben dem Substrat **140a** setzte sie auch das Cyclohexandion-Äquivalent des vinylogen Esters **140a** ein, aber auch hier konnte sie nur die Zersetzung des Startmaterials feststellen. Für das Scheitern ihrer Reaktion gab sie an, dass die (2+2)-PCA von Alkinyl substituierten vinylogen Estern nur sehr langsam stattfinden würde.⁹¹ Des Weiteren stellte sie die Hypothese auf, dass das gebildete Photoprodukt durch sekundäre Photoreaktionen zersetzt werden würde. Tedaldi stellte außerdem Abfangexperimente an.

Tedaldi, 2011

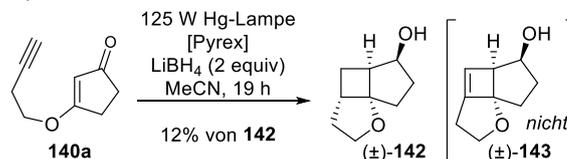


Abbildung 47: Tedaldi's Abfangexperiment mit LiBH₄.⁹¹

Durch das Zusetzen von LiBH₄ zur Lösung des vinylogen Esters **140a** und anschließender Bestrahlung konnte sie das Cyclobuten **142** mit einer Ausbeute von 12% erhalten und nicht das von ihr gewünschte Cyclobuten **143**.⁹¹

⁸⁸ Schell, F. M.; Cook, P. M. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4067–4070.

⁸⁹ Analog zur retro-Aldolreaktion.

⁹⁰ Cavazza, M.; Pietra, F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1480–1481.

⁹¹ Tedaldi, L. M. Dissertation, University College London, UK, 2011.

Kapitel 3 – Ergebnisse: Entwicklung der intramolekularen Alkin- (Aza-)de Mayo Reaktion⁹²

3.1 Wie alles begann

Innerhalb unserer Arbeitsgruppe beschäftigte sich David Tymann mit der Totalsynthese des architektonisch beeindruckenden Tetraterpenoids (-)-Gukulenin A (-)-**144**, welches 2010 aus einem marinen Schwamm isoliert wurde.⁹³ Innerhalb der angestrebten Totalsynthese, sollte eine Methode gefunden werden, um die α -Tropolon-Einheiten (siehe Abbildung 48, grün) aufzubauen.⁹⁴

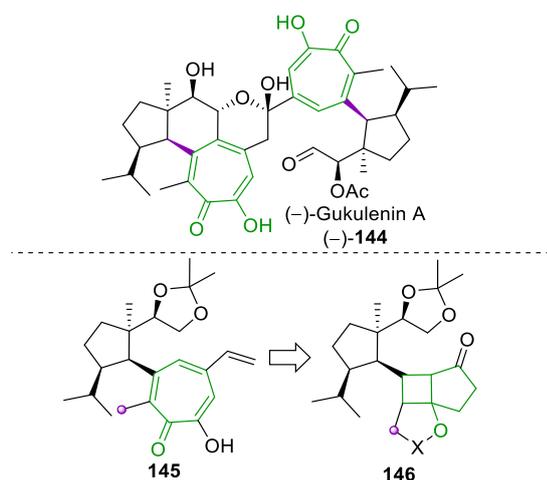


Abbildung 48: Dimerartige Struktur von (-)-**144** (oben), Ansatz zum Aufbau der Tropolon-Einheit (unten).⁹⁴

Da (-)-**144** eine inhärente C_2 -Dissymmetrie aufweist,⁹⁴ sollte zunächst das Monomer **145** aufgebaut werden und dieses dann dimerisiert werden. Nachdem der hochsubstituierte Cyclopentanring erfolgreich aufgebaut werden konnte, sollte anschließend eine Methode gefunden werden um den 7-Ring aufzubauen und damit nach Möglichkeit direkt auch die sp^3 - sp^2 -Bindung zwischen 5- und 7-Ring (siehe Abbildung 48 oben, lila). Dies sollte mit Hilfe einer intramolekularen (2+2)-PCA und anschließender Grob-Fragmentierung realisiert werden.

⁹² Die von Kapitel 3.2 bis Kapitel 3.4 präsentierten Ergebnisse resultieren aus einer Zusammenarbeit von **David Tymann, Ulf Bednarzick** und mir und sind in David Tymanns Dissertation ebenfalls veröffentlicht worden (siehe Ref. 94).

⁹³ Park, S. Y.; Choi, H.; Hwang, H.; Kang, H.; Rho, J.-R. *J. Nat. Prod.* **2010**, *73*, 734–737.

Allerdings waren die ersten Versuche nicht erfolgreich. Während die Synthese des Photovorläufers **146a** scheiterte, konnte mit **146b** nicht das gewünschte Photoprodukt **147b** erhalten werden. Durch die, in dem jeweils verwendeten Linker anwesenden Heteroatome, sollten diese leichter abgebaut werden können, sodass schließlich die Methylgruppe (siehe Abbildung 48 unten, lila) zurückbleiben. Nur der vinyloge Ester **147c** konnte erfolgreich der Enon-Alken-(2+2)-PCA unterworfen werden.

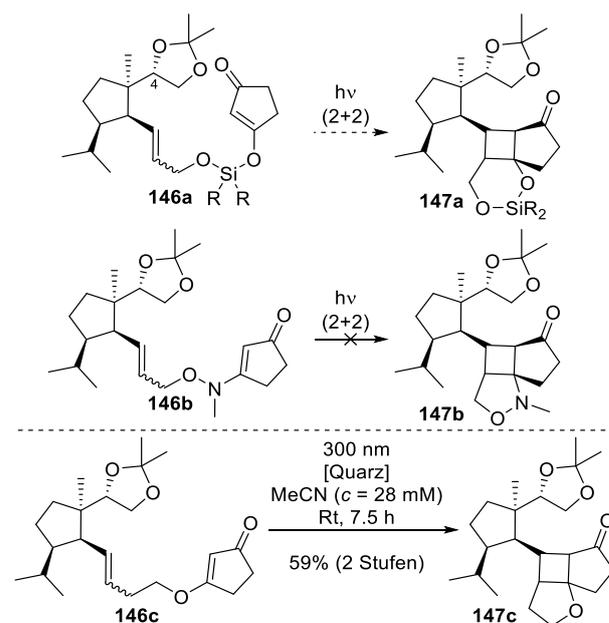


Abbildung 49: Versuche der (2+2)-PCA (die Konfiguration an C4 von **146–147** weicht von der im Naturstoff ab; **147c** wurde als Diastereomerenmisch erhalten).⁹⁴

Allerdings scheiterten alle weiteren Versuche das Cyclobutan **147c** durch Ringexpansion zum gewünschten 7-Ring zu öffnen.⁹⁴ Dies führte zu der Überlegung, anstelle des Alkens ein Alkin einzusetzen und somit ein Cyclobuten durch (2+2)-PCA aufzubauen. Wie schon zuvor erwähnt (siehe Abschnitt 2.3.1) könnte die Doppelbindung im 4-Ring die Triebkraft für eine entsprechende Ringöffnung erhöhen. Außerdem würde durch den Aufbau des Cyclobutens bzw. des Ringöffnungsproduktes die für die Synthese von (-)-**144** gewünschte sp^3 - sp^2 -Bindung installiert werden.

Zunächst wurde das Testsubstrat **140b**⁹⁵ synthetisiert, anhand dessen die Photochemie untersucht werden sollte.⁹⁶

⁹⁴ Tymann, D. Dissertation, TU Dortmund, 2018.

⁹⁵ Auf die Synthese des vinylogen Esters wird in Kapitel 3.2 *Das Substratspektrum*“ eingegangen.

⁹⁶ Bednarzick, U. Masterarbeit, TU Dortmund, 2016.

Der leicht zugängliche vinyloge Ester **140b** wurde in einem Quarztube in entgastem MeCN gelöst und mit UVB-Lampen ($\lambda_{\max} \approx 300$ nm) für 11 h bestrahlt.

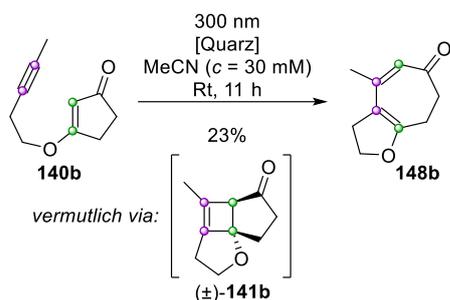


Abbildung 50: Erstes Experiment zur Alkin-de Mayo Reaktion.⁹⁶

Erstaunlicherweise wurde direkt das Ringerweiterungsprodukt **148b**⁹⁷ erhalten, wobei das Cyclobuten (\pm)-**141b** zu keinem Zeitpunkt beobachtet werden konnte.

3.2 Reaktionsoptimierung

Nachdem der erste Versuch einer intramolekularen Alkin-de Mayo Reaktion **148b** mit einer Ausbeute von 23% lieferte, wurden Bestrebungen unternommen die Ausbeute zu steigern. Zum besseren Verständnis der Photochemie wurde zunächst ein UV/Vis-Spektrum des Startmaterials **140b** in MeCN aufgenommen.

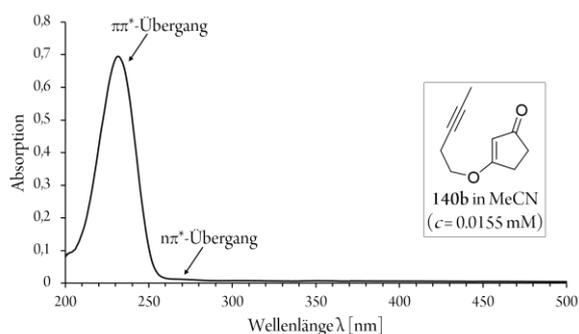


Abbildung 51: UV/Vis-Spektrum des vinylogenen Esters **140b** in MeCN.

Dabei zeigten sich die für Enone charakteristischen Absorptionsbanden.^{65,66} Die intensive Bande bei 231 nm resultiert dabei vermutlich aus dem erlaubten $\pi\pi^*$ -Übergang und die sehr schwache Bande bei 274 nm könnte auf den verbotenen $n\pi^*$ -Übergang zurückgeführt werden. Wie schon erwähnt (siehe 2.1 Enon-Alken-(2+2)-Photocycloaddition, S. 13) können Enone bzw.

Enonderivate bei ca. 230–250 nm oder bei ca. 300 nm angeregt werden. Im ersten Experiment (siehe Abbildung 50) wurden 8 W Niederdruck-Quecksilberdampflampen (UVB) verwendet und ein Reaktionsgefäß aus Quarzglas. Ruft man sich das Experiment von Cavazza und Pietra in Erinnerung (siehe Abbildung 45, S. 17) so ist ein wesentlicher Unterschied, dass Cavazza und Pietra 125 W Mitteldruck-Quecksilberdampflampen verwendet haben. Diese Art von Lampen emittieren über einen breiten Bereich von 200–600 nm, was eine selektive Anregung des Startmaterials schwierig gestalten kann.

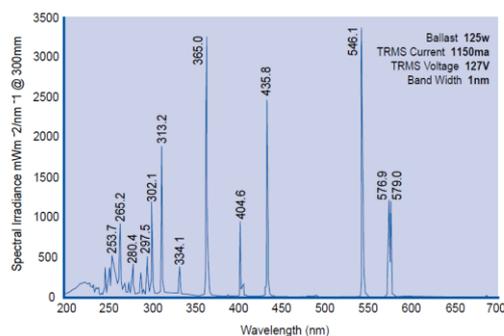


Abbildung 52: Emissionsspektrum einer 125 W Hg-Dampflampe.⁹⁸

Zwar benutzten sie Glasgefäße aus Pyrex, die für Strahlung unterhalb von 300 nm wenig durchlässig sind,⁹⁹ dennoch erscheint eine Anregung des entstandenen Photoproduktes bei höheren Wellenlängen und damit verbundene unerwünschte Sekundärreaktionen nicht unwahrscheinlich. Hierdurch resultiert wohlmöglich, wie sie selbst schlussfolgerten, die geringe Ausbeute von 16%.⁹⁰

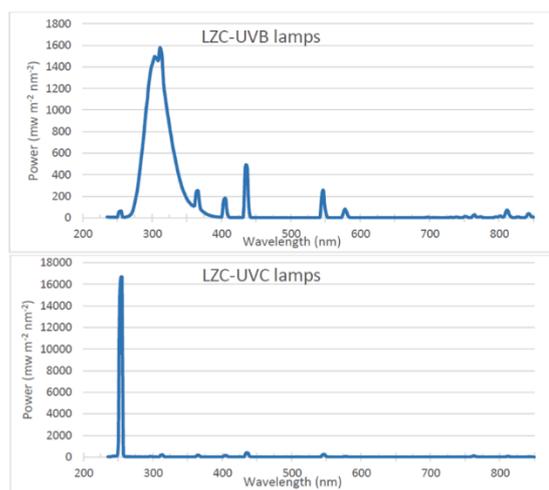


Abbildung 53: Emissionsspektren der Niederdruck-UVB- (oben) und UVB-Lampen (unten) der Firma Luzchem.¹⁰⁰

⁹⁷ Das Startmaterial war zum Zeitpunkt des Reaktionsabbruchs noch nicht vollständig verbraucht (siehe Ref. 96).

⁹⁸ http://www.alphalight.co.kr/web_data/down/Line_Sources.pdf (Stand: 07.10.2019)

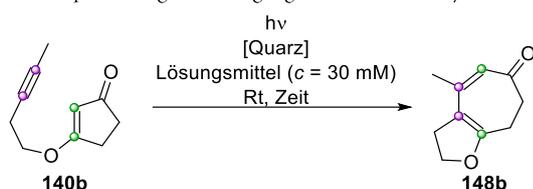
⁹⁹ Wöhrle, D.; Tausch, M. W.; Stohrer, W. D., In *Photochemie: Konzepte, Methoden, Experimente*, Wiley: Weinheim, 1998; S. 315.

¹⁰⁰ <https://luzchem.com/files/pdfs/Exposure%20standards%20pdf/LZC-UVC-016.pdf>;

Um eine selektive Anregung des Startmaterials zu gewährleisten und somit mögliche Sekundärphoto-reaktionen zu unterbinden, setzten wir entweder *quasi*-monochromatische Niederdruck-UVC-Lampen mit einem 90%igen Output einer Wellenlänge von 254 nm ein bzw. Niederdruck-UVB-Lampen, die ein relativ breites Emissionsmaximum um 300 nm besitzen.

Um die Ausbeute zu steigern und die Reaktionszeit zu minimieren wurde ein Screening durchgeführt. Dazu wurden neben den Bestrahlungsquellen auch die Lösungsmittel variiert.

Tabelle 5: Optimierung der Bedingungen zur Alkin-de Mayo Reaktion.^[a]



Eintrag	λ_{max} / nm ^[b]	Lösungsmittel	Zeit/ h	Ausbeute/ % ^[c]
1	300	CH ₃ CN	12	49
2	300	CH ₃ CN	24	61
3	300	CH ₃ CN	48	65
4	254	CH ₃ CN	6	66
5	254	CH ₂ Cl ₂	6	30
6	254	Et ₂ O	6	14
7	254	CH ₃ CN–H ₂ O (1000:1)	6	68
8	254	CH ₃ CN–H ₂ O (10:1)	4	83
9	254	CH ₃ CN–H ₂ O (1:1)	4	84
10	254	CH ₃ OH	4	88
11	254	CF ₃ CH ₂ OH (TFE)	3	93
12	254	(F ₃ C) ₂ CHOH (HFIP)	3	95
13	300	CF ₃ CH ₂ OH	12	51
14	254	CF ₃ CH ₂ OH ^[d]	3	Zersetz.

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.16 mmol Maßstab durchgeführt. Das Lösungsmittel (5.2 mL) wurde zuvor entgast. [b] Es wurden die entsprechenden 8W Niederdruck-Quecksilberdampf lampen der Firma Luzchem verwendet.¹⁰⁰ [c] Die Ausbeuten beziehen sich auf sauberes Endprodukt nach Säulenchromatographie. [d] Lösung mit Sauerstoff gesättigt.

Zunächst wurden Kontrollexperimente bei 300 nm in MeCN angestellt (Eintrag 1-3). Dabei zeigte sich, dass die jeweilige Verdopplung der Bestrahlungszeit nicht zu einer Verdopplung des Umsatzes führte. Während eine Bestrahlung von 12 h 49% Ausbeute an **148b** lieferte, konnte die doppelte Bestrahlungszeit 61% des Cycloheptadienons **148b** liefern. Eine Bestrahlungszeit von 48 h lieferte allerdings nur eine minimal bessere Ausbeute von 65%, was

darauf schließen könnte, dass durch die lange Bestrahlungszeit das gebildete Photoprodukt partiell zersetzt werden könnte, sodass sich irgendwann ein Gleichgewicht zwischen Bildung und Zersetzung einstellt. Ein Wechsel zu niedrigerer Wellenlänge in *quasi*-monochromatischer Form (Output: 90% = 254 nm, siehe Abbildung 53, oben) konnte eine ähnlich gute Ausbeute in der Hälfte der Zeit liefern (vgl. Eintrag 2 und 4). Bei gleichbleibender Wellenlänge (254 nm) und Reaktionszeit (6 h) lieferten Et₂O bzw. CH₂Cl₂ leider keine befriedigenden Ergebnisse (Eintrag 5 und 6). Gemische aus MeCN und Wasser, besonders in einem Verhältnis von 10:1 bzw. 1:1 lieferten Ausbeuten von 83% bzw. 84% in 4 h Bestrahlungszeit (Eintrag 8 und 9). Dies zeigte, dass protische Lösungsmittel die Reaktion begünstigten, sodass der Einsatz von MeOH 88% des Cycloheptadienons **148b** lieferte. Durch den Einsatz von perfluorierten Lösungsmitteln, die als starke H-Brücken Donatoren gelten, konnte die Reaktionszeit auf 3 h verkürzt werden und die Ausbeute auf 93% bzw. 95% gesteigert werden (Eintrag 11 und 12). 2,2,2-Trifluorethanol (TFE) wurde schließlich als Lösungsmittel gewählt, da dieses um ein Vielfaches preiswerter ist als das leicht effektivere 1,1,1,3,3,3-Hexafluorisopropanol (HFIP). Während 1 kg HFIP 99 GBP kosten, kostet 1 kg TFE nur 37 GBP.^{101,102} Wurde TFE als Lösungsmittel zusammen mit UVB-Lampen als Bestrahlungsquelle verwendet, resultiert dies in einer längeren Bestrahlungszeit und mit wesentlichen Ausbeuteeinbußen (12 h, 51%, Eintrag 13). Dies zeigt, dass die Anregung des vinylogenen Esters bei 254 nm effektiver zu sein scheint. Außerdem konnte durch die Sättigung der Lösung mit Sauerstoff festgestellt werden, dass dies bei Bestrahlung zur Zersetzung führt (Eintrag 14), sodass unbedingt ein Entgasen des Lösungsmittels vor der Reaktion stattfinden sollte.

Vergleicht man das Absorptionsspektrum des vinylogenen Esters **140b** mit dem des Cycloheptadienons **148b** (Abbildung 54), so fällt schnell auf, dass der Extinktionskoeffizient von **140b** um 254 nm viel größer ist, als bei 300 nm. Ebenfalls fällt ins Auge, dass das Cycloheptadienon **148b** eine breite, rotverschobene Absorptionsbande zwischen 270 und 450 nm aufweist. Dies könnte eine Bestätigung für die Vermutung sein, dass sich bei

<https://luzchem.com/files/pdfs/Exposure%20standards%20pdf/LZC-UVB-016.pdf> (Stand: 07.10.2019)

¹⁰¹ Der Preisvergleich wurde auf <http://www.fluorochem.co.uk/> durchgeführt (08.10.2019).

¹⁰² Umrechnungskurs: 1 GBP entspricht 1.12 EUR; (https://www.finanzen.net/waehrungsrechner/britische-pfund_euro; 08.10.2019).

der Verwendung von UVB-Lampen das Cycloheptadienon **148b** partiell zersetzen könnte.

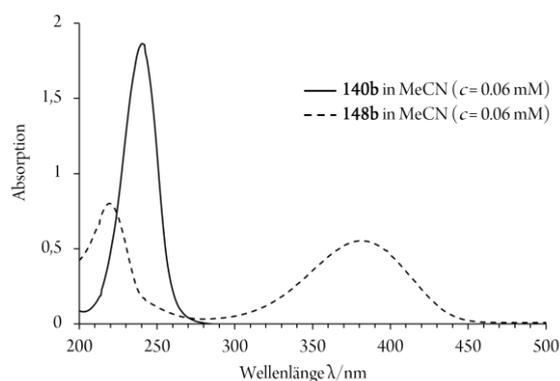


Abbildung 54: UV/Vis-Spektrum von Produkt **148b** und Edukt **140b** in MeCN.

Beim Vergleich des Absorptionsspektrums des vinylogenen Esters **140b** in MeCN mit dem in TFE (siehe Abbildung 55), lässt sich gut erkennen, dass durch den Wechsel von MeCN zu TFE das Absorptionsmaximum bathochrom verschoben wird. Durch diese Verschiebung können insgesamt mehr Moleküle angeregt werden und die Effektivität nimmt zu, sodass die Alkin-de Mayo Reaktion schneller und somit effizienter ablaufen kann, was durch die angestellten Experimente auch untermauert werden konnte.

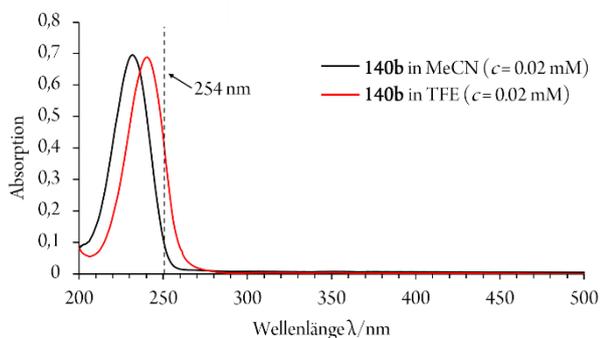


Abbildung 55: Vergleich der Absorption von **140b** in MeCN bzw. TFE.

Für die Durchführung einer erfolgreichen intramolekularen Alkin-de Mayo Reaktion mit vinylogenen Estern können nun folgende Kriterien aufgestellt werden:

1. Bestrahlung mit 14x 8 W Niederdruck-Quecksilberdampflampen mit einer Wellenlänge von 254 nm (90% Output)
2. Reaktionsgefäße aus Quarzglas
3. TFE als Lösungsmittel
4. Sauerstoffausschluss

3.2 Das Substratspektrum

Nachdem die optimalen Reaktionsbedingungen für die Alkin-de Mayo Reaktion gefunden worden waren, waren wir darin bestärkt durch die Variation der Startmaterialien die Grenzen des von uns entwickelten Reaktionstypus auszuloten. Dabei ging es im Wesentlichen um die Variation von:

1. Rest R^1 am Alkin
2. Substitution an der vinylogenen Carbonsäure (R^2, R^3, Z)
3. Ringgröße der vinylogenen Carbonsäure
4. Länge des Linkers zwischen Chromophor und Alkin
5. Variation des Linkeratoms

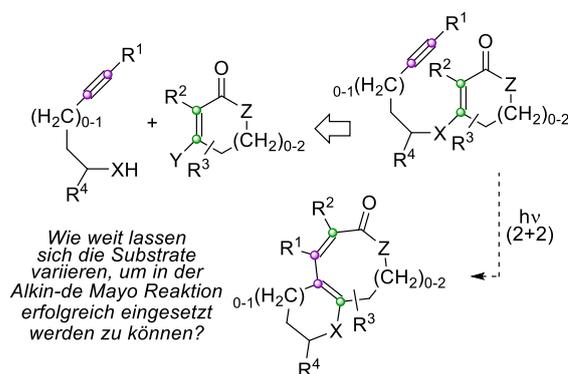
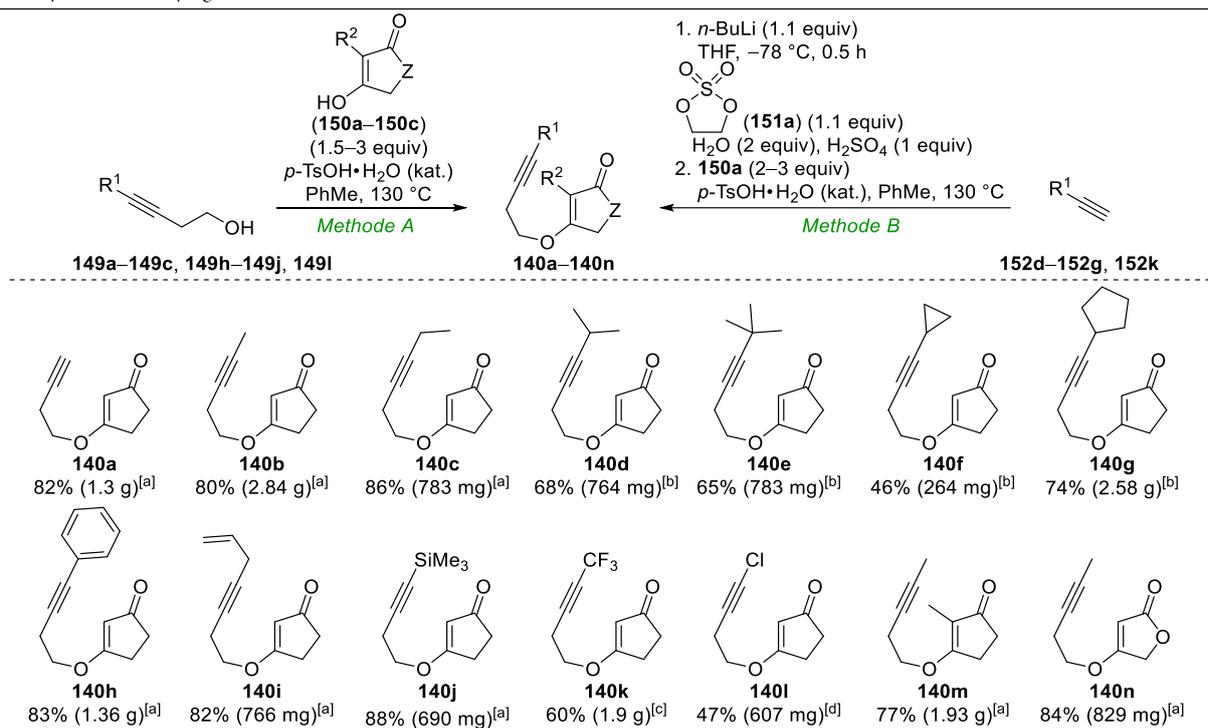


Abbildung 56: Mögliche Substrate für die Alkin-de Mayo Reaktion. Dabei soll $X = O, NH, NBoc$ oder S sein, $Y = CH_2$ oder O sein.

Zunächst mussten die jeweiligen Photovorläufer hergestellt werden. Dies gelang durch Kondensation der beiden Startmaterialien. Die cyclischen 1,3-Carbonylverbindungen konnten kommerziell erworben werden. Der Kondensationspartner konnte entweder kommerziell erworben werden oder, in Abhängigkeit von X (mit $X = OH, NH_2, SH$), über 1–3 Stufen hergestellt werden.

3.2.1 Synthese der vinylogenen Ester

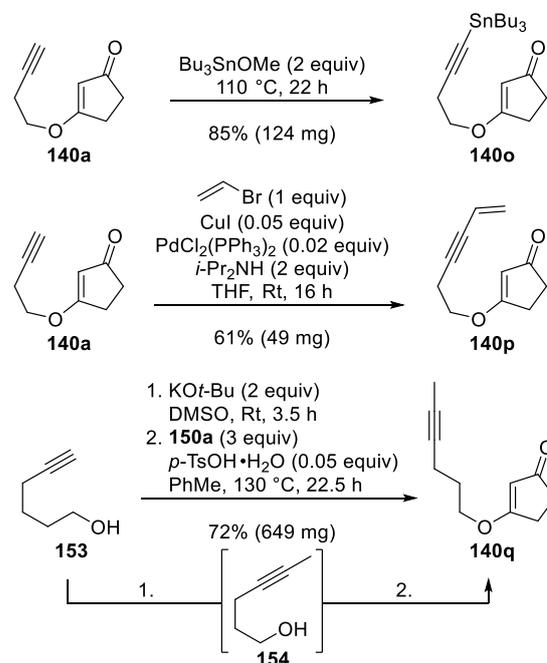
Zur Synthese der vinylogenen Ester wurden die entsprechenden Alkin-tragenden Alkohole mit den 1,3-Cycloalkandionen **150a**, **150b** bzw. der Tetrensäure **150c** (für $Y = O$) unter Säure-Katalyse kondensiert. Die kommerziell verfügbaren Homopropargylalkohole **149a–149c**, **149h–149j** und **149l** sowie eine der vinylogenen Carbonsäuren **150a–150c** wurden in Toluol gelöst, *p*-Toluensulfonsäure Monohydrat wurde hinzugegeben und die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei 130 °C gerührt (*Methode A*). Im Fall der Homopropargylalkohole **149d–149g** und **149k** mussten diese zunächst hergestellt werden. Dazu wurde das korrespondierende terminale Alkin **152d–152g/152k** mit *n*-BuLi deprotoniert und

Tabelle 6: Synthese der vinylogen Ester **140a–140n**.

Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf das Reinprodukt, nach Säulenchromatographie (und Kugelrohrdestillation). [a] Die Substrate wurden nach Methode A hergestellt. [b] Die Substrate wurden nach Methode B hergestellt. [c] Methode B: Alkohol wurde zuerst isoliert (35%), Ausbeute bezieht sich somit nur auf die Kondensation. [d] Es wurde Methode A verwendet, Chlorid wurde vorher mit *n*-BuLi und *p*-TsCl eingeführt, Ausbeute über 2 Stufen.

anschließend mit dem Sulfat **151a** umgesetzt, sodass eine HO(CH₂)₂-Kettenverlängerung (Hydroxyethylierung) stattfand. Die daraus resultierenden, oft leicht flüchtigen Homopropargylalkohole **149d–149g**, **149k** wurden nach säulenchromatographischer Reinigung in der Veresterung eingesetzt (Methode B). Die vinylogenen Ester **140a**, **140b**, **140c**, **140h**, **140i**, **140j**, **140m** und das vinyloge Carbonat **140n** konnten mit guten bis sehr guten Ausbeuten im Bereich von 68% bis 88% hergestellt werden. Zur Synthese von **140d–140g** wurden zunächst die entsprechenden Homopropargylalkohole **149d–149g** hergestellt. Nach Hydroxyethylierung konnten die resultierenden Homopropargylalkohole **149d–149g** mit **150a** kondensiert werden. Die Ausbeuten fallen dabei etwas geringer aus, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass die entsprechenden Alkohole flüchtig sind. Wahrscheinlich kam es trotz der Verwendung von *n*-Pentan und Et₂O als Laufmittelgemisch zur Säulenchromatographie zu entsprechenden Verlusten beim Einengen am Rotationsverdampfer. Zur Synthese von **140k** wurde der Homopropargylalkohol **149k** mit 3,3,3-Trifluor-1-propin (**152k**) hergestellt. Dieses ist nur als Gas erhältlich und musste vor der Hydroxyethylierung in THF einkondensiert werden¹⁰³. Auch hier kann der Ausbeuteverlust (über 2 Stufen) einmal mit der Flüchtigkeit des Alkohols **149k**

erklärt werden, andererseits wurde die Hydroxyethylierung des Alkins **152k** nur einmal durchgeführt und wurde nicht weiter optimiert. **140l** wurde über zwei Stufen hergestellt.

Abbildung 57: Modifikation von **140a** zu **140o** und **140p**, sowie Synthese von **140q**.¹⁰³ Ein Bild der Apparatur ist im experimentellen Teil zu finden.

Dabei wurde zunächst das Cl-Atom am Alkin eingefügt und dann die Kondensation durchgeführt.¹⁰⁴ Im nächsten Schritt der Substratsynthese wurde **140a** am Alkin-Teil modifiziert. **140a** konnte mit Tributylzinmethanolat stannylt werden und zum anderen konnte in einer Sonogashira-Kreuzkupplung Vinylbromid mit **140a** alkyliert werden, sodass das Enin **140p** erhalten werden konnte. Um zwischen Alkin und Cyclopentandion einen C3-Linker zu installieren, wurde zur Synthese des vinylogenen Esters **140q** im ersten Schritt 5-Hexin-1-ol (**153**) isomerisiert und das resultierende 4-Hexin-1-ol (**154**) dann in der Veresterung eingesetzt. Für die Synthese des vinylogenen Thioesters, musste zunächst 3-Pentin-1-ol (**149b**) in das Schwefelanalogue überführt werden.

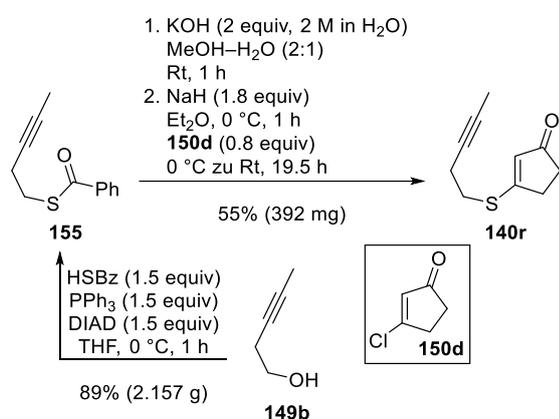
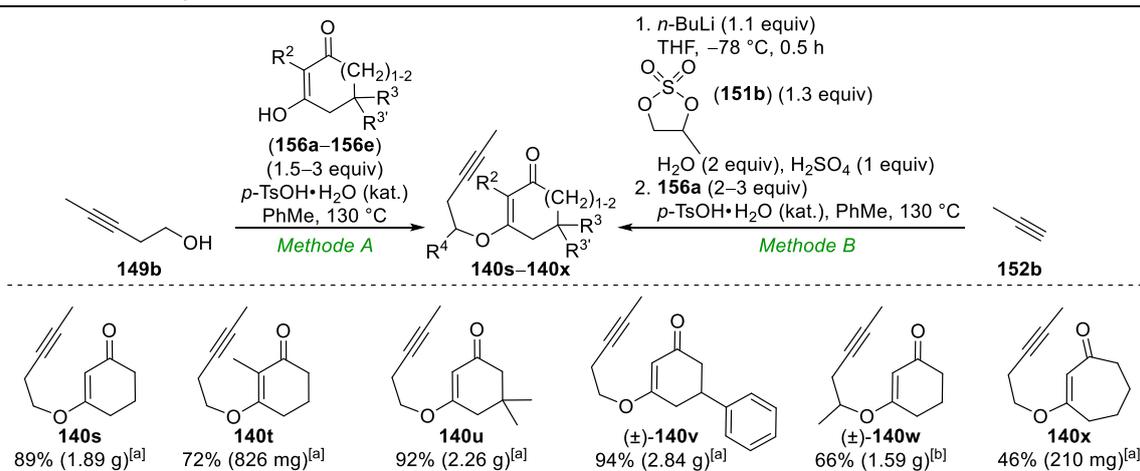


Abbildung 58: Synthese des vinylogenen Thioesters **140r**.

Dazu wurde im ersten Schritt eine Mitsunobu-Reaktion durchgeführt, sodass das Thiobenzoat **155** mit 89% Ausbeute erhalten werden konnte. Anschließend wurde das

Thiobenzoat **155** zum freien Thiol (nicht abgebildet) gespalten und mit dem vinylogenen Säurechlorid **150d** unter basischen Bedingungen kondensiert, sodass **140r** in 55% Ausbeute über 2 Stufen erhalten werden konnte. Zur Synthese von **150d** wurde Cyclopentan-1,3-dion (**150a**) mit Oxalylchlorid in CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur in das entsprechende vinyloge Säurechlorid **150d** überführt.¹⁰⁵ Nach der Synthese der vinylogenen (Thio-)Ester **140a–140r** mit Cyclopentandion-Bausteinen, wurde nun die Ringgröße der vinylogenen Carbonsäure variiert. Analog zur Synthese von **140a–140c**, **140h–140j** und **140m**, **140n** konnten auch die vinylogenen Ester mit Cyclohexandion-Baustein **140s–140v** sowie das Cycloheptandion-Derivat **140x** durch Kondensation von 3-Pentin-1-ol (**149b**) mit den cyclischen 1,3-Diketonen **156a–156e** erhalten werden (*Methode A*). Die Cyclohexandion-Derivate **140s–140v** konnten mit sehr guten Ausbeuten zwischen 72% und 94% erhalten werden, während das Cycloheptandion-Derivat **140x** nur mit einer Ausbeute von 46% erhalten wurde.¹⁰⁶ Zur Synthese von **140w** wurde *Methode B* verwendet. Propin (**152b**) wurde mit Hilfe des Sulfats **151b** hydroxyethyliert, sodass der verzweigte Homopropargylalkohol (nicht abgebildet) erhalten werden konnte. Dieser wurde anschließend in der Kondensation eingesetzt, wodurch der vinyloge Ester **140w** zugänglich gemacht werden konnte.

Tabelle 7: Synthese der vinylogenen Ester **140s–140x**.



Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf das Reinprodukt, nach Säulenchromatographie (und Kugelrohrdestillation). [a] Substrate wurden nach Methode A hergestellt. [b] Substrat wurde nach Methode B hergestellt.

¹⁰⁴ Für Details siehe Vorschrift im experimentellen Teil.

¹⁰⁵ Für die Synthese von **150d** siehe: Ullrich, J. W.; Chiu, F. T.; Tiner-Harding, T.; Mariano, P. S. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 220–228.

¹⁰⁶ Synthese wurde nicht optimiert.

3.2.2. Synthese der vinylogen Imide

Zur Synthese der vinylogenen Amide **160a–160c** musste zunächst 3-Pentin-1-amin (**159**) über 3 Stufen hergestellt werden.¹⁰⁷ Aufgrund der Flüchtigkeit des Amins **159** wurde dieses jedes Mal frisch hergestellt und ohne Reinigung in der entsprechenden Kondensation eingesetzt.

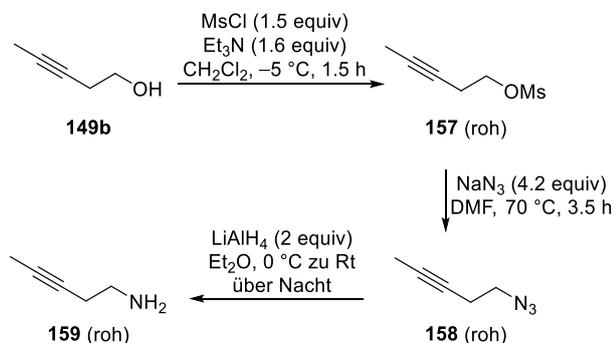
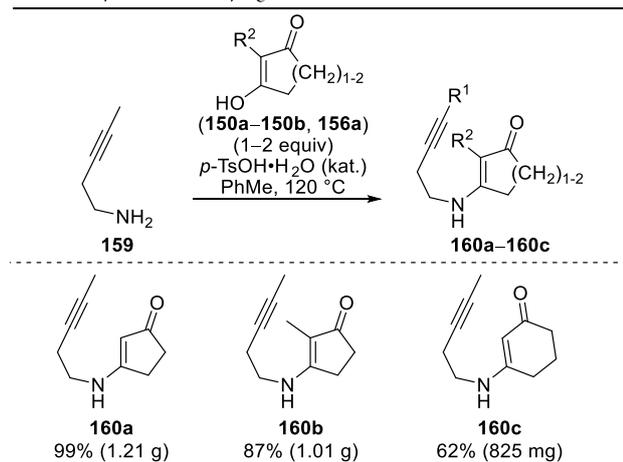


Abbildung 59: Dreistufige Synthese des Amins **159**.^{107,108}

149b wurde zunächst mesyliert. Das Mesylat **157** wurde ohne Reinigung in einer S_N2 -Reaktion mit Natriumazid umgesetzt. Das resultierende Azid **158** wurde ebenfalls roh der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid unterzogen. Das Endprodukt **159** wurde dann jeweils zur Kondensation eingesetzt. Zuvor wurde der Amingehalt, der nach Aufarbeitung erhaltenen etherischen Lösung, via ^1H NMR-Spektroskopie bestimmt. Für die Kondensation des Amins **159** zu den korrespondierenden vinylogenen Amidinen **160a–160c** wurden analog zur Veresterung die gleichen Bedingungen gewählt (katalytische Mengen $p\text{-TsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, PhMe, $120\text{ }^\circ\text{C}$).

Tabelle 8: Synthese der vinylogenen Amide **160a–160c**.



Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf das Reinprodukt, nach Säulenchromatographie.

¹⁰⁷ Zur Synthese von **159** siehe: Yuen, H. F.; Marks, T. J. *Organometallics* **2008**, *27*, 155–158.

160a und **160b** konnten mit sehr guten Ausbeuten von 87% und 99% erhalten werden. **160c** wurde in 62% Ausbeute erhalten. Anschließend wurden die vinylogenen Amide **160a–160c** mit Boc_2O in die korrespondierenden vinylogenen Imide **161a–161c** überführt.

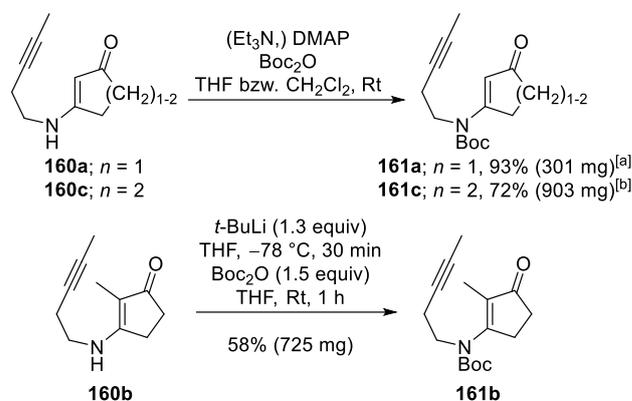


Abbildung 60: Synthese der vinylogenen Imide **161a–161c**; [a] Et_3N (3 equiv), DMAP (0.1 equiv), Boc_2O (2 equiv), THF, Rt, 17 h. [b] DMAP (0.2 equiv), Boc_2O (3 equiv), CH_2Cl_2 , Rt, 16 h.

160a und **160c** konnten mit der gängigen Methode, unter leicht basischen Bedingungen und mit Hilfe des Organokatalysators DMAP, zu den Imiden **161a** und **161c** umgesetzt werden. **160b** zeigte bei der Wahl dieser Bedingungen keine Reaktion. Deswegen wurde das Amid **160b** durch $t\text{-BuLi}$ deprotoniert und das Anion mit Boc_2O abgefangen, sodass **161b** mit 57% zugänglich gemacht werden konnte.

3.3 Die Photoreaktion

Mit einer Vielzahl an unterschiedlichen Substraten in der Hand, wurde die Alkin-de Mayo Reaktion auf ihre Belastbarkeit hin geprüft.

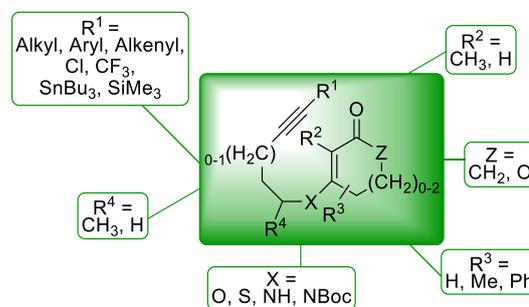
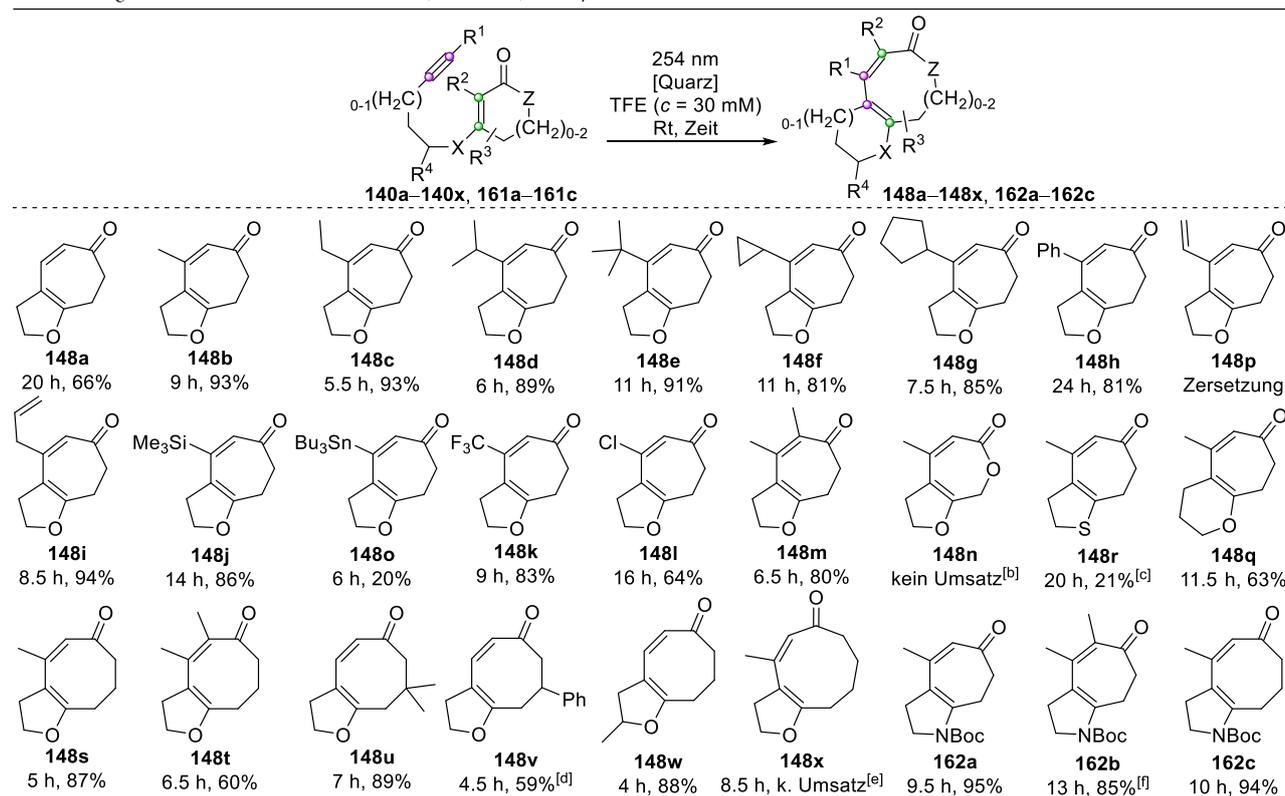


Abbildung 61: Mögliche Substratvariationen.

¹⁰⁸ Die angegebenen Äquivalente beziehen sich jeweils auf die eingesetzte Stoffmenge an **149b**, sodass bei jedem Schritt von einem 100%igem Umsatz ausgegangen wurde.

Tabelle 9: Ergebnisse der intramolekularen Alkin-(Aza/Thio-)de Mayo Reaktion^[a].

[a] Wenn nicht anders angegeben wurden die Reaktionen im 1.5 mmol-Maßstab durchgeführt. Die Substrate **140a–140x**, **161a–161c** wurden in entgastem TFE (50 mL) gelöst und mit 14 Niederdruck-Quecksilberdampf lampen ($\lambda = 254$ nm; 90%) bestrahlt. Angegebene Ausbeuten beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf das Reinprodukt nach Säulenchromatographie. [b] Maßstab: 0.08 mmol. [c] 6% des Cyclobutens **141r** konnten zusätzlich isoliert werden. [d] 21% des Triens **172** konnten neben **148v** isoliert werden. [e] Maßstab: 0.16 mmol. [f] Kontaminiert mit 15% des vermeintlichen Cyclobutens **166b**.

Die intramolekulare Alkin-(Aza/Thio-)de Mayo Reaktion wurde in einem 1.5 mmol-Maßstab durchgeführt. Das jeweilige Substrat wurde in entgastem TFE (50 mL) in einem Quarztube gelöst und mit einem Schraubverschluss aus Teflon verschlossen. Anschließend wurde der Verschluss noch zusätzlich mit Parafilm M[®] versiegelt und im Luzchem LZC-4V Reaktor platziert.

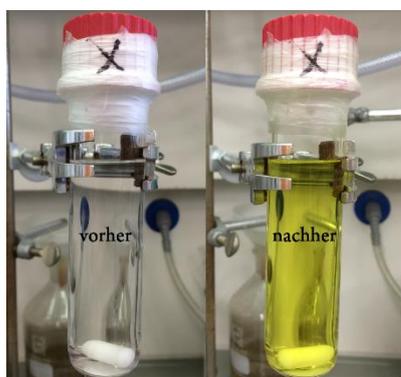


Abbildung 62: Befülltes 50 mL-Quarztube; vor der Reaktion (links) und nach der Reaktion (rechts).¹⁰⁹

Typischerweise sind die entstehenden Dienone stark gelb gefärbt.¹¹⁰ Dieser Effekt verstärkt sich, wenn die Substanzen

in einem protischen Lösungsmittel gelöst sind. Im Hinblick auf das UV/Vis-Spektrum (siehe Abbildung 54) ist dies allerdings keine Überraschung, da das Produkt **148b** im Bereich um 400 nm absorbiert, sodass man den Stoff gelbgefärbt wahrnimmt. Genau wie im kleineren Maßstab konnte auch im großen Maßstab **140b** mit 93% Ausbeute zu **148b** umgesetzt werden. Die größere Substratmenge hatte allerdings zufolge, dass sich die Reaktionszeit von 3 h auf 9 h verlängerte. Die spannende Frage war anschließend, ob sich das *Tedaldi Substrat* **140a**⁹¹ unter unseren optimierten Bedingungen erfolgreich zum Cycloheptadienon **148a** umsetzen lässt. Erfreulicherweise konnten wir nach 20 h Bestrahlung **148a** in 66% Ausbeute erhalten. Dies zeigt eindrucksvoll, dass der genaue Versuchsaufbau für den Erfolg einer Reaktion enorm wichtig sein kann. Aliphatische Variationen von R¹ wurden unter photochemischen Bedingungen sehr gut toleriert. **148c–148g** konnten in einem Bereich von 81% bis 93% Ausbeute erhalten werden. Sogar das Cyclopropyl-substituierte **148f** („Radikal-Uhr“) konnte nach 11 h Bestrahlung mit 81% isoliert werden. Die Ph- und Allyl-substituierten Photovorläufer **140h** und **140i** zeigten ebenfalls keine wesentlichen Ausbeuteeinbußen.

¹⁰⁹ Dabei handelt es sich um die Reaktion des Substrat **140d** zu **148d**.

¹¹⁰ Ausnahmen: **148u** (weißer Feststoff), **148w** (farbloses Öl).

Nach einer vergleichsweise langen Bestrahlungsdauer von 24 h konnte **148h** ($R^1 = \text{Ph}$) mit 81% Ausbeute isoliert werden. Möglicherweise war für die längere Bestrahlungszeit der anwesende Aromat verantwortlich. Das UV/Vis-Spektrum von **140h** weist eine größere Komplexität als das von **140b** auf (siehe Anhang). **148i** ($R^1 = \text{Allyl}$) konnte nach 8.5 h Bestrahlung mit einer hervorragenden Ausbeute von 94% isoliert werden. Dagegen zeigte sich, dass eine sechsstündige Bestrahlung von **140p** ($R^1 = \text{Vinyl}$) zu dessen Zersetzung führte und die Bildung des entsprechenden Cycloheptadienons **148p** nicht beobachtet werden konnte. Die Heteroatom-dekorierten vinylogenen Ester konnten erfolgreich zu den Cycloheptanoiden **148l** und **148j** umgesetzt werden. Dabei konnte **148l** ($R^1 = \text{Cl}$) mit einer moderaten Ausbeute von 64% erhalten werden und **148j** ($R^1 = \text{SiMe}_3$) mit einer sehr guten Ausbeute von 86% erhalten werden. Eine sechsstündige Bestrahlung des Stannans **140o** lieferte hingegen nur eine Ausbeute von 20% an **148o**. Neben **148o** konnte das destannylierte Cycloheptadienon **148a** ($R^1 = \text{H}$) isoliert werden. Durch Kontrollexperimente zeigte sich, dass eine TFE-induzierte Protodestannylierung des vinylogenen Esters **148o** stattfindet, das Cycloheptadienon **140o** bei Bestrahlung allerdings stabil bleibt. Der vinyloge Ester **140m** ($R^1 = R^2 = \text{Me}$) wurde unter photochemischen Bedingungen gut toleriert und es konnten 80% des Cycloheptadienons **148m** erhalten werden. Allerdings war dies nur möglich, in dem das Produkt, nach der Photochemie, mit einem Laufmittelgemisch aus *n*-Pentan mit 5% *v/v* Triethylamin säulenchromatographisch gereinigt wurde. Die Veränderung des Chromophors in **140n** ($Z = \text{O}$) konnte unter unseren Bedingungen nicht zu einer erfolgreichen Bildung von **148n** führen. Bach und Mitarbeiter konnten bereits mit Tetronsäureester erfolgreich Enon-Alken-(2+2)-PCA durchführen.¹¹¹ Die Bestrahlung ihrer Substrate wurde ebenfalls bei einer Wellenlänge von 254 nm durchgeführt. Dazu nutzten sie Lampen und Reaktor der Firma Rayonet.

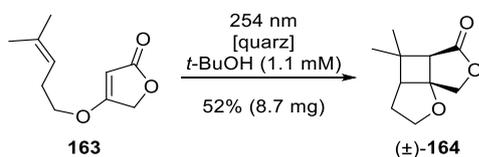


Abbildung 63: Enon-Alken-(2+2)-PCA mit Tetronsäureester **163** von Bach und Mitarbeiter.¹¹¹

Eine Ähnlichkeit zwischen den Substraten **163** und **140n** ist zwar vorhanden, dennoch ist ein Vergleich aufgrund der

Struktur schwierig, da **163** Alkenyl-substituiert ist und **140n** mit einem Alkin dekoriert ist.

Die Bestrahlung des vinylogenen Thioesters **140r** lieferte nach zwanzigstündiger Bestrahlung 21% des gewünschten Ringexpansionsproduktes **148r** zusammen mit 6% des Cyclobutens **141r** und zwei weiteren Nebenprodukten **168** und **170**. Erfreulicherweise konnten die Nebenprodukte **168** und **170** Hinweise auf den mechanistischen Ablauf der Alkin-de Mayo Reaktion geben (siehe Abbildung 66, S. 28). Die Verlängerung des Kohlenstoff-Linkers von zwei auf drei Einheiten zwischen Enon und Alkin wurde erfreulicherweise in der Alkin-de Mayo Reaktion toleriert, sodass eine elfeinhalbstündige Bestrahlung von **140q** das Tetrahydropyran **148q** mit 63% Ausbeute lieferte. Die Cyclohexandion-Derivate **140s–140w** konnten ebenfalls erfolgreich in der intramolekularen Alkin-de Mayo Reaktion eingesetzt werden, sodass die Cyclooctadienone **148s–148w** mit Ausbeuten zwischen 59% und 89% erhalten werden konnten. Dabei konnte **148s**, das 8-Ringpendant zu **148b** in nur 5 h mit 89%, verglichen mit 93% an **148b** in 9 h, erhalten werden. Bei der Bestrahlung des Phenyl-substituierten **140v** konnte neben dem gewünschten Cyclooctadienon **148v** ($R^3 = \text{Ph}$) außerdem das ungewöhnliche Trien **172** mit 21% isoliert werden, welches auch für mechanistische Überlegungen genutzt werden konnte (siehe Abbildung 66, S. 28). Die Bestrahlung des Cycloheptadien-Derivats **140x** für 8.5 h zeigte leider keinerlei Bildungstendenz zum entsprechenden Cyclononadienon **148x**. Nachdem nun die Photochemie der vinylogenen Ester **140a–140x** eingehend untersucht wurde, standen nun die vinylogenen Amide bzw. Imide im Vordergrund. Zunächst wurde das vinyloge Amid **160a** den photochemischen Bedingungen ausgesetzt.

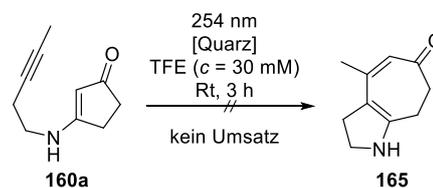


Abbildung 64: Bestrahlung des vinylogenen Amids **160a** führte zu keinem Umsatz.

Die Bestrahlung des vinylogenen Amids **160a** zeigte keinerlei Umsatz, sodass die Amide **160a–160c** in die entsprechenden *tert*-Butylcarbamate **161a–161c** überführt wurden (siehe Abbildung 60). Erfreulicherweise konnte durch eine zweieinhalbstündige Bestrahlung von **161a** ein

¹¹¹ Kemmler, M.; Herdtweck, E.; Bach, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, *2004*, 4582–4595.

kompletter Verbrauch dessen festgestellt werden (DC-Kontrolle). Die NMR-spektroskopische Untersuchung der isolierten Substanz zeigte allerdings, dass es sich um ein Gemisch aus dem gewünschten Ringexpansionsprodukt **162a** und dem Cyclobuten **166a** handelte. Bei der Bestrahlung der vinylogenen Ester konnte das korrespondierende Cyclobuten nie beobachtet werden, lediglich die Bestrahlung des Thioesters lieferte geringe Mengen des Cyclobutens **141r**. Um einen Einblick in den Ablauf der Reaktion zu bekommen, wurde das Cyclobuten **166a** isoliert und anschließend den photochemischen Bedingungen ausgesetzt bzw. in TFE bei 80 °C erhitzt. Bei der Bestrahlung des Cyclobutens **166a** für eine Stunde konnte ein 2:1 Gemisch aus Cycloheptadienon **162a** und Cyclobuten **166a** erhalten werden. Erhitzt man allerdings das Cyclobuten **166a** für 30 min auf 80 °C, kann das Ringerweiterungsprodukt **162a** quantitativ erhalten werden. Erfreulicherweise liefert auch eine längere Bestrahlung von 9.5 h das Cycloheptanoid **162a** mit einer Ausbeute von 95%.

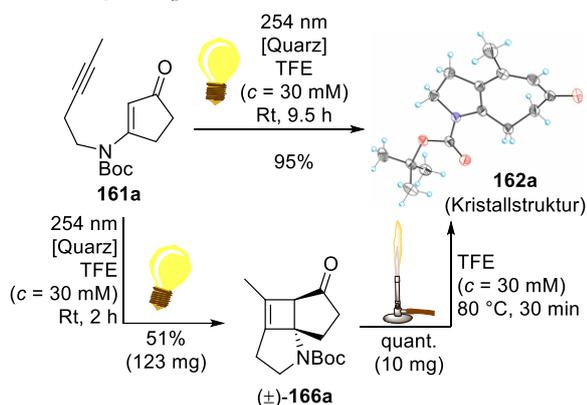


Abbildung 65: Synthese des Cycloheptadienons **162a**; einstufig oder zweistufig mit **166a** als isolierbares Zwischenprodukt.

Auf Basis dieser interessanten Ergebnisse kann vermutet werden, dass die Ringerweiterung selbst kein photochemischer Prozess ist, sondern vielmehr thermischer Natur ist. Ein analoges Verhalten zeigte auch das vinyloge Imid **161b** (mit $R^1 = R^2 = \text{Me}$). Hier konnte selbst nach einer längeren Bestrahlung von 13 h ein Produktgemisch aus Cycloheptadienon **162b** und Cyclobuten **166b** mit einem Verhältnis von 85:15 zu Gunsten des Ringerweiterungsproduktes **162b** erhalten werden. Durch thermisches Einwirken (TFE, 80 °C, 70 min) konnte im Nachgang eine vollständige Umwandlung zu **162b** erzielt werden. Auch **161c** zeigte etwaiges Verhalten. Hier reichte allerdings eine Bestrahlungsdauer von 10 h aus um eine vollständige Umwandlung zu **162c** mit 94% Ausbeute zu erzielen.

3.3.1 Die Mechanismushypothese

Anhand der verschiedenen Substrate die wir in der Alkin-de Mayo Reaktion eingesetzt haben, konnten wichtige Erkenntnisse gesammelt werden, die zur Aufstellung einer Mechanismushypothese dienten. Wie schon erwähnt absorbiert das Modellsubstrat **140b** bei ca. 240 nm in TFE, sodass ein Übergang in den S_2 -Zustand ($\pi\pi^*$) durch Bestrahlung bei 254 nm wahrscheinlich ist. Anschließend ist ein Übergang (IC) in den S_1 ($n\pi^*$), nach Kashes Regel¹¹² wahrscheinlich. Durch einen anschließenden ISC gelangt das Molekül in den T_1 -Zustand, aus dem dann die Bindungsknüpfung ((2+2)-PCA) erfolgen kann, sodass durch eine 5-exo-dig-Cyclisierung das 1,4-Biradikal (\pm)- T_1 -**167b** entsteht. Anschließend könnte (\pm)- T_1 -**167** durch ISC in den S_0 -Zustand übergehen. Die 1,4-biradikaloide Spezies (\pm)- S_0 -**167** könnte dann durch Bindungsbildung in das Cyclobuten (\pm)-*cis*- S_0 -**141** überführt werden. Im Falle des vinylogenen Thioesters **140r** konnte neben dem gewünschten Ringexpansionsprodukt **148r** auch das Cyclobuten (\pm)-**141r** (6%) und Spuren von (\pm)-**168** und **170** isoliert werden. Das Allen (\pm)-**168** könnte aus dem entsprechenden Spiro-1,4-biradikal (\pm)-**167r** durch 1,5-H-Atomabstraktion (1,5-HAT) entstanden sein. Es stützt somit die Theorie, dass nach Anregung zunächst eine 1,4-biradikaloide Spezies wie (\pm)-**167** gebildet wird. Auch die Bildung des Dihydrothiophens **170** könnte aus (\pm)-**167r** resultiert haben. Ebenfalls konnte bei der Reaktion von **140v** ($R^3 = \text{Ph}$) neben dem Cyclooctadienon (\pm)-**148v** auch das Trien **173** isoliert werden. **173** könnte ebenfalls ein Resultat des 1,4-Biradikaloids (\pm)-**167v** sein. Neben dem gewünschtem Ringschluss zum Cyclobuten (\pm)-**141v** könnte durch 1,5-HAT das 1,4-Radikal (\pm)-**171** gebildet werden. Eines der Elektronen des 1,4-Biradikals (\pm)-**171** würde sich dabei in Benzylposition befinden, sodass (\pm)-**171** an Stabilität gewinnen kann. Durch einen Bindungsbruch im 6-Ring (siehe Abbildung 66, (\pm)-**171** grüne Bindung) kann das Trien **172** gebildet werden. So können die gesammelten experimentellen Ergebnisse, die Existenz einer 1,4-biradikaloiden Spezies stützen. Nachdem das Cyclobuten (\pm)-**167** entlang des Reaktionspfades gebildet wurde, steht dieses nun theoretisch an einer Gabelung, an der es mehrere Wege beschreiten könnte. Im konkreten Beispiel von (\pm)- S_0 -**167b** (siehe Abbildung 66, oben) könnte dieses in einem ersten Szenario electrocyclisch geöffnet werden. Electrocyclische Prozesse können dabei entweder photochemisch oder thermisch ablaufen.

¹¹² Kasha, M. *Discuss. Faraday Soc.* 1950, 9, 14–19.

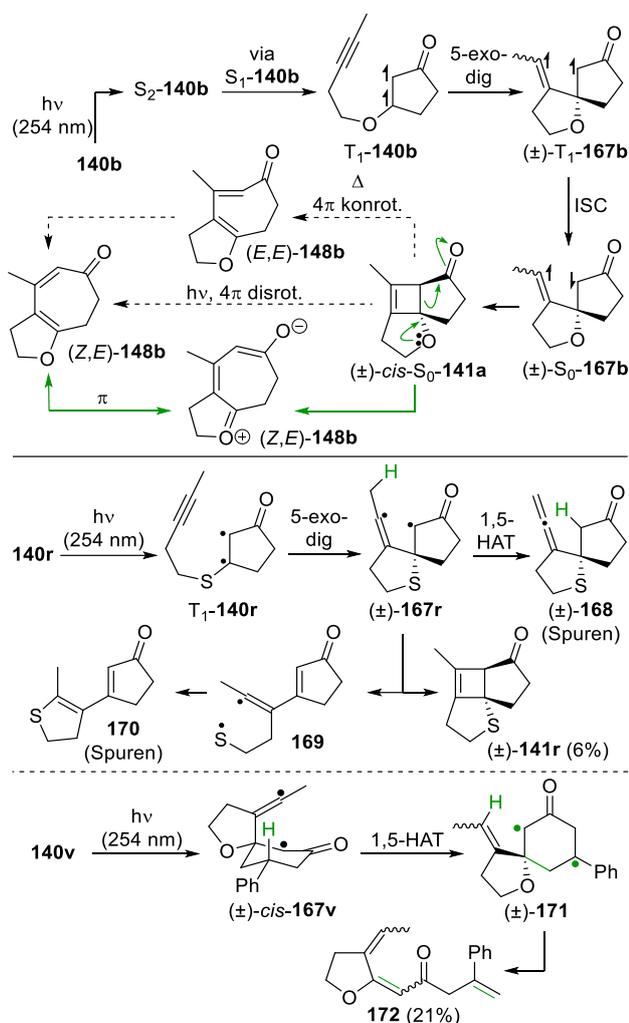


Abbildung 66: Mechanismushypothese zur Alkin-de Mayo Reaktion beispielhaft an Hand von **140b** als Substrat (oben), sowie die experimentell nachgewiesene Bildung der Nebenprodukte von **140r** und **140v** (unten).

Nach Woodward und Hoffmann erfolgt bei einer photochemisch induzierten elektrocyclischen Ringöffnung der Bindungsbruch bzw. die Bindungsbildung disrotatorisch, während sie durch thermische Induktion konrotatorisch erfolgt.¹¹³ Da die Reaktion unter Bestrahlung abläuft, könnte man zunächst annehmen, dass nicht nur die Cyclobuten-Bildung durch Bestrahlung initiiert wird, sondern auch die Ringöffnung. Betrachtet man allerdings die Ergebnisse der Photoreaktion der vinylogenen Imide **161a**–**161c**, so stünde eine photochemisch induzierte Öffnung diesen Ergebnissen entgegen. Die Erwärmung des Cyclobutens (\pm)-**166a** führte vollständig zum Ringexpansionsprodukt **162a**, während die erneute Bestrahlung von (\pm)-**166a** nur zu einem 2:1-Gemisch aus (\pm)-**166a** und **162a** führte (siehe Abbildung 65). Eine photochemische Ringöffnung erweist sich somit als unwahrscheinlich. Die

thermisch induzierte elektrocyclische Ringöffnung müsste durch einen konrotatorischen Verlauf zu (*E,E*)-**148** führen. (*E,E*)-**148** würde durch die beiden *E*-konfigurierten Doppelbindungen eine hohe Ringspannung aufweisen und müsste zum Abbau dieser zum (*Z,E*)-**148** isomerisiert werden. Dies könnten unter den photochemischen Bedingungen und im protischen Lösungsmittel zwar möglich sein, erscheint aber eher unwahrscheinlich. Wahrscheinlicher scheint es, dass der Pfad einer retro-Aldol- bzw. retro-Mannichreaktion (je nach Linker-Atom) eingeschlagen wird, welcher ebenso bei einer klassischen de Mayo Reaktion durchlaufen wird. Wie schon erwähnt (siehe Kapitel 2.3. Die de Mayo Reaktion, S. 16) sind bei einer de Mayo Reaktion die entstehenden 4-Ringe in einem 1,2-Abstand mit einem π -Akzeptor und einem π -Donor substituiert, sodass die inhärente Resonanz die formale Grob-Fragmentierung begünstigt. Durch die Anwesenheit des polar protischen Lösungsmittel TFE könnte ein solcher Fragmentierungsprozess zudem unterstützt werden.

3.4 Post-photochemische Modifizierung

Nachdem wir ein breites Produktspektrum erhalten konnten und uns ebenfalls Einblicke in den mechanistischen Verlauf der Alkin-de Mayo Reaktion verschaffen konnten, sollte nun eine nachträgliche Funktionalisierung durchgeführt werden. Dies geschah im Hinblick auf das Gukulenin A (**144**) (siehe Abbildung 48), wobei nun der 7-Ring möglichst soweit oxidiert werden sollte, sodass es den Tropolon-Einheiten möglichst nahekommt. Dazu wurde das Cyclopentyl-substituierte Cycloheptadienon **148g** als Modells substrat verwendet. Der Abbau der redundanten Methyleneinheit (siehe Abbildung 67, markiert mit X) sollte dabei außeracht gelassen werden. Zunächst sollte der 7-Ring dehydriert werden und C1 mit einem Kohlenstoffrest verknüpft werden (siehe Abbildung 67). Im Falle des Gukulenins (**144**) sollte durch jenen eingeführten Rest die Dimerisierung stattfinden, sodass der eingeführte Rest möglichst ungesättigt sein sollte. Es zeigte sich das Vinylmagnesiumbromid, sowie Ethynylmagnesiumbromid in einer 1,2-Addition an das Enon **148g** angebracht werden können.⁹⁴

¹¹³ (a) Woodward, R. B.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 395–397. (b) Hoffmann, R.; Woodward, R. B. *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 17–22.

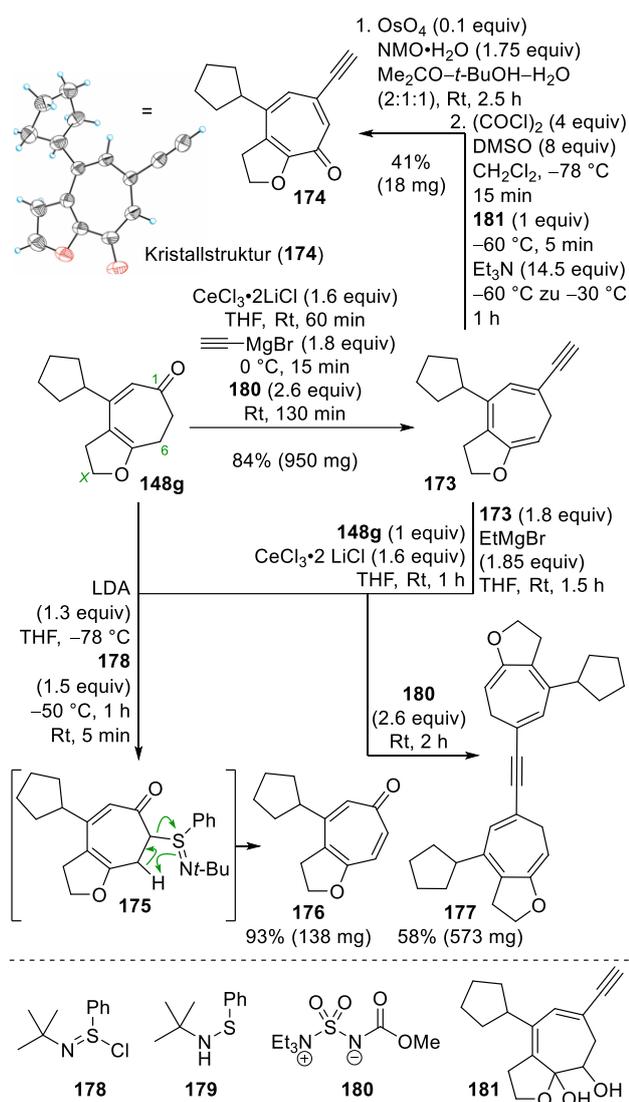


Abbildung 67: Post-photochemische Funktionalisierungen ausgehend vom Cycloheptanoid **148g**

Allerdings lief die 1,2-Addition nicht vollständig ab, da die basischen Reagenzien teilweise auch zur Enolatbildung führten. Durch eine Vorkomplexierung des Ketons **148g** mit dem Knochel-Salz $\text{CeCl}_3 \cdot 2\text{LiCl}$ ^{114,115} konnte eine vollständige 1,2-Addition realisiert werden. Nach vollständiger 1,2-Addition von Etynylmagnesiumbromid an **148g** konnte durch Zugabe des Burgess-Reagenzes (**180**)¹¹⁶ außerdem die Dehydrierung realisiert werden. Interessanterweise fand nicht wie üblich eine 1,2-Eliminierung durch das Burgess-Reagenz (**180**) statt, sondern eine 1,6-Eliminierung, sodass durch dieses Eintopfverfahren das Trienin **173** mit 84% erhalten wurde.

Es stellte sich die Frage, ob diese Additions-Eliminierungs-Sequenz auch dazu genutzt werden kann, um eine Dimerisierung zu realisieren. Erfreulicherweise konnte dies erfolgreich durchgeführt werden. Dazu wurde zunächst in einem Schlenkrohr **148g** vorkomplexiert und in einem weiteren Schlenkrohr **173** mit Ethylmagnesiumbromid metalliert. Das *in situ* gebildete Grignard-Reagenz wurde dann zur Lösung des komplexierten Ketons **148g** hinzugegeben und nach erfolgter 1,2-Addition wurde das Burgess-Reagenz (**180**) zur Reaktionslösung hinzugefügt, sodass das symmetrische Dimer **177** mit einer Ausbeute von 58% erhalten werden konnte. Das Trienin **173** konnte außerdem über 2 Stufen zum α -Tropolonether **174** oxidiert werden. Zunächst wurde durch eine Upjohn-Dihydroxylierung¹⁷ die elektronenreiche Vinylder-Doppelbindung von **173** dihydroxyliert. Das gebildete Diol **181** war relativ labil, sodass es direkt ohne Reinigung in einer Swern-Oxidation¹¹⁸ eingesetzt wurde und der α -Tropolonether **174** mit 41% erhalten werden konnte. Des Weiteren konnte **148g** in den γ -Tropolonether **176** überführt werden. Dazu wurde im ersten Schritt das Cycloheptadienon **148g** mit LDA in das entsprechende Enolat überführt und dieses anschließend mit dem Mukaiyama Reagenz (**178**)¹¹⁹ abgefangen. Das resultierende α -Thioaddukt **175** zerfällt durch intramolekulare Protonenabstraktion anschließend direkt in den γ -Tropolonether **176** und das Sulfensäureamid **179**. So konnte **176** mit einer sehr guten Ausbeute von 93% erhalten werden.

¹¹⁴ Krasovskiy, A.; Kopp, F.; Knochel, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 497–500.

¹¹⁵ Das Reagenz wurde nach der Vorschrift von Knochel (Ref. 114) hergestellt.

¹¹⁶ (a) Atkins, G. M.; Burgess, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4744–4745. (b) Burgess, E. M.; Penton, H. R.; Taylor, E. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5224–5226.

¹¹⁷ VanRheenen, V.; Kelly, R. C.; Cha, D. Y. *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 1973–1976.

¹¹⁸ Omura, K.; Swern, D. *Tetrahedron* **1978**, *34*, 1651–1660.

¹¹⁹ Mukaiyama, T.; Matsuo, J.-i.; Kitagawa, H. *Chem. Lett.* **2000**, *29*, 1250–1251.

Kapitel 4 – Ergebnisse: Cyclohepta[b]indol-Synthese durch Alkin-Aza-de Mayo Reaktion

4.1 Die Idee

Nachdem die Alkin-de Mayo Reaktion anhand vieler Beispiele sehr gut elaboriert werden konnte, flammte die Idee auf, den C2-Linker zwischen Alkin und Enon in einen Benzolring zu integrieren.¹²⁰ Aus diesen Phenylamin-basierenden vinylogenen Imiden könnte durch Anwendung der Alkin-Aza-de Mayo Reaktion das Strukturmotiv der Cyclohepta[b]indole (**1**) aufgebaut werden (siehe Abbildung 68).

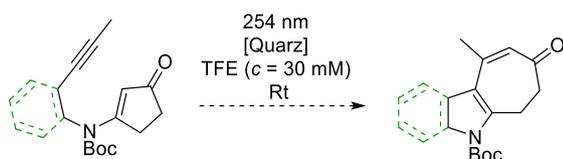


Abbildung 68: Idee zur Synthese von Cyclohepta[b]indolen.

Die vinylogenen Imide dieses Typs könnten auf Aniline zurückgeführt werden, die in *ortho*-Position entsprechend substituiert sind, sodass ein Alkin-Rest installiert werden könnte. Zu diesem Zwecke wurden *o*-Iodaniline ausgewählt, die in vielen Variationen kommerziell verfügbar sind. Durch eine Sonogashira Kreuzkupplung könnten sie in die korrespondierenden *o*-alkylierte Aniline überführt werden.

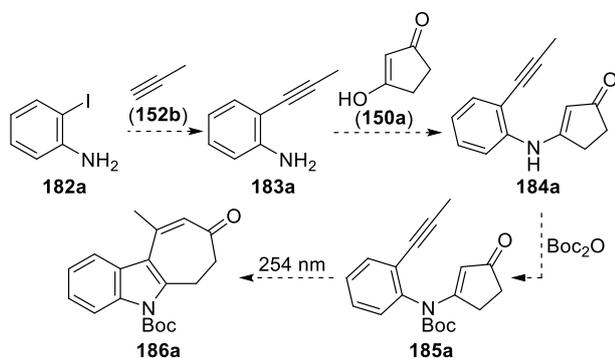


Abbildung 69: Mögliche Synthesestrategie ausgehend von **182a**, **152b** und **150a**.

Der Aminbaustein könnte dann analog zur aliphatischen Amid-Synthese (siehe S. 24) mit Cyclopentan-1,3-dion (**150a**) kondensiert werden können. Die vinylogenen Amide könnten anschließend, ebenfalls analog (siehe S. 24) in die *t*-Butylcarbamate überführt werden. Diese Photovorläufer könnten dann den etablierten photochemischen Bedingungen ausgesetzt werden, um dadurch Cyclohepta[b]indolone zugänglich machen zu können.

Unerfreulicherweise war es möglich durch Bestrahlung des Testsubstrats **185a**, dieses in das Cyclohepta[b]indol-Derivat **186a** zu überführen.

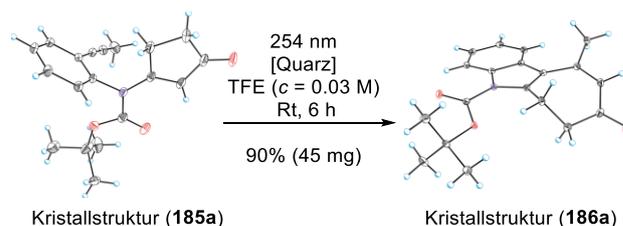


Abbildung 70: Erste photochemische Synthese eines 6,7-Dihydrocyclohepta[b]indol-8-ons (**186a**).

Das erhaltene Photoprodukt besitzt den Grundkörper eines 6,7-Dihydrocyclohepta[b]indol-8(*SH*)-ons. Zur Vereinfachung wird im Folgenden, falls nicht notwendig, nur der Ausdruck Cyclohepta[b]indol verwendet.

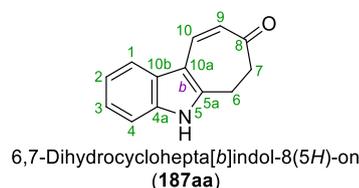


Abbildung 71: Struktur des 6,7-Dihydrocyclohepta[b]indol-8(*SH*)-on-Grundkörpers.¹²¹

Nachdem das erste Cyclohepta[b]indol **186a** erfolgreich synthetisiert wurde, sollte nun auch hier die Belastbarkeit der intramolekularen Alkin-Aza-de Mayo Reaktion zur Synthese dieser Stoffklasse geprüft werden, in dem eine Vielzahl an verschiedenen Substraten eingesetzt werden sollte.

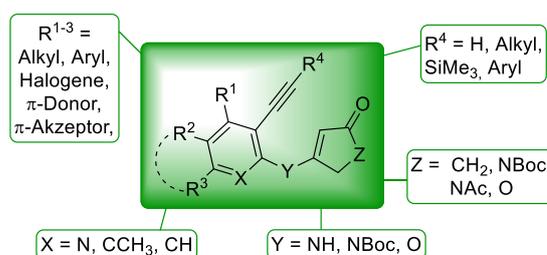


Abbildung 72: Mögliche Substratvariationen.

¹²⁰ Mein Dank für diese großartige Idee, aus der dieses Projekt resultierte, gilt David!

¹²¹ Nummerierung der Atome erfolgte durch ChemDraw 18.1 (basierend auf IUPAC und CAS).

4.2 Synthese der *o*-alkinylierten Aniline

Wie bereits erwähnt, sollen *o*-Iodaniline als Startmaterial dienen, um diese durch Sonogashira Kreuzkupplung in die korrespondierenden *o*-alkinylierten Aniline zu überführen. Dazu wurden die *o*-Iodanilinderivate **182a–182t**, **182v–182x** in THF gelöst. Anschließend wurde das zu kuppelnde Alkin **152b/188c–188f**, Triethylamin und CuI hinzugegeben. Durch die Komplexierung des CuI mit dem terminalen Alkin zeigte sich meist ein kleiner Farbumschlag von farblos zu gelblich oder grünlich. Schließlich wurde PdCl₂(PPh₃)₂ hinzugegeben und die Suspension färbte sich dunkelbraun bis schwarz. Erfreulicherweise konnten die meisten *o*-Iodanilinderivate kommerziell erworben werden. 25 g des *o*-Iodanilins (**182a**) kosteten lediglich 13 GBP.¹²² **182a** konnte genutzt werden um die Aminbausteine **183a**, **183c–183f** zugänglich zu machen. Auch das 3-Iod-2-pyridinamin (**182b**) konnte in analoger Weise in das 3-(1-Propin-1-yl)-2-pyridinamin (**183b**) überführt werden.

183g, **183h** sowie **183k–183t** konnten aus den kommerziell verfügbaren Iodanaloga **182g**, **182h** und **182k–182t** erhalten werden.¹²³ Die *o*-Iodaniline **182i** und **182j** mussten aus den Anilinen **188** und **189** durch Iodierung erst synthetisiert werden. Dazu wurden die Aniline **188** und **189** in einem Lösungsmittelgemisch aus DMSO und CH₂Cl₂ gelöst und bei 0 °C wurde festes NIS hinzugegeben. Nach kurzen Reaktionszeiten von 10–15 min konnten die *o*-Iodaniline **182i** und **182j** erhalten werden.

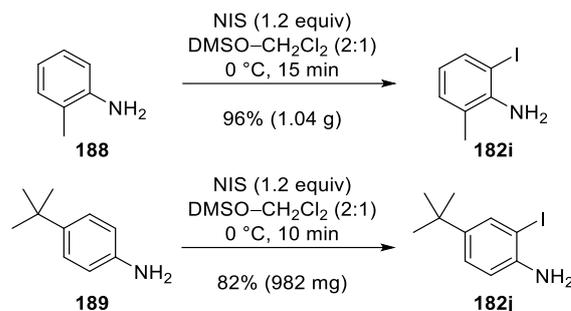


Abbildung 73: Synthese der Iodaniline **182i** und **182j**.

Tabelle 10: Synthese der *o*-alkinylierten Aniline **183a–183t**.^[a]

$\begin{array}{c} \text{R}^2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{I} \\ \\ \text{R}^3 \\ \\ \text{X} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \xrightarrow[\text{THF, Rt}]{\begin{array}{c} \text{(152b, 188c–188f)} \\ \text{Et}_3\text{N} \\ \text{CuI} \\ \text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2 \end{array}} \begin{array}{c} \text{R}^2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{C}\equiv\text{C-R}^4 \\ \\ \text{R}^3 \\ \\ \text{X} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$		$\equiv\text{C-R}^4$ 152b , R ⁴ = Me 188c , R ⁴ = SiMe ₃ 188d , R ⁴ = CH ₂ OH 188e , R ⁴ = (CH ₂) ₄ OH 188f , R ⁴ = (CH ₂) ₇ CH ₃		
2 h (91%, 815 mg)	80 min (88%, 531 mg)	40 min (98%, 415 mg)	2 h (92%, 551 mg)	2.5 h (78%, 780 mg)
5 h (85%, 178 mg)	6 h (86%, 267 mg)	2.5 h (90%, 600 mg)	1.5 h (78%, 333 mg)	1.5 h (93%, 316 mg)
40 min (638 mg, 98%)	2.5 h (92%, 605 mg)	2.5 h (86%, 583 mg)	1.5 h (90%, 282 mg)	50 min (95%, 864 mg)
19.5 h (97%, 690 mg)	35 min (87% (146 mg)	45 min (91% ^[b])	30 min (93%, 639 mg)	3 h (87%, 638 mg)

[a] Ausbeuten beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf das Reinprodukt nach Säulenchromatographie. [b] Produkt **183r** enthält 4% *m/m* EtOAc.

¹²² <http://www.fluorochem.co.uk/Products/Product?Code=001038> (Aufgerufen am: 21.10.2019).

¹²³ Die Aniline **183m**, **183r**, **183p**, **183t**, **183w** und **183x** sowie die darauf basierenden Substrate wurden von Daniel Hafki im Rahmen

von Praktika und seiner Masterarbeit synthetisiert: Hafki, D. Masterarbeit, TU Dortmund, Dortmund, 2018.

Die *o*-Iodaniline **182i** und **182j** konnten anschließend ebenfalls alkyliert werden. Mit den Anilinen **183g**–**183i** konnten nun drei von vier möglichen Positionen zur Substitution am Aromaten abgedeckt werden. Nun sollte auch durch Alkylierung des 2-Iod-3-methylanilin (**182u**) die vierte mögliche Position abgedeckt werden.

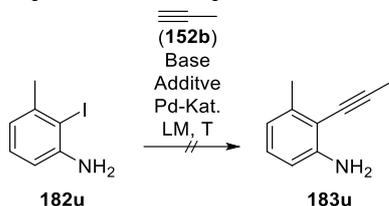


Abbildung 74: Versuch der Alkylierung von **182u**.

Leider scheiterten alle Versuche zur Synthese von **183u**. Neben den etablierten Reaktionsbedingungen (Et_3N , CuI, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$) wurde Triethylamin durch Pyrrolidin bzw. Diisopropylamin ersetzt und $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ wurde durch PdCl_2 ersetzt. Auf CuI wurde teilweise verzichtet. Unabhängig von den gewählten Reaktionsbedingungen zeigte sich, dass je länger die Reaktion lief, desto größer wurde die Zersetzung des eingesetzten Startmaterials **182u**.

Neben den Anilinen **183a**–**183t** konnten auch linear anellierte Anilinderivate wie **183v**, **183w** und **183x** über mehrere Stufen zugänglich gemacht werden.

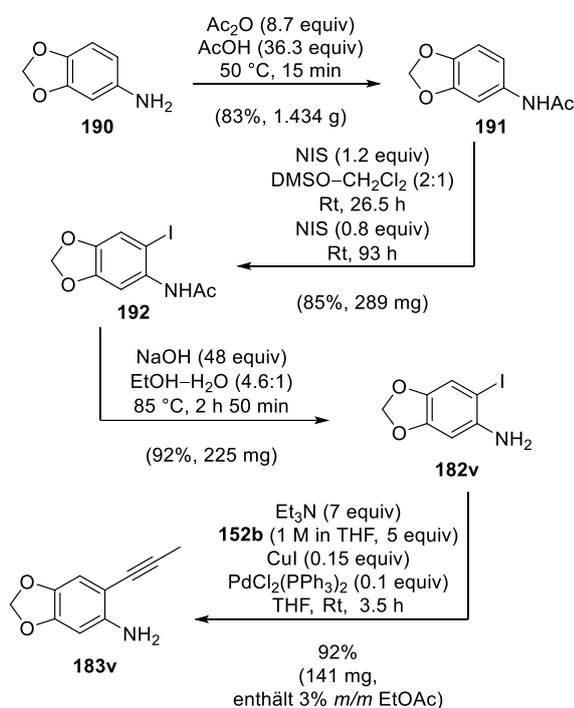


Abbildung 75: Vierstufige Synthese des Propinylanilins **183v**.

Die Synthese des Iodanilins **182v** war bereits literaturbekannt und so konnte die Vorschrift für die Acetamidbildung und dessen Spaltung nach Iodeinführung übernommen werden.¹²⁴ Die Iodierung wurde analog zur Synthese von **182i** und **182j** durchgeführt. Dabei waren die langen Reaktionszeiten für einen vollständigen Umsatz ebenso maßgebend, wie die Zugabe des NIS in zwei Portionen. Das Iodanilin **182v** konnte dann den etablierten Bedingungen der Sonogashira Kreuzkupplung unterzogen werden, sodass **183v** erhalten werden konnte. Das Naphthalin-Derivat **183w** konnte über drei Stufen ausgehend von 3-Amino-2-naphthalinsäure (**193**) hergestellt werden. Zur Synthese von **182w** aus **193** konnte auf eine literaturbekannte Sequenz zurückgegriffen werden. Dabei wurde **193** durch eine Sandmeyer-Reaktion in die *o*-Iodsäure **194** überführt und diese dann (ohne vorherige Reinigung) einer Curtius-Umlagerung unterzogen, sodass das 3-Iodnaphthalin-2-amin (**182w**) erhalten werden konnte.¹²⁵ **182w** wurde anschließend, ebenfalls ohne vorherige Reinigung, in der Kreuzkupplung eingesetzt, sodass über drei Stufe **183w** mit einer Ausbeute von 54% erhalten werden konnte.

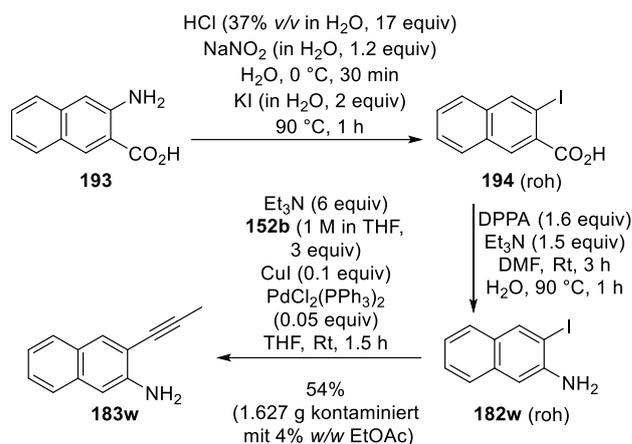


Abbildung 76: Synthesesequenz bestehend aus Sandmeyer-Reaktion, Curtius-Umlagerung und Sonogashira-Kreuzkupplung.¹²⁵

Des Weiteren konnte das Tetralin **183x** synthetisiert werden. Dies gestaltete sich etwas schwieriger, da bei der Iodierung zwei Positionsisomere gebildet wurden. Glücklicherweise reagierte das lineare Iodotetralin **182x** bevorzugt in der Kreuzkupplung, sodass **183x** mit Spuren des unerwünschten Isomers **197** erhalten wurde. **183x** konnte leider nur mit einer geringen Ausbeute von 14% erhalten werden. Die geringe Ausbeute resultierte zum Glück nicht aus der Zersetzbarkeit des Startmaterials **182x**,

¹²⁴Patel, H. J.; Patel, P. D.; Ochiana, S. O.; Yan, P.; Sun, W.; Patel, M. R.; Shah, S. K.; Tramentozzi, E.; Brooks, J.; Bolaender, A.; Shrestha, L.; Stephani, R.; Finotti, P.; Leifer, C.; Li, Z.; Gewirth, D. T.; Taldone, T.; Chiosis, G. *J. Med. Chem.* **2015**, *58*, 3922–3943.

¹²⁵Ishibashi, J. S. A.; Marshall, J. L.; Mazière, A.; Lovinger, G. J.; Li, B.; Zakharov, L. N.; Dargelos, A.; Gracia, A.; Chrostowska, A.; Liu, S.-Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15414–15421.

sondern aus dessen Reaktionsträgheit, sodass 83% der Ausgangsmaterialien **196** und **182x** in einem Verhältnis von 78:22 zu Gunsten von **196** reisoliert werden konnten.

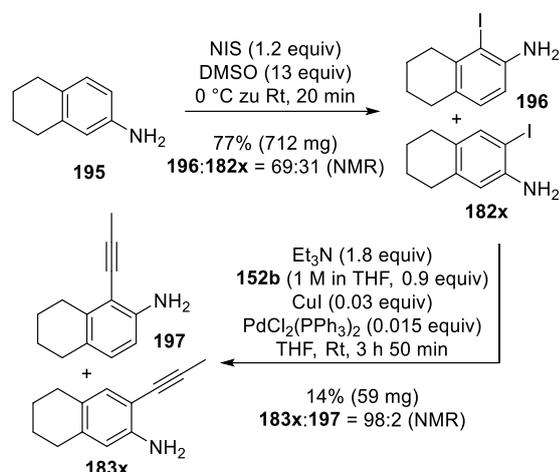


Abbildung 77: Synthese des alkylierten Tetralins **183x**, leicht verunreinigt mit Spuren des Positionsisomers **197**.

Neben der Vielzahl an Anilin-Derivaten wurde außerdem das *o*-alkylierte Phenol **201** hergestellt. Dabei konnte auf eine literaturbekannte Synthesestrategie, ausgehend von *o*-Iodphenol **198**, zurückgegriffen werden.¹²⁶

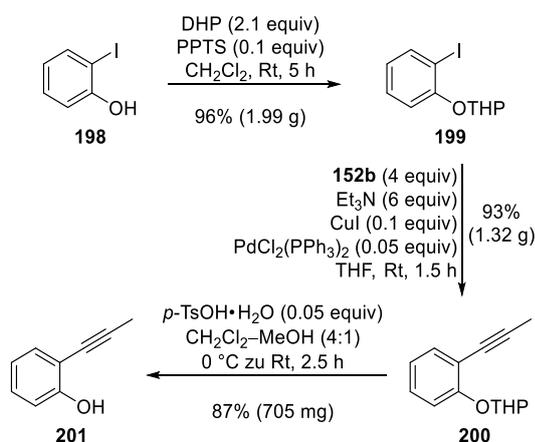


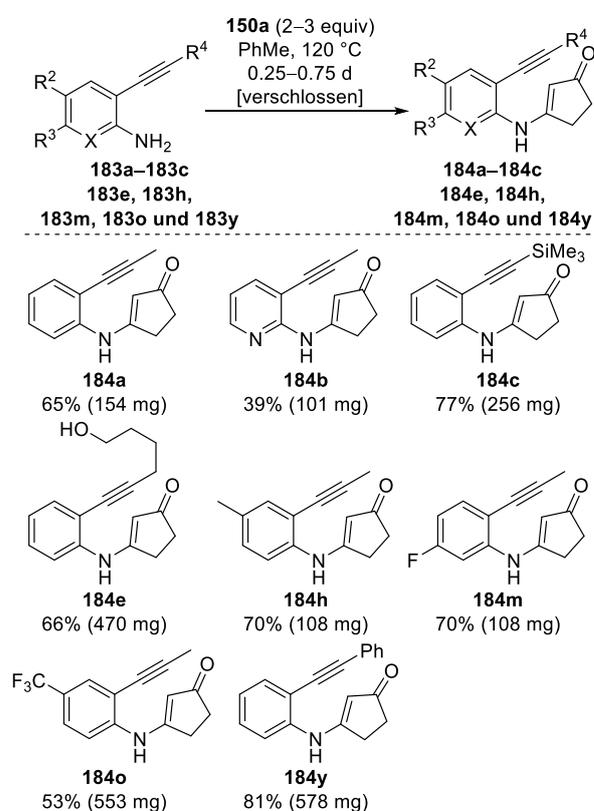
Abbildung 78: Synthese des *o*-Propinylphenol **201**.¹²⁶

198 wurde zunächst mit DHP zum Acetal **199** umgesetzt. **199** konnte dann in der Sonogashira Reaktion eingesetzt werden, sodass das alkylierte Acetal **200** erhalten werden konnte. Zunächst wurden Versuche unternommen, dass freie Phenol **198** in der Kreuzkupplung einzusetzen, dabei kam es allerdings zu dessen Zersetzung sodass ein Überführen in das Dihydropyranylacetal **199** notwendig war. Das alkylierte Acetal **200** konnte unter leicht sauren Bedingungen zum freien Phenol **201** gespalten werden.

4.3 Synthese der vinylogenen Amide

Zur Synthese der vinylogenen Amide wurden verschiedene Methoden entwickelt. Dies war notwendig, da je nach Substitutionsart der Aniline die Reaktionseigenschaften anders waren. Um die Amine **183a–183c**, **183e**, **183h**, **183m**, **183o** und **183y** mit 1,3-Cyclopentandion (**150a**) zu kondensieren, wurden beide Komponenten in Toluol gelöst und für mehrere Stunden (ca. 7–20 h) in einem Druckgefäßrohr auf 120 °C erhitzt. So konnten die vinylogenen Amide **184a–184c**, **184e**, **184h**, **184m**, **184o** und **184y** erfolgreich zugänglich gemacht werden.¹²⁷

Tabelle 11: Unkatalysierte Kondensation zur Synthese der Amide **184a–184c**, **184e**, **184h**, **184m**, **184o** und **184y**.^[a]



[a] Ausbeuten beziehen sich auf das Reinprodukt nach Säulenchromatographie.

Mit Ausnahme von **184b** und **184o** konnten die vinylogenen Amide **184a**, **184c**, **184e**, **184h**, **184m**, **184y** mit einer guten Ausbeute zugänglich gemacht werden. Allerdings viel auf, dass bei der Reaktion stets ein schwerlöslicher brauner Rand am Glasrohr haften blieb. Spuren dieser Verunreinigung¹²⁸ konnten teilweise nicht durch Aufarbeitung und anschließender Säulenchromatographie abgetrennt werden. Um dies zu verbessern, sollten mildere

¹²⁶ M. W. Carson, M. W. Giese and M. J.; Coghlan *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2701–2704.

¹²⁷ Das Anilin **183y** wurde kommerziell erworben.

¹²⁸ Die Verunreinigungen bilden sich wahrscheinlich durch das starke Erhitzen auf 120 °C.

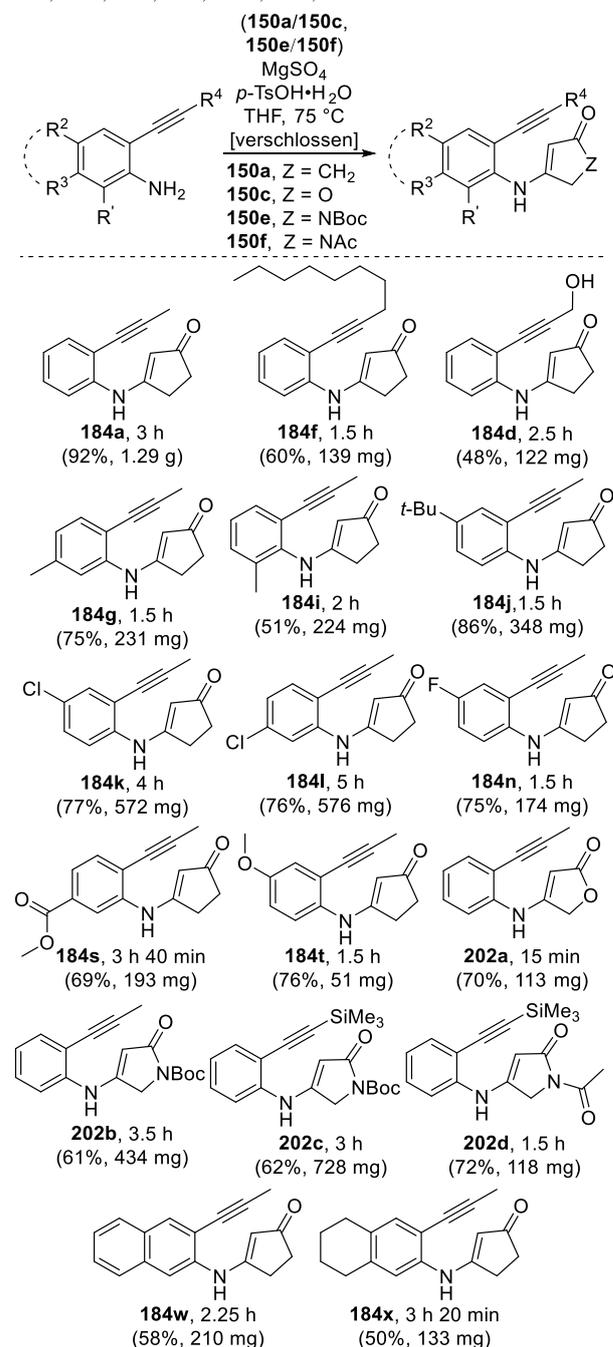
Reaktionsbedingungen gefunden werden, dabei war die Idee die eingesetzte 1,3-Dicarbonylverbindung durch eine Lewis-Säure zu aktivieren und so den nucleophilen Angriff des Anilins auch schon bei einer geringeren Reaktionstemperatur zu ermöglichen. Dazu wurde der vinyloge Methylester **138** und LiCl mit dem Anilin in THF gelöst und bei 75 °C gerührt, dabei konnte allerdings kein Umsatz erkannt werden (Eintrag 1). Deswegen wurde *p*-TsOH·H₂O (1 equiv) hinzugegeben, wodurch eine Produktbildung (DC-Kontrolle) zuerkennen war (*p*-TsOH·H₂O-Zugabe nicht in Tabelle aufgenommen). Bei der Verwendung des vinylogen Säurechlorids **150d** oder der vinylogen Carbonsäure **150a** konnte die Bildung des vinylogen Amids **184a** ebenfalls beobachtet werden. Da durch den alleinigen Einsatz des LiCl mit **138** zuerst kein Umsatz beobachtet werden konnte, bei der Verwendung von **150a** bzw. **150d** mit LiCl jedoch schon (Eintrag 1 und 3), scheint das Agieren des LiCl als Lewis-Säure eher unwahrscheinlich. Vielmehr sieht es so aus, dass LiCl das entstehende Reaktionswasser und wahrscheinlich das aus *p*-TsOH·H₂O bindet und so das Gleichgewicht der Reaktion positiv beeinflusst. Aufgrund dessen wurde LiCl durch das deutlich günstigere MgSO₄ ersetzt und auch die Säure wurde nur noch in katalytischen Mengen eingesetzt. So konnte durch die optimierten Bedingungen 92% des vinylogen Amids **184a** (Eintrag 6 vs. alte Reaktionsbedingungen: 65%, siehe Tabelle 11) erhalten werden.

Tabelle 12: Reaktionsoptimierung der Kondensation.

Eintrag	X (equiv)	Additiv (equiv)	<i>p</i> -TsOH·H ₂ O/equiv	Zeit	Umsatz ^[a] o. Ausbeute ^[b] /%
1	OMe (2.5)	LiCl (3.5)	–	45 min	×
2	Cl (2.5)	LiCl (3.5)	1	1.5 h	✓
3	Cl (2.5)	–	1	15 min	✓
4	OH (2.5)	LiCl (3.5)	1	25 min	✓
5	OH (2.5)	MgSO ₄ (3.5)	1	1 h	✓
6	OH (2)	MgSO ₄ (3)	0.1	2	92% (149 mg)

[a] Umsatz wurde nur anhand der DC-Kontrolle festgestellt (keine Quantifizierung). [b] Ausbeute nach säulenchromatographischer Reinigung

Außerdem konnte die Synthese der vinylogenen Amide dadurch optimiert werden, dass die Reaktionsmischung zum Abbruch mit einer wässrigen K₂CO₃-Lösung verdünnt wurde, wodurch beim Aufarbeitungsprozess **150a/150c/150e/150f** aus der organischen Phase entfernt werden könnten.

Tabelle 13: Synthese der vinylogenen Amide **184a**, **184d**, **184f**, **184g**, **184i–184l**, **184n**, **184s**, **184t**, **184x**, **202a–202d**^[a]

[a] **150a/150c/150e/150f** (1.5–2.5 equiv), MgSO₄ (1.5–3.5 equiv), *p*-TsOH·H₂O (0.1 equiv); die Ausbeuten beziehen sich auf das Reinprodukt nach Säulenchromatographie.

Das vinyloge Amid **184a** (R⁴ = Me) konnte auch im Grammmaßstab mit einer sehr guten Ausbeute von 92% erhalten werden. Die aliphatisch substituierten vinylogenen Amide

184f, **184g**, **184i** und **184j** konnten mit Ausbeuten zwischen 51–86% erhalten werden. Dabei ist die mittelmäßige Ausbeute von 51% wohl darauf zurückzuführen, dass neben dem gewünschten Produkt **184i** ($R' = \text{Me}$) auch ein nicht identifiziertes Nebenprodukt entstand, welches einen sehr ähnlichen R_f -Wert aufwies und sich nur durch Umkristallisieren abtrennen ließ. **184d** ($R^4 = \text{CH}_2\text{OH}$) konnte nur mit einer Ausbeute von 48% isoliert werden, dies lag wahrscheinlich daran, dass neben dem gewünschten Amid, auch der vinyloge Ester als Nebenprodukt entstanden war. Die halogenierten Anilide **184k**, **184l**, **184n** konnten mit einer guten Ausbeute im Bereich von 75% erhalten werden. Bei der Synthese von **184s** und **184t** konnte kein wesentlicher Effekt in der Kondensationsreaktion der *meta*-ständigen Ester-Gruppe ($R^3 = \text{CO}_2\text{Me}$) bzw. der *para*-ständigen Methoxy-Einheit ($R^2 = \text{OMe}$) beobachtet werden.¹²⁹ Neben den verschiedenen substituierten Anilinen, konnten auch andere cyclische Carbonsäure-Derivate wie **150c**, **150e**¹³⁰, **150f**¹³¹ eingesetzt werden. Das Tetronat **202a** konnte mit 70% isoliert werden und die Tetramate **202b–202d** mit Ausbeuten im Bereich von 62–72%. Da Tetronate bekannte Substrate für (2+2)-PCA sind, lag die Hoffnung darauf, dass durch die Veränderung des Substrats (vgl. Tetronat **140n** zeigte keine Reaktion, siehe Tabelle 9, S. 25), die Photoreaktion erfolgreich verlaufen könnte. Auf Basis der Tetramate **202b–202d** könnte durch eine erfolgreiche Alkin-Aza-de Mayo Reaktion das Grundgerüst eines Azepino[3,4-*b*]indols aufgebaut werden, welches zum Beispiel im Naturstoff Anoectochin (**11**) zu finden ist (siehe Abbildung 5, S. 2). Des Weiteren konnte **184w** ausgehend vom Aminonaphthalin **183w** und **184x** ausgehend vom Tetralin **183x** synthetisiert werden.

Interessanterweise konnten die Bedingungen der milderen Kondensationsmethode (mit *p*-TsOH·H₂O und MgSO₄ in THF bei 75 °C) zur Synthese der vinylogen Ester (vgl. Tabelle 6, S. 22) nicht verwendet werden.

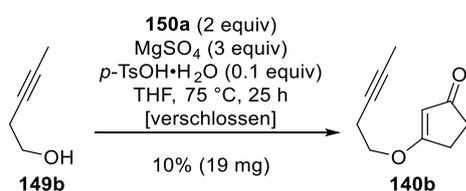


Abbildung 79: Versuch der Synthese des vinylogenen Esters **140b** in THF mit MgSO₄ als Additiv.

Die Umsetzung von 100 mg **149b** lieferte lediglich 19 mg des vinylogenen Ester **140b**. Zunächst konnte eine rasche Produktbildung erkannt werden. Nach einiger Zeit schien die Reaktion allerdings zum Stillstand gekommen zu sein (DC-Kontrolle). Möglicherweise könnte das MgSO₄ nicht nur das Kristallwasser der Sulfonsäure gebunden haben, sondern auch den Alkohol **149b**, wodurch das Erliegen der Reaktion erklärt werden könnte.

Die π -Akzeptor-substituierten Aniline **183p–183r** konnten mit Hilfe der neu entwickelten Kondensationsbedingungen (siehe Tabelle 13) nicht zu den entsprechenden vinylogenen Amidinen **184p–184r** umgesetzt werden. So wurde die Synthese dieser Substrate **184p–184r** zunächst nicht weiterverfolgt. Anfang 2019 veröffentlichten Bach und Mitarbeiter die Synthese vinylogener Amide, die ebenfalls π -Akzeptor-substituiert waren.¹³² Dabei verwendeten sie Yb(OTf)₃ in katalytischen Mengen und führten die Kondensation von **203** mit **156c** bei Raumtemperatur in Acetonitril durch.

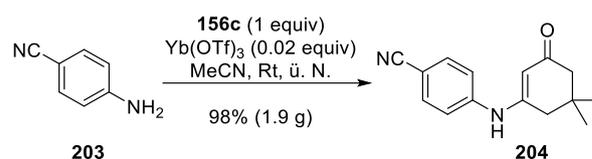


Abbildung 80: Bachs Yb(OTf)₃-katalysierte Amid Synthese.¹³²

Es zeigte sich, dass die *o*-alkinylierten Aniline **183p–183r** bei Raumtemperatur deutlich langsamer reagierten, als die von Bach und Mitarbeiter verwendeten Aniline, wie **203**.

Tabelle 14: Yb(OTf)₃-katalysierte Synthese von **184p–184r**.^[a]

Reaction scheme showing the synthesis of amide **184p–184r** from aniline **183p–183r**. Reagents: **150a** (2–2.4 equiv), Yb(OTf)₃ (0.2–0.26 equiv), MeCN, 55 °C, [verschlossen].

Produkt	EWG	Zeit/h	Ausbeute/%	mg
184p	-CN	24	74	167
184q	-NO ₂	26	64	139
184r	-CO ₂ Me	24	68	276

[a] Die Ausbeuten beziehen sich auf das Reinprodukt nach Säulenchromatographie.

Die Erhöhung der Reaktionstemperatur von Raumtemperatur auf 55 °C und eine Erhöhung der Katalysatorbeladung von 2 mol% auf 20 mol% lieferte

¹²⁹ Die Bezeichnung *meta* und *para* beziehen sich dabei auf die Positionen relativ zur Amino-Gruppe am Aromaten.

¹³⁰ Fort, D. A.; Woltering, T. J.; Nettekoven, M.; Knust, H.; Bach, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10169–10172.

¹³¹ Banales Mejia, F.; Lafferty, M. M.; Melvin, S. J.; Truax, N. J.; Kean, M. H.; Pelkey, E. T. *Synlett* **2017**, 28, 260–264.

¹³² Modha, S. G.; Pöthig, A.; Dreuw, A.; Bach, T. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 1139–1153.

schließlich die Akzeptor-substituierten vinylogenen Amide **184p**–**184r** mit guten Ausbeuten zwischen 64% und 74%.

Nachdem der freie Propargylalkohol **184d** bereits synthetisiert werden konnte (siehe Tabelle 13) sollte auch der entsprechende TBS-Ether **184z** zugänglich gemacht werden. Das mit einem Propargylalkohol dekorierte vinyloge Amid **184d** zeigte unter den gängigen Silylierungsbedingungen mit TBSCl und Imidazol keine Reaktion, sodass das Anilin **183d** ($R^4 = \text{CH}_2\text{OH}$) nach erfolgter Sonogashira Reaktion silyliert wurde. Danach sollte die Kondensation des Anilins **183z** ($R^4 = \text{CH}_2\text{OSiMe}_2t\text{-Bu}$) mit 1,3-Cyclopentandion (**150a**) erfolgen. Leider war bei jeder der drei entwickelten Kondensationsmethoden neben der Bildung des gewünschten Produktes **184z**, auch eine partielle Spaltung des Silylethers **184z** zu **184d** zu beobachten, sodass ein Gemisch aus **184d** und **184z** entstand. Da es sich bei **183z** nicht um ein Akzeptor-substituiertes Anilin handelte, wurde die $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ -katalysierte Kondensation bei Raumtemperatur statt 55 °C durchgeführt.

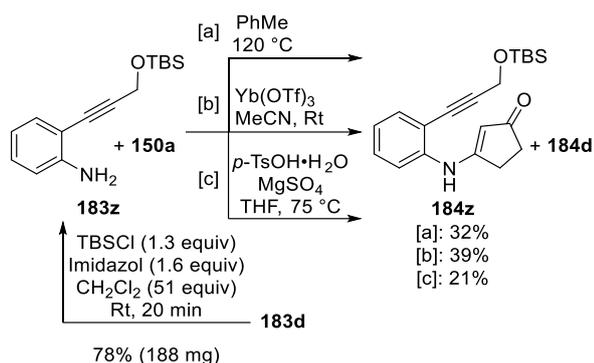


Abbildung 81: Synthese von **184z**. Die Ausbeute an **184d** wurde nicht quantifiziert. [a] **150a** (2 equiv), PhMe, 120 °C 17 h, 32%; [b] **150a** (2.5 equiv), $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ (0.18 equiv), MeCN, Rt, 2 h, 39%; [c] **150a** (2.5 equiv), MgSO_4 (3.5 equiv), $p\text{-TsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0.1 equiv), THF, 3.5 h, 21%.

Durch die $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ -Katalyse bei Raumtemperatur konnte **184z** mit 39% erhalten werden. Das als Nebenprodukt entstehende **184d** konnte säulenchromatographisch abgetrennt werden.

Auch zur Synthese des vinylogenen Amids **184v** konnten die etablierten Reaktionsbedingungen nicht verwendet werden. Bei der unkatalysierten Variante in Toluol, sowie in THF mit $p\text{-TsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ und MgSO_4 konnte zwar das Produkt **184v** beobachtet werden, allerdings bildeten sich auch Nebenprodukte (DC-Kontrolle). Durch das Ersetzen von MgSO_4 durch 5 Å Molekularsieb und einer erniedrigten

Reaktionstemperatur von 45 °C konnte **184v** schließlich mit 56% Ausbeute sauber isoliert werden.

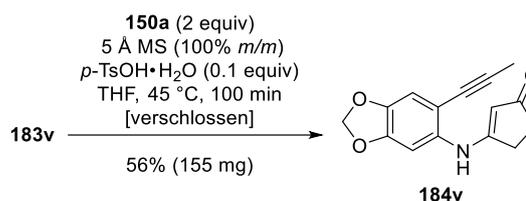


Abbildung 82: Synthese von **184v**.

Des Weiteren konnte mit dem Phenol **201** der vinyloge Ester zugänglich gemacht werden. Häufig werden zur Kondensation von Phenolen mit 1,3-Dicarbonylverbindungen diese als aktivierte Spezies, wie beispielsweise vinyloge Säurechloride oder -bromide, eingesetzt.¹³³ Alternativ können die 1,3-Cycloalkandione mit PBr_3 aktiviert werden.¹³⁴ Da bereits das vinyloge Säurechlorid **150d** synthetisiert wurde, wurde dieses zur Synthese des vinylogenen Esters **205** verwendet. Leider verlief die Synthese des Esters **205** durch Umsetzen von **201** mit dem Säurechlorid **150d** und $\text{KO}t\text{-Bu}$ nicht vollständig ab.

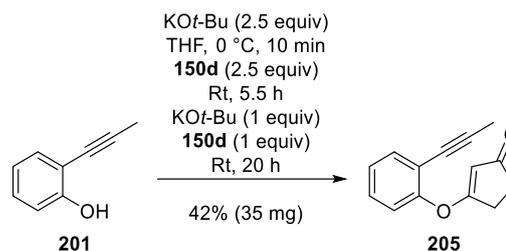


Abbildung 83: Synthese des vinylogenen Esters **205**.

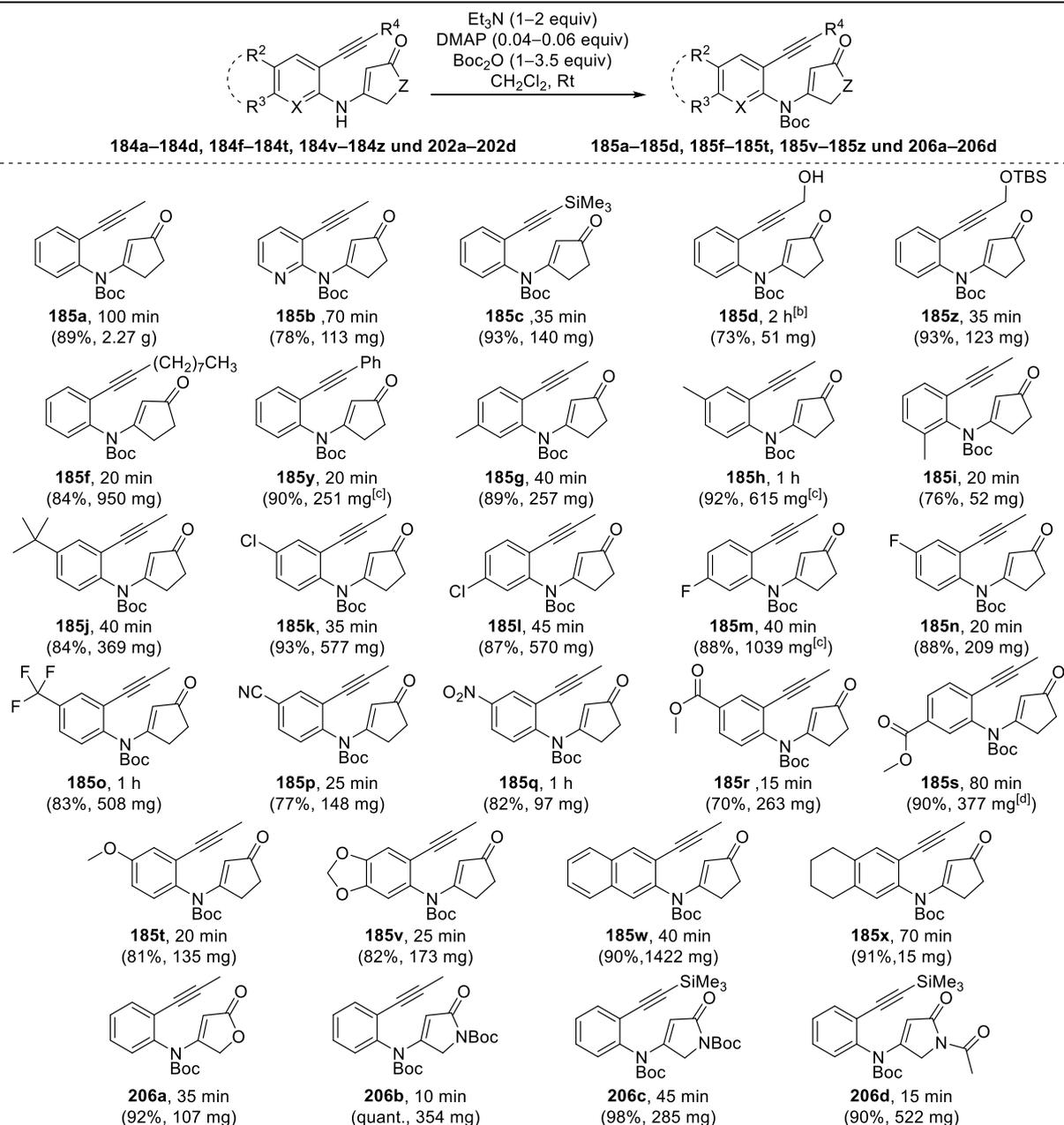
Eine Optimierung fand aus Zeitgründen nicht statt, sodass der vinyloge Ester mit einer Ausbeute von maximal 42% erhalten werden konnte.

4.4 Synthese der vinylogenen Imide

Nachdem die vinylogenen Amide **184a**–**184d**, **184f**–**184t**, **184v**–**184z** und **202a**–**202d** synthetisiert werden konnten, sollten diese nun durch Carbamat-Bildung in die entsprechenden *t*-Butylcarbamate **185a**–**185d**, **185f**–**185t**, **185v**–**185z** und **206a**–**206d** überführt werden.

¹³³ Nozoe, T.; Wakabayashi, H.; Shindo, K.; Ishikawa, S. *Chem. Lett.* **1995**, *24*, 27–28.

¹³⁴ Matoba, K.; Tokizawa, M.; Morita, T.; Yamazaki, T. *Chem. Pharm. Bull.* **1985**, *33*, 368–372.

Tabelle 15: Synthese der vinylogen Imide 185a–185d, 185f–185t, 185v–185z und 206a–206d^[a]

[a] Die Ausbeuten beziehen sich auf das Reinprodukt nach Säulenchromatographie. [b] Boc₂O wurde in CH₂Cl₂ gelöst und mit Hilfe einer Spritzenpumpe über 1 h zur Lösung hinzugegeben. Die Reaktion wurde anschließend noch 1 h gerührt. [c] Enthält 1% *m/m* CH₂Cl₂. [d] Enthält 3% *m/m* EtOAc.

Dazu wurden, wie auch schon bei **161a** und **161c** (siehe Abbildung 60, S. 24), die gleichen Bedingungen verwendet. Die vinylogenen Amide **184a–184d**, **184f–184t**, **184v–184z** und **202a–202d** wurden in CH₂Cl₂ gelöst und anschließend wurde Et₃N und DMAP hinzugegeben. Anschließend erfolgte die Zugabe von Boc₂O und die Reaktionsmischungen wurden bei Raumtemperatur gerührt. Durch das Hinzufügen von Silikagel zur Reaktionslösung, wurden die Reaktionen abgebrochen und die entstandenen Suspensionen wurden direkt am

Rotationsverdampfer eingengt und säulenchromatographisch gereinigt.¹³⁵ Insgesamt konnte die Carbamatbildung ohne Probleme mit den Substraten **185a–185d**, **185f–185t**, **185v–185z** sowie **206a–206d** durchgeführt werden. Dabei lagen die Reaktionszeiten zwischen 10 Minuten und 2 Stunden und die Produkte **185a–185d**, **185f–185t**, **185v**, **185y**, **185z** konnten mit sehr guten Ausbeuten zwischen 70–100% erhalten werden. Dabei konnte kein Einfluss der verschiedenen Substituenten am Aromaten (R², R³ oder X) oder am Alkin (R⁴) festgestellt

¹³⁵ Bei **185a–185d**, **185k**, **185o** und **185y** wurden die Reaktionen zuvor noch mit Wasser oder NH₄Cl-Lösung verdünnt und wässrig aufgearbeitet. Dies ist aber nicht zwingend notwendig.

werden. Auch die Naphthalin- und Tetralin-Derivate **185w** und **185x** konnten mit sehr guten Ausbeuten isoliert werden. Das vinyloge Carbamat **202a** ($Z = O$) sowie die vinylogen Harnstoffe **202b–202d** ($Z = \text{NBoc}$ oder NAc) konnten ohne Probleme zu den entsprechenden Produkten **206a–206d** umgesetzt werden.

Das Trimethylsilyl-substituierte Alkin **185c** konnte genutzt werden, um durch Protodesilylierung mit TBAF das terminale Alkin **185aa** herzustellen.

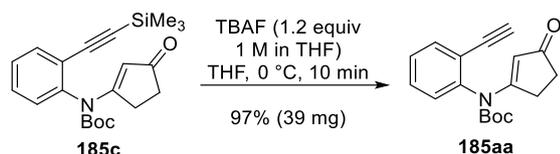


Abbildung 84: Protodesilylierung von **185c** zu **185aa**.

So kann auch **185aa** in der Alkin-Aza-de Mayo Reaktion eingesetzt werden.

Bei der Umsetzung des Propargylalkohols **184d** wurde Boc_2O zunächst in CH_2Cl_2 gelöst und anschließend via Spritzenpumpe über 1 h zur Reaktionslösung hinzugegeben. Bei einer zu schnellen und zu konzentrierten Zugabe des Anhydrids war die Carbamat-Bildung unvollständig, da der im Molekül befindliche Alkohol eine leichte Tendenz besaß ebenfalls mit dem Anhydrid zu reagieren. Um dieses Problem bei **184e** zu umgehen, wurde der Alkohol zunächst in den TBS-Ether **207** überführt. Wie bereits erwähnt, war dies bei Substrat **184d** nicht möglich. **207** konnte jedoch anschließend ohne Probleme mit einer Ausbeute von 96% in das Carbamat **185ab** überführt werden.

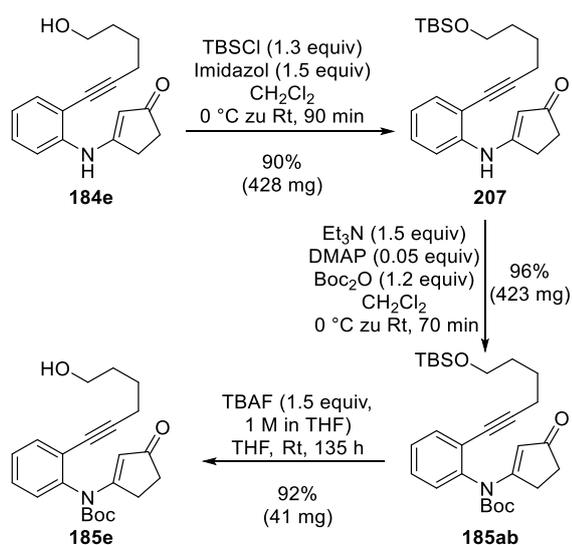


Abbildung 85: Synthese der Carbamate **185e** und **185ab**.

Um auch hier nicht nur den TBS-Ether **185ab** in der Photoreaktion einsetzen zu können, wurde der Silylether

185ab mit TBAF nach erfolgter Carbamat-Bildung wieder entfernt werden, sodass ebenfalls der Alkohol **185e** als Substrat für die Alkin-de Mayo Reaktion zur Verfügung stand.

Insgesamt konnten 31 vinyloge Carbamate (**185a–185t**, **185v–185z**, **185aa**, **185ab**, **206a–206d**) und ein vinyloger Ester **205** hergestellt werden. Nun galt es herauszufinden wie die einzelnen Substrate sich in der Alkin-Aza-de Mayo Reaktion verhalten würden.

4.5 Alkin-Aza-de Mayo Reaktion

Die Alkin-Aza-de Mayo Reaktion zur Cyclohepta[b]indol-Synthese wurde analog zur Synthese der Cyclohepta- und Cyclooctadienone **148a–148x** sowie **162a–162c** (siehe Tabelle 9, S. 25) durchgeführt. Statt den ursprünglichen 1.5 mmol und 50 mL TFE, wurden nun nur noch 0.16 mmol und 5.2 mL TFE eingesetzt. Die typische stark neongelbe Färbung der in TFE gelösten Photoprodukte, wie sie bei den Cycloheptadienonen **148a–148m** vorherrschte, war bei der Synthese der Indole nicht so stark ausgeprägt. Die starke Gelbfärbung der Lösung trat nicht bei allen Produkten auf. Teilweise und je nach Bestrahlungszeit waren die Reaktionslösungen gelb, dunkelorange oder braun gefärbt.



Abbildung 86: Links: **186v** in TFE nach der Reaktion, Rechts: **186f** in TFE nach der Reaktion.

Analog zum aliphatischen vinylogen Amid **160a** (siehe Abbildung 64, S. 26), wurde auch im Falle des vinylogen Amids **184a** zunächst überprüft, ob es für die Alkin-Aza-de Mayo Reaktion ein geeignetes Substrat wäre.

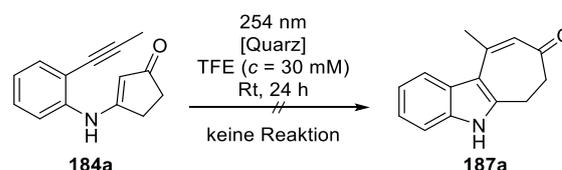
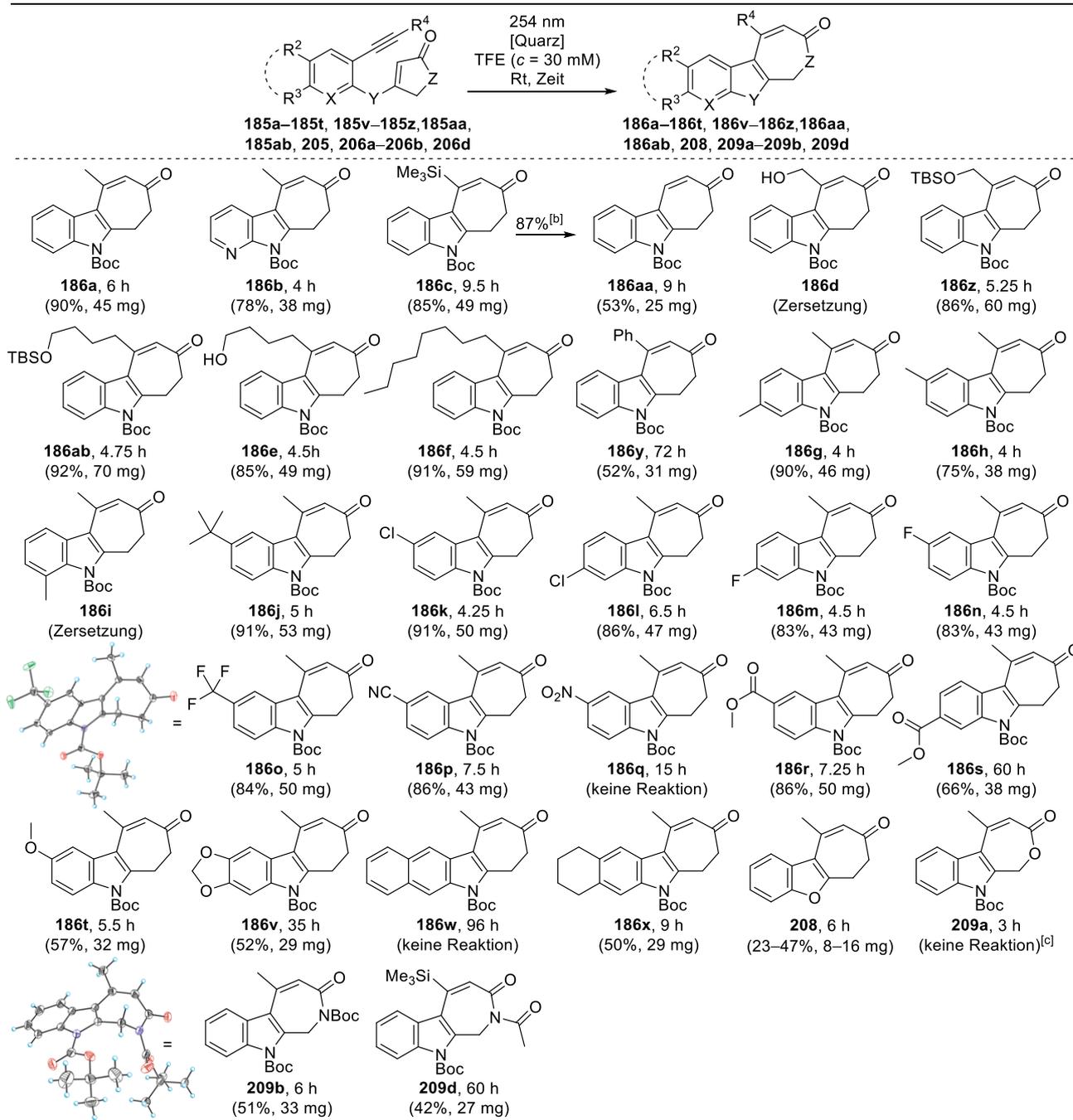


Abbildung 87: Bestrahlung des vinylogen Amids **184a** führte zu keinem Umsatz.

Aber auch hier wurde festgestellt, dass das Fehlen der *t*-Butylcarbamat-Gruppierung am Stickstoff sich negativ auf die Photoreaktion auswirkt und eine Bestrahlung des vinylogenen Amids **184a** zu keinem Umsatz führt. Wie zuvor schon erwähnt (siehe 4.1 Die Idee, S. 30) konnte **186a** durch eine Bestrahlungszeit von 6 h mit einer Ausbeute von 90% erhalten werden. Das Aza-Derivat **186b** konnte mit einer

guten Ausbeute von 78% erhalten werden. Durch das im Aromaten befindliche Stickstoff, konnten keine Auswirkungen auf die Photoreaktion festgestellt werden. Der einzige Unterschied bestand darin, dass sowohl das Startmaterial **185b** als auch das Produkt **186b** viel polarer als **186a** waren.¹³⁶

Tabelle 16: Anwendung der Alkin-(Aza-)de Mayo Reaktion.^[a]



[a] Wenn nicht anders angegeben, wurden die Reaktionen im 0.16 mmol-Maßstab durchgeführt. Die Substrate **185a–185t, 185v–185z, 185aa, 185ab, 205, 206a–206b, 206d** wurden in entgastem TFE (50 mL) gelöst und mit 14 Niederdruck-Quecksilberdampflampen ($\lambda = 254$ nm; 90%) bestrahlt. Ausbeuten beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf das Reinprodukt nach Säulenchromatographie. [b] TBAF (1.2 equiv), THF, 0 °C, 15 min. [c] 0.06 mmol-Maßstab.

¹³⁶ **186a**: R_f 0.53 (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1); **186b**: R_f 0.65 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1)

Die Umsetzung des Trimethylsilyl-substituierten Alkins **185c** zum Cyclohepta[b]indol **186c** benötigte eine Bestrahlungsdauer von 9.5 h, wodurch **186c** mit 87% erhalten werden konnte. Das nicht-entverkappte Alkin **186aa** konnte nur mit 53% erhalten werden und verhielt sich somit ähnlich wie der vinyloge Ester **148a**, an dem sich ebenfalls nur ein Proton am Alkin befand (66%, siehe Tabelle 9, S. 25). Erfreulicherweise kann das Trimethylsilyl-substituierte Cyclohepta[b]indol **186c** dazu genutzt werden, um durch Protodesilylierung mit 87% Ausbeute in **186aa** überführt zu werden.

Die erste Limitierung zeigte sich bei der Bestrahlung des Substrates **185d** ($R^4 = \text{CH}_2\text{OH}$). Die Bestrahlung führte leider zur Zersetzung.¹³⁷ Der korrespondierende TBS-Ether **185z** wurde erfreulicherweise in der Photoreaktion gut toleriert, sodass **186z** mit 86% Ausbeute zugänglich gemacht werden konnte. **185e** ($R^4 = (\text{CH}_2)_4\text{OH}$) konnte verglichen mit **185d** ($R^4 = \text{CH}_2\text{OH}$) erfolgreich in der Photoreaktion eingesetzt werden. Es scheint also durchaus einen Einfluss auf die Photoreaktion zu haben, an welcher Position sich eine HO-Gruppierung im Photosubstrat befindet.

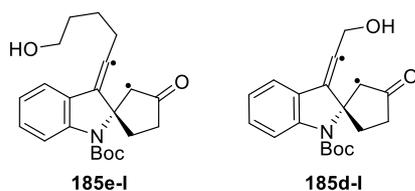


Abbildung 88: Mögliche 1,4-biradikaloide Spezies aus den vinylogen Imiden **185d** und **185e**.

Möglicherweise könnte während der Photoreaktion die 1,4-biradikaloide Spezies **185d-I**, durch die in direkter Nachbarschaft sitzende Hydroxymethyl-Gruppe, unerwünschte Sekundärreaktionen verursachen, sodass es nicht zur gewünschten Ringexpansion kommt. Der zu **185e** korrespondierende TBS-Ether **185ab** konnte ebenfalls mit einer sehr guten Ausbeute von 92% in das Cyclohepta[b]indol **186ab** überführt werden. Das vinyloge Imid **185f** ($R^4 = \text{Octyl}$) wurde sehr gut in der Photoreaktion toleriert. Auffällig war das die Cyclohepta[b]indole mit längeren Seitenketten, wie **186ab**, **186e** und **186f** Öle waren, während die meisten anderen Cyclohepta[b]indole als Feststoff vorlagen. Leichte Schwierigkeiten bereitete die Synthese des Phenyl-substituierten Cyclohepta[b]indols **186y**. Für einen vollständigen Umsatz musste der in TFE gelöste Vorläufer **185y** 72 h bestrahlt werden. Mit dieser langen Bestrahlungszeit gingen auch sekundäre Zersetzungsreaktionen einher, sodass sich die Ausbeute nur

auf 52% belief. Eine Erklärung für die vergleichsweise sehr lange Bestrahlungszeit könnte die Anwesenheit des Ph-Rests sein. Dieser könnte als Chromophor mit dem Enon konkurrieren. **186g** ($R^3 = \text{Me}$), **186h** ($R^2 = \text{Me}$) und **186j** ($R^2 = t\text{-Bu}$) konnten mit sehr guten Ausbeuten zwischen 75% und 91% erhalten werden. Das vinyloge Imid **185i** ($X = \text{CCH}_3$) konnte nicht erfolgreich zum Indol **186i** umgesetzt werden. Nach einer Bestrahlungsdauer von 4 h waren neben dem Startmaterial **185i** noch weitere drei Substanzen auf dem DC zu beobachten.



Abbildung 89: links typisches Dünnschichtchromatogramm (DC) nach erfolgreicher Photoreaktion von **185c** zu **186c**; rechts DC der Photoreaktion von **185i** (*E* kennzeichnet das Edukt und *R* die Reaktionslösung).

Das vinyloge Amid **184i** wurde schließlich in das Methylcarbamat **210** überführt und erneut in der Photoreaktion eingesetzt. Die Hoffnung bestand darin, dass der kleinere Me-Rest im Vergleich zur *t*-Bu-Gruppierung weniger sterisch anspruchsvoll sein würde, sodass möglicherweise geringere Wechselwirkungen zwischen der 4-Me-Gruppe und dem Carbamat auftreten könnten. Aber dennoch konnte das gewünschte Photoprodukt **211** nicht isoliert werden. Es bildeten sich Spuren einer etwas polaren Verbindung, nach 3 h Reaktionszeit schien die Reaktion allerdings zum Erliegen zu kommen.

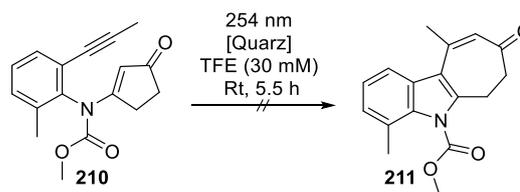


Abbildung 90: Versuch der Photoreaktion durch Einsatz des Methylcarbamats **210**.

So wurde die Synthese eines 4-substituierten Cyclohepta[b]indol **186i/211** verworfen.

Die am Aromaten halogenierten vinylogen Imide **185k–185n** konnten durch Bestrahlung in die korrespondierenden Indole **186k–186n** überführt werden. Der Trifluormethyl-substituierte Vorläufer **185o** konnte mit einer Ausbeute von 84% in das Indol **186o** überführt

¹³⁷DC-Kontrolle: Vermehrte Bildung von Substanz auf der Baseline.

werden. Das Donor-substituierte Cyclohepta[*b*]indol **186t** ($R^2 = \text{OMe}$) konnte mit einer Ausbeute von 57% erhalten werden. Auch das Akzeptor-substituierte vinyloge Imid **185p** ($R^2 = \text{CN}$) konnte erfolgreich in der Alkin-Aza-de Mayo Reaktion eingesetzt werden, sodass **186p** mit einer Ausbeute von 86% erhalten werden konnte. Der mit einer Nitro-Gruppe dekorierte Vorläufer **185q** hingegen zeigte sich resistent unter photochemischen Bedingungen. Nach einer Bestrahlungszeit von 15 h konnte keine Reaktion festgestellt werden. Der Einsatz des *para*-Methylester-Substrats **185r** ($R^2 = \text{CO}_2\text{Me}$) lieferte nach einer Bestrahlungszeit von 7.25 h 86% des gewünschten Produktes **186r**. Überraschenderweise musste im Gegensatz dazu das *meta*-Methylester-Substrat **185s** ($R^3 = \text{CO}_2\text{Me}$) 60 h bestrahlt werden, sodass das Cyclohepta[*b*]indol **186s** mit einer Ausbeute von 66% erhalten werden konnte. Nach 60 h Bestrahlung konnten immernoch Spuren des Startmaterials **185s** zusammen mit leichten Zersetzungsspuren (DC: Baseline) beobachtet werden.

Die Reaktion des cyclischen Acetals **185v** war relativ langsam und benötigte Bestrahlungszeiten von 35 h. Leider wurden auch hier neben dem gewünschten Photoprodukt **186v** auch Nebenprodukte gebildet, dennoch konnte **186v** mit 52% isoliert werden. Das Naphthalin-Derivat **185w** zeigte sich trotz einer Bestrahlungszeit von 96 h resistent. Das Tetrahydronaphthalin **185x** konnte hingegen innerhalb von 9 h zum Tetrahydrobenzo[*f*]cyclohepta[*b*]indol **186x** umgesetzt werden. Möglicherweise könnte durch die Bestrahlung von **185w** bevorzugt der Naphthalin-Teil statt des Enons angeregt werden, welcher die Energie dann in Form von Wärme abgeben könnte, sodass das Enon dadurch quasi abgeschirmt werden würde. Durch die formale Sättigung des Naphthalins zum Tetrahydronaphthalin, d.h. beim Einsatz des Tetralin-Derivats **185x** kann dies nicht stattfinden und die gewünschte Anregung des Enons kann erfolgen.

Erfreulicherweise konnte auch der vinyloge Phenylester **205** zum gewünschten Benzofuran **208** umgesetzt werden. Allerdings gingen auch hier Zersetzungsreaktionen mit der Umsetzung einher, sodass im besten Falle das Benzofuran **208** mit 47% isoliert werden konnte.

Wie im Falle des Tetronats **140n** (siehe Tabelle 9, S. 25) konnte auch das Tetronat **206a** ($R^4 = \text{Me}$, $Z = \text{O}$) nicht zum gewünschten Oxepino[3,4-*b*]indol **209a** umgesetzt werden. Anders verhielt es sich bei dem Tetramat **206b** ($R^4 = \text{Me}$, Z

= NBoc). Nachdem es für 6 h bestrahlt wurde, konnte erfreulicherweise das Azepino[3,4-*b*]indol **209b** mit 51% isoliert werden. Auch hier konnten Spuren von Nebenprodukten detektiert werden.¹³⁸ Da es sich bei der Substanz **209b** um einen kristallinen Feststoff handelte, konnte dieser genutzt werden um Kristalle der Substanz herzustellen. Durch eine Röntgenstrukturanalyse der Kristalle konnte die Struktur von **209b** bestätigt werden. Dies war notwendig, da im ¹H NMR-Spektrum des erhaltenen Photoproduktes **209b** kein Signal für die einzige CH₂-Gruppe im Molekül detektiert werden konnte. An Hand der Kristallstruktur von **209b** kann man gut erkennen, dass die beiden Boc-Gruppen sich räumlich sehr nahekommen (siehe Tabelle 16). Diese räumliche Nähe könnte eventuell auch ein Grund sein, warum die Reaktion des vinylogen Harnstoffs **206b** das Azepinoindol **209b** in nur 51% liefert. Leider konnte diese These durch den Einsatz von **206d** ($R^4 = \text{SiMe}_3$, $Z = \text{NAC}$) in der Photoreaktion nicht bestätigt werden. Die Verkleinerung des Rests am Tetramat-Stickstoff (von Boc zu Ac) konnte nicht zu einer Verbesserung der Ausbeute beitragen. **209d** konnte nur mit einer Ausbeute von 42% isoliert werden. Dazu musste **206d** für 60 h bestrahlt werden. Wahrscheinlich kann die lange Reaktionszeit teilweise auf die Anwesenheit der Trimethylsilyl-Gruppierung zurückgeführt werden. Vergleicht man **186a** ($R^4 = \text{Me}$) mit **186c** ($R^4 = \text{SiMe}_3$) so verlängert sich durch die Anwesenheit der SiMe₃-Gruppe die Reaktionszeit um etwas mehr als ein Drittel. Auf die Synthese der Azepinoindole **209c**, **209d** soll nachfolgend noch einmal ausführlicher eingegangen werden.

4.6 Exkurs: Bestrebungen zur Anoectochin Synthese

Da durch die Bestrahlung von **206b** das erste Azepino[3,4-*b*]indol **209b** zugänglich gemacht werden konnte, kam die Frage auf, ob solch ein Azepino[3,4-*b*]indol nicht als Precursor für die Synthese von Anoectochin (**11**) genutzt werden könnte.

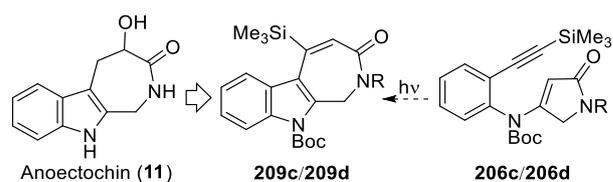


Abbildung 91: Möglicher Zugang zu **11** durch photochemisch induzierte Ringexpansion als Schlüsselschritt.

¹³⁸ Ein DC der Reaktion findet sich im Experimentelle Teil.

11 ist eines von wenigen bekannten natürlichen Azepino[3,4*b*]indolen und konnte bislang noch nicht synthetisch zugänglich gemacht werden. Die Synthese könnte zum einen die Aufklärung der absoluten Konfiguration ermöglichen und zum anderen könnte dieses kleine Alkaloid **11** auf seine biologische Wirksamkeit geprüft werden. Anoctochin (**11**) könnte ausgehend von **209c** oder **209d** zugänglich gemacht werden (siehe Abbildung 92).¹³⁹ Zunächst könnte **209c/209d** desilyliert werden. Da bereits **186c** durch Desilylierung mit TBAF in **186aa** überführt werden konnte (siehe Tabelle 16, S. 39), sollte diese Transformation auch hier kein Problem darstellen. Anschließend müsste die Doppelbindung im 7-Ring reduziert werden und die Carbonylfunktion anschließend α -hydroxyliert werden. Zur 1,4-Reduktion von Enonen und anschließender α -Hydroxylierung gibt es verschiedene Möglichkeiten. Allerdings handelt es sich in diesem Falle nicht um ein einfaches Enon, sondern um ein Acryloylcarbammat (**209c**) bzw. um ein ungesättigtes Imid (**209d**). Da es für diese speziellen funktionellen Gruppe an „Werkzeug“ zur gewünschten Transformation mangelt, müsste auf klassische Enon-Reduktionen und die α -Hydroxylierung von Ketonen zurückgegriffen werden. Die 1,4-Reduktion könnten zum Beispiel durch Hydrierung, NiCl₂-vermittelte NaBH₄-Reduktion¹⁴⁰ oder die Verwendung des „Hot“-Stryker Reagenzes¹⁴¹ realisiert werden. Anschließend könnte zur α -Hydroxylierung eine asymmetrische Variante der Davis-Oxidation durchgeführt werden.¹⁴² Außerdem wäre es denkbar durch 1,4-Hydrosilylierung¹⁴³ die entsprechenden Silylketenamine zu generieren und diese durch Rubottom Oxidation¹⁴⁴ zu α -hydroxylieren. Der Nachteil wäre, dass dadurch nur das Racemat zugänglich gemacht werden würde. Nachdem die Hydroxy-Gruppe eingeführt wäre, müssten die Carbamate bei **215** bzw. das Carbamat und die Acetyl-Gruppe von **213** gespalten werden. Dazu müsste eine Methode gefunden werden, die möglichst selektiv das Carbonyl-Kohlenstoff der Acetyl-Gruppe angreift und nicht das im 7-Ring befindliche. Zur Carbamat-Spaltung sollte außerdem eine möglichst milde Methode gefunden werden, um eine Eliminierung des Alkohols zu vermeiden. Im Zweifelsfall müsste dieser zuvor geschützt werden und anschließend wieder entschützt werden, was die Synthese allerdings verlängern würde.

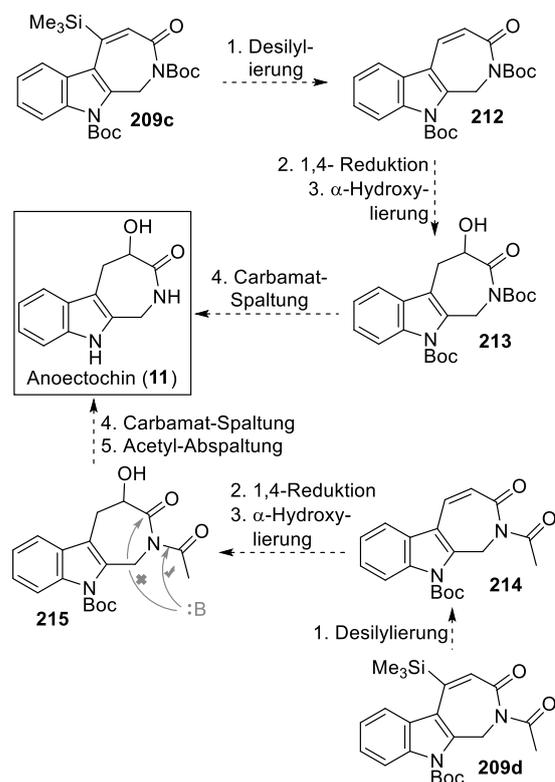


Abbildung 92: Möglicher Synthesepfad für **11** ausgehend von **206c** bzw. **206d**.

Letztendlich kann festgehalten werden, dass nach der Formulierung einer möglichen Synthesestrategie, diese auf dem ersten Blick leichter erscheint, als sie nach einer konkreten Analyse wirklich ist. So ist die Dichte an Heteroatomen im 7-Ring ziemlich groß und zudem sind diese ungewöhnlich verknüpft, sodass gewöhnliche "Werkzeuge" der organischen Synthesechemie möglicherweise versagen könnten. So scheint die Synthese auf dem ersten Blick ausgehend von einem der beiden Photoprodukte **209c** oder **209d** plausibel und durchaus machbar zu sein, birgt aber auf dem zweiten Blick eine Reihe von Herausforderungen, die möglicherweise nicht einfach und schnell zu bewältigen sind.

Aus jenen Gründen konnte die Totalsynthese von Anoctochin (**11**) leider nicht realisiert werden. Schon die Alkin-Aza-de Mayo Reaktion von **206c** verlief sehr viel „unsauberer“ als die von **209b**. Das Photoprodukt **209c** konnte nicht ohne Verunreinigungen isoliert werden und

¹³⁹ **183c** ist kommerziell verfügbar:

<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/510963?lang=de®ion=DE> (Stand: 26.10.2019).

¹⁴⁰ Liu, X.; Liu, J.; Wu, J.; Huang, G.; Liang, R.; Chung, L. W.; Li, C.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 2872–2877.

¹⁴¹ Baker, B. A.; Bošković, Ž. V.; Lipshutz, B. H. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 289–292.

¹⁴² Davis, F. A.; Sheppard, A. C.; Chen, B. C.; Haque, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6679–6690.

¹⁴³ (a) Tuokko, S.; Pihko, P. M. *Org. Process Res. Dev.* **2014**, *18*, 1740–1751. (b) Johnson, C. R.; Raheja, R. K. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2287–2288.

¹⁴⁴ Rubottom, G. M.; Vazquez, M. A.; Pelegrina, D. R. *Tetrahedron Lett.* **1974**, *15*, 4319–4322.

wurde kontaminiert in Folgereaktionen eingesetzt (siehe Abbildung 93).

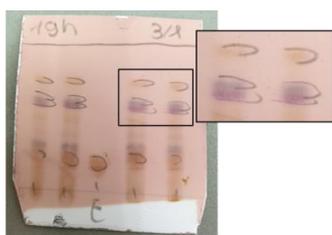


Abbildung 93: DC der Photoreaktion von **206c** zu **209c**; links und rechts auf dem DC: Reaktionslösung nach 19 h Bestrahlung; Mitte: Startmaterial **206c**.

Das kontaminierte **209c** wurde den Bedingungen einer Protodesilylierung und Hydrierung ausgesetzt. Anschließend sollte mit TBSOTf und Et₃N erst das korrespondierende Silylketenamin gebildet werden und dieses mit *m*-CPBA α -hydroxyliert werden. Dabei konnte ein neues Produkt beobachtet werden, welches mit Hilfe von TLC-MS¹⁴⁵ analysiert wurde. Es stellte sich heraus, dass das Carbamat am Stickstoff im 7-Ring vermutlich durch TBSOTf gespalten wurde. Dieses Reaktionsverhalten konnte ausgenutzt werden, um nach der Photoreaktion das kontaminierte **209c** zu **209e** umzusetzen und dieses sauber zu erhalten. Da die Photoreaktion sehr unsauber verlief und dadurch nur wenig des gewünschten Photoproduktes **209c** erhalten werden konnte, wurden zweimal zwei Parallelansätze durchgeführt, sodass ausreichend Substanz erhalten werden konnte. Zur Carbamat-Spaltung mit TBSOTf wurde davon ausgegangen, dass es sich bei der eingesetzten Substanz um den Reinstoff handelte. Das Amid **209e** konnte mit einer Ausbeute von 15% über zwei Stufen erhalten werden.

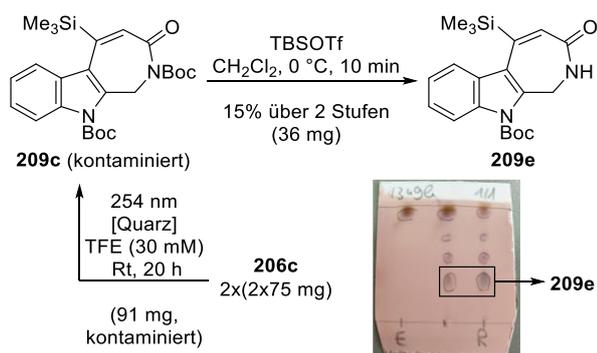


Abbildung 94: Alkin-Aza-de Mayo Reaktion und anschließende selektive Carbamat-Spaltung sowie DC der Spaltung.

Die forcierte Abspaltung der Trimethylsilyl-Gruppe konnte, wie erwartet erfolgreich durchgeführt werden, sodass **216** mit einer Ausbeute von 80% erhalten werden konnte.

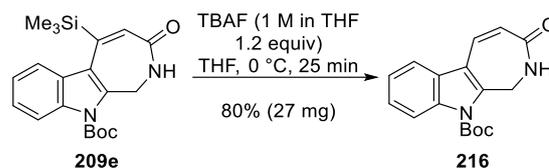


Abbildung 95: Protodesilylierung von **209e** zu **216**.

Weitere Versuche der Synthese von **11** auf Basis von **206c** als Startmaterial wurden eingestellt.¹⁴⁶

209d konnte erfreulicherweise mit besserer Ausbeute als **209c**, nach erfolgter Photochemie erhalten werden (60 h, 42%; siehe Tabelle 19). Die Protodesilylierung konnte ebenfalls mit **209d** ohne Probleme durchgeführt werden. Anschließende Bestrebungen **214** durch 1,4-Reduktion bzw. durch eine 1,4-Hydrosilylierung zu **218** bzw. **217** umzusetzen scheiterten, sodass auch hier weitere Bestrebungen zur Synthese des Alkaloids **11** eingestellt wurden.

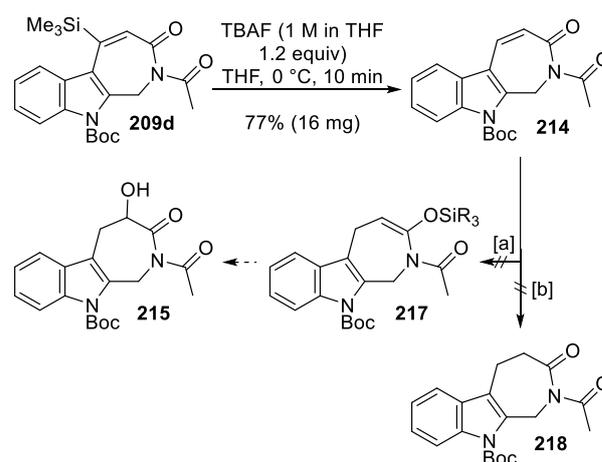


Abbildung 96: Protodesilylierung und Versuche zur 1,4-Reduktion bzw. einer 1,4-Hydrosilylierung. [a] Pd/C, Et₃SiH, THF, Rt; Rh₂(oct)₄, Et₃SiH, CH₂Cl₂, 40 °C; Karstedt-Kat., *i*Pr₃SiH, THF, 50 °C; CuI, DIBAL, TMSCl, THF, -30 °C. [b] Pd/C, H₂, EtOAc, Rt; L-Selectride, THF, -75 °C.

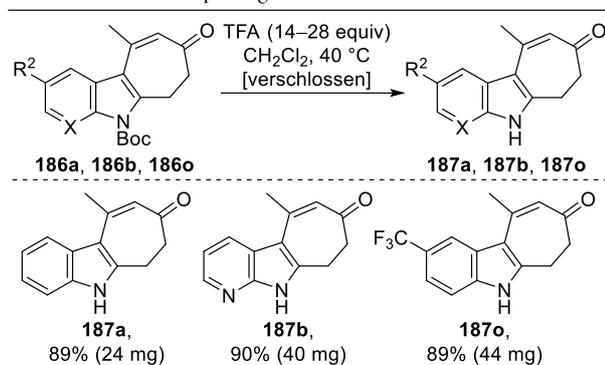
4.7 Post-photochemische Modifikation durch Carbamat-Spaltung

Da für das Gelingen der Alkin-Aza-de Mayo Reaktion eine vorherige Einführung der Carbamat-Gruppe am Indol-

¹⁴⁵ TLC-MS: *thin-layer chromatography-mass spectroscopy*; ein System welches Dünnschichtchromatographie mit Massenspektroskopie koppelt, sodass von dem DC die Substanz direkt verdampft und massenspektroskopisch analysiert werden kann.

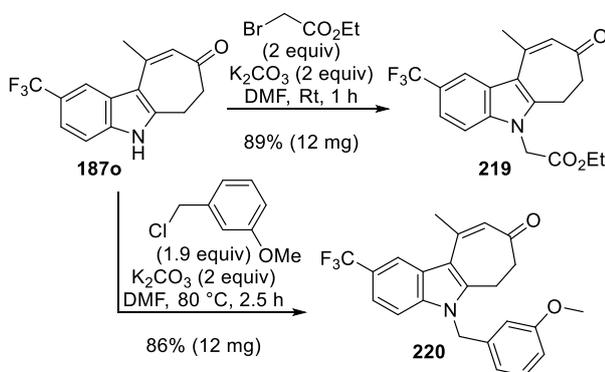
¹⁴⁶ Synthese wurde aufgrund von mangelnder verbleibender Zeit eingestellt.

Stickstoff unabdingbar ist, sollte nun evaluiert werden, ob diese nach der photochemisch induzierten Ringexpansion auch wieder leicht entfernt werden kann. Ein post-photochemischer Zugang zu freien Cyclohepta[b]indolen ist im Hinblick auf eine mögliche Anwendung der Alkin-Aza-de Mayo Reaktion in einer Natur- oder Wirkstoffsynthese äußerst wichtig. Die meisten natürlich vorkommenden Cyclohepta[b]indole sind am Indol-Stickstoff nicht substituiert. In einigen pharmazeutisch interessanten Substanzen, wie dem LTB₄- oder A-FABP-Inhibitor (siehe Abbildung 5) sind die Indole N-alkyliert. Die Spaltung konnte durch die Behandlung mit Trifluoressigsäure in CH₂Cl₂ bei 40 °C in einem verschlossenen Druckgefäßrohr erfolgreich durchgeführt werden. Exemplarisch wurde zur Demonstration **186a**, **186b** und **186o** verwendet.

Tabelle 17: Carbamat-Spaltung.^[a]

187a: TFA (28 equiv), 1 h, 20 min; **187b**: TFA (14 equiv), 20 min; **187o**: TFA (14 equiv), 7 h; Ausbeute nach Säulenchromatographie.

Die Substrate **186a**, **186b** sowie **186o** konnten mit sehr guten Ausbeuten zu den korrespondierenden freien Indolen **187a**, **187b**, **187o** umgesetzt werden. Als *proof of principle* wurde des Weiteren demonstriert, dass die freien Cyclohepta[b]indole alkyliert werden können. Exemplarisch wurde dazu **187o** verwendet.

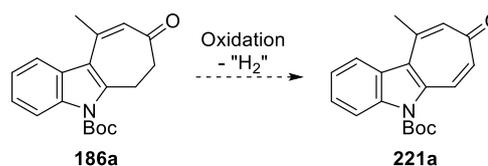
Abbildung 97: N-Alkylierung von **187o**.

Zur Alkylierung wurde **187o** in DMF gelöst und zuerst festes K₂CO₃ und anschließend das entsprechende Alkylierungsreagenz Bromessigsäure bzw. 3-Methoxybenzylchlorid

hinzugegeben. Die alkylierten Indole **219** und **220** konnten mit sehr guten Ausbeuten isoliert werden.

4.8 Indolo[2,3-d]tropon Synthese

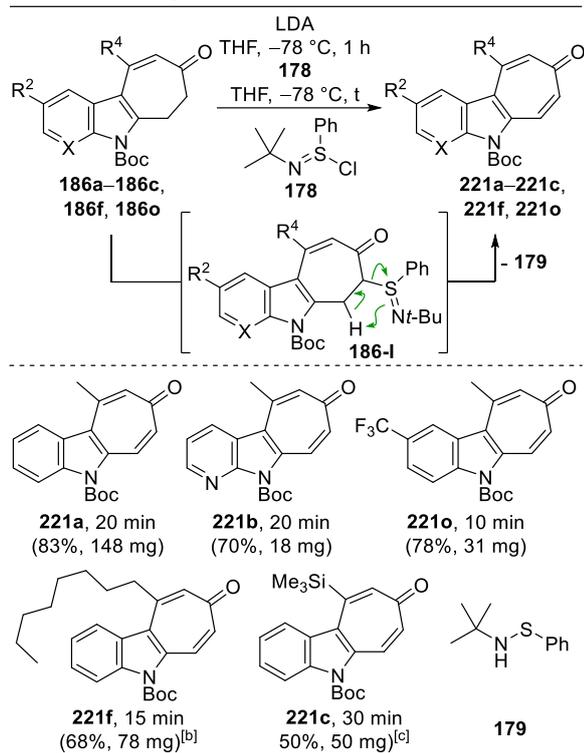
Nach der erfolgreichen Carbamat-Spaltung sollten weitere Funktionalisierungen der Photoprodukte erfolgen. Aufgrund der Enon-Einheit im 7-Ring lag es quasi auf der Hand die Verbindungen weiter zu oxidieren, sodass aus den 6,7-Dihydrocyclohepta[b]indol-8(5H)-onen die entsprechenden Indolotroponen resultieren würden. Eine Methode dies zu realisieren, konnte bereits bei der Funktionalisierung des Cycloheptadienons **148g** erfolgreich eingesetzt werden. Dabei konnte das Cycloheptanoid **148g** durch Deprotonierung mit LDA und anschließender Umsetzung mit Mukaiyamas Reagenz (**178**) zum γ -Tropolonether **176** oxidiert werden (siehe Abbildung 67, S. 29). Diese Strategie könnte ebenfalls zum Aufbau von Indolo[2,3-d]troponen eingesetzt werden.

Abbildung 98: Oxidation des 6,7-Dihydrocyclohepta[b]indol-8(5H)-ons **186a** zum Indolo[2,3-d]tropon **221a**.

Sollte ein Zugang zu Indolo[2,3-d]troponen damit möglich sein, wären dies die ersten ihrer Art. Ein solch verknüpftes Indolotropon (Verbindung **90**, siehe Abbildung 27, S. 11) wurde bis dato noch nicht synthetisiert oder in der Natur gefunden. Erfreulicherweise konnte das für die Synthese des γ -Tropolonethers **176** verwendete Protokoll auch für die Synthese der Indolo[2,3-d]troponen **221a**–**221c**, **221f**, **221o** verwendet werden. Dazu wurden die Cyclohepta[b]indolone **186a**–**186c**, **186f**, **186o** in THF gelöst und zu einer frisch hergestellten LDA-Lösung hinzugegeben. Die Lösung wurde für eine Stunde gerührt und anschließend mit einer THF-Lösung des Mukaiyama Reagenzes (**178**) versetzt. Das resultierende sulfinimidoylierte Intermediat **186-I** geht anschließend eine *syn*-Eliminierung zu den gewünschten Troponen **186a**–**186c**, **186f**, **186o** und dem Koppelprodukt **179** ein. Das Indolo[2,3-d]tropon **221a** (R⁴ = Me), das Aza-Derivat **221b** sowie das Trifluormethylsubstituierte **221o** konnten mit guten Ausbeuten erhalten werden. Die Synthese von **221f** (R⁴ = Octyl) verlief zunächst unproblematisch und auch die säulenchromatographische Reinigung schien wie gewohnt zu verlaufen (DC-Kontrolle). Nach ¹H NMR-spektroskopischer Analyse wurde allerdings

festgestellt, dass **221f** mit 5% *m/m* des Koppelproduktes **179** verunreinigt war.

Tabelle 18: Indolotropon-Synthese.^[a]



[a] LDA (1.3–1.5 equiv) wurde aus trockenem *i*-Pr₂NH und *n*-BuLi (2.5 M in *n*-Hexan) frisch hergestellt und direkt verwendet; **178** (1.8–2 equiv) wurde in THF hinzugegeben; Ausbeuten nach Säulenchromatographie. [b] 78 mg enthalten 5% *m/m* **179** (entspricht 74.1 mg reinem **221f**). [c] 50 mg enthalten 21% *m/m* **179** (entspricht 39.5 mg reinem **221c**).

Das im Laufe der Reaktion entstehende Sulfensäureamid **179** konnte durch Dünnschichtchromatographie nicht detektiert werden, sodass eine Abtrennung von **179** kaum möglich war. Auch im Fall von **221c** ($R^4 = \text{SiMe}_3$) wurden 21% *m/m* von **179** in der gereinigten Probe des Tropons **221c** gefunden. Aufgrund der fehlenden Detektierbarkeit von **179** via DC konnte die Aufreinigung dahingehend nicht optimiert werden. Zur Abtrennung des Thiohydroxylamins **179** wurden **221f** und **221c** strukturell so manipuliert, dass sich ihre Polarität änderte und **179** säulenchromatographisch abgetrennt werden konnte. **221c** konnte protodesilyliert werden und bei **221f** wurde das *t*-Butylcarbamat gespalten und wie erhofft, konnten die Folgeprodukte **221aa** und **90f** sauber erhalten werden.

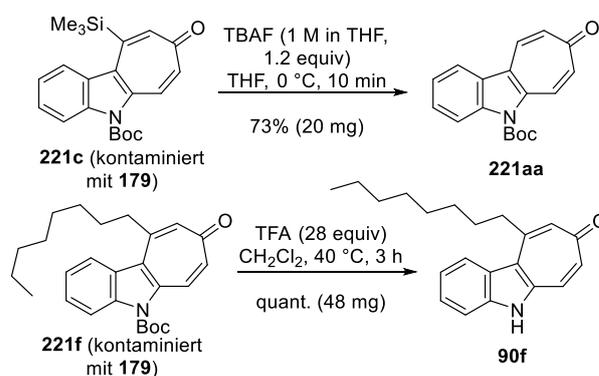


Abbildung 99: Abspaltung der Me₃Si-Gruppe mit TBAF (oben) und Spaltung des Carbamats mit TFA (unten).

Die nicht kontaminierten Troponone **221a**, **221b** und **221o** lagen ausnahmslos als Feststoff vor und auch die Folgeprodukte **221aa** und **90f** waren von fester Natur. Diese Eigenschaft konnte genutzt werden um **221a** erfolgreich zu kristallisieren, sodass eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden konnte.

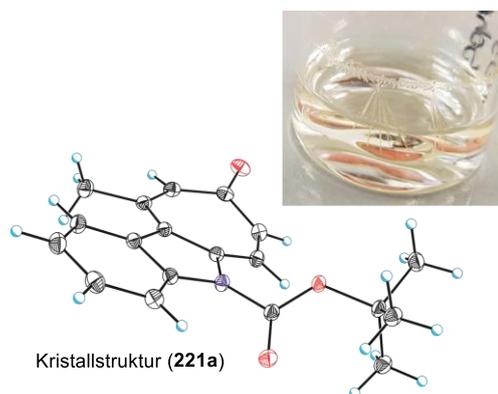


Abbildung 100: Kristallisationsansatz von **221a** aus Isohexan-CH₂Cl₂ und die durch Röntgenstrukturanalyse aufgelöste Struktur von **221a**.

Anhand der Struktur sieht man deutlich wie planar das Ringsystem der Indolotroponone ist. Nur die Boc-Gruppe ragt aus der Ebene des Gerüsts heraus. Diese wurde anschließend mit TFA bei 40 °C in CH₂Cl₂ entfernt, sodass das freie Indolo[2,3-*d*]tropon **90a** erhalten werden konnte. Auch hier war es möglich eine Kristallstruktur durch Röntgenstrukturanalyse zu erhalten. Genauso wie bei **221a** ist die Planarität von **90a** ebenfalls gut, wenn nicht sogar besser zu erkennen (siehe Abbildung 101).

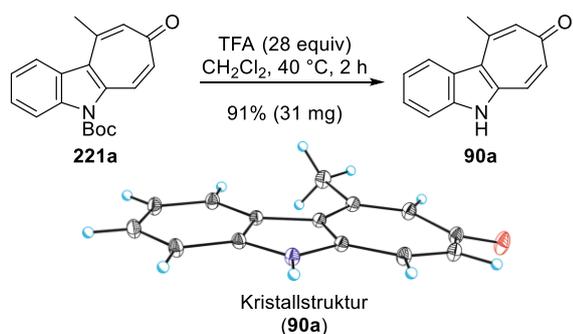


Abbildung 101: Synthese von **90a** durch Carbamat-Spaltung und Kristallstruktur von **90a**.

Des Weiteren zeigte sich dass, Indolo[2,3-*d*]tropone ein ungewöhnliches Reaktionsverhalten aufweisen. Quasi durch einen Zufall^{147,148} stellte sich heraus, dass durch das Umsetzen von Indolo[2,3-*d*]troponen mit *n*-BuLi eine 1,4-Addition stattfindet und butylierte 6,7-Dihydrocyclohepta[b]indol-8(*SH*)-one, wie (\pm)-**222** entstehen.

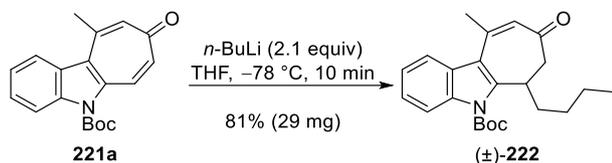


Abbildung 102: 1,4-Addition von *n*-BuLi an **221a** (*n*-BuLi wurde 2.5 M in *n*-Hexan eingesetzt).

4.8.1 Charakteristika der Indolo[2,3-*d*]tropone

Schaut man sich die Lewis-Schreibweise sowie die Kristallstruktur von **90a** an (siehe Abbildung 101), kommt vermutlich schnell die Frage auf, ob dieses Strukturmotiv klassischerweise als polycyclischer Aromat angesehen werden kann. Polycyclische aromatische und linear anellierte Kohlenwasserstoffe werden auch Acene genannt. Laut IUPAC ist Anthracen das kleinste Acen,¹⁴⁹ sodass durch die drei linear anellierte Ringe, **90a** durchaus als Heteroacen bezeichnet werden könnte. Viele Acene bzw. Heteroacene besitzen oft interessante optoelektronische Eigenschaften.^{150,151} Möglicherweise könnten Indolo[2,3-*d*]tropone ebenfalls nützliche neue Eigenschaften besitzen.

Bei genauerer Betrachtung der Struktur von **90a** wird deutlich, dass es mit 15 π -Elektronen nicht dem Hückel-

Kriterium genügt. Interessanterweise besitzt **90a** eine mesomere Grenzstruktur **90a'**, die vollständig durchkonjugiert ist und mit 14 π -Elektronen der Hückel-Regel folgt und somit als aromatisch bezeichnet werden kann.

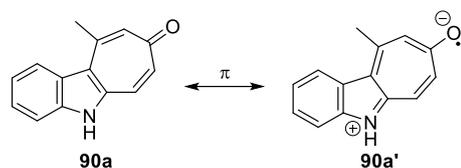


Abbildung 103: Zwei mesomere Grenzstrukturen des Indolotropons **90a**.

Infolge der formalen Ladungstrennung in **90a'**, ist der Beitrag dieser Grenzstruktur zur wahren Elektronenverteilung vermutlich geringer als der von **90a**. **90a'** stellt somit die zweitwichtigste Grenzstruktur dar (siehe Abbildung 103).

Eine durchaus interessante Situation ergibt sich, wenn formal eine Deprotonierung der HN-Gruppierung vorgenommen wird (siehe Abbildung 104). Daraus resultiert zunächst die Lewis-Struktur **90a-A1**, welche 15 π -Elektronen besitzt und folglich nicht zu den Hückel-Aromaten zählen kann. Durch formales Verschieben der Elektronenpaare kann jedoch eine zweite mesomere Grenzstruktur **90a-A2** formuliert werden. **90a-A2** besitzt nunmehr 14 π -Elektronen, ist durchkonjugiert und trägt auf dem elektronegativeren Atom die negative Ladung.

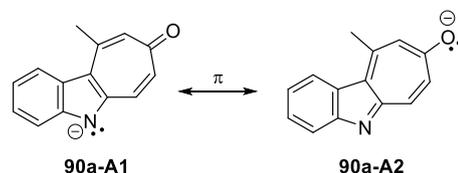


Abbildung 104: π -Resonanzstrukturen von **90a-A**.

Anders als zuvor im Falle der protonierten Spezies **90a**, trägt bei der deprotonierten Form **90a-A** nun die aromatische Grenzstruktur mehr zur wahren Elektronenverteilung bei.

Um sich nicht nur mit der Theorie zu begnügen, wurden zur Untersuchung von **90a** und **90a-A** computerchemische Gasphasen-DFT-Rechnungen angestellt. Dabei wurde das

¹⁴⁷ Br-substituiertes Indolotropon **221ac** (siehe Abbildung 116) sollte mit *n*-BuLi transmetalliert und mit DMF formyliert werden, es entstand nicht das gewünschte Produkt, sondern das 1,4-Additionsprodukt (siehe Ref. 148)

¹⁴⁸ Benedix, L. Masterarbeit, TU Dortmund, Dortmund, 2019.

¹⁴⁹ Moss, G. P.; Smith, P. A. S.; Tavernier, D., Glossary of class names of organic compounds and reactivity intermediates based on structure

(IUPAC Recommendations 1995). In *Pure Appl. Chem.*, 1995; Vol. 67, S. 1307.

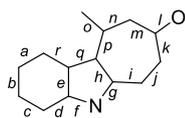
¹⁵⁰ (a) Zhang, L.; Cao, Y.; Colella, N. S.; Liang, Y.; Brédas, J.-L.; Houk, K. N.; Briseno, A. L. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 500–509. (b) Zheng, X.; Su, R.; Wang, Z.; Wang, T.; Bin, Z.; She, Z.; Gao, G.; You, J. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 797–801.

¹⁵¹ Umwandlung von elektrischer Energie in Licht.

Funktional B3LYP mit einem def2-TZVP Basissatz von Weigang und Ahlrichs verwendet.¹⁵²

Sollte im Falle einer Deprotonierung die aromatische Grenzstruktur **90a-A2** an Bedeutung gewinnen, könnte dies durch einen Vergleich der kalkulierten Bindungslängen in **90a** und **90a-A** überprüft werden (siehe Tabelle 19). So sollte in erster Näherung gelten, dass eine Einfachbindung länger als eine Doppelbindung ist. Geht man davon aus, dass die Grenzstruktur von **90a** mehr zur wahren Elektronenverteilung beiträgt als **90a'** und im Falle der konjugierten Base **90a-A** die aromatische Grenzstruktur **90a-A2** wichtiger ist, so müssten die Bindungen *h*, *n* und *l* in **90a** kürzer sein als die gleichen Bindungen in **90a-A**. Ebenso sollten die Bindungen *g*, *p* und *m* in **90a** länger sein, als in **90a-A**. Bei einem Blick auf die kalkulierten Bindungslängen des Indolotropons **90a** und des Anions **90a-A** stellt man fest, dass auf einem Theorieniveau von B3LYP genau dies der Fall ist.

Tabelle 19: B3LYP/def2-TZVP-kalkulierte Bindungslängen von **90a** und **90a-A**.



Bindung	Bindungslänge/Å 90a	Bindungslänge/Å 90a-A	Abweichung 90a-90a-A
a	1.383	1.385	+
b	1.403	1.408	+
c	1.381	1.381	0
d	1.393	1.404	+
e	1.419	1.439	+
f	1.37	1.358	-
g	1.375	1.347	-
h	1.405	1.441	+
i	1.423	1.428	+
j	1.348	1.353	+
k	1.465	1.461	-
l	1.233	1.249	+
m	1.461	1.448	-
n	1.364	1.377	+
p	1.443	1.424	-
q	1.454	1.44	-
r	1.408	1.409	+
o	1.511	1.515	+

Des Weiteren konnten auf jenem Theorielevel TD-DFT-Rechnungen durchgeführt werden, sodass es dadurch möglich war das Absorptionsverhalten von **90a** sowie **90a-A** zu simulieren. Ein Blick auf die computerchemisch-kalkulierten Absorptionsmaxima von **90a** und **90a-A** zeigt,

dass die geladene Spezies **90a-A** im Vergleich zur gesättigten Spezies **90a** in einem bathochrom verschobenen Bereich absorbiert.

Tabelle 20: B3LYP/def2-TZVP-kalkulierte Absorptionsmaxima von **90a** und **90a-A**.

λ_{\max} / nm	90a	90-A
	280	295
	368	425

Da sich die kalkulierten Werte auf die jeweiligen Moleküle in der Gasphase beziehen ist es vorstellbar, dass diese Werte sich von den tatsächlich gemessenen unterscheiden könnten. Nichtsdestotrotz sollte die ungefähre Tendenz sich im realen Experiment widerspielen können. Um dies experimentell zu überprüfen wurden UV/Vis-Spektren aufgenommen.

Zu diesem Zwecke musste zunächst die Frage beantwortet werden, mit welcher Base das Indolotropon **90a** deprotoniert werden könnte, d.h. in welcher Größenordnung der pK_S -Wert von **90a** angesiedelt sein könnte. Erfreulicherweise half ein Blick in die Literatur zur Abschätzung des pK_S -Werts von Indolotroponen. Mitsunori *et al.* ermittelten für das Indolo[2,3-*b*]tropon **88** einen pK_S -Wert von 13.6 in DMSO (siehe Abbildung 30, S. 12).¹⁵³ Zur Einordnung hilft ein Vergleich mit den Werte von Indol (**2**). Indol besitzt in DMSO einen pK_S -Wert von 21 und in Wasser einen von 16.¹⁵⁴ Dies würde bedeuten, dass ein Indolotropon, anders als ein gewöhnliches Indol, z.B. durch Hydroxid-Ionen (pK_S -Wert von $H_2O = 16$) deprotoniert werden könnte. Zur Erklärung der unterschiedlichen Größenordnungen der pK_S -Werte von Indolotropon und Indol kann ebenfalls das Mesomerie-Konzept herangezogen werden. Insgesamt können für ein deprotoniertes Indolat-Anion sechs mesomere all-Oktett Grenzstrukturen formuliert werden. Im Falle des Indolotroponats **90a-A** bzw. dem aus **88** resultierenden Anion sind es acht all-Oktett Resonanzstrukturen. Je stabiler die konjugierte Base ist, desto bereitwilliger sollte ein Molekül ein Proton abgeben können. Folglich scheint es logisch, dass Indolotroponen acider als gewöhnliche Indole sind.

Neben dem pK_S -Wert der Indolotroponen musste vor der Aufnahme eines UV/Vis-Spektrums ein Blick auf die Löslichkeit dieser Verbindungen geworfen werden. Da bei der Synthese sowie der anschließenden Reinigung von **90a** bereits beobachtet werden konnte, dass sich **90a** nur

¹⁵² Weigand, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem.* **2005**, *7*, 3297–3305.

¹⁵³ Mitsunori, O.; Kunihiro, I.; Hiroshi, T.; Yurie, F. *Heterocycles* **2012**, *86*, 623–636.

¹⁵⁴ Balón, M.; Carmona, M. C.; Muñoz, M. A.; Hidalgo, J. *Tetrahedron* **1989**, *45*, 7501–7504.

schlecht in vielen polaren Lösungsmitteln lösen lässt, wurden weitere Tests zur Löslichkeit durchgeführt. In Lösungsmitteln wie EtOAc, CH₂Cl₂ oder CHCl₃/CDCl₃ löst es sich nicht. In MeOH, TFE oder DMSO ist es teilweise löslich. In aromatischen Lösungsmitteln wie Benzol/Toluol ist es nicht sonderlich löslich. In KOH-Lösung (1 M in H₂O) löst sich **90a** hingegen sehr gut und ist auffällig gelb. Das Octyl-substituierte Indolotropon **90f** hingegen löst sich deutlich besser in MeOH oder CHCl₃/CDCl₃, jedoch nicht in Kalilauge (siehe Abbildung 105). In Essigsäure können beide Tropone gut gelöst werden. Um Indolotroponen in organischen Lösungsmitteln zu händeln, bietet sich also die Substitution mit längeren Alkyl-Ketten an. Möchte man hingegen in wässrigen Medien arbeiten, sollte die Wahl auf das Methyl-substituierte Indolotropon **90a** fallen.

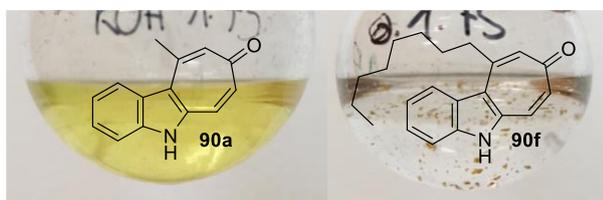


Abbildung 105: Unterschiedliche Löslichkeit von **90a** und **90f** in wässriger Kalilauge.

Letztendlich wurden die UV/Vis-Spektren von **90a** in TFE und KOH-Lösung (1 M in H₂O) aufgenommen. Sollten die pK_S-Werte des Indolo[2,3-*b*]tropons **88** auf das Indolo[2,3-*d*]tropon **90a** übertragbar sein, sollte es in Kalilauge in deprotonierter Form **90a-A** vorliegen. Durch die zuvor angestellten computerbasierten TD-DFT-Rechnungen konnte vermutet werden, dass das Spektrum des Anions **90a-A** im Vergleich zu dem der protonierten Spezies **90a** eine Rotverschiebung aufweisen sollte (siehe Tabelle 20).

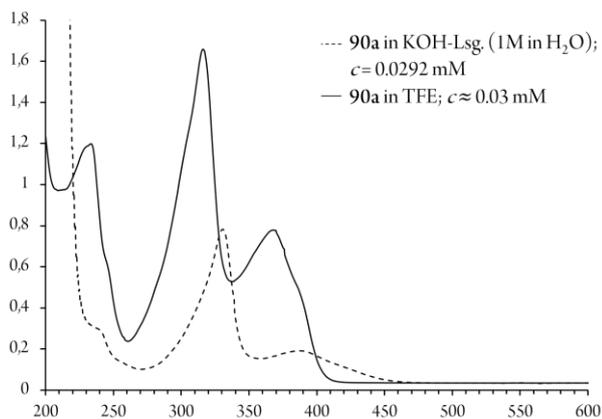


Abbildung 106: UV/Vis-Spektren von **90a** in TFE und wässriger KOH-Lösung.

Und tatsächlich fällt auf, dass in Kalilauge die Absorptionsbereiche bathochrom verschoben sind. In TFE besitzt das Tropon **90a** ein Absorptionsmaximum im niedrigen UV-Bereich bei $\lambda = 233$ nm, ein scharfes Absorptionsmaximum bei $\lambda = 316$ nm und eine etwas verbreiterte Bande bei $\lambda = 369$ nm. In KOH-Lösung zeigt es eine scharfe Bande bei $\lambda = 331$ nm und eine stark verbreiterte Bande mit einem Maximum bei $\lambda = 387$ nm, die bis in den sichtbaren Bereich verläuft.

Des Weiteren konnten die Ergebnisse der TD-DFT-Rechnungen genutzt werden um entsprechende Werte der jeweiligen HOMO–LUMO-Lücke für das Indolotropon **90a** und das Indolotroponat **90a-A** zu kalkulieren. Je geringer die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO ist, desto weniger Energie bedarf es zur Anregung des jeweiligen Moleküls. So kann allgemein davon ausgegangen werden, dass eine bathochrome Verschiebung im UV/Vis-Spektrum aus einer Annäherung der jeweiligen MO's eines Moleküls resultiert. Während der berechnete Wert für das Indolotropon **90a** bei 3.37 eV liegt, konnte für **90a-A** computerchemisch ein Wert von 2.91 eV ermittelt werden.

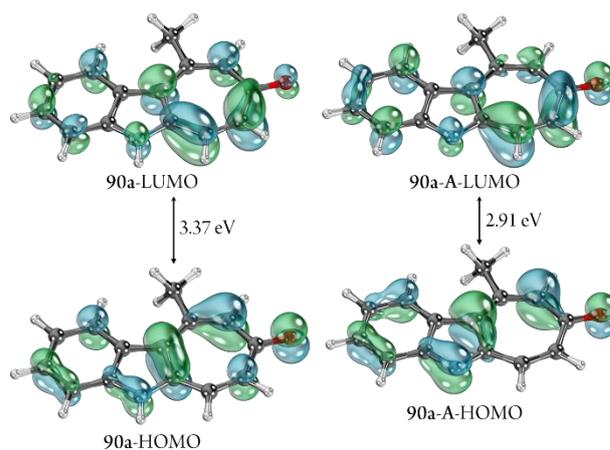


Abbildung 107: Visualisierung von HOMO und LUMO für **90a** und **90a-A**.¹⁵⁵

Die Differenz zwischen HOMO und LUMO ist also im Falle des Anions **90a-A** geringer. Eine Erklärung dafür könnte wie folgt aussehen: Durch die Abstraktion des Protons steht den Elektronen weniger Raum zur Verfügung, sodass insgesamt von einer erhöhten Abstoßung zwischen den Elektronen ausgegangen werden kann. Aufgrund der entstandenen höheren Abstoßung im Anion **90a-A** verglichen mit der in der protonierten Spezies **90a**, müssten folglich die Energien für die besetzten Orbitale steigen. In erster Näherung sollte dies nicht auf das LUMO zutreffen, sodass eine Annäherung von HOMO und LUMO bei **90a-A** die Folge sein könnte.

¹⁵⁵Zur Visualisierung wurde das Programm IboView verwendet.

4.9 Versuche zur Indolo[2,3-*d*]tropolon Synthese

Bestärkt durch den erfolgreichen Zugang zur Stoffklasse der Indolo[2,3-*d*]tropone, wurden anschließend Bestrebungen unternommen auch Indolo[2,3-*d*]tropolone zugänglich machen zu können. Auch über diese Stoffklasse wurde bislang noch nicht berichtet.

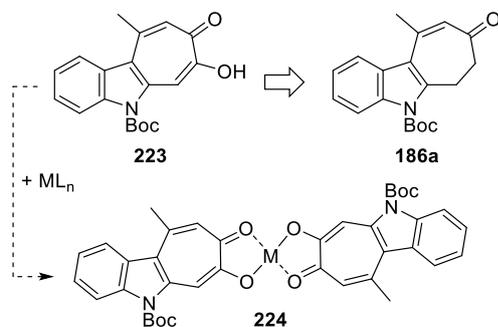


Abbildung 108: Struktur des Indolo[2,3-*d*]tropolons **223** und dessen mögliche Chelatisierungseigenschaften.

Ein solches Indolo[2,3-*d*]tropolon wie **223** wäre möglicherweise in der Lage mit entsprechenden Metallen dimere Chelatkomplexe der Struktur **224** zu bilden. Diese Komplexe könnten möglicherweise interessante photophysikalische Eigenschaften aufweisen. Mitsunori *et al.* konnte bei dem Indolo[2,3-*b*]tropon-Zink-Komplex **101** chemolumineszente Eigenschaften nachweisen (siehe Abbildung 30, S. 12). Um das Indolo[2,3-*d*]tropolon **223** zugänglich machen zu können, sollte zunächst **186a** α -hydroxyliert werden und anschließend oxidiert werden. Versuche zur Davis-Oxidation scheiterten,¹⁵⁶ worauf dessen sich für eine Rubottom Oxidation entschieden wurde. Dazu musste zunächst **186a** in einen Silylenolether überführt werden. Es stellte sich heraus, dass der entsprechende TMS-Silylenolether **225** zu labil für eine wässrige Aufarbeitung war. Der korrespondierende TBS-Silylenolether war dementsprechend stabiler und konnte mit *m*-CPBA oxidiert werden. Eine anschließende Spaltung des α -Silyloxyethers konnte allerdings weder in wässrig saurem Milieu noch mit TBAF als Fluorid-Quelle realisiert werden. Um beide Problematiken zu umgehen, wurde eine Eintopf-Prozedur entwickelt, in der zunächst der TMS-Silylenolether **225** erzeugt wurde, dann oxidiert wurde und der α -Silyloxyether (\pm)-**226** hydrolysiert wurde.

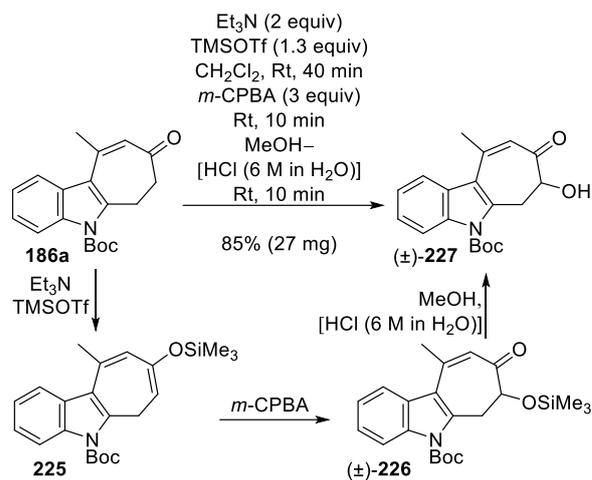


Abbildung 109: Synthese des Acyloins (\pm)-**227**.

Das Acyloin (\pm)-**227** sollte anschließend zum Indolo[2,3-*d*]tropolon **223** oxidiert werden. Allerdings konnten bislang keine passenden Bedingungen gefunden werden, um diese Transformation zu realisieren. Analog zur Synthese der Tropone **221a–221c**, **221f** und **221o** wurde (\pm)-**227** mit LDA deprotoniert und dann mit dem Mukaiyama Reagenz (**178**) ungesetzt, dabei konnte kein Umsatz beobachtet werden. Klassische Oxidationsmethoden mit IBX oder DMP, sowie die Ley-Griffith-Oxidation mit TPAP und NMO·H₂O ergaben ebenfalls keinen Umsatz zum gewünschten Indolo[2,3-*d*]tropolon **223**.

¹⁵⁶Kein Umsatz.

Kapitel 5 – Zusammenfassung und Ausblick

Mit der intramolekularen Alkin-(Aza-)de Mayo Reaktion konnte eine Methode entwickelt werden, um mittelgroße Carbocyclen mit anellierten Heterocyclen durch eine photochemisch induzierte Zwei-Kohlenstoffatom-Ringerweiterung aufzubauen.

Insgesamt konnten 22 vinyloge Ester **140a–140m**, **140o–140q**, **140s–140x**, ein vinyloges Carbonat **140n**, ein vinyloger Thioester **140r** und drei vinyloge Imide **161a–161c** zugänglich gemacht werden und in der Alkin-de Mayo Reaktion eingesetzt werden. Von den insgesamt 27 Substraten konnten 24 erfolgreich umgesetzt werden. Beim Einsatz der vinylogen Ester konnten die intermediären Cyclobutene weder beobachtet (via DC) noch isoliert werden. Im Falle der vinylogen Imide sowie dem vinylogem Thioester konnte die Isolierung der entsprechenden Cyclobutene allerdings erfolgen und lieferte somit die Evidenz für das Durchlaufen dieser Zwischenstufe.

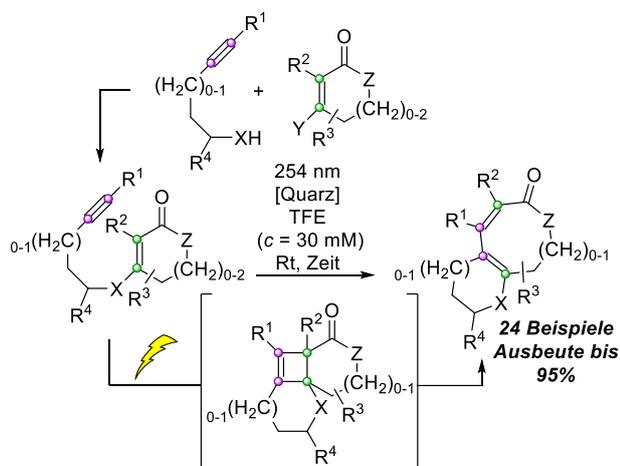


Abbildung 110: Alkin-(Aza-)de Mayo Reaktion zur Synthese von mittelgroßen cyclischen Dienonen.

Mechanistisch kann zunächst eine Anregung des Substrats in den S_2 angenommen werden. Anschließend könnte durch IC der S_1 erlangt werden, aus dem das Molekül durch ISC in den erste angeregten Triplett-Zustand gelangt und nun schrittweise die (2+2)-CA vollführt. Nach der Bildung des Cyclobutens, würde dieses in den Grundzustand übergehen, aus dem dann die Ringöffnung erfolgen kann (für Details siehe 3.3.1 Die Mechanismushypothese). Die Alkin-de Mayo Reaktion ist also eine Abfolge von Photochemie im angeregten Zustand und Chemie im Grundzustand.

Des Weiteren konnte die Alkin-(Aza-)de Mayo Reaktion verwendet werden, um die Struktur motive der Cyclohepta[b]indole, Cyclohepta[b]benzofurane sowie der Azepino[b]indole zugänglich zu machen. Insgesamt konnten 22 Dihydrocyclohepta[b]indole **186a**, **186c–186h**, **186j–186p**, **186r**, **186**, **186t**, **186v**, **186x–186z**, **186aa**, **186ab**, das Dihydrocyclohepta[b]azaindol **186b**, drei Dihydroazepinoindole **209b–209d** und das Dihydrocyclohepta[b]benzofuran **208** zugänglich gemacht werden.

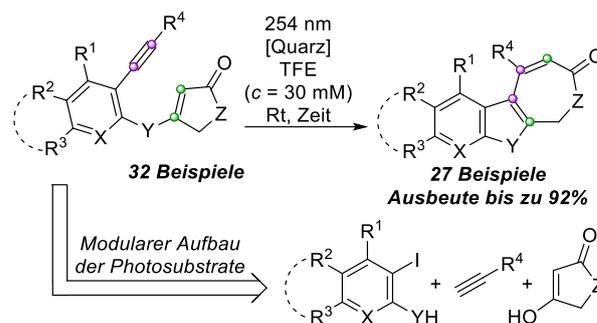


Abbildung 111: Überblick zur Cyclohepta[b]indol-Derivat Synthese.

Die Synthese der Photovorläufer erfolgt dabei nach dem Baukastenprinzip. Durch Variation des Alkins, des *o*-Iodoanilins und der cyclischen fünfgliedrigen 1,3-Dicarbonylverbindung (siehe Abbildung 111) konnte ein breites Substratspektrum aus insgesamt 32 Substraten erzeugt werden. Die Dihydrocyclohepta[b]indolone konnten außerdem post-photochemisch funktionalisiert werden. Es konnte demonstriert werden, dass das *t*-Butylcarbamat durch eine Behandlung mit TFA abgespalten werden kann und die freien Indole einer *N*-Alkylierung unterzogen werden können (Alkylierung nicht Abbildung 112 gezeigt). Die Dihydrocyclohepta[b]indolone eigneten sich außerdem als Substrate für die Synthese von Indolo[2,3-*d*]troponen. Dazu wurden die Dihydrocyclohepta[b]indolone mit LDA deprotoniert und anschließend mit dem Mukaiyama Reagenz zum sulfinimidoylierten Intermediat umgesetzt, welches spontan unter Abspaltung des entsprechenden Thiohydroxylamins die Indolo[2,3-*d*]troponone bildet.

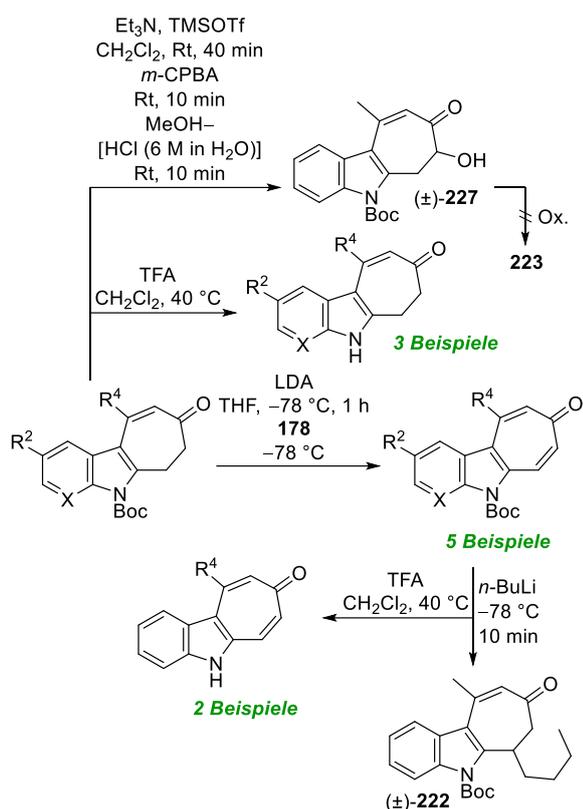


Abbildung 112: Übersicht der post-photochemischen Transformationen.

Von dieser neuen Stoffklasse konnten sechs Verbindungen erzeugt werden. Durch Umsetzen von **221a** mit *n*-Butyllithium bei -78 °C konnte das ungewöhnliche 1,4-Additionsprodukt (\pm)-**222** erhalten werden.

Insgesamt konnten bereits einige Möglichkeiten zur Funktionalisierungen der Cyclohepta[*b*]indole bzw. Indolo[2,3-*d*]tropone durchgeführt werden können.

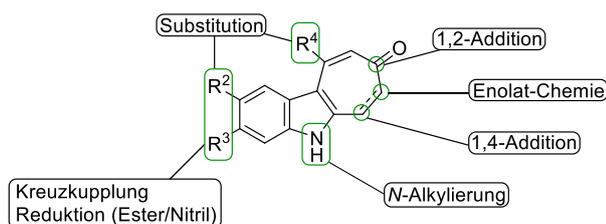
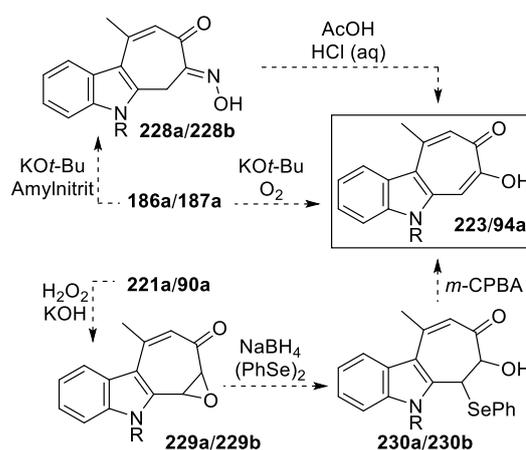


Abbildung 113: Möglichkeiten zur Funktionalisierung.

Weitere Möglichkeiten könnten eine Reduktion von Ester- bzw. Nitril-Gruppe an R^2 oder Kreuzkupplungen mit Halogenen an R^2 oder R^3 sein. Außerdem könnte das α,β -ungesättigte Keton noch vielfältiger ausgenutzt werden um durch etwaige 1,2-Additionen oder Enolat-Chemie zur Diversifizierung dieses Synthesebausteins beizutragen.

Zusammenfassend kann also festgehalten werden, dass durch die Alkin-Aza-de Mayo Reaktion hochinteressante und zur weiteren Strukturmanipulation-befähigte 6,7-Dihydrocyclohepta[*b*]indol-8(*5H*)-one aufgebaut werden können. Neben dem klassischen Einsatz in der Totalsynthese von Alkaloiden oder der Synthese von pharmazeutisch relevanten Substanzen, könnte es auch ein zentrales Element zur Synthese neuartiger Heteroacene oder Helicene sein.

Nichtsdestotrotz konnte bislang noch kein Zugang zur Stoffklasse der Indolo[2,3-*d*]tropolone gefunden werden. Da diese noch unbekannt Stoffklasse wohlmöglich interessante physikalische Eigenschaften haben könnte (siehe Kapitel 4.9, S. 49), wäre ein synthetischer Zugang durchaus relevant. Möglicherweise könnte auf Basis des bereits synthetisierten Acyloins (\pm)-**227** eine geeignete Oxidationsmethode gefunden werden. Klassische Methoden wie die Verwendung von Cr^{VI} -Reagenzien oder die Swern-Oxidation wurden in diesem Fall noch nicht verwendet. Möglicherweise könnte auch ein modifiziertes Protokoll der Swern-Oxidation mit TFAA statt Oxalylchlorid verwendet werden.¹⁵⁷ Dieses wurde bereits zur Oxidation von Acyloinen angewendet.¹⁵⁸ In Anlehnung zu Mühlstädt und Lichtmann (siehe Abbildung 28, S.12) könnte **186a/187a** auch in das α -Oximoketon **228a/228b** überführt werden und anschließend unter sauren Bedingungen zu **223** ($R = \text{Boc}$) bzw. **94a** ($R = \text{H}$) hydrolysiert werden.¹⁵⁹

Abbildung 114: Möglichkeiten zur Synthese von **223** bzw. **94**.

Denkbar wäre auch eine Weitz-Scheffer Epoxidierung des Tropons **221a/90a**, welches anschließend mit Phenylselenid geöffnet werden könnte und durch Oxidation des Selen dessen Eliminierung einleiten könnte.

¹⁵⁷ Omura, K.; Sharma, A. K.; Swern, D. *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 957–962.

¹⁵⁸ Frontier, A. J.; Raghavan, S.; Danishefsky, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6151–6159.

¹⁵⁹ Schlegel, M.; Schneider, C. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 3119–3123.

Möglicherweise wäre auch eine direkte Oxidation mit Sauerstoff möglich. Kamat und Mitarbeiter konnten durch Oxidation mit Sauerstoff unter basischen Bedingungen das Tetralon **231** in das Diosphenol **232** überführen.¹⁶⁰

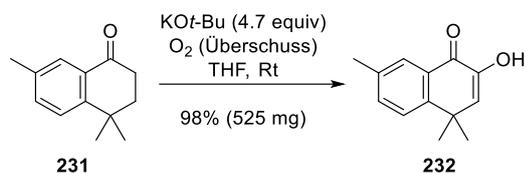


Abbildung 115: Oxidation des Tetralons **231** mit Sauerstoff.

Des Weiteren wäre eine Optimierung bzw. das Finden neuer Reaktionsbedingungen zur Indolotropon Synthese sinnvoll, da bei der Synthese von **221c** und **221f** das Problem bestand, dass Koppelprodukt **179** abzutrennen. Benedix konnte bereits während den Studien zu seiner Masterarbeit, ein Protokoll entwickeln in dem er das Mukaiyama Reagenz **178** durch Iod ersetzt.¹⁴⁸

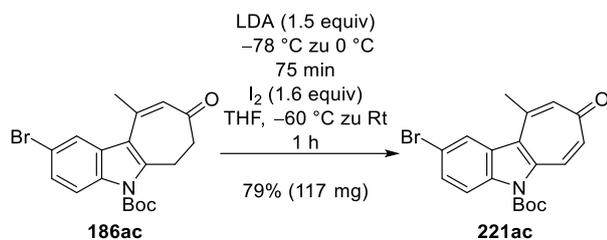


Abbildung 116: Synthese des Indolo[2,3-d]tropons **221ac** mit LDA und Iod.¹⁴⁸

Allerdings konnte Benedix ebenfalls feststellen, dass der Erfolg dieser Methode stark von der gewählten Verdünnung und dem Temperatur-Protokoll abhing. Leider konnte diese Methode zur erfolgreichen Synthese von **221a** nicht verwendet werden. Um einen generellen Zugang zur Stoffklasse der Indolo[2,3-d]tropon zu realisieren, sollte eine Methode gefunden/entwickelt werden, die eine Toleranz gegenüber diversen funktionellen Gruppen besitzt und die durch einfache Aufarbeitung und Reinigungsaubere Produkte liefert. Ein vielversprechendes Protokoll zur Synthese von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen stellten Nicolaou und Mitarbeiter bereits 2002 vor. Dabei verwendeten sie einen Komplex aus IBX und MPO (**234**) bzw. IBX und NMO in DMSO, um Ketone in Enone zu überführen.¹⁶¹ Des Weiteren stellten sie außerdem fest, dass Silylenolether ebenfalls als Substrate in dieser Reaktion dienen können.¹⁶² Mechanistisch formulierten sie zunächst einen Angriff des Ketons bzw. Silylenolethers **233** auf den

IBX·MPO-Komplex **234**. Anschließend postulieren sie einen SET (*single electron transfer*), wodurch es zur Bildung des biradikalen Intermediats **235-II** kommen soll. Das Intermediat **235-II** steht im mesomeren Gleichgewicht mit **235-I2**, welches nach Nicolaou schließlich zum gewünschten Enon **236**, IBA und MPO zerfallen soll.

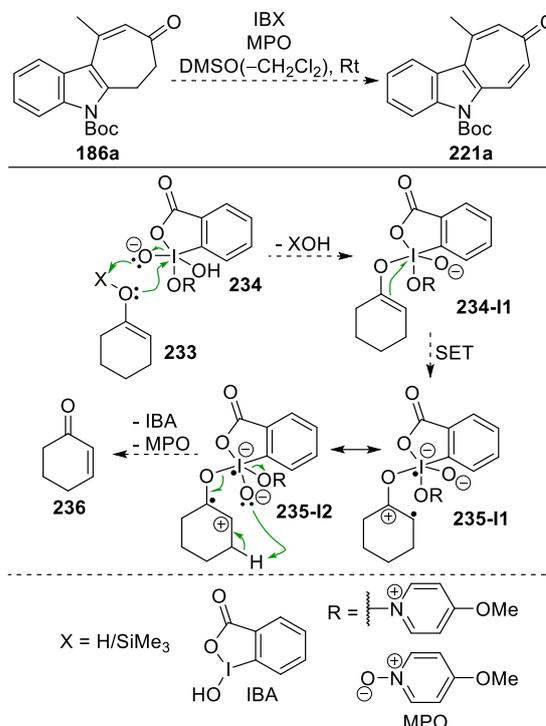


Abbildung 117: Mögliche Synthese des Tropons **221a** durch Oxidation mit IBX·MPO; Mechanismushypothese am Beispiel von Cyclohexanon (**233**).¹⁶²

Nicolaou und Mitarbeiter beschrieben, dass ihre Methode milder sei, als beispielweise die Saegusa-Ito Reaktion.^{162,163} Nichtsdestotrotz könnte auch die Saegusa-Ito Reaktion eine Option zur Tropon-Synthese sein.

Durch die Weiter- bzw. Neuentwicklung der Indolo[2,3-d]tropon Synthese wäre es möglich diese interessante Stoffklasse weiter zu untersuchen und dieses Strukturmotiv auch in komplexeren Systemen aufzubauen. Wie bereits erwähnt, könnten Indolo[2,3-d]tropon als Synthesebaustein für neuartige helicen- oder heteroacenartige Strukturen dienen.

¹⁶⁰ Fondekar, K. P. P.; Paknikar, S. K.; Torres, S.; Kamat, S. P. *Nat. Prod. Commun.* **2012**, *7*, 827–830.

¹⁶¹ Nicolaou, K. C.; Montagnon, T.; Baran, P. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 993–996.

¹⁶² Nicolaou, K. C.; Gray, D. L. F.; Montagnon, T.; Harrison, S. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 996–1000.

¹⁶³ Ito, Y.; Hirao, T.; Saegusa, T. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1011–1013.

Kapitel 6 – Experimentelle Vorschriften

6.1 Allgemeine Angaben

Die Reaktionen wurden, wenn nicht anders angegeben, in Normalschliff-Glasapparaturen unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Vor der Reaktionsdurchführung wurden die Reaktionsgefäße mit einem Rührkern ausgestattet und mit einem Heißluftfön (630 °C) thermisch belastet, mit einem Septum verschlossen und unter Argon-Atmosphäre auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Zugabe von Lösungen oder Flüssigkeiten erfolgte mit Einwegspritzen sowie Einwegkanülen. Feststoffe wurden im Argon-Gegenstrom zugegeben. Kommerziell erhältliche Reagenzien, Katalysatoren und Lösungsmittel wurden, wenn nicht anders angegeben, ohne weitere Aufreinigung verwendet. Die Absolutierung der Lösungsmittel Acetonitril (MeCN), Dichlormethan (CH₂Cl₂), Diethylether (Et₂O), Tetrahydrofuran (THF) und Toluol (PhMe) erfolgte mit dem Lösungsmittel-trocknungssystem MB SPS 800 der Firma M. Braun GmbH. 4 Å Molekularsieb wurde bei 200–225 °C und 0.05 mbar für etwa 2 h aktiviert. Triethylamin (Et₃N) wurde durch Destillation über aktiviertem 4 Å Molekularsieb getrocknet und anschließend unter Argon-Atmosphäre gelagert. Methanol (MeOH) wurde durch Destillation über Magnesium getrocknet und anschließend über aktiviertem 4 Å Molekularsieb unter Argon-Atmosphäre gelagert. Deuteriertes Chloroform (CDCl₃) wurde über aktiviertem 4 Å Molekularsieb gelagert. 2,2,2-Trifluorethanol (TFE) wurde durch Destillation über Kaliumcarbonat (K₂CO₃) und Magnesiumsulfat (MgSO₄) (3:1 m/m) getrocknet und über aktiviertem 4 Å Molekularsieb unter Argon-Atmosphäre gelagert. Die Bestimmung des Wassergehalts erfolgte mittels Karl-Fischer-Titration¹⁶⁴ und ergab für frisch destilliertes TFE einen Wert von 68 ppm. Die längere Lagerung führte zu einem Anstieg des Wassergehalts auf 908 ppm. Die Durchführung von photochemischen Reaktionen erfolgte in ausgeheizten und verschließbaren Pyrex- oder Quartz-Reaktionsgefäßen, welche mit einem Rührkern ausgestattet waren. Die Bestrahlung erfolgte in einem Photoreaktor (Modell: LZC-4V) der Firma Luzchem, welcher entweder mit 14 LZC-UVC-Lampen (8 W, 90% der Energie wird bei 254 nm emittiert) oder mit 14 LZC-UVB-Lampen (8 W, Emissionsmaximum bei etwa 300 nm) bestückt wurde. Die für Photoreaktionen verwendeten Lösungsmittel wurden vor dem Einsatz durch drei „freeze-pump-thaw“-Zyklen entgast. Das über 4 Å Molekularsieb gelagerte TFE wurde vor der Benutzung durch einen PTFE-Spritzenfilter (0.45 µm) von Rückständen des Molekularsiebs befreit. Zur Detektion von Substanzen mittels Dünnschichtchromatographie wurden mit Kieselgel 60 F₂₅₄ vorbeschichtete DC-Alu-Platten (4 cm) der Firma Merck verwendet. Die Visualisierung erfolgte durch UV-Bestrahlung (254 nm) mit einer Lampe der Firma M & S Laborgeräte GmbH (Modell: UVHC) und durch Anfärben mit dem Kägi-Miescher-Reagenz¹⁶⁵ (Zusammensetzung: Anisaldehyd 2.53% v/v, Essigsäure 0.96% v/v, Ethanol 93.06% v/v, konzentrierte H₂SO₄ 3.45% v/v) oder dem KMnO₄-Reagenz (KMnO₄ (3 g), K₂CO₃ (20 g), NaOH (0.25 g in 5 mL H₂O), H₂O (300 mL)). Zur säulenchromatographischen Reinigung kamen Glassäulen mit einer Länge von 0.4 m bis 0.5 m und einem Durchmesser von 1 cm bis 5 cm zum Einsatz. Kieselgel der Firma Merck mit einer Korngröße von 40 bis 63 µm diente dabei als stationäre Phase. Lösemittelgemische aus Cyclohexan und Ethylacetat wurden als mobile Phase verwendet und vor dem Gebrauch am Rotationsverdampfer destilliert. Bei der Verwendung von Dichlormethan und Methanol als mobile Phase wurde auf eine vorherige Destillation verzichtet. Wurde *n*-Pentan und Diethylether als Lösungsmittelgemisch verwendet, wurde nur das eingesetzte *n*-Pentan zuvor destilliert. Das Mischungsverhältnis der Laufmittelgemische ist in einem Verhältnis der verwendeten Volumina angegeben. Die Aufnahme von ¹H-NMR-Spektren erfolgte bei einer Messfrequenz von 400, 500, 600 oder 700 MHz. Die chemischen Verschiebungen (δ) sind in ppm angegeben und beziehen sich auf Chloroform (7.26 ppm), Benzol (7.16 ppm), Methanol (3.31 ppm) oder Dimehtylsulfoxid (2.50 ppm).¹⁶⁶ Die Signalmultiplizitäten sind wie folgt abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplet, q = Quartett, quin = Quintett, spt = Septett, m = Multiplett und br. = verbreitertes Signal. Die in Hertz (Hz) angegebenen Kopplungskonstanten wurden mit Hilfe des Programms ACD/NMR Processor Academic Edition, Version 12.1 ermittelt. Die Aufnahme der ¹H-breitbandentkoppelten ¹³C-NMR-Spektren erfolgte bei einer Messfrequenz von 101, 126, 151 oder 176 MHz. Die chemischen Verschiebungen (δ) sind in ppm angegeben und beziehen sich auf Chloroform (77.16 ppm ± 0.06 ppm), Benzol (128.06 ppm ± 0.02), Methanol (49.00 ppm ± 0.01 ppm) oder Dimehtylsulfoxid (39.52 ppm ± 0.06). Aufgrund von identischen chemischen Verschiebungen kann die Anzahl der angegebene ¹³C-Atomsignale geringer ausfallen als erwartet. Bei einer Zuordnung der NMR-Signale basiert diese auf der

¹⁶⁴ Fischer, K.; *Angew. Chem.* **1935**, *48*, 394–396.

¹⁶⁵ (a) Miescher, K. *Helv. Chim. Acta*, **1946**, *29*, 743–752; (b) Miescher, K.; Kägi, H. *Helv. Chim. Acta*, **1949**, *32*, 761–769; (c) Stahl, E.; Kaltenbach, U. *J. Chromatog.* **1961**, *5*, 458–460.

¹⁶⁶ Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.

Interpretation von ^{13}C DEPT, $^1\text{H}^1\text{H}$ COSY, $^1\text{H}^{13}\text{C}$ HMBC und $^1\text{H}^{13}\text{C}$ HSQC Experimenten. Die FT-IR-Spektren wurden an einem Bruker Tensor 27 Spektrometer (PLATINUM Diamond ATR) aufgenommen. Die Prozessierung der gemessenen Spektren erfolgte mit dem Programm OPUS 7.0. Die Banden sind auf 0, auf- bzw. abgerundet und in reziproken Wellenlängen (cm^{-1}) angegeben. Zur Kennzeichnung der relativen Intensität der Banden wurden folgende Abkürzungen verwendet: w = schwach; m = mittel; s = stark. Die Bestimmung des Wasserstoff-, Kohlenstoff- und Stickstoffgehalts einer Verbindung erfolgte durch Verbrennungsanalytik (Elementaranalyse), welche entweder mit Hilfe der Elementaranalysatoren Leco CHNS-932 oder Elementar Vario Micro Cube durchgeführt wurde. Niedrigaufgelöste Massenspektren (LRMS) konnten durch Messungen an einem Thermo ISQ LT EI Spektrometer oder an einem Acquity QDa Detektor, welcher an ein Waters Alliance e2695 Separationsmodul gekoppelt war, erhalten werden. Die Aufnahme von hochaufgelösten Massenspektren (HRMS) erfolgte an einem LTQ Orbitrap Massenspektrometer der Firma Thermo Electron mittels Elektrosprayionisation (ESI). Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert und mit Hilfe des Kapillarschmelzpunktmeßgeräts Melting-Point B-540 der Firma Büchi oder an einem Krüss KSPIN Kapillarschmelzpunktmeßgerät bestimmt worden. Die Beugungsdaten der Kristalle (**162a**, **148u**, **185a**, **186a**, **186o**, **221a**, **90a**) wurden an einem Xcalibur S Diffraktometer (OXFORD DIFFRACTION) unter Verwendung von Mo-K α Strahlung (0.7107 Å) und eines Graphit-Monochromators bei 103 K, 293 K (**174**) bzw. 99.99 K (**90a**) und an einem APEX-II CCD Diffraktometer (Bruker Corporation) unter Verwendung von Cu-K α Strahlung (1.5417 Å) (**209d**) und eines Graphit-Monochromators bei 100 K (**221a**) aufgenommen. Die Molekülstrukturen wurden mit den direkten Methoden SHELXS-2014 und SHELXT-2014 gelöst.¹⁶⁷ Die Verfeinerung erfolgte mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (F2) des Programms SHELXL-2014. Zur Lösung der Struktur von **90a** wurde das Olex2/XT Strukturlösungs-Programm und zur Verfeinerung XL verwendet.¹⁶⁸ Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert, die CH-Wasserstoffatome wurden mit idealisierter Geometrie (riding mode) berechnet. Die Messdaten eines Kristalls der Verbindung **186a** (3728) wurden als Zweikomponentenzwilling verfeinert. Das Zwillingsgesetz wurde mit dem Programm PLATON¹⁶⁹ ermittelt und ergab einen BASF-Wert von 0.00534. Im gemessenen Kristall der Verbindung **185a** (3743) wurde die fehlgeordnete *tert*-Butylgruppe über zwei Positionen mit einer Besetzung von jeweils 50% verfeinert. In den gemessenen Kristallen der Verbindung **174** (3682) weist die *cyclo*-Pentylgruppe eine Fehlordnung auf, die über zwei Positionen mit freien Variablen bis zum Erreichen von konstanten Besetzungsfaktoren (0.46733/0.64349) verfeinert wurde.

¹⁶⁷ G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, C71, 3–8.

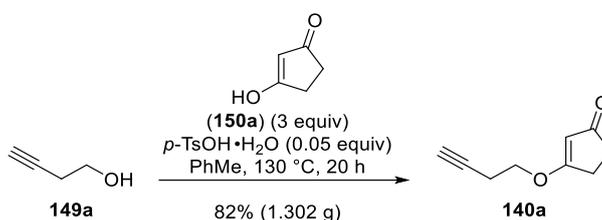
¹⁶⁸ (a) Dolomanov, O.V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J., Howard, J.A.K. & Puschmann, H. *J. Appl. Cryst.* **2009**, 42, 339–341. (b) Sheldrick, G.M. *Acta Cryst.* **2015**, A71, 3–8. (c) Sheldrick, G.M. *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112–122.

¹⁶⁹ Spek, A. L. *Acta Cryst.* **2009**, D65, 148.

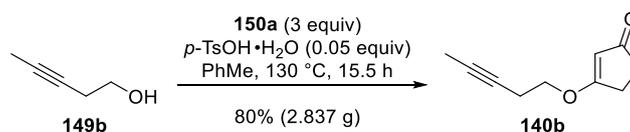
6.2. Experimentelle Vorschriften

6.2.1 Synthese und Funktionalisierung der Cyclohepta- und Cyclooctadienone

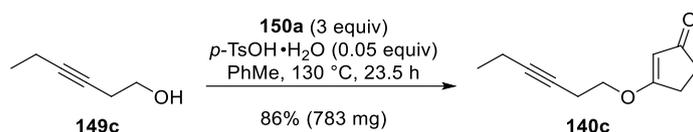
Allgemeine Vorschrift A zur Veresterung. Der Homopropagylalkohol **149a–149c/149h–149j** (1 equiv) wurde in einem Dreihalsrundkolben in Toluol (10 mL/mmol) gelöst und die entsprechende vinyloge Carbonsäure **150a–150c** (2–3 equiv) sowie *para*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (*p*-TsOH·H₂O, C₇H₁₀O₄S, 190.22 g/mol, 0.05–0.15 equiv) wurden bei Raumtemperatur hinzugegeben, sodass eine weiß bis braune Suspension entstand. Der Kolben wurde mit einem Wasserabscheider und einem Rückflusskühler versehen und die Reaktionsmischung wurde bei 130 °C über Nacht gerührt. Die entstandene braune Suspension wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Ethylacetat in einen Einhalsrundkolben überführt [*Anmerkung*: ein braun-schwarzer, fester Rückstand bleibt an der Kolbenwand haften]. Silikagel wurde hinzugeben und das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt. Das resultierende beige bis braune Pulver wurde direkt auf eine Silikagel-Säule geladen. Die anschließende Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat) lieferte die vinylogenen Ester **140a–140c, 140h–140j, 140n, 140m, 140s–140v**.



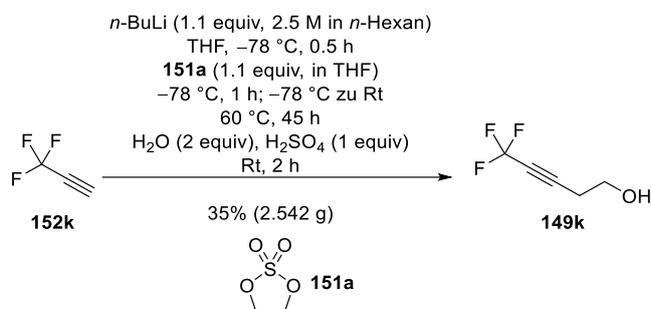
Vinyloger Ester 140a. Es wurde die allgemeine Vorschrift A (siehe S. 55) verwendet. Zu einer Lösung von 3-Butin-1-ol (**149a**) (C₄H₆O, 70.09 g/mol, 742 mg, 10.59 mmol, 1 equiv) in Toluol (110 mL) wurde bei Raumtemperatur Cyclopentan-1,3-dion (**150a**) (C₅H₆O₂, 98.1 g/mol, 3.113 g, 31.73 mmol, 3 equiv) und *para*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (*p*-TsOH·H₂O, C₇H₁₀O₄S, 190.22 g/mol, 101 mg, 0.53 mmol, 0.05 equiv) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 20 h bei 130 °C erhitzt. Die anschließende Aufarbeitung und Reinigung durch Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1) und Kugelrohr-Destillation (0.2 mbar, 200 °C) lieferte den vinylogenen Ester **140a** (C₉H₁₀O₂, 150.18 g/mol, 1.302 g, 8.67 mmol, 82%) als weißen Feststoff. R_f 0.32 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:2); Smp. 78–80 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 700 MHz) δ 2.05 (td, *J* = 2.7, 0.6 Hz, 1H), 2.43–2.48 (m, 2H), 2.62–2.66 (m, 2H), 2.68 (td, *J* = 6.8, 2.8 Hz, 2H), 4.08 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H), 5.31 (m, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 176 MHz) δ 19.0 (CH₂), 28.3 (CH₂), 34.0 (CH₂), 69.3 (CH₂), 70.5 (CH), 79.2 (C), 105.1 (CH), 189.5 (C), 205.7 (C); IR ν 3220 (m), 3080 (w), 2970 (w), 1670 (m), 1590 (m), 1420 (m), 1190 (m), 960 (m), 710 (s), 660 (m), 490 (m) cm⁻¹; Elementaranalyse berechnet für C₉H₁₀O₂: C, 72.0; H, 6.7; Gefunden: C, 72.0; H, 6.8.



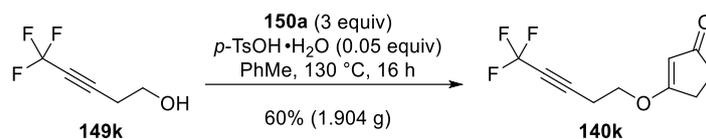
Vinyloger Ester 140b. Es wurde die allgemeine Vorschrift A (siehe S. 55) verwendet. Zu einer Lösung von 3-Pentin-1-ol (**149b**) (C₅H₈O, 84.12 g/mol, 1.824 g, 21.68 mmol, 1 equiv) in Toluol (210 mL) wurde bei Raumtemperatur Cyclopentan-1,3-dion (**150a**) (C₅H₆O₂, 98.1 g/mol, 6.377 g, 65.01 mmol, 3 equiv) und *para*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (*p*-TsOH·H₂O, C₇H₁₀O₄S, 190.22 g/mol, 209 mg, 1.1 mmol, 0.05 equiv) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 15.5 h bei 130 °C erhitzt. Die anschließende Aufarbeitung und Reinigung durch Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 5:1 zu 1:1) lieferte den vinylogenen Ester **140b** (C₁₀H₁₂O₂, 164.2 g/mol, 2.837 g, 17.28 mmol, 80%) als gelben Feststoff. R_f 0.33 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:2); Smp. 51–53 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 1.78 (t, *J* = 2.4 Hz, 3H), 2.42–2.47 (m, 2H), 2.58–2.66 (m, 4H), 4.02 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H), 5.30 (s, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 126 MHz) δ 3.6 (CH₃), 19.3 (CH₂), 28.5 (CH₂), 34.1 (CH₂), 70.2 (CH₂), 74.0 (C), 78.1 (C), 105.1 (CH), 189.9 (C), 206.1 (C); IR ν 2950 (w), 2930 (w), 1680 (m), 1590 (s), 1470 (m), 1340 (s), 1240 (m), 1190 (s), 1010 (m), 830 (m), 650 (m), 490 (m) cm⁻¹; Elementaranalyse berechnet für C₁₀H₁₂O₂: C, 73.2; H, 7.4; Gefunden: C, 73.2; H, 7.4.



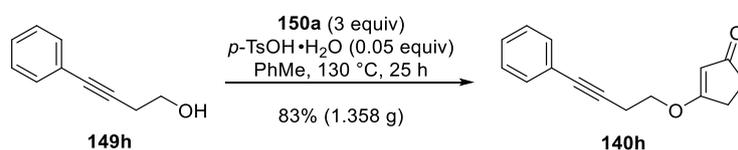
Vinyloger Ester 140c. Es wurde die allgemeine Vorschrift A (siehe S. 55) verwendet. Zu einer Lösung von 3-Hexin-1-ol (**149c**) ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$, 98.15 g/mol, 500 mg, 5.09 mmol, 1 equiv) in Toluol (60 mL) wurde bei Raumtemperatur Cyclopentan-1,3-dion (**150a**) ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$, 98.1 g/mol, 1.499 g, 15.28 mmol, 3 equiv) und *para*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (*p*-TsOH·H₂O, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$, 190.22 g/mol, 48 mg, 0.25 mmol, 0.05 equiv) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 23.5 h bei 130 °C erhitzt. Die anschließende Aufarbeitung und Reinigung durch Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 10:1 zu 1:1) und Kugelrohr-Destillation (0.3 mbar, 180 °C) lieferte den vinylogenen Ester **140c** ($\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$, 178.23 g/mol, 783 mg, 4.39 mmol, 86%) als farbloses Öl. R_f 0.37 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:2); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz) δ 1.10–1.15 (m, 3H), 2.14–2.20 (m, 2H), 2.46 (m, 2H), 2.61–2.67 (m, 4H), 4.04 (td, $J = 7.0, 1.8$ Hz, 2H), 5.32 (d, $J = 1.1$ Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz) δ 12.5 (CH₂), 14.1 (CH₃), 19.4 (CH₂), 28.6 (CH₂), 34.2 (CH₂), 70.2 (CH₂), 74.1 (C), 84.2 (C), 105.2 (CH), 189.9 (C), 206.0 (C); IR ν 2930 (w), 1700 (m), 1590 (s), 1340 (m), 1290 (m), 1180 (m), 1010 (m), 830 (m), 660 (m), 490 (w) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$: C, 74.1; H, 7.9; Gefunden: C, 74.0; H, 8.0.



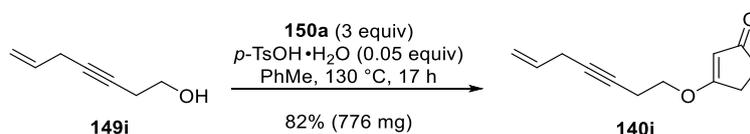
Homopropargylalkohol 149k durch Hydroxyethylierung. Diese Prozedur wurde nur einmal durchgeführt und ist somit nicht optimiert. Ein Dreihalsrundkolben wurde mit einem Magnetrührstab, einem Trockeneiskühler und einem Gaseinlass (siehe Bild rechts) bestückt. Der Kolben wurde mit THF (200 mL) befüllt und anschließend auf -100°C gekühlt. Dann wurde der Kühler mit Trockeneis und Aceton befüllt. Über einen Teflonschlauch wurde das in einer Gasflasche befindliche kommerzielle 3,3,3-Trifluor-1-propin (**152k**) (C_3HF_3 , 94.04 g/mol, Sdp. -48°C , 5 g, 53.17 mmol, 1 equiv) in das Lösungsmittel eingeleitet und darauf geachtet, dass die Temperatur nicht über -90°C stieg. Zu der entstandenen Lösung wurde eine *n*-Butyllithium-Lösung (*n*-BuLi, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$, 2.5 M in *n*-hexane, 23.4 mL, 58.5 mmol, 1.1 equiv) tropfenweise bei -90°C langsam hinzugegeben. Die resultierende trüb orangene Reaktionsmischung wurde für 30 min bei -78°C gerührt. Anschließend wurde bei gleichbleibender Temperatur eine Lösung des Sulfats **151a** ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4\text{S}$, 124.12 g/mol, 7.26 g, 58.49 mmol, 1.1 equiv) in THF (25 ml) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei -78°C und langsam über Nacht zu Raumtemperatur aufgetaut. Anschließend wurde die Mischung noch für 45 h bei 60°C gerührt. Bei 0°C wurde zur trüb orangenen Reaktionsmischung Wasser (H_2O , 18.01 g/mol, 1 g/mL, 2.0 mL, 111.05 mmol, 2.09 equiv) und Schwefelsäure (H_2SO_4 , 95% v/v, 98.08 g/mol, 1.84 g/mL, 2.8 mL, 5.15 g, 52.51 mmol, 0.99 equiv) hinzugegeben, sodass eine weiße Suspension entstand. Die Suspension wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt und dann mit gesättigter wässriger NaHCO_3 -Lösung verdünnt. Die zweiphasige Mischung wurde mit CH_2Cl_2 in einen Scheidetrichter überführt und die organische Phase wurde abgetrennt. Anschließend wurde die wässrige Phase dreimal mit CH_2Cl_2 extrahiert und die vereinte organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt und durch Säulenchromatographie (*n*-Pentan–Diethylether, 50:1 zu 10:1) gereinigt, sodass der Homopropargylalkohol **149k** ($\text{C}_5\text{H}_5\text{F}_3\text{O}$, 138.09 g/mol, 2.542 g, 18.41 mmol, 35%) als farbloses Öl erhalten wurde. R_f 0.49 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1); $^1\text{H}\{-^{19}\text{F}\}$ NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ 1.99 (br. s, 1H), 2.60 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H), 3.82 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H); $^{13}\text{C}\{-^{19}\text{F}\}$ NMR (CDCl_3 , 126 MHz) δ 22.4, 59.8, 69.7, 86.0, 113.9; $^{19}\text{F}\{-^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ NMR (CDCl_3 , 470 MHz) δ -49.9 ; IR ν 3330 (w), 2270 (w), 1330 (w), 1280 (s), 1120 (s), 1050 (m), 1020 (s); Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_5\text{H}_5\text{F}_3\text{O}$: C, 43.5; H, 3.7; Gefunden: C, 43.9; H, 3.9.



Vinyloger Ester 140k. Es wurde die allgemeine Vorschrift A (siehe S. 55) verwendet. Zu einer Lösung von 5,5-Trifluor-3-pentyn-1-ol (**149k**) ($\text{C}_5\text{H}_3\text{F}_3\text{O}$, 138.09 g/mol, 2 g, 14.48 mmol, 1 equiv) in Toluol (200 mL) wurde bei Raumtemperatur Cyclopentan-1,3-dion (**150a**) ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$, 98.1 g/mol, 4.262 g, 43.45 mmol, 3 equiv) und *para*-Toluolsulfonsäure Monohydrat ($p\text{-TsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$, 190.22 g/mol, 138 mg, 0.73 mmol, 0.05 equiv) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 16 h bei 130 °C erhitzt. Die anschließende Aufarbeitung und Reinigung durch Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 5:1 zu 1:2) und Kugelrohr-Destillation (1 mbar, 200 °C) lieferte den vinylogenen Ester **140k** ($\text{C}_{10}\text{H}_9\text{F}_3\text{O}_2$, 218.18 g/mol, 1.904 g, 8.73 mmol, 60%) als weißer Feststoff. R_f 0.29 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:2); Smp. 35–37 °C; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz) δ 2.40–2.45 (m, 2H), 2.59–2.64 (m, 2H), 2.80 (tq, $J = 6.6, 3.5$ Hz, 2H), 4.09 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H), 5.28 (t, $J = 1.1$ Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 126 MHz) δ 18.9 (s, CH_2), 28.3 (s, CH_2), 34.1 (s, CH_2), 67.7 (s, CH_2), 70.0 (q, $J = 52.5$ Hz, C), 84.2 (q, $J = 6.4$ Hz, C), 105.3 (s, CH), 113.8 (q, $J = 257.0$ Hz, C), 189.2 (s, C), 205.6 (s, C); $^{19}\text{F NMR}$ (CDCl_3 , 565 MHz) δ -50.2 (t, $J = 3.3$ Hz, CF_3); IR ν 3090 (w), 2930 (w), 2280 (m), 1670 (m), 1590 (s), 1340 (m), 1280 (s), 1120 (s), 980 (m), 850 (m), 600 (m) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{F}_3\text{O}_2$: C, 55.1; H, 4.2; Gefunden: C, 55.4; H, 4.4.



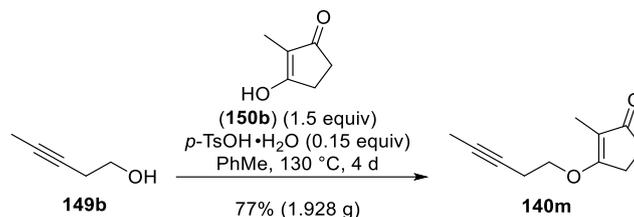
Vinyloger Ester 140h. Es wurde die allgemeine Vorschrift A (siehe S. 55) verwendet. Zu einer Lösung von 4-Phenyl-3-butyn-1-ol (**149h**)¹⁷⁰ ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$, 146.19 g/mol, 1.062 g, 7.26 mmol, 1 equiv) in Toluol (105 mL) wurde bei Raumtemperatur Cyclopentan-1,3-dion (**150a**) ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$, 98.1 g/mol, 2.138 g, 21.79 mmol, 3 equiv) und *para*-Toluolsulfonsäure Monohydrat ($p\text{-TsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$, 190.22 g/mol, 70 mg, 0.37 mmol, 0.05 equiv) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 25 h bei 130 °C erhitzt. Die anschließende Aufarbeitung und Reinigung durch Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 10:1 zu 1:1) lieferte den vinylogenen Ester **140h** ($\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$, 226.28 g/mol, 1.358 g, 6.00 mmol, 83%) als leicht gelber Feststoff. R_f 0.54 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:2); Smp. 55–57 °C; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ 2.45–2.49 (m, 2H), 2.64–2.69 (m, 2H), 2.91 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 4.17 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H), 5.36 (t, $J = 1.1$ Hz, 1H), 7.29–7.33 (m, 3H), 7.39–7.44 (m, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 126 MHz) δ 20.1 (CH_2), 28.6 (CH_2), 34.2 (CH_2), 69.7 (CH_2), 82.6 (C), 84.6 (C), 105.2 (CH), 123.1 (C), 128.3 (CH), 128.4 (CH), 131.8 (CH), 189.8 (C), 206.0 (C); IR ν 3090 (w), 2960 (w), 1670 (m), 1570 (s), 1240 (m), 1190 (m), 1010 (m), 850 (m), 670 (m), 530 (w) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$: C, 79.6; H, 6.2; Gefunden: C, 79.6; H, 6.3.



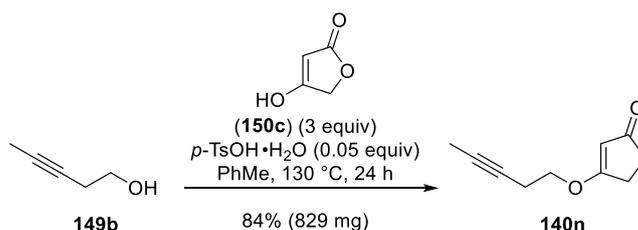
Vinyloger Ester 140i. Es wurde die allgemeine Vorschrift A (siehe S. 55) verwendet. Zu einer Lösung von 6-Hepten-3-in-1-ol (**149i**) ($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$, 110.16 g/mol, 550 mg, 4.99 mmol, 1 equiv) in Toluol (70 mL) wurde bei Raumtemperatur Cyclopentan-1,3-dion (**150a**) ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$, 98.1 g/mol, 1.47 g, 14.98 mmol, 3 equiv) und *para*-Toluolsulfonsäure Monohydrat ($p\text{-TsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$, 190.22 g/mol, 47 mg, 0.25 mmol, 0.05 equiv) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 17 h bei 130 °C erhitzt. Die anschließende Aufarbeitung und Reinigung durch Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 5:1 zu 1:1) und Kugelrohr-Destillation (1 mbar, 200 °C) lieferte den vinylogenen Ester **140i** ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$, 190.24 g/mol, 776 mg, 4.08 mmol, 82%) als farbloses Öl. R_f 0.44 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:2); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ 2.44–2.48 (m, 2H), 2.62–2.67 (m, 2H), 2.70 (tt, $J = 6.8, 2.3$ Hz, 2H), 2.93–2.98 (m, 2H), 4.07 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H), 5.09–5.15 (m, 1H), 5.27–5.35 (m, 2H), 5.75–5.90 (m, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 126 MHz) δ 19.4 (CH_2), 23.1 (CH_2), 28.5 (CH_2), 34.2 (CH_2), 70.1 (CH_2), 77.5

¹⁷⁰Hueber, D.; Hoffmann, M.; de Frémont, P.; Pale, P.; Blanc, A. *Organometallics* **2015**, *34*, 5065–5072.

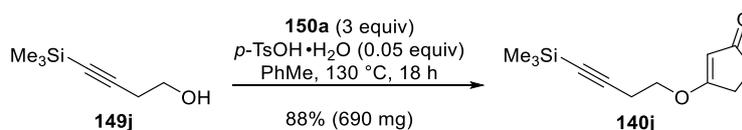
(C), 79.2 (C), 105.2 (CH), 116.1 (CH₂), 132.8 (CH), 189.8 (C), 206.0 (C); IR ν 2930 (w), 1700 (m), 1590 (s), 1340 (m), 1180 (m), 1010 (m), 920 (m), 830 (m), 660 (w) cm⁻¹; Elementaranalyse berechnet für C₁₂H₁₄O₂: C, 75.8; H, 7.4; Gefunden: C, 75.6; H, 7.5.



Vinyloger Ester 140m. Es wurde die allgemeine Vorschrift A (siehe S. 55) verwendet. Zu einer Lösung von 3-Pentin-1-ol (**149b**) (C₅H₈O, 84.12 g/mol, 1.188 g, 14.12 mmol, 1 equiv) in Toluol (71 mL) wurde bei Raumtemperatur 2-Methylcyclopentan-1,3-dion (**150b**) (C₆H₈O₂, 112.13 g/mol, 2.377 g, 21.20 mmol, 1.5 equiv) und *para*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (*p*-TsOH·H₂O, C₇H₁₀O₄S, 190.22 g/mol, 403 mg, 2.12 mmol, 0.15 equiv) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 4 d bei 130 °C erhitzt. Die anschließende Aufarbeitung und Reinigung durch Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 20:1 zu 2:1) und Kugelrohr-Destillation (0.5 mbar, 175 °C) lieferte den vinylogenen Ester **140m** (C₁₁H₁₄O₂, 178.23 g/mol, 1.928 g, 10.82 mmol, 77%) als weißen Feststoff. R_f 0.26 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:2); Smp. 61–63 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ 1.66 (t, *J* = 1.5 Hz, 3H), 1.79 (t, *J* = 2.4 Hz, 3H), 2.44–2.47 (m, 2H), 2.60 (tq, *J* = 7.0, 2.5 Hz, 2H), 2.66 (m, 2H), 4.23 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H); ¹³C NMR (C₆D₆, 126 MHz) δ 16.1 (CH₃), 21.1 (CH₃), 22.3 (CH₂), 33.3 (CH₂), 40.0 (CH₂), 69.3 (CH₂), 110.3 (C), 129.7 (CH), 141.2 (C), 162.3 (C), 198.2 (C); IR ν 2920 (w), 1680 (m), 1630 (s), 1340 (s), 1120 (m), 990 (m), 880 (w), 650 (m), 490 (m) cm⁻¹; Elementaranalyse berechnet für C₁₁H₁₄O₂: C, 74.1; H, 7.9; Gefunden: C, 74.3, H, 8.0.

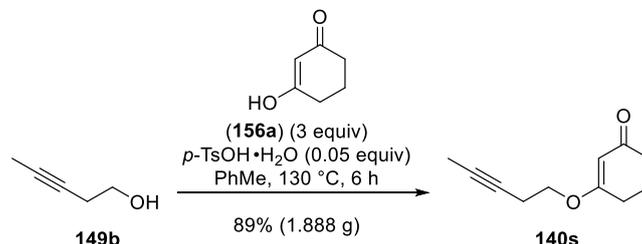


Vinyloger Ester 140n. Es wurde die allgemeine Vorschrift A (siehe S. 55) verwendet. Zu einer Lösung von 3-Pentin-1-ol (**149b**) (C₅H₈O, 84.12 g/mol, 500 mg, 5.94 mmol, 1 equiv) in Toluol (60 mL) wurde bei Raumtemperatur Tetrone (**150c**) (C₄H₄O₃, 100.07 g/mol, 1.784 g, 17.83 mmol, 3 equiv) und *para*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (*p*-TsOH·H₂O, C₇H₁₀O₄S, 190.22 g/mol, 56 mg, 0.29 mmol, 0.05 equiv) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 24 h bei 130 °C erhitzt. Die anschließende Aufarbeitung und Reinigung durch Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 50:1 zu 2:1) lieferte den vinylogenen Ester **140n** (C₉H₁₀O₃, 166.18 g/mol, 829 mg, 4.99 mmol, 84%) als weißen Feststoff. R_f 0.33 (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1); Smp. 64–66 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ 1.80 (t, *J* = 2.6 Hz, 3H), 2.64 (tq, *J* = 6.8, 2.6 Hz, 2H), 4.10 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H), 4.67 (d, *J* = 1.1 Hz, 2H), 5.12 (t, *J* = 1.1 Hz, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 151 MHz) δ 3.6 (CH₃), 19.4 (CH₂), 67.9 (CH₂), 71.1 (CH₂), 73.6 (C), 78.5 (C), 89.4 (CH), 173.4 (C), 179.1 (C); IR ν 3120 (w), 2930 (w), 1780 (m), 1740 (s), 1620 (s), 1440 (m), 1410 (m), 1370 (s), 1150 (s), 1050 (s), 980 (s), 890 (s), 810 (s), 700 (m), 500 (w) cm⁻¹; Elementaranalyse berechnet für C₉H₁₀O₃: C, 65.1; H, 6.1; Gefunden: C, 65.1; H, 6.2.

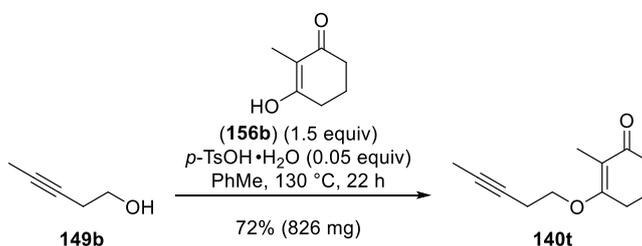


Vinyloger Ester 140j. Es wurde die allgemeine Vorschrift A (siehe S. 55) verwendet. Zu einer Lösung von Trimethylsilyl-3-pentin-1-ol (**149j**) (C₇H₁₄OSi, 142.27 g/mol, 500 mg, 3.51 mmol, 1 equiv) in Toluol (100 mL) wurde bei Raumtemperatur Cyclopentan-1,3-dion (**150a**) (C₅H₆O₂, 98.1 g/mol, 1.034 g, 10.54 mmol, 3 equiv) und *para*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (*p*-TsOH·H₂O, C₇H₁₀O₄S, 190.22 g/mol, 33 mg, 0.17 mmol, 0.05 equiv) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei 130 °C erhitzt. Die anschließende Aufarbeitung und Reinigung durch Säulenchromatographie

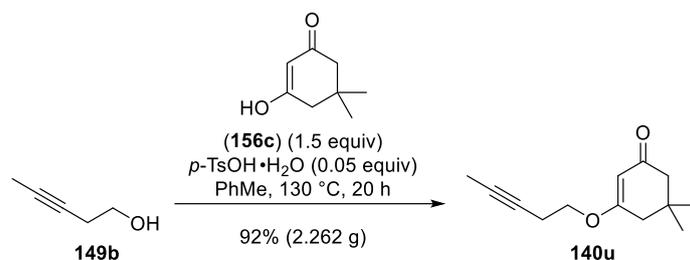
(Cyclohexan–Ethylacetat, 10:1 zu 2:1) lieferte den vinylogenen Ester **140j** ($C_{12}H_{18}O_2Si$, 222.36 g/mol, 690 mg, 3.10 mmol, 88%) als gelbes Öl. R_f 0.46 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:2); 1H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ 0.16 (d, $J = 0.7$ Hz, 9H), 2.44–2.48 (m, 2H), 2.62–2.66 (m, 2H), 2.72 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 4.07 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 5.33 (s, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 151 MHz) δ 0.1 (CH_3), 20.5 (CH_2), 28.5 (CH_2), 34.2 (CH_2), 69.6 (CH_2), 87.4 (C), 101.3 (C), 105.2 (CH), 189.7 (C), 206.0 (C); IR ν 2960 (w), 2180 (w), 1700 (m), 1680 (m), 1590 (s), 1340 (m), 1180 (s), 1030 (m), 840 (s), 760 (m), 670 (m), 460 (m) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $C_{12}H_{18}O_2Si$: C, 64.8; H, 8.2; Gefunden: C, 64.8; H, 8.2.



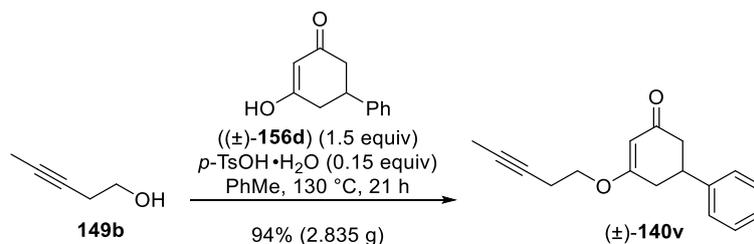
Vinyloger Ester 140s. Es wurde die allgemeine Vorschrift A (siehe S. 55) verwendet. Zu einer Lösung von 3-Pentin-1-ol (**149b**) (C_5H_8O , 84.12 g/mol, 1 g, 11.89 mmol, 1 equiv) in Toluol (119 mL) wurde bei Raumtemperatur Cyclohexan-1,3-dion (**156a**) ($C_6H_8O_2$, 112.13 g/mol, 4 g, 35.67 mmol, 3 equiv) und *para*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (p -TsOH·H₂O, $C_7H_{10}O_4S$, 190.22 g/mol, 113 mg, 0.59 mmol, 0.05 equiv) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 6 h bei 130 °C erhitzt. Die anschließende Aufarbeitung und Reinigung durch Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 10:1 zu 2:1) lieferte den vinylogenen Ester **140s** ($C_{11}H_{14}O_2$, 178.23 g/mol, 1.888 g, 10.59 mmol, 89%) als leicht gelben Feststoff. R_f 0.59 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1); Smp. 51–53 °C; 1H NMR ($CDCl_3$, 700 MHz) δ 1.78 (s, 3H), 1.98 (quin, $J = 6.4$ Hz, 2H), 2.34 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.42 (t, $J = 6.2$ Hz, 2H), 2.53–2.59 (m, 2H), 3.88 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 5.34 (s, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 176 MHz) δ 3.6 (CH_3), 19.3 (CH_2), 21.3 (CH_2), 29.0 (CH_2), 36.9 (CH_2), 66.9 (CH_2), 74.4 (C), 77.8 (C), 103.1 (CH), 177.6 (C), 199.7 (C); IR ν 2800 (w), 1650 (s), 1600 (s), 1370 (m), 1220 (s), 1130 (m), 820 (m), 610 (m) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $C_{11}H_{14}O_2$: C, 74.1; H, 7.9; Gefunden: C, 74.1; H, 8.0.



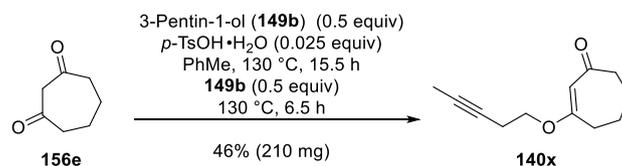
Vinyloger Ester 140t. Es wurde die allgemeine Vorschrift A (siehe S. 55) verwendet. Zu einer Lösung von 3-Pentin-1-ol (**149b**) (C_5H_8O , 84.12 g/mol, 500 mg, 5.94 mmol, 1 equiv) in Toluol (60 mL) wurde bei Raumtemperatur 2-Methylcyclohexan-1,3-dion (**156b**) ($C_7H_{10}O_2$, 126.16 g/mol, 1.125 g, 8.92 mmol, 1.5 equiv) und *para*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (p -TsOH·H₂O, $C_7H_{10}O_4S$, 190.22 g/mol, 57 mg, 0.3 mmol, 0.05 equiv) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 22 h bei 130 °C erhitzt. Die anschließende Aufarbeitung und Reinigung durch Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 100:1 zu 10:1) lieferte den vinylogenen Ester **140t** ($C_{12}H_{16}O_2$, 192.26 g/mol, 826 g, 4.3 mmol, 72%) als leicht gelben Feststoff. R_f 0.59 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1); Smp. 65–67 °C; 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 1.71 (s, 3H), 1.75–1.81 (m, 3H), 1.98 (quin, $J = 6.5$ Hz, 2H), 2.35 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.46–2.62 (m, 4H), 4.06 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 126 MHz) δ 3.6 (CH_3), 7.6 (CH_3), 20.5 (CH_2), 21.1 (CH_2), 25.6 (CH_2), 36.5 (CH_2), 66.3 (CH_2), 74.5 (C), 77.9 (C), 115.9 (C), 170.8 (C), 199.1 (C); IR ν 2950 (w), 1620 (s), 1420 (w), 1350 (s), 1230 (s), 1120 (m), 1090 (s), 920 (w), 660 (w), 500 (w) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $C_{12}H_{16}O_2$: C, 75.0; H, 8.4; Gefunden: C, 74.7; H, 8.3.



Vinyloger Ester 140u. Es wurde die allgemeine Vorschrift A (siehe S. 55) verwendet. Zu einer Lösung von 3-Pentin-1-ol (**149b**) ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$, 84.12 g/mol, 1 g, 11.89 mmol, 1 equiv) in Toluol (112 mL) wurde bei Raumtemperatur Dimedon (**156c**) ($\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$, 140.18 g/mol, 2.5 g, 17.83 mmol, 1.5 equiv) und *para*-Toluolsulfonsäure Monohydrat ($p\text{-TsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$, 190.22 g/mol, 113 mg, 0.59 mmol, 0.05 equiv) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 20 h bei 130 °C erhitzt. Die anschließende Aufarbeitung und Reinigung durch Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 50:1 zu 5:1) lieferte den vinylogenen Ester **140u** ($\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$, 206.29 g/mol, 2.262 g, 10.97 mmol, 92%) als gelbes Öl. R_f 0.47 (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ 1.07 (s, 6H), 1.79 (s, 3H), 2.21 (s, 2H), 2.30 (s, 2H), 2.50–2.64 (m, 2H), 3.89 (t, $J=6.9$ Hz, 2H), 5.35 (s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 126 MHz) δ 3.7 (CH_3), 19.3 (CH_2), 28.4 (CH_3), 32.6 (C), 42.9 (CH_2), 50.9 (CH_2), 67.0 (CH_2), 74.4 (C), 77.8 (C), 101.9 (CH), 175.9 (C), 199.7 (C); IR ν 2960 (w), 1650 (m), 1610 (s), 1400 (m), 1360 (w), 1220 (s), 1140 (m), 1020 (w), 820 (w), 640 (w) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$: C, 75.7; H, 8.8; Gefunden: C, 75.5; H, 8.9.



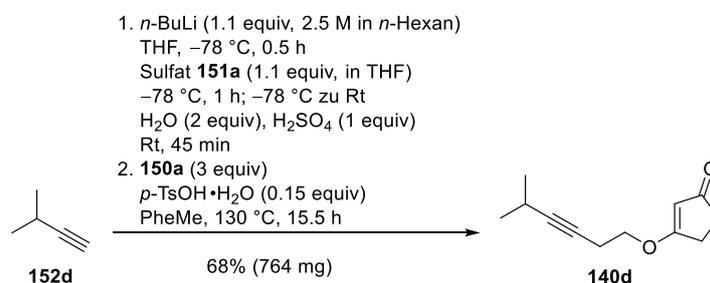
Vinyloger Ester (±)-140v. Es wurde die allgemeine Vorschrift A (siehe S. 55) verwendet. Zu einer Lösung von 3-Pentin-1-ol (**149b**) ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$, 84.12 g/mol, 1.003 g, 11.92 mmol, 1 equiv) in Toluol (120 mL) wurde bei Raumtemperatur 5-Phenylcyclohexan-1,3-dion ((±)-**156d**) ($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$, 188.23 g/mol, 3.367 g, 17.89 mmol, 1.5 equiv) und *para*-Toluolsulfonsäure Monohydrat ($p\text{-TsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$, 190.22 g/mol, 114 mg, 0.60 mmol, 0.05 equiv) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 21 h bei 130 °C erhitzt. Die anschließende Aufarbeitung und Reinigung durch Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 10:1 zu 2:1) lieferte den vinylogenen Ester (±)-**140v** ($\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2$, 254.33 g/mol, 2.835 g, 11.15 mmol, 94%) als leicht orangenen Feststoff. R_f 0.41 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1); Smp. 67 °C; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ 1.80 (t, $J=2.2$ Hz, 3H), 2.55–2.62 (m, 3H), 2.65–2.75 (m, 3H), 3.35–3.42 (m, 1H), 3.91–3.99 (m, 2H), 5.46 (s, 1H), 7.25–7.29 (m, 3H), 7.35–7.38 (m, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 126 MHz) δ 3.5 (CH_3), 19.2 (CH_2), 36.4 (CH_2), 39.3 (CH), 43.9 (CH_2), 67.1 (CH_2), 74.2 (C), 77.7 (C), 102.7 (CH), 126.6 (CH), 127.0 (CH), 128.7 (CH), 142.6 (C), 176.5 (C), 198.5 (C); IR ν 2910 (w), 1640 (s), 1600 (s), 1360 (m), 1220 (s), 1000 (m), 750 (s), 670 (s), 620 (w) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2$: C, 80.3; H, 7.1; Gefunden: C, 80.2; H, 7.1.



Vinyloger Ester 140x durch Veresterung. Diese Prozedur wurde nur einmal durchgeführt und ist somit nicht optimiert. In einem Dreihalskolben wurde zu einer farblosen Lösung aus 3-Pentin-1-ol (**149b**) ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$, 84.12 g/mol, 100 mg, 1.19 mmol, 0.5 equiv) in Toluol (12 mL) bei Raumtemperatur Cyclohepta-1,3-dion (**156e**) ($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$, 126.16 g/mol, 300 mg, 2.38 mmol, 1 equiv) und *para*-Toluolsulfonsäure Monohydrat ($p\text{-TsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$, 190.22 g/mol, 11 mg, 0.06 mmol, 0.025 equiv) hinzugegeben, sodass eine farblose Lösung resultierte. Der Kolben wurde mit einem Wasserabscheider und einem Rückflusskühler versehen und die Reaktionsmischung wurde bei 130 °C für 18.5 h gerührt, sodass eine braune Lösung

entstand. Eine zweite **149b** (C_5H_8O , 84.12 g/mol, 100 mg, 1.19 mmol, 0.5 equiv) wurde in Toluol (2 mL) bei 130 °C hinzugegeben und die Lösung wurde für weitere 6.5 h bei 130 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktion auf Raumtemperatur gekühlt und mit EtOAc in einen Einhalskolben überführt. Silikagel wurde hinzugegeben und das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt. Das resultierende beige Pulver wurde direkt auf eine Silikagel-Säule geladen. Die anschließende Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 50:1 zu 5:1) lieferte die vinylogene Ester **140x** kontaminiert mit Cyclohepta-1,3-dienon (**156e**). Die Produktmischung wurde in CH_2Cl_2 gelöst und in einen Scheidtrichter überführt. Die organische Phase wurde zweimal mit einer gesättigten wässrigen K_2CO_3 -Lösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde dreimal mit CH_2Cl_2 extrahiert und über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt, sodass der vinyloge Ester **140x** ($C_{12}H_{16}O_2$, 192.26 g/mol, 210 mg, 1.09 mmol, 46%) als gelber Feststoff erhalten werden konnte. R_f 0.39 (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1); Smp. 30–40 °C; 1H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ 1.78 (s, 3H), 1.79–1.83 (m, 2H), 1.83–1.89 (m, 2H), 2.52–2.57 (m, 2H), 2.57–2.62 (m, 4H), 3.80 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 5.37 (s, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 151 MHz) δ 3.6 (CH_3), 19.4 (CH_2), 21.4 (CH_2), 23.7 (CH_2), 33.0 (CH_2), 41.9 (CH_2), 67.0 (CH_2), 74.6 (C), 77.7 (C), 106.3 (CH), 175.9 (C), 202.4 (C); IR ν 2950 (w), 1640 (m), 1610 (s), 1450 (w), 1240 (m), 1170 (s), 1020 (w), 820 (m), 640 (m) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z $[M + H]^+$ berechnet für $C_{12}H_{17}O_2$: 193.12231; Gefunden: 193.12222.

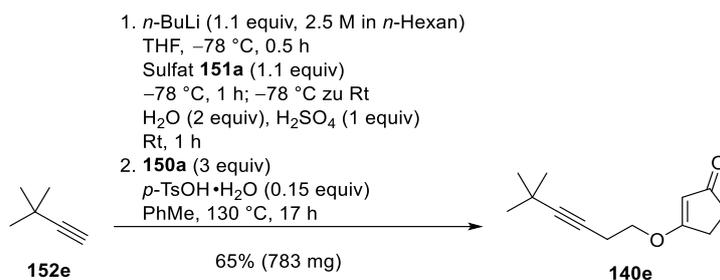
Allgemeine Vorschrift B zur Hydroxyethylierung¹⁷¹ und Veresterung. Zu einer Lösung des Alkins **152d–152g/152k** (1 equiv) wurde bei –78 °C in THF (4.9 mL/mmol) vorsichtig eine *n*-Butyllithium-Lösung (*n*-BuLi, C_4H_9Li , 2.5 M in *n*-Hexan, 1.91.1 equiv) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 30 min bei –78 °C gerührt. Anschließend wurde eine Lösung des Sulfats **151a/151b** (1.1 equiv) in THF (0.6 mL/mmol) bei gleichbleibender Temperatur hinzugefügt. Die Lösung wurde für eine Stunde bei –78 °C gerührt und anschließend langsam über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut. Die leicht gelbe Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur mit Wasser (H_2O , 18.01 g/mol, 1 g/mL, 2 equiv) und Schwefelsäure (H_2SO_4 , 95% v/v in Wasser, 98.08 g/mol, 1 equiv) versetzt, sodass eine weiße Suspension entstand. Die Suspension wurde für eine weitere 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit einer gesättigten wässrigen $NaHCO_3$ -Lösung und CH_2Cl_2 (1:1) verdünnt. Die zweiphasige Mischung wurde mit CH_2Cl_2 in einen Scheidtrichter überführt und die organische Phase wurde abgetrennt. Anschließend wurde die wässrige Phase dreimal mit CH_2Cl_2 extrahiert und die vereinte organische Phase wurde über $MgSO_4$ getrocknet. Silikagel wurde hinzugegeben und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das resultierende Pulver wurde direkt auf eine Silikagel-Säule geladen. Die anschließende Reinigung (*n*-Pentan–Diethylether) lieferte eine leicht flüchtige Flüssigkeit, kontaminiert mit Lösungsmittelresten. Der als Produkt angenommene Homopropargylalkohol wurde in einem Dreihalsrundkolben in Toluol (10 mL/mmol) gelöst und die entsprechende vinyloge Carbonsäure **150a/156a** (2.0–3.0 equiv) sowie *para*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (0.05–0.15 equiv) wurde bei Raumtemperatur hinzugegeben, sodass eine gelb bis braune Suspension entstand. Der Kolben wurde mit einem Wasserabscheider und einem Rückflusskühler versehen und die Reaktionsmischung wurde bei 130 °C über Nacht gerührt. Die entstandene braune Suspension wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Ethylacetat in einen Einhalsrundkolben überführt [Anmerkung: ein braun-schwarzer, fester Rückstand bleibt an der Kolbenwand haften]. Silikagel wurde hinzugegeben und das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt. Das resultierende braune Pulver wurde direkt auf eine Silikagel-Säule gegeben. Die anschließende Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat) lieferte die vinylogene Ester **140d–140g, 140k, 140w**.



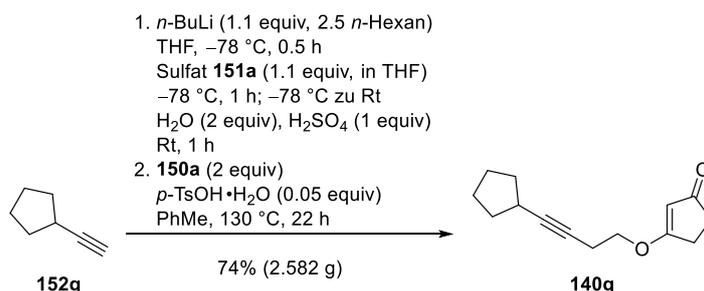
Vinyloger Ester 140d. Es wurde die allgemeine Vorschrift B (siehe S. 61) verwendet. 3-Methyl-1-butin (**152d**) (C_5H_8 , 68.12 g/mol, 399 mg, 5.86 mmol, 1 equiv) wurde mit *n*-Butyllithium (*n*-BuLi, C_4H_9Li , 2.5 M in *n*-Hexan, 2.58 mL, 6.45 mmol, 1.1 equiv), Sulfat **151a** ($C_2H_4O_4S$, 124.11 g/mol, 800 mg, 6.45 mmol, 1.1 equiv), Wasser (H_2O , 18.01 g/mol, 1 g/mL, 0.211 mL, 211 mg, 11.72 mmol, 2 equiv) und Schwefelsäure (H_2SO_4 , 95% v/v in Wasser, 98.08 g/mol, 1.84 g/mL, 0.31 mL, 570 mg, 5.81 mmol, 0.99 equiv) in THF umgesetzt und anschließend gereinigt (*n*-Pentan–Diethylether, 100:1 zu 10:1). Der als Produkt

¹⁷¹ Bates, R. W. Maiti, T. B. *Synth. Commun.* **2003**, *33*, 633–640.

angenommene Homopropargylalkohol (angenommen: 5.86 mmol, 1 equiv), kontaminiert mit Lösungsmittelresten, wurde anschließend mit Cyclopentan-1,3-dion ($C_5H_6O_2$, 98.1 g/mol, 1.72 g, 17.53 mmol, 2.99 equiv) und *para*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (*p*-TsOH·H₂O, $C_7H_{10}O_4S$, 190.22 g/mol, 167 mg, 0.88 mmol, 0.15 equiv) bei 130 °C für 15.5 h gerührt. Die Reinigung durch Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 50:1 zu 2:1) und Kugelrohr-Destillation (0.05 mbar, 175 °C) lieferte den vinylogenen Ester **140d** ($C_{12}H_{16}O_2$, 192.26 g/mmol, 764 mg, 3.97 mmol, 68%) als farbloses Öl. *R*_f 0.36 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1); ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ 1.14 (d, *J* = 6.2 Hz, 6H), 2.44–2.47 (m, 2H), 2.53 (sptt, *J* = 6.8, 2.1 Hz, 1H), 2.62–2.67 (m, 4H), 4.04 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 5.32 (s, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 151 MHz) δ 19.4 (CH₂), 20.6 (CH), 23.3 (CH₃), 28.6 (CH₂), 34.2 (CH₂), 70.2 (CH₂), 73.9 (C), 88.5 (C), 105.2 (CH), 189.9 (C), 206.0 (C); IR ν 2970 (w), 1700 (m), 1590 (s), 1340 (m), 1180 (m), 1060 (m), 830 (m), 660 (w) cm⁻¹ Elementaranalyse berechnet für C₁₂H₁₆O₂: C, 75.0; H, 8.4; Gefunden: C, 74.9; H, 8.4.

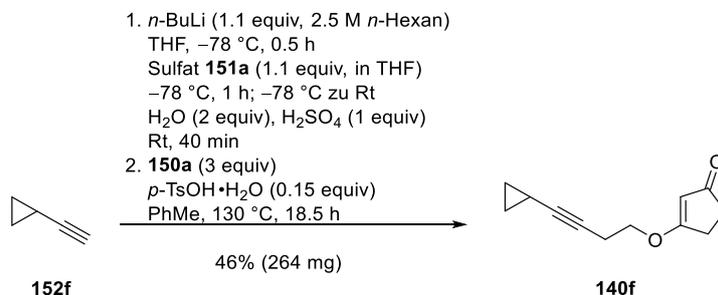


Vinyloger Ester 140e. Es wurde die allgemeine Vorschrift B (siehe S. 61) verwendet. 3,3-Dimethyl-1-butyne (**152e**) (C_6H_{10} , 82.15 g/mol, 481 mg, 5.86 mmol, 1 equiv) wurde mit *n*-Butyllithium (*n*-BuLi, C_4H_9Li , 2.5 M in *n*-Hexan, 2.58 mL, 6.45 mmol, 1.1 equiv), Sulfat **151a** ($C_2H_4O_4S$, 124.11 g/mol, 800 mg, 6.45 mmol, 1.1 equiv), Wasser (H₂O, 18.01 g/mol, 1 g/mL, 0.211 mL, 211 mg, 11.72 mmol, 2 equiv) und Schwefelsäure (H₂SO₄, 95% v/v in Wasser, 98.08 g/mol, 1.84 g/mL, 0.31 mL, 570 mg, 5.81 mmol, 0.99 equiv) in THF und anschließend gereinigt (*n*-Pentan–Diethylether, 100:1 zu 20:1). Der als Produkt angenommene Homopropargylalkohol (angenommen: 5.86 mmol, 1 equiv), kontaminiert mit Lösungsmittelresten, wurde anschließend mit Cyclopentan-1,3-dion (**150a**) ($C_5H_6O_2$, 98.1 g/mol, 1.72 g, 17.53 mmol, 2.99 equiv) und *para*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (*p*-TsOH·H₂O, $C_7H_{10}O_4S$, 190.22 g/mol, 167 mg, 0.88 mmol, 0.15 equiv) bei 130 °C für 17 h gerührt. Die Reinigung durch Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 100:1 zu 5:1) lieferte den vinylogenen Ester **140e** ($C_{13}H_{18}O_2$, 206.29 g/mmol, 783 mg, 3.80 mmol, 65%) als leicht gelben Feststoff. *R*_f 0.38 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1); Smp. 38–40 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 1.20 (s, 9H), 2.41–2.52 (m, 2H), 2.57–2.70 (m, 4H), 4.03 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 5.33 (s, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 126 MHz) δ 19.4 (CH₂), 27.5 (CH), 28.6 (CH₂), 31.2 (CH₃), 34.2 (CH₂), 70.3 (CH₂), 73.0 (C), 91.4 (C), 105.1 (CH), 189.9 (C), 206.0 (C); IR ν 2970 (w), 1700 (m), 1590 (s), 1340 (m), 1250 (m), 1180 (s), 1000 (m), 850 (m), 640 (w), 480 (w) cm⁻¹; Elementaranalyse berechnet für C₁₃H₁₈O₂: C, 75.7; H, 8.8; Gefunden: C, 75.8; H, 8.8.

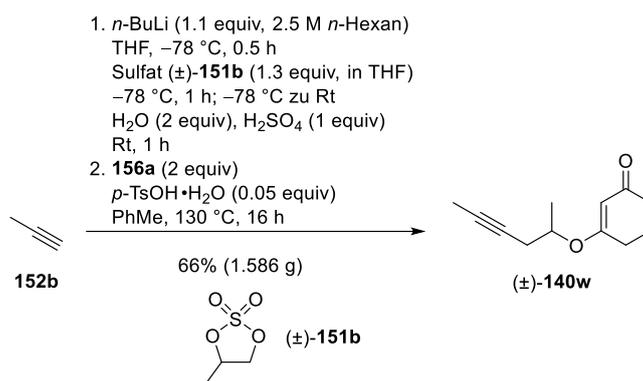


Vinyloger Ester 140g. Es wurde die allgemeine Vorschrift B (siehe S. 61) verwendet. Cyclopentylacetylen (**152g**) (C_7H_{10} , 94.16 g/mol, 1.5 g, 15.93 mmol, 95% Reinheit, 1.579 g, 1 equiv) wurde mit *n*-Butyllithium (*n*-BuLi, C_4H_9Li , 2.5 M in *n*-Hexan, 7.0 mL, 17.50 mmol, 1.1 equiv), Sulfat **151a** ($C_2H_4O_4S$, 124.11 g/mol, 2.175 g, 17.52 mmol, 1.1 equiv), Wasser (H₂O, 18.01 g/mol, 1 g/mL, 0.573 mL, 573 mg, 31.82 mmol, 2 equiv) und Schwefelsäure (H₂SO₄, 95% v/v in Wasser, 98.08 g/mol, 1.84 g/mL, 0.85 mL, 1.564 g, 15.95 mmol, 1 equiv) in THF umgesetzt und anschließend gereinigt (*n*-Pentan–Diethylether, 250:1 zu 5:1). Der als Produkt angenommene Homopropargylalkohol (angenommen: 15.93 mmol, 1 equiv), kontaminiert mit Lösungsmittelresten, wurde anschließend mit Cyclopentan-1,3-dion (**150a**) ($C_5H_6O_2$, 98.1 g/mol, 3.12 g, 31.80 mmol, 2 equiv) und *para*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (*p*-TsOH·H₂O, $C_7H_{10}O_4S$, 190.22 g/mol, 152 mg, 0.80 mmol, 0.05 equiv) bei 130 °C für 22 h gerührt. Die Reinigung durch Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 50:1 zu 5:1) lieferte den

vinylgen Ester **140g** ($C_{14}H_{18}O_2$, 218.3 g/mol, 2.582 g, 11.83 mmol, 74%) als gelbes Öl. R_f 0.52 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:2); 1H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ 1.49–1.59 (m, 4H), 1.66–1.76 (m, 2H), 1.85–1.95 (m, 2H), 2.43–2.47 (m, 2H), 2.53–2.60 (m, 1H), 2.61–2.67 (m, 4H), 4.03 (t, $J=7.0$ Hz, 2H), 5.32 (s, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 151 MHz) δ 19.5 (CH_2), 25.0 (CH_2), 28.6 (CH_2), 30.3 (CH), 34.0 (CH_2), 34.2 (CH_2), 70.3 (CH_2), 74.2 (C), 87.1 (C), 105.1 (CH), 189.9 (C), 206.0 (C); IR ν 2950 (w), 2870 (w), 1700 (m), 1590 (s), 1340 (m), 1250 (m), 1180 (m), 1010 (m), 830 (m), 660 (w) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $C_{14}H_{18}O_2$: C, 77.0; H, 8.3; Gefunden: C, 76.6; H, 8.4.

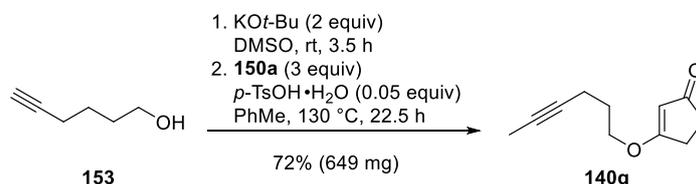


Vinyloger Ester 140f. Es wurde die allgemeine Vorschrift B (siehe S. 61) verwendet. Cyclopropylacetylen (**152f**) (C_3H_6 , 66.10 g/mol, 200 mg, 3.03 mmol, 1 equiv) wurde mit *n*-Butyllithium (*n*-BuLi, C_4H_9Li , 2.5 M in *n*-Hexan, 1.33 mL, 3.33 mmol, 1.1 equiv), Sulfat **151a** ($C_2H_4O_4S$, 124.11 g/mol, 413 mg, 3.33 mmol, 1.1 equiv), Wasser (H_2O , 18.01 g/mol, 1 g/mL, 0.11 mL, 0.11 mg, 6.11 mmol, 2.02 equiv) und Schwefelsäure (H_2SO_4 , 95% v/v in Wasser, 98.08 g/mol, 1.84 g/mL, 0.16 mL, 294 mg, 3 mmol, 0.99 equiv) in THF umgesetzt und anschließend gereinigt (*n*-Pentan–Diethylether, 100:1 zu 5:1). Der als Produkt angenommene Homopropagylalkohol (angenommen: 3.03 mmol, 1 equiv), kontaminiert mit Lösungsmittelresten, wurde anschließend mit Cyclopentan-1,3-dion (**150a**) ($C_5H_6O_2$, 98.1 g/mol, 890 mg, 9.07 mmol, 2.99 equiv) und *para*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (*p*-TsOH· H_2O , $C_7H_{10}O_4S$, 190.22 g/mol, 29 mg, 0.15 mmol, 0.05 equiv) bei 130 °C für 18.5 h gerührt. Die Reinigung durch Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 20:1 zu 5:1) lieferte den vinylgen Ester **140f** ($C_{12}H_{14}O_2$, 190.24 g/mol, 264 mg, 1.39 mmol, 46%) als gelbes Öl. R_f 0.34 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1); 1H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ 0.61–0.66 (m, 2H), 0.71–0.76 (m, 2H), 1.17–1.24 (m, 1H), 2.43–2.47 (m, 2H), 2.60–2.66 (m, 4H), 4.02 (t, $J=7.2$ Hz, 2H), 5.31 (t, $J=1.1$ Hz, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 151 MHz) δ -0.4 (CH), 8.1 (CH_2), 19.4 (CH_2), 28.6 (CH_2), 34.2 (CH_2), 70.1 (CH_2), 70.2 (C), 85.7 (C), 105.2 (CH), 189.9 (C), 206.0 (C); IR ν 2930 (w), 1700 (m), 1680 (m), 1590 (s), 1340 (m), 1180 (m), 1010 (m), 880 (m), 660 (w) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $C_{12}H_{14}O_2$: C, 75.8; H, 7.4; Gefunden: C, 75.6; H, 7.5.

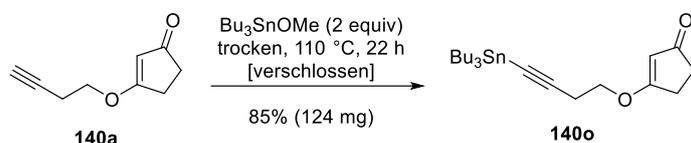


Vinyloger Ester (\pm)-140w. Es wurde die allgemeine Vorschrift B (siehe S. 61) verwendet. Propin (**152b**) (C_3H_4 , 40.07 g/mol, 1 M in THF, 12.5 mL, 501 mg, 12.5 mmol, 1 equiv) wurde mit *n*-Butyllithium (*n*-BuLi, C_4H_9Li , 2.5 M in *n*-Hexan, 5.5 mL, 13.75 mmol, 1.1 equiv), Sulfat **151b** ($C_3H_6O_4S$, 138.14 g/mol, 2.241 g, 16.22 mmol, 1.3 equiv), Wasser (H_2O , 18.01 g/mol, 1 g/mL, 0.45 mL, 450 mg, 24.99 mmol, 2 equiv) und Schwefelsäure (H_2SO_4 , 95% v/v in Wasser, 98.08 g/mol, 1.84 g/mL, 0.67 mL, 1.233 g, 12.57 mmol, 1.01 equiv) in THF umgesetzt und anschließend gereinigt (*n*-Pentan–Diethylether, 100:1 zu 20:1). Der als Produkt angenommene Homopropagylalkohol (angenommen: 12.5 mmol, 1 equiv), kontaminiert mit Lösungsmittelresten, wurde anschließend mit Cyclohexan-1,3-dion (**156a**) ($C_6H_8O_2$, 112.13 g/mol, 2.797 g, 24.94 mmol, 2 equiv) und *para*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (*p*-TsOH· H_2O , $C_7H_{10}O_4S$, 190.22 g/mol, 119 mg, 0.63 mmol, 0.05 equiv) bei 130 °C für 16 h gerührt. Die Reinigung durch Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 50:1 zu 10:1) lieferte den

vinylgen Ester (\pm)-**140w** ($C_{12}H_{16}O_2$, 192.26 g/mol, 1.586 g, 8.25 mmol, 66%) als gelbes Öl. R_f 0.38 (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1); 1H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ 1.35 (m, 3H), 1.74–1.80 (m, 3H), 1.92–2.00 (m, 2H), 2.29–2.40 (m, 5H), 2.49 (d, J = 16.1 Hz, 1H), 4.33 (quin, J = 5.7 Hz, 1H), 5.34 (d, J = 4.4 Hz, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) δ 3.6 (CH_3), 18.9 (CH_3), 21.3 (CH_2), 25.9 (CH_2), 29.5 (CH_2), 36.8 (CH_2), 73.1 (CH), 74.1 (C), 78.4 (C), 103.4 (CH), 176.7 (C), 199.9 (C); IR ν 2940 (w), 1650 (m), 1600 (s), 1380 (m), 1210 (m), 1180 (s), 1130 (m), 940 (m), 610 (w) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $C_{12}H_{16}O_2$: C, 75.0; H, 8.4; Gefunden: C, 75.0; H, 8.5.



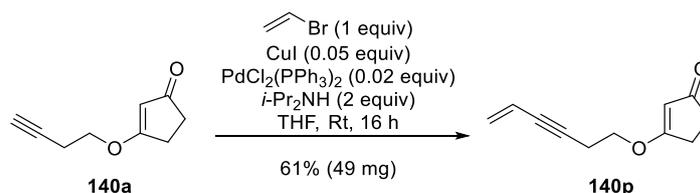
Vinyloger Ester 140q durch Alkinisierung¹⁷² und Veresterung. Diese Prozedur wurde nur zweimal durchgeführt und ist somit nicht optimiert. Zu einer farblosen Lösung von Hex-5-in-1-ol (**153**) ($C_6H_{10}O$, 98.15 g/mol, 500 mg, 5.09 mmol, 1 equiv) in DMSO (17.5 mL) wurde bei Raumtemperatur Kalium-*tert*-butanolat (*t*-BuOK, 112.12 g/mol, 1.15 g, 10.26 mmol, 2.02 equiv) hinzugegeben. Die dunkel orangene Reaktionslösung wurde für 3.5 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit HCl (1 M in H₂O, ca. 10 mL) verdünnt. Die zweiphasige Mischung wurde mit Et₂O in einen Scheidetrichter überführt und die organische Phase wurde abgetrennt. Anschließend wurde die wässrige Phase viermal mit Et₂O extrahiert und die vereinte organische Phase wurde anschließend mit einer gesättigten wässrigen NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt und durch Säulenchromatographie (*n*-Pentan–Diethylether, 20:1 zu 2:1) und Entfernen des Lösungsmittels unter verminderten Druck lieferte eine gelbe, flüchtige Flüssigkeit, kontaminiert mit Lösungsmittelresten. Der als Produkt angenommene Bishomopropargylalkohol **154** (angenommen: 5.09 mmol, 1 equiv) wurde in Toluol (65 mL) gelöst und Cyclopentan-1,3-dion (**150a**) ($C_5H_6O_2$, 98.1 g/mol, 1 g, 10.19 mmol, 2 equiv), sowie *para*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (*p*-TsOH·H₂O, $C_7H_{10}O_4S$, 190.22 g/mol, 146 mg, 0.77 mmol, 0.15 equiv) wurden bei Raumtemperatur hinzugefügt. Der Kolben wurde mit einem Wasserabscheider und einem Rückflusskühler versehen und die Reaktionsmischung wurde bei 130 °C für 22.5 h gerührt. Die entstandene braune Suspension wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit EtOAc in einen Einhalsrundkolben überführt. Silikagel wurde hinzugeben und das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt. Das resultierende braune Pulver wurde direkt auf eine Silikagel-Säule geladen. Die anschließende Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 20:1 zu 5:1) lieferte den vinyloger Ester **140q** ($C_{11}H_{14}O_2$, 178.23 g/mol, 649 mg, 3.64 mmol, 72%) als weichen gelben Feststoff. R_f 0.52 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:2); Smp. 30–40 °C; 1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ 1.76 (t, J = 2.4 Hz, 3H), 1.91 (quin, J = 6.5 Hz, 2H), 2.29 (tq, J = 6.9, 2.4 Hz, 2H), 2.40–2.46 (m, 2H), 2.57–2.63 (m, 2H), 4.07 (t, J = 6.3 Hz, 2H), 5.31 (t, J = 1.1 Hz, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 126 MHz) δ 3.5 (CH_3), 15.3 (CH_2), 28.0 (CH_2), 28.6 (CH_2), 34.1 (CH_2), 70.5 (CH_2), 76.9 (C), 77.3 (C), 105.0 (CH), 190.3 (C), 206.2 (C); IR ν 2920 (w), 1700 (m), 1680 (m), 1590 (s), 1340 (m), 1180 (m), 1010 (m), 830 (m) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $C_{11}H_{14}O_2$: C, 74.1; H, 7.9; Gefunden: C, 73.8; H, 8.1.



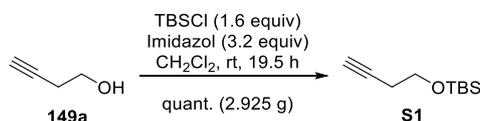
Vinyloger Ester 140o durch Stannylierung. Ein Druckgefäßrohr wurde mit Tributylzinnmethanolat ($C_{13}H_{30}OSn$, 321.09 g/mol, 1.12 g/mL, 0.19 mL, 213 mg, 0.66 mmol, 2 equiv) und dem vinyloge Ester **140a** ($C_9H_{10}O_2$, 150.18 g/mol, 50 mg, 0.33 mmol, 1 equiv) befüllt. Das Gefäß wurde mit einem Teflon-Schraubverschluss verschlossen und bei 110 °C für 22 h gerührt. Die resultierende hellbraune Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit einer Mischung aus Cyclohexan–Ethylacetat (10:1, 5 mL) verdünnt. Die anschließende Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 10:1) lieferte **140o** ($C_{21}H_{36}O_2Sn$, 439.23 g/mol, 124 mg, 0.28 mmol, 85%) als farbloses Öl. R_f 0.44 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1); 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 0.85–1.04 (m, 15H), 1.34 (dq, J = 15.0, 7.2 Hz, 6H), 1.50–1.64 (m, 6H), 2.43–2.48 (m, 2H), 2.60–2.66 (m, 2H), 2.74 (t, J = 7.1 Hz, 2H), 4.07 (t, J = 7.1 Hz, 2H), 5.33 (t, J = 1.2 Hz, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 126 MHz) δ 11.2 (CH_2), 13.9 (CH_3), 20.9 (CH_2), 27.4 (CH_2), 28.2 (CH_2), 29.3 (CH_2), 34.2 (CH_2), 69.8 (CH_2), 84.4 (C), 105.2 (CH),

¹⁷²Hötling, S.; Haberlag, B.; Tamm, M.; Collatz, J.; Mack, P.; Steidle, J. L. M.; Vences, M.; Schulz, S. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3183–3191.

106.5 (C), 188.1 (C), 203.0 (C); IR ν 2920 (w), 2850 (w), 2160 (w), 1710 (m), 1590 (s), 1460 (w), 1380 (m), 1290 (m), 1180 (m), 1010 (w), 670 (w) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{Sn}$: C, 57.4; H, 8.3; Gefunden: C, 57.3; H, 8.3.

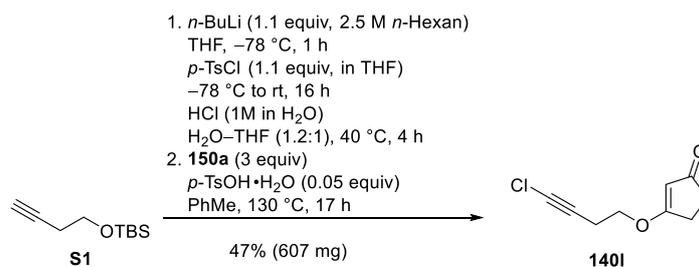


Vinyloger Ester 140p durch Sonogashira-Kreuzkupplung. Zu einer braunen Lösung von Vinylbromid ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$, 106.95 g/mol, 1 M in THF, 0.46 mL, 0.46 mmol, 1 equiv), Kupfer(I)iodid (CuI, Reinheit $\geq 99\%$, 190.45 g/mol, 4 mg, 0.021 mmol, 0.046 equiv), Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid ($\text{PdCl}_2[\text{C}_6\text{H}_5]_2$, 701.90 g/mol, 6 mg, 0.0085 mmol, 0.0185 equiv) und Diisopropylamin ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 101.19 g/mol, 0.72 g/mL, 0.13 mL, 93.6 mg, 0.925 mmol, 2.011 equiv) in THF (1 mL) wurde bei Raumtemperatur der vinyloge Ester **140a** ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$, 150.18 g/mol, 69 mg, 0.46 mmol, 1 equiv) in THF (1 mL) tropfenweise hinzugegeben, sodass eine braune Lösung entstand. Die Reaktionsmischung wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit gleicher Menge an Et_2O und H_2O verdünnt. Die zweiphasige Mischung wurde mit Et_2O in einen Scheidetrichter überführt und die organische Phase wurde abgetrennt. Anschließend wurde die wässrige Phase dreimal mit Et_2O extrahiert und die vereinte organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt und durch Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 10:1 zu 5:1) gereinigt, sodass der vinyloge Ester **140p** ($\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$, 176.22 g/mol, 49 mg, 0.28 mmol, 61%) als weißer Feststoff erhalten werden konnte. R_f 0.37 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:2); Smp. 32–34 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ 2.45–2.48 (m, 2H), 2.63–2.67 (m, 2H), 2.81 (td, $J = 6.8, 2.0$ Hz, 2H), 4.09 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H), 5.33 (s, 1H), 5.47 (dd, $J = 11.0, 2.2$ Hz, 1H), 5.62 (dd, $J = 17.7, 2.6$ Hz, 1H), 5.78 (ddt, $J = 17.5, 11.2, 2.0$, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 126 MHz) δ 20.0 (CH_2), 28.6 (CH_2), 34.2 (CH_2), 69.6 (CH_2), 81.3 (C), 85.4 (C), 105.2 (CH), 117.0 (CH), 127.2 (CH_2), 189.8 (C), 206.0 (C); IR ν 2930 (w), 1700 (m), 1680 (m), 1590 (s), 1340 (m), 1250 (m), 1180 (m), 1010 (m), 830 (m), 660 (w) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$: C, 75.0; H, 6.9; Gefunden: C, 75.0; H, 6.9.

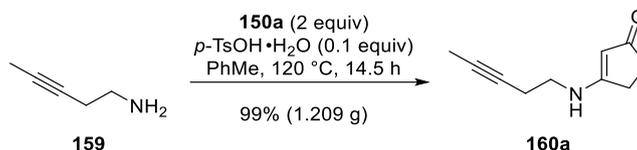


Silylether S1 durch Silylierung. Zu einer farblosen Lösung von 3-Butin-1-ol (**149a**) ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$, 70.09 g/mol, 1.112 g, 15.87 mmol, 1 equiv) in CH_2Cl_2 wurde bei Raumtemperatur Imidazol ($\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$, 68.08 g/mol, 3.458 g, 50.79 mmol, 3.2 equiv) und anschließend *tert*-Butyldimethylsilylchlorid (TBSCl, $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{ClSi}$, 150.72 g/mol, 3.827 g, 25.39 mmol, 1.6 equiv) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 19.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die weiße Suspension mit Wasser verdünnt. Die zweiphasige Mischung wurde mit Et_2O in einen Scheidetrichter überführt und die organische Phase wurde abgetrennt. Anschließend wurde die wässrige Phase dreimal mit Et_2O extrahiert und die vereinte organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt [Anmerkung: Produkt ist flüchtig] und durch Säulenchromatographie (*n*-Pentan–Diethylether, 50:1) gereinigt, sodass der Silylether **S1** ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{OSi}$, 184.35 g/mol, 2.925 g, 15.87 mmol, quant.) als farbloses, leicht flüchtiges Öl erhalten werden konnte. R_f 0.60 (Cyclohexan–Ethylacetat, 5:1); ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ 0.09 (s, 6H), 0.91 (s, 9H), 1.97 (t, $J = 2.8$ Hz, 1H), 2.41 (td, $J = 7.2, 2.6$ Hz, 2H), 3.75 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 151 MHz) δ –5.1, 18.5, 23.0, 26.0, 61.9, 69.4, 81.7. Die analytischen Daten stimmen denen von Murai *et al.* überein.¹⁷³

¹⁷³ Fujiwara, K.; Awakura, D.; Tsunashima, M.; Nakamura, A.; Honma, T.; Murai, A. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2616–2617

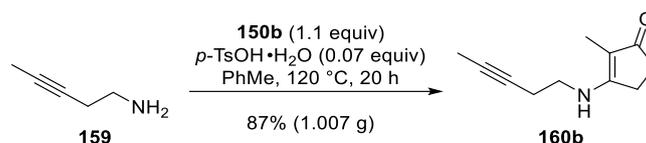


Vinyloger Ester 140I durch Chlorierung, Silylether-Spaltung und Veresterung. Zu einer farblosen Lösung des Silylethers **S1** ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{OSi}$, 184.35 g/mol, 1.3 g, 7.05 mmol, 1 equiv) in THF (25 mL) wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ tropfenweise eine *n*-Butyllithium-Lösung (2.5 M in *n*-Hexan, 3.1 mL, 7.75 mmol, 1.1 equiv) zugegeben. Die farblose Reaktionslösung wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 1 h gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von *para*-Toluolsulfonylchlorid (*p*-TsCl, $\text{C}_7\text{H}_7\text{ClO}_2\text{S}$, 190.65 g/mol, 1.478 g, 7.75 mmol, 1.1 equiv) in THF (5 mL) bei gleicher Temperatur zugegeben. Die farblose Reaktionslösung wurde langsam über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut und die daraus resultierende trübe Reaktionsmischung wurde mit HCl (1 M in H_2O , 31.3 mL) versetzt. Die zweiphasige Mischung wurde für 4 h bei $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend in einen Scheidetrichter mit Et_2O überführt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde fünfmal mit Et_2O extrahiert. Die vereinte organische Phase wurde zweimal mit NaHCO_3 -Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt und durch Säulenchromatographie (*n*-Pentan–Diethylether, 5:1) gereinigt, sodass eine flüchtige Flüssigkeit, kontaminiert mit Lösungsmittelreste, erhalten werden konnte. Der allgemeinen Vorschrift A (siehe S. 55) folgend wurde der als Produkt angenommene Homopropargylalkohol (angenommen: 7.05 mmol, 1 equiv) in Toluol (60 mL) gelöst und mit Cyclopentan-1,3-dion (**150a**) ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$, 98.1 g/mol, 2.089 g, 21.29 mmol, 3.02 equiv) und *para*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (*p*-TsOH· H_2O , $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$, 190.22 g/mol, 67 mg, 0.35 mmol, 0.05 equiv) versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 17 h, Aufarbeitung und Reinigung durch Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:2) und Kugelrohr-Destillation (0.2 mbar, $190\text{ }^{\circ}\text{C}$) konnte der vinyloge Ester **140I** ($\text{C}_9\text{H}_9\text{ClO}_2$, 184.62 g/mol, 607 mg, 3.29 mmol, 47%) als weißer Feststoff erhalten werden. R_f 0.26 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:2); Smp. $37\text{--}39\text{ }^{\circ}\text{C}$; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ 2.46–2.48 (m, 2H), 2.64–2.66 (m, 2H), 2.68 (t, $J = 6.6\text{ Hz}$, 2H), 4.07 (t, $J = 6.6\text{ Hz}$, 2H), 5.31 (s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz) δ 19.5 (CH_2), 28.5 (CH_2), 34.2 (CH_2), 60.0 (C), 64.8 (C), 69.3 (CH_2), 105.2 (CH), 189.6 (C), 205.9 (C); IR ν 3080 (w), 2930 (w), 1680 (m), 1590 (s), 1350 (s), 1250 (m), 1190 (m), 1010 (s), 850 (m), 670 (m), 480 (m) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_9\text{H}_9\text{ClO}_2$: C, 58.6; H, 4.9; Gefunden: C, 58.6; H, 5.2.

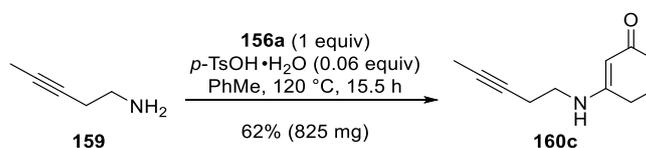


Vinyloges Amid 160a durch Kondensation. In einem Zweihalsrundkolben wurde zu einer Lösung von 3-Pentin-1-amin¹⁰⁷ (**159**) ($\text{C}_5\text{H}_9\text{N}$, 83.13 g/mol, 1.226 g, laut $^1\text{H NMR}$ -Spektrum 50.5% *m/m* in Et_2O , 619 mg reines **159**, 7.45 mmol, 1 equiv) in Toluol (150 mL) bei Raumtemperatur Cyclopentan-1,3-dion (**150a**) ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$, 98.1 g/mol, 1.447 g, 14.75 mmol, 1.98 equiv) und *para*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (*p*-TsOH· H_2O , $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$, 190.22 g/mol, 140 mg, 0.74 mmol, 0.1 equiv) hinzugeben, sodass eine leicht braune Suspension entstand. Der Kolben wurde mit einem Wasserabscheider und einem Rückflusskühler versehen und die Reaktionsmischung wurde bei $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 14.5 h gerührt. Die entstandene braune Suspension wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit EtOAc in einen Einhalsrundkolben überführt. Silikagel wurde hinzugeben und das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt. Das resultierende orangene Pulver wurde direkt auf eine Silikagel-Säule (Dichlormethan–Methanol, 100:1 zu 5:1) geladen, anschließende Entfernung des Lösungsmittels lieferte einen orangenen Feststoff der mit einer ca. 1:1-Mischung aus CH_2Cl_2 und KOH-Lösung (20% *v/v* in H_2O) verdünnt wurde. Die zweiphasige Mischung wurde mit CH_2Cl_2 in einen Scheidetrichter überführt und die organische Phase wurde abgetrennt. Anschließend wurde die wässrige Phase zweimal mit CH_2Cl_2 extrahiert und die vereinte organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt und durch Säulenchromatographie (Dichlormethan–Methanol, 100:1 zu 20:1) gereinigt, sodass das vinyloge Amid **160a** ($\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}$, 163.22 g/mol, 1.209 g, 7.41 mmol, 99%) als weißer Feststoff erhalten werden konnte. R_f 0.30 (Ethylacetat–Methanol, 5:1); Smp. $112\text{--}114\text{ }^{\circ}\text{C}$; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ 1.79 (t, $J = 2.6\text{ Hz}$, 3H), 2.38–2.41 (m, 2H), 2.41–2.46 (m, 2H), 2.57–2.64 (m, 2H), 3.25 (q, $J = 6.1\text{ Hz}$, 2H), 5.03 (s, 1H), 5.52 (br. s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 126 MHz) δ 3.6 (CH_3), 19.0 (CH_2), 28.2 (CH_2), 33.8 (CH_2), 44.0 (CH_2), 75.4 (C), 78.3 (C), 99.6 (CH), 176.3 (C), 204.7 (C); IR ν 3230 (w), 3060 (w), 2920 (w),

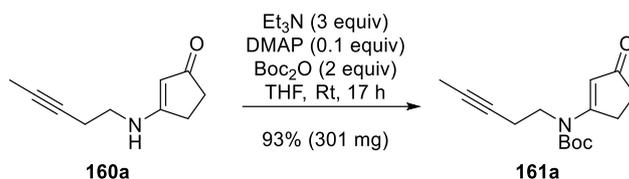
2880 (w), 2840 (w), 1710 (w), 1550 (s), 1270 (m), 1190 (s), 1080 (m), 820 (w), 720 (m), 630 (m) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}$: C, 73.6; H, 8.0; N, 8.6; Gefunden: C, 73.4; H, 8.2; N, 8.5.



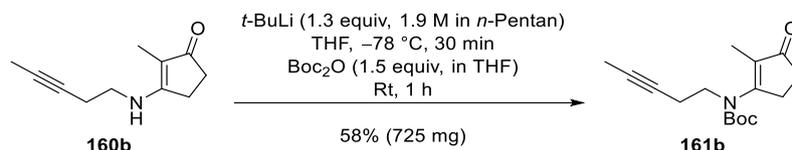
Vinyloges Amid 160b durch Kondensation. In einem Zweihalsrundkolben wurde zu einer Lösung von 3-Pentin-1-amin (**159**)¹⁰⁷ ($\text{C}_5\text{H}_9\text{N}$, 83.13 g/mol, 1.296 g, 42% *m/m* in Et_2O , 544 mg reines **159**, 6.54 mmol, 1 equiv) in Toluol (100 mL) bei Raumtemperatur Cyclopentan-1,3-dion (**150b**) ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$, 112.13 g/mol, 0.809 g, 7.21 mmol, 1.10 equiv) und *para*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (*p*-TsOH· H_2O , $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$, 190.22 g/mol, 91 mg, 0.48 mmol, 0.07 equiv) hinzugeben, sodass eine weiße Suspension entstand. Der Kolben wurde mit einem Wasserabscheider und einem Rückflusskühler versehen und die Reaktionsmischung wurde bei 120 °C für 20 h gerührt. Die entstandene braune Suspension wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit einer gesättigten wässrigen K_2CO_3 -Lösung verdünnt. Die zweiphasige Mischung wurde mit CH_2Cl_2 in einen Scheidetrichter überführt und die organische Phase wurde abgetrennt. Anschließend wurde die wässrige Phase sechsmal mit CH_2Cl_2 extrahiert und die vereinte organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt und durch Säulenchromatographie (Dichlormethan–Methanol, 50:1 zu 20:1) und Kugelrohr-Destillation (0.1 mbar, 225 °C) gereinigt, sodass das vinyloge Amid **160b** ($\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}$, 177.25 g/mol, 1.007 g, 5.68 mmol, 87%) als beiger Feststoff erhalten wurde. R_f 0.27 (Ethylacetat–Methanol, 20:1); Smp. 111–113 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ 1.58 (s, 3H), 1.77 (t, $J = 2.4$ Hz, 3H), 2.35–2.37 (m, 2H), 2.38–2.43 (m, 2H), 2.53–2.55 (m, 2H), 3.39 (q, $J = 6.4$ Hz, 2H), 5.28 (br. s, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 126 MHz) δ 3.5 (CH_3), 6.3 (CH_3), 21.2 (CH_2), 24.8 (CH_2), 33.1 (CH_2), 42.7 (CH_2), 75.2 (C), 78.5 (C), 108.3 (C), 172.9 (C), 202.6 (C); IR ν 3255 (w), 2930 (w), 1710 (m), 1570 (s), 1320 (s), 1270 (m), 1260 (m), 1130 (s), 1030 (m), 860 (w), 760 (w), 640 (w) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}$: C, 74.5; H, 8.5; N, 7.9; Gefunden: C, 74.6; H, 8.7; N, 7.7.



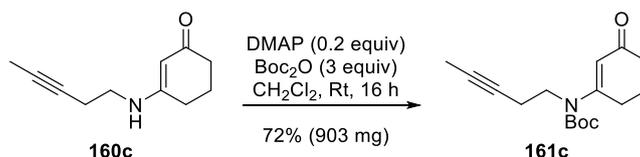
Vinyloges Amid 160c durch Kondensation. In einem Zweihalsrundkolben wurde zu einer Lösung von 3-Pentin-1-amin (**159**)¹⁰⁷ ($\text{C}_5\text{H}_9\text{N}$, 83.13 g/mol, 1.347 g, 46% *m/m* in Et_2O , 620 mg reines **159**, 7.45 mmol, 1 equiv) in Toluol (97 mL) bei Raumtemperatur Cyclohexan-1,3-dion (**156a**) ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$, 112.13 g/mol, 0.809 g, 7.21 mmol, 0.97 equiv) und *para*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (*p*-TsOH· H_2O , $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$, 190.22 g/mol, 91 mg, 0.48 mmol, 0.06 equiv) hinzugeben, sodass eine gelbe Suspension entstand. Der Kolben wurde mit einem Wasserabscheider und einem Rückflusskühler versehen und die Reaktionsmischung wurde bei 120 °C für 15.5 h gerührt. Die entstandene braune Suspension wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit einer gesättigten wässrigen K_2CO_3 -Lösung verdünnt. Die zweiphasige Mischung wurde mit CH_2Cl_2 in einen Scheidetrichter überführt und die organische Phase wurde abgetrennt. Anschließend wurde die wässrige Phase sechsmal mit CH_2Cl_2 extrahiert und die vereinte organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt und durch Säulenchromatographie (Dichlormethan–Methanol, 250:1 to 50:1) und Kugelrohr-Destillation (0.1 mbar, 250 °C) gereinigt, sodass das vinyloge Amid **160c** ($\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}$, 177.25 g/mol, 825 mg, 4.65 mmol, 62%) als leicht gelber Feststoff erhalten wurde. R_f 0.30 (Ethylacetat–Methanol, 20:1); Smp. 138–140 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ 1.77 (t, $J = 2.6$ Hz, 3H), 1.96 (quin, $J = 6.4$ Hz, 2H), 2.30 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H), 2.35 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H), 2.39–2.43 (m, 2H), 3.39 (q, $J = 6.4$ Hz, 2H), 5.01 (br. s, 1H), 5.09 (s, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 126 MHz) δ 3.6 (CH_3), 18.6 (CH_2), 22.0 (CH_2), 29.8 (CH_2), 36.5 (CH_2), 41.7 (CH_2), 75.4 (C), 78.2 (C), 97.1 (CH), 164.2 (C), 197.4 (C); IR ν 3225 (w), 3040 (w), 2935 (w), 1540 (s), 1320 (m), 1250 (s), 1190 (s), 1140 (m), 860 (w) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}$: C, 74.5; H, 8.5; N, 7.9; Gefunden: C, 74.7; H, 8.7; N, 7.6.



Vinyloges Imid 161a durch Carbamat-Bildung. Zu einer Lösung des vinylogenen Amids **160a** ($\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}$, 163.22 g/mol, 200 mg, 1.23 mmol, 1 equiv) in THF (20 mL) wurde bei Raumtemperatur Triethylamin (Et_3N , 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 0.51 mL, 3.72 mmol, 2.99 equiv), 4-Dimethylaminopyridin (DMAP, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$, 122.17 g/mol, 15 mg, 0.12 mmol, 0.1 equiv) und Di-*tert*-Butyldicarbonat ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_5$, 218.25 g/mol, 535 mg, 2.45 mmol, 1.99 equiv) hinzugegeben. Die leicht gelbe Lösung wurde bei Raumtemperatur für 17 h gerührt, sodass eine dunkel rote Lösung entstand. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 20:1 zu 2:1) gereinigt, sodass das vinyloge Imid **161a** ($\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_3$, 263.34 g/mol, 301 mg, 1.14 mmol, 93%) als rotbraunes Öl erhalten werden konnte. R_f 0.32 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1); ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ 1.53 (s, 9H), 1.75 (t, $J = 2.6$ Hz, 3H), 2.40–2.46 (m, 4H), 3.12 (m, 2H), 3.76 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 5.71 (t, $J = 1.1$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 151 MHz) δ 3.6 (CH_2), 18.0 (CH_3), 28.2 (CH_3), 30.8 (CH_2), 34.5 (CH_2), 47.7 (CH_2), 75.0 (C), 78.1 (C), 83.7 (C), 112.8 (CH), 151.8 (C), 173.2 (C), 206.6 (C); IR ν 2980 (w), 1730 (m), 1680 (m), 1570 (m), 1370 (m), 1140 (s), 850 (m), 770 (m), 640 (w) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_3$: C, 68.4; H, 8.0; N, 5.3; Gefunden: C, 68.3; H, 8.3; N, 5.1.

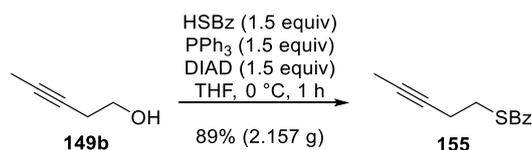


Vinyloges Imid 161b durch Carbamat-Bildung. Zu einer Lösung des vinylogenen Amids **160b** ($\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}$, 177.25 g/mol, 800 mg, 4.51 mmol, 1 equiv) in THF (41 mL) wurde bei -78°C eine von *tert*-Butyllithium-Lösung (*t*-BuLi, 1.9 M in *n*-pentane, 3.1 ml, 5.89 mmol, 1.31 equiv) hinzugegeben. Die resultierende gelbe Lösung wurde für 30 min bei -78°C gerührt und anschließend eine Lösung von *tert*-Butyldicarbonat ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_5$, 218.25 g/mol, 0.95 g/mL, 1.55 mL, 1.473 g, 6.75 mmol, 1.5 equiv) in THF (10 ml) hinzugegeben. Nach der Zugabe wurde das Kühlbad entfernt und die Reaktionslösung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die dunkelrote Lösung wurde durch die Zugabe einer gesättigten wässrigen NaHCO_3 -Lösung verdünnt. Die zweiphasige Mischung wurde mit CH_2Cl_2 in einen Scheidetrichter überführt und die organische Phase wurde abgetrennt. Anschließend wurde die wässrige Phase sechsmal mit CH_2Cl_2 extrahiert und die vereinte organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt und durch Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 20:1 zu 10:1) gereinigt, sodass das vinyloge Imid **161b** ($\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_3$, 277.36 g/mol, 725 mg, 2.61 mmol, 58%) als hellgelbes Öl erhalten werden konnte. R_f 0.44 (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1); ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 1.47 (s, 9H), 1.65 (t, $J = 1.7$ Hz, 3H), 1.69 (t, $J = 2.4$ Hz, 3H), 2.35–2.41 (m, 2H), 2.45–2.47 (m, 2H), 2.72–2.76 (m, 2H), 3.64 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz) δ 3.4 (CH_3), 9.5 (CH_3), 19.5 (CH_2), 28.2 (CH_3), 28.2 (CH_2), 34.1 (CH_2), 46.6 (CH_2), 75.5 (C), 77.6 (C), 81.8 (C), 131.4 (C), 152.1 (C), 167.0 (C), 208.1 (C); IR ν 2920 (w), 1690 (s), 1640 (m), 1390 (m), 1370 (m), 1150 (s), 1070 (m), 860 (w), 770 (w) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_3$: C, 69.3; H, 8.4; N, 5.1; Gefunden: C, 69.3; H, 8.4; N, 4.9.

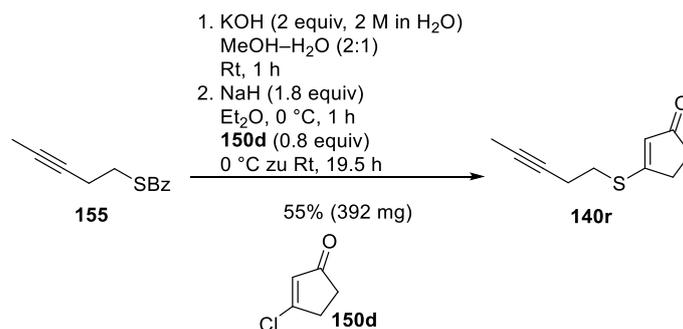


Vinyloges Imid 161c durch Carbamat-Bildung. Zu einer Lösung des vinylogenen Amids **160c** ($\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}$, 177.25 g/mol, 800 mg, 4.51 mmol, 1 equiv) in CH_2Cl_2 (40 mL) wurde bei Raumtemperatur 4-Dimethylaminopyridin (DMAP, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$, 122.17 g/mol, 110 mg, 0.9 mmol, 0.2 equiv) und Di-*tert*-Butyldicarbonat ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_5$, 218.25 g/mol, 0.95 g/mL, 3.1 mL, 2.95 g, 13.52 mmol, 3 equiv) hinzugegeben. Die leicht gelbe Lösung wurde bei Raumtemperatur für 16 h gerührt. Die entstandene braune Suspension wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit einer gesättigten wässrigen K_2CO_3 -Lösung verdünnt. Die

zweiphasige Mischung wurde mit CH_2Cl_2 in einen Scheidetrichter überführt und die organische Phase wurde abgetrennt. Anschließend wurde die wässrige Phase viermal mit CH_2Cl_2 extrahiert und die vereinte organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt und durch Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 50:1 zu 10:1) gereinigt, sodass das vinyloge Imid **161c** ($\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_3$, 277.36 g/mol, 903 mg, 3.26 mmol, 72%) als leicht gelbes Öl erhalten werden konnte. R_f 0.41 (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ 1.49 (s, 9H), 1.74 (t, $J = 2.4$ Hz, 3H), 1.98 (quin, $J = 6.4$ Hz, 2H), 2.35–2.43 (m, 4H), 2.71 (t, $J = 6.1$ Hz, 2H), 3.78 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 5.78 (s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz) δ 3.6 (CH_3), 18.7 (CH_2), 23.3 (CH_2), 28.2 (CH_3), 30.6 (CH_2), 37.0 (CH_2), 48.4 (CH_2), 75.4 (C), 77.9 (C), 82.5 (C), 116.3 (CH), 152.5 (C), 163.1 (C), 199.7 (C); IR ν 2980 (w), 1710 (m), 1660 (m), 1590 (m), 1370 (s), 1140 (s), 980 (m), 860 (m), 770 (m), 520 (w) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_3$: C, 69.3; H, 8.4; N, 5.1; Gefunden: C, 69.3; H, 8.4; N, 5.0.



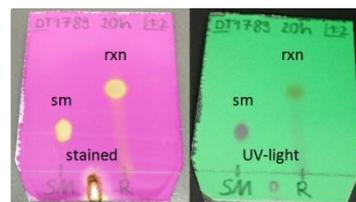
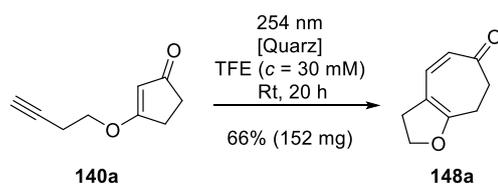
Thiobenzoat 155 durch Mitsunobu-Reaktion. Zu einer gelben Lösung von 3-Pentin-1-ol (**149b**) ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$, 84.12 g/mol, 1.003 g, 11.92 mmol, 1 equiv), Thiobenzoessäure (HSBz, $\text{C}_7\text{H}_6\text{OS}$, 138.18 g/mol, Reinheit $\geq 90\%$, 2.471 g, 17.88 mmol, 1.5 equiv) und Triphenylphosphin (PPh_3 , $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P}$, 262.28 g/mol, 4.692 g, 17.89 mmol, 1.5 equiv) in THF (200 mL) wurde bei 0 °C Diisopropylazodicarboxylat (DIAD, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$, 202.21 g/mol, 3.617 g, 17.89 mmol, 1.5 equiv) hinzugegeben. Die resultierende orangene Lösung wurde bei 0 °C eine 1 h gerührt und anschließend mit gesättigter wässriger NH_4Cl -Lösung verdünnt. Die zweiphasige Mischung wurde mit Et_2O in einen Scheidetrichter überführt und die organische Phase wurde abgetrennt. Anschließend wurde die wässrige Phase dreimal mit Et_2O extrahiert und die vereinte organische Phase einmal mit einer gesättigten wässrigen NaHCO_3 -Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 250:1 zu 50:1) gereinigt, sodass das Thiobenzoat **155** ($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{OS}$, 204.29 g/mol, 2.157 g, 10.56 mmol, 89%) als orangenes Öl erhalten werden konnte. R_f 0.51 (Cyclohexan–Ethylacetat, 5:1); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ 1.80 (t, $J = 2.4$ Hz, 3H), 2.52 (tq, $J = 7.1, 2.4$ Hz, 2H), 3.21 (t, $J = 2.4$ Hz, 2H), 7.43–7.48 (m, 2H), 7.56–7.60 (m, 1H), 7.98 (dd, $J = 8.3, 1.0$ Hz, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz) δ 3.5 (CH_3), 19.8 (CH_2), 28.6 (CH_2), 77.0 (C), 77.1 (C), 127.2 (CH), 128.6 (CH), 133.4 (CH), 137.0 (C), 191.5 (C); IR ν 2920 (w), 1600 (s), 1580 (w), 1450 (w), 1210 (s), 1180 (m), 910 (s), 770 (m), 690 (s), 650 (m) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{OS}$: C, 70.6; H, 5.9; Gefunden: C, 70.2; H, 6.0.



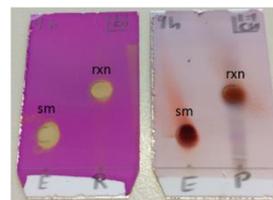
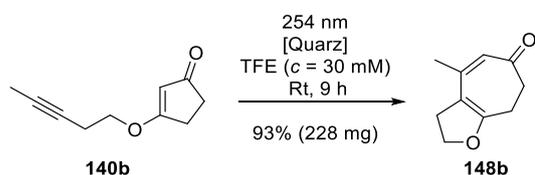
Vinyloger Thioester 140r durch Verseifung und Kondensation. Zu einer gelben Lösung des Thiobenzoats **155** ($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{OS}$, 204.29 g/mol, 1 g, 4.90 mmol, 1 equiv) in MeOH (10 mL) wurde bei Raumtemperatur eine KOH-Lösung (2 M in H_2O , 4.9 mL, 9.80 mmol, 2 equiv) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend bei 0 °C vorsichtig mit HCl (1 M, ca. 10 mL) versetzt bis der pH-Wert zwischen 5 und 7 lag. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Et_2O in einen Scheidetrichter überführt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase viermal mit Et_2O extrahiert. Die vereinte organische Phase wurde anschließend zweimal mit einer gesättigten wässrigen NaHCO_3 -Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel vorsichtig unter verminderten Druck (ca. 800 mbar) entfernt und der gelbe flüchtige Rückstand (angenommen: 4.90 mmol, 1 equiv) wurde in Et_2O (10 mL) gelöst. Natriumhydrid (NaH , 23.99 g/mol, 352 mg, 60% *m/m* in Mineralöl, 211 mg reines NaH , 8.8 mmol, 1.8 equiv) wurde hinzugefügt, sodass eine trübe gelbe Reaktionsmischung erhalten wurde. Nachdem die Reaktionslösung für 1 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde sie auf 0 °C abgekühlt und eine Lösung des vinylogen

Säurechlorids **150d**¹⁰⁵ (C_5H_5ClO , 116.54 g/mol, 456 mg, 3.91 mmol, 0.8 equiv) in Et_2O (5 mL) hinzugefügt. Die resultierende trüb, orangerote Reaktionsmischung wurde für 19.5 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit einer gesättigten wässrigen NH_4Cl -Lösung verdünnt. Die zweiphasige Mischung wurde mit Et_2O in einen Scheidetrichter überführt und die organische Phase wurde abgetrennt. Anschließend wurde die wässrige Phase dreimal mit Et_2O extrahiert und die vereinte organische Phase und über $MgSO_4$ getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 10:1 zu 5:1) gereinigt, sodass der vinyloge Thioester **140r** ($C_{10}H_{12}OS$, 180.27 g/mol, 392 mg, 2.17 mmol, 55%) als weißer Feststoff erhalten werden konnte. R_f 0.35 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1); Smp. 54–56 °C; 1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ 1.77 (t, $J=2.5$ Hz, 3H), 2.46–2.48 (m, 2H), 2.50–2.54 (m, 2H), 2.76 (ddd, $J=6.8, 3.4, 1.4$ Hz, 2H), 3.02 (t, $J=7.3$ Hz, 2H), 5.92–5.94 (m, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 126 MHz) δ 3.4 (CH_3), 18.6 (CH_2), 31.6 (CH_2), 31.9 (CH_2), 35.1 (CH_2), 75.9 (C), 78.0 (C), 123.8 (CH), 179.2 (C), 205.2 (C); IR ν 2920 (w), 1680 (m), 1550 (s), 1430 (m), 1270 (m), 1180 (s), 1040 (w), 980 (w), 820 (m), 630 (w) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $C_{10}H_{12}OS$: C, 66.6; H, 6.7; Gefunden: C, 66.4; H, 6.6.

Allgemeine Vorschrift C zur Alkin-de Mayo Reaktion. Trockenes 2,2,2-Trifluoroethanol (TFE) wurde vor jeder Reaktion erst durch einen PTFE-Spritzenfilter (0.45 μm) filtriert und anschließend mit 3 Zyklen *freeze-pump-thaw* entgast. Das Startmaterial (0.16 bzw. 1.5 mmol) wurde unter Argon-Gegenstrom in einem Quarzrohr (10 mL-Kapazität bzw. 50 mL-Kapazität) in TFE (5.2 mL bzw. 50 mL) gelöst. Das Quarzrohr wurde anschließend mit einem Teflon-Schraubverschluss verschlossen und mit Parafilm M[®] versiegelt. Das Quarzrohr wurde im Photoreaktor platziert und unter Rühren bei Umgebungstemperatur (20–35 °C) mit 14 Niederdruck-Quecksilberdampflampen mit einer Wellenlänge von 254 nm bestrahlt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit EtOAc in einen Rundkolben überführt und Silikagel (die ca. 20-fache Menge bezogen auf das Startmaterial) wurde hinzugegeben, sodass eine Suspension entstand. Durch Entfernen des Lösungsmittels unter verminderten Druck entstand ein feines Pulver, das direkt auf eine Silikagel-Säule gegeben wurde. Die anschließende Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat) lieferte das entsprechende Photoprodukt.

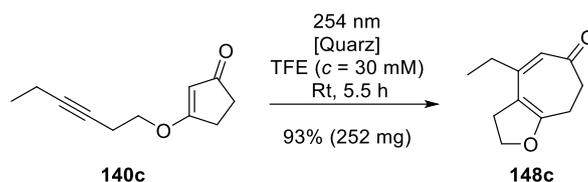


Cycloheptadienon 148a. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S. 70) wurde der vinyloge Ester **140a** ($C_9H_{10}O_2$, 150.18 g/mol, 230 mg, 1.53 mmol) in TFE (50 mL, $c = 30$ mM) für 20 h bestrahlt. Nach der Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 20:1 zu 5:1) konnte das resultierende Cycloheptadienon **148a** ($C_9H_{10}O_2$, 150.18 g/mol, 152 mg, 1.01 mmol, 66%) als gelbes Öl erhalten werden. R_f 0.59 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:2); 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 2.50–2.56 (m, 2H), 2.67–2.74 (m, 2H), 2.89 (tt, $J=9.5, 1.1$ Hz, 2H), 4.48 (t, $J=9.5$ Hz, 2H), 5.86 (d, $J=12.2$ Hz, 1H), 6.58 (d, $J=12.2$ Hz, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 126 MHz) δ 22.2 (CH_2), 32.6 (CH_2), 38.3 (CH_2), 70.9 (CH_2), 108.5 (C), 124.4 (CH), 137.5 (CH), 166.8 (C), 199.7 (C); IR ν 2900 (w), 1620 (s), 1570 (s), 1390 (m), 1230 (s), 1010 (m), 800 (m), 580 (w) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $C_9H_{10}O_2$: C, 72.0; H, 6.7; Gefunden: C, 72.0; H, 6.8.

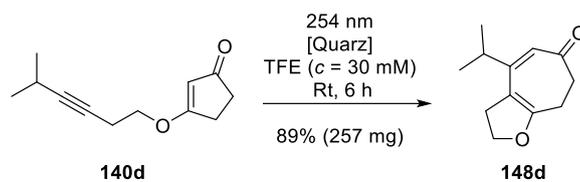


Cycloheptadienon 148b. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S. 70) wurde der vinyloge Ester **140b** ($C_{10}H_{12}O_2$, 164.20 g/mol, 246 mg, 1.5 mmol) in TFE (50 mL, $c = 30$ mM) für 9 h bestrahlt. Nach der Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 10:1) konnte das resultierende Cycloheptadienon **148b** ($C_{10}H_{12}O_2$, 164.20 g/mol, 228 mg, 1.39 mmol, 93%) als gelbes Öl erhalten werden. R_f 0.55 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:2); 1H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ 1.98 (s, 3H), 2.48–2.53 (m, 2H), 2.61–2.66 (m, 2H), 2.90 (t, $J=9.5$ Hz, 2H), 4.45 (t, $J=9.4$ Hz, 2H), 5.87 (s, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 151 MHz) δ 22.2 (CH_3), 25.7 (CH_2), 31.8 (CH_2), 38.3 (CH_2), 70.4 (CH_2), 110.0 (C), 124.3 (CH), 148.7 (C), 165.6 (C).

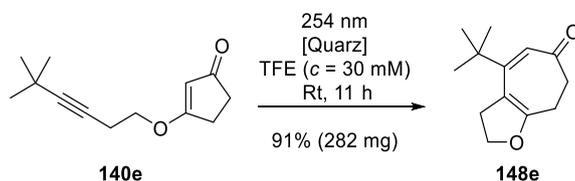
198.9 (C); IR ν 2900 (w), 1610 (s), 1560 (s), 1400 (m), 1240 (m), 1150 (m), 970 (m), 840 (m), 550 (m), 490 (m) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$: C, 73.2; H, 7.4; Gefunden: C, 73.1; H, 7.5.



Cycloheptadienon 148c. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S. 70) wurde der vinyloge Ester **140c** ($\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$, 178.23 g/mol, 269 mg, 1.51 mmol) in TFE (50 mL, $c = 30$ mM) für 5.5 h bestrahlt. Nach der Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 20:1 zu 5:1) konnte das resultierende Cycloheptadienon **148c** ($\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$, 178.23 g/mol, 252 mg, 1.41 mmol, 93%) als gelbes Öl erhalten werden. R_f 0.44 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ 1.11 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H), 2.23 (qd, $J = 7.3, 1.0$ Hz, 2H), 2.47–2.53 (m, 2H), 2.61–2.67 (m, 2H), 2.91 (tt, $J = 9.5, 1.4$ Hz, 2H), 4.45 (t, $J = 9.5$ Hz, 2H), 5.85 (s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz) δ 13.5 (CH_3), 22.2 (CH_2), 31.2 (CH_2), 31.4 (CH_2), 38.5 (CH_2), 70.4 (CH_2), 109.6 (C), 122.6 (CH), 154.0 (C), 165.9 (C), 199.4 (C); IR ν 2970 (w), 1620 (s), 1560 (s), 1420 (w), 1240 (m), 1150 (m), 1000 (m), 850 (m), 700 (w) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$: C, 74.1; H, 7.9; Gefunden: C, 74.0; H, 8.1.

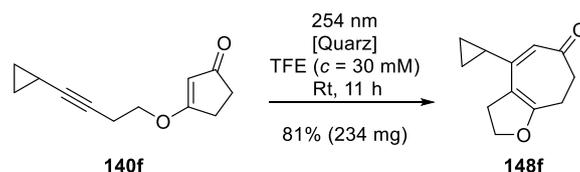


Cycloheptadienon 148d. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S. 70) wurde der vinyloge Ester **140d** ($\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$, 192.26 g/mol, 290 mg, 1.51 mmol) in TFE (50 mL, $c = 30$ mM) für 6 h bestrahlt. Nach der Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 50:1 zu 10:1) konnte das resultierende Cycloheptadienon **148d** ($\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$, 192.26 g/mol, 257 mg, 1.34 mmol, 89%) als neongelbes Öl erhalten werden. R_f 0.62 (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ 1.11 (d, $J = 7.0$ Hz, 6H), 2.46–2.53 (m, 3H), 2.61–2.67 (m, 2H), 2.95 (t, $J = 9.5$ Hz, 2H), 4.46 (t, $J = 9.5$ Hz, 2H), 5.90 (s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 126 MHz) δ 22.1 (CH_2), 22.4 (CH_3), 31.3 (CH_2), 34.1 (CH), 38.7 (CH_2), 70.2 (CH_2), 109.6 (C), 120.3 (CH), 158.8 (C), 165.9 (C), 200.0 (C); IR ν 2960 (w), 1720 (w), 1620 (s), 1550 (s), 1360 (w), 1240 (m), 1210 (m), 1180 (m), 1020 (m), 840 (m), 500 (m) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$: C, 75.0; H, 8.4; Gefunden: C, 74.6; H, 8.3.

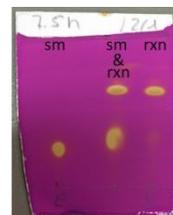
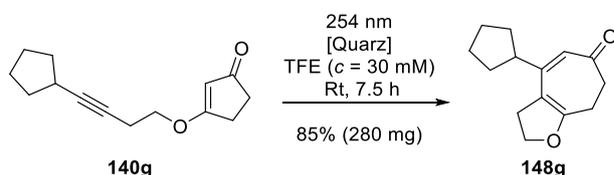


Cycloheptadienon 148e. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S. 70) wurde der vinyloge Ester **140e** ($\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$, 206.29 g/mol, 311 mg, 1.51 mmol) in TFE (50 mL, $c = 30$ mM) für 11 h bestrahlt. Nach Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 100:1 zu 10:1) konnte das resultierende Cycloheptadienon **148e** ($\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$, 206.29 g/mol, 282 mg, 1.37 mmol, 91%) als gelber Feststoff erhalten werden. R_f 0.62 (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1), Smp. 44–46 °C, $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz) δ 1.19 (s, 9H), 2.48–2.53 (m, 2H), 2.61–2.65 (m, 2H), 3.06 (t, $J = 9.4$ Hz, 2H), 4.42 (t, $J = 9.4$ Hz, 2H), 6.06 (s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz) δ 21.9 (CH_2), 29.7 (CH_3), 34.4 (CH_2), 38.0 (C), 42.4 (CH_2), 70.0 (CH_2), 107.3 (CH_2), 122.5 (CH), 159.1 (C), 163.8 (C), 203.2 (C); IR ν 2960 (w), 1620 (s), 1550 (m), 1390 (m), 1360 (m), 1230 (m),

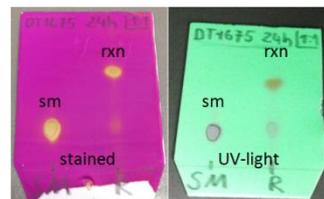
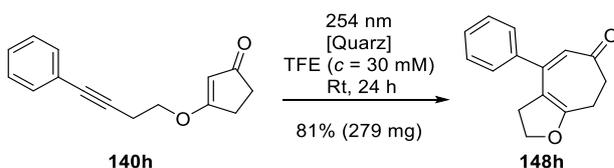
1140 (m); 1140 (m), 980 (m), 960 (m), 930 (m), 860 (m), 680 (m), 510 (m) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$: C, 75.7; H, 8.8; Gefunden: C, 75.7; H, 8.8.



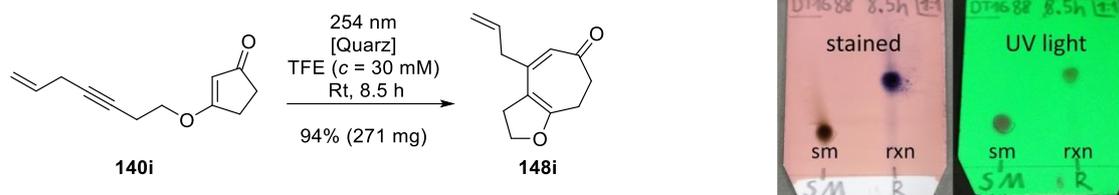
Cycloheptadienon 148f. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S. 70) wurde der vinyloge Ester **140f** ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$, 190.24 g/mol, 287 mg, 1.51 mmol) in TFE (50 mL, $c = 30 \text{ mM}$) für 11 h bestrahlt. Nach der Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 50:1 zu 10:1) konnte das resultierende Cycloheptadienon **148f** ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$, 190.24 g/mol, 234 mg, 1.23 mmol, 81%) als gelber Feststoff erhalten werden. R_f 0.38 (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1), Smp. 34–36 °C, $^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz) δ 0.34–0.44 (m, 4H), 0.96–1.03 (m, 1H), 2.07–2.14 (m, 2H), 2.35–2.46 (m, 4H), 3.87 (t, $J = 9.5 \text{ Hz}$, 2H), 5.92 (s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 126 MHz) δ 8.2 (CH_2), 18.4 (CH), 22.1 (CH_2), 31.5 (CH_2), 38.5 (CH_2), 70.5 (CH_2), 110.7 (C), 119.6 (CH), 153.9 (C), 165.2 (C), 199.5 (C); IR ν 2900 (w), 1620 (s), 1550 (s), 1400 (w), 1240 (m), 1150 (m), 1000 (m), 910 (m), 820 (m), 600 (w) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$: C, 75.8, H, 7.4; Gefunden: C, 75.8; H, 7.6.



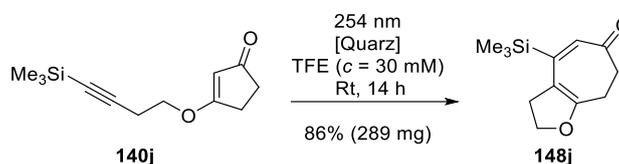
Cycloheptadienon 148g. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S. 70) wurde der vinyloge Ester **140g** ($\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$, 218.3 g/mol, 329 mg, 1.51 mmol) in TFE (50 mL, $c = 30 \text{ mM}$) für 7.5 h bestrahlt. Nach der Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 50:1 zu 10:1) konnte das resultierende Cycloheptadienon **148g** ($\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$, 218.3 g/mol, 280 mg, 1.28 mmol, 85%) als gelbes Öl erhalten werden. R_f 0.55 (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1), $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ 1.47–1.55 (m, 2H), 1.56–1.65 (m, 2H), 1.71–1.79 (m, 2H), 1.85–1.92 (m, 2H), 2.48–2.53 (m, 2H), 2.60–2.67 (m, 3H), 2.96 (tt, $J = 9.5, 1.2 \text{ Hz}$, 2H), 4.42–4.48 (m, 2H), 5.93 (s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz) δ 22.2 (CH_2), 25.4 (CH_2), 31.8 (CH_2), 32.9 (CH_2), 38.8 (CH_2), 46.4 (CH), 70.2 (CH_2), 110.1 (C), 120.4 (CH), 156.8 (C), 165.5 (C), 199.9 (C); IR ν 2950 (m), 2870 (m), 1620 (s), 1550 (s), 1450 (w), 1240 (m), 1150 (m), 1000 (m), 940 (m), 800 (w), 510 (w) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$: H, 77.0; H, 8.3; Gefunden: C, 76.7; H, 8.3.



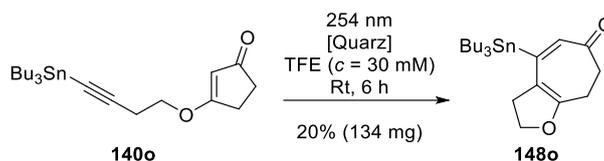
Cycloheptadienon 148h. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S. 70) wurde der vinyloge Ester **140h** ($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$, 226.28 g/mol, 342 mg, 1.51 mmol) in TFE (50 mL, $c = 30 \text{ mM}$) für 24 h bestrahlt. Nach der Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 50:1 zu 10:1) konnte das resultierende Cycloheptadienon **148h** ($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$, 226.28 g/mol, 279 mg, 1.23 mmol, 81%) als gelber Feststoff erhalten werden. R_f 0.53 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1), Smp. 99–101 °C, $^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz) δ 2.13 (t, $J = 9.5 \text{ Hz}$, 2H), 2.15–2.20 (m, 2H), 2.45–2.51 (m, 2H), 3.77 (t, $J = 9.5 \text{ Hz}$, 2H), 6.23 (s, 1H), 6.99–7.04 (m, 2H), 7.04–7.09 (m, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 126 MHz) δ 22.1 (CH_2), 32.8 (CH_2), 39.1 (CH_2), 70.9 (CH_2), 108.6 (C), 125.6 (CH), 127.4 (CH), 128.2 (CH), 128.3 (CH), 142.4 (C), 151.6 (C), 166.6 (C), 199.3 (C); IR ν 2960 (w), 2920 (w), 1610 (s), 1490 (s), 1430 (m), 1150 (m), 860 (m), 760 (s), 710 (s), 600 (m), 490 (m) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$: C, 79.6; H, 6.2; Gefunden: C, 79.5; H, 6.5.



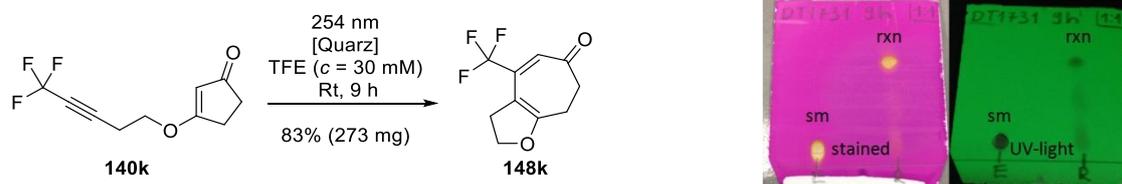
Cycloheptadienon 148i. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S. 70) wurde der vinyllog Ester **140i** ($C_{12}H_{14}O_2$, 190.24 g/mol, 288 mg, 1.51 mmol) in TFE (50 mL, $c = 30$ mM) für 8.5 h bestrahlt. Nach der Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 20:1 zu 5:1) konnte das resultierende Cycloheptadienon **148i** ($C_{12}H_{14}O_2$, 190.24 g/mol, 271 mg, 1.42 mmol, 94%) als gelbes Öl erhalten werden. R_f 0.54 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1), 1H NMR (C_6D_6 , 500 MHz) δ 2.05–2.11 (m, 2H), 2.19 (t, $J = 9.5$ Hz, 2H), 2.39–2.43 (m, 2H), 2.51 (d, $J = 6.4$ Hz, 2H), 3.79 (t, $J = 9.5$ Hz, 2H), 4.90 (d, $J = 17.1$, 1H), 4.95 (d, $J = 10.1$, 1H), 5.57 (ddt, $J = 16.9, 10.3, 6.4$ Hz, 1H), 6.07 (s, 1H); ^{13}C NMR (C_6D_6 , 126 MHz) δ 22.1 (CH_2), 31.1 (CH_2), 38.7 (CH_2), 42.3 (CH_2), 69.9 (CH_2), 109.2 (C), 117.1 (CH_2), 125.2 (CH), 135.3 (CH), 147.7 (C), 165.5 (C), 197.1 (C); IR ν 2900 (w), 1620 (s), 1550 (s), 1400 (w), 1280 (m), 1200 (m), 1040 (m), 990 (m), 700 (w) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $C_{12}H_{14}O_2$: C, 75.8; H, 7.4; Gefunden: C, 75.6; H, 7.4.



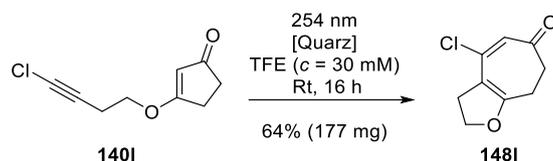
Cycloheptadienon 148j. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S. 70) wurde der vinyllog Ester **140j** ($C_{12}H_{18}O_2Si$, 222.36 g/mol, 336 mg, 1.51 mmol) in TFE (50 mL, $c = 30$ mM) für 14 h bestrahlt. Nach der Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 50:1 zu 10:1) konnte das resultierende Cycloheptadienon **148j** ($C_{12}H_{18}O_2Si$, 222.36 g/mol, 289 mg, 1.3 mmol, 86%) als gelbes Öl erhalten werden. R_f 0.63 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1), 1H NMR (C_6D_6 , 500 MHz) δ 0.04 (s, 9H), 2.09–2.16 (m, 2H), 2.36–2.47 (m, 4H), 3.85 (t, $J = 9.5$ Hz, 2H), 6.47 (s, 1H); ^{13}C NMR (C_6D_6 , 126 MHz) δ –0.5 (CH_3), 21.9 (CH_2), 33.0 (CH_2), 39.8 (CH_2), 70.0 (CH_2), 109.9 (C), 132.6 (CH), 149.5 (C), 164.2 (C), 197.9 (C); IR ν 2960 (w), 2900 (w), 1650 (m), 1610 (s), 1510 (m), 1250 (m), 1150 (m), 840 (s), 810 (s), 760 (m) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $C_{12}H_{18}O_2Si$: C, 64.8; H, 8.2; Gefunden: C, 64.7; H, 8.2.



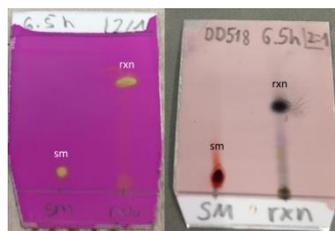
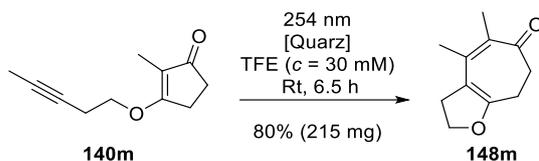
Cycloheptadienon 148o. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S. 70) wurde der vinyllog Ester **140o** ($C_{21}H_{36}O_2Sn$, 439.23 g/mol, 659 mg, 1.5 mmol) in TFE (50 mL, $c = 30$ mM) für 6 h bestrahlt. Nach der Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 100:1) konnte das resultierende Cycloheptadienon **148o** ($C_{21}H_{36}O_2Sn$, 439.23 g/mol, 134 mg, 0.3 mmol, 20%) als gelbes Öl erhalten werden. R_f 0.44 (Cyclohexan–Ethylacetat, 5:1), 1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ 0.86–1.07 (m, 15H), 1.32 (dq, $J = 14.7, 7.4$ Hz, 6H), 1.42–1.57 (m, 6H), 2.43–2.49 (m, 2H), 2.61–2.67 (m, 2H), 2.87 (t, $J = 9.5$ Hz, 2H), 4.43 (t, $J = 9.3$ Hz, 2H), 6.07 (s, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 126 MHz) δ 11.0 (CH_2), 13.8 (CH_3), 22.0 (CH_2), 27.4 (CH_2), 29.0 (CH_2), 34.9 (CH_2), 39.4 (CH_2), 70.2 (CH_2), 113.3 (C), 132.9 (CH), 158.9 (C), 163.1 (C), 197.9 (C); IR ν 2960 (s), 2920 (s), 2850 (m), 1740 (w), 1640 (s), 1610 (s), 1520 (m), 1240 (s), 1160 (s), 990 (s), 800 (m), 670 (m) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $C_{21}H_{36}O_2Sn$: C, 57.4; H, 8.3; Gefunden: C, 57.6; H, 8.3.



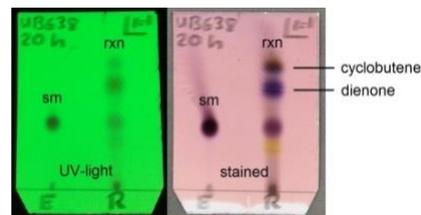
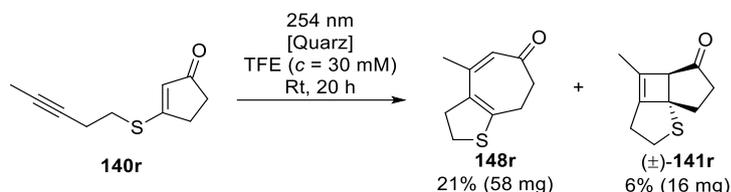
Cycloheptadienon 148k. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S. 70) wurde der vinyloge Ester **140k** ($C_{10}H_9F_3O_2$, 218.18 g/mol, 327 mg, 1.5 mmol) in TFE (50 mL, $c = 30$ mM) für 9 h bestrahlt. Nach der Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 50:1 zu 20:1) konnte das resultierende Cycloheptadienon **148k** ($C_{10}H_9F_3O_2$, 218.18 g/mol, 273 mg, 1.25 mmol, 83%) als gelbes Öl erhalten werden. R_f 0.66 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1); 1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ 2.58–2.64 (m, 2H), 2.71–2.76 (m, 2H), 3.03 (t, $J = 10.0$ Hz, 2H), 4.52 (t, $J = 9.5$ Hz, 2H), 6.33 (s, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 151 MHz) δ 21.9 (s, CH_2), 30.9 (q, $J = 3.1$ Hz, CH_2), 38.2 (s, CH_2), 71.2 (s, CH_2), 104.1 (s, C), 123.5 (q, $J = 276.0$ Hz, C), 123.2 (q, $J = 6.1$ Hz, CH), 136.5 (q, $J = 28.7$ Hz, C), 169.4 (s, C), 198.5 (s, C); ^{19}F NMR ($CDCl_3$, 565 MHz) δ –66.6 (s, CF_3); IR ν 2910 (w), 1660 (m), 1630 (m), 1560 (m), 1330 (m), 1270 (m), 1170 (s), 1120 (s), 800 (m), 720 (m), 500 (w) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $C_{10}H_9F_3O_2$: C, 55.1; H, 4.2; Gefunden: C, 55.4; H, 4.3.



Cycloheptadienon 148I. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S. 70) wurde der vinyloge Ester **140I** ($C_9H_9ClO_2$, 184.62 g/mol, 276 mg, 1.49 mmol) in TFE (50 mL, $c = 30$ mM) für 16 h bestrahlt. Nach der Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 20:1 zu 5:1) konnte das resultierende Cycloheptadienon **148I** ($C_9H_9ClO_2$, 184.62 g/mol, 177 mg, 0.96 mmol, 64%) als hellorangener Feststoff erhalten werden. R_f 0.62 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1), Smp. 42–44 °C; 1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ 2.54–2.60 (m, 2H), 2.65–2.70 (m, 2H), 3.09 (t, $J = 9.5$, 1.3 Hz, 2H), 4.45–4.57 (m, 2H), 6.22 (s, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) δ 22.0 (CH_2), 33.1 (CH_2), 37.9 (CH_2), 71.0 (CH_2), 109.8 (C), 124.2 (CH), 147.9 (C), 167.3 (C), 195.9 (C); IR ν 2910 (w), 1610 (s), 1540 (s), 1420 (m), 1240 (s), 1150 (s), 940 (m), 830 (s), 690 (m), 500 (m) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $C_9H_9ClO_2$: C, 58.6; H, 4.9; Gefunden: C, 59.0; H, 4.9.



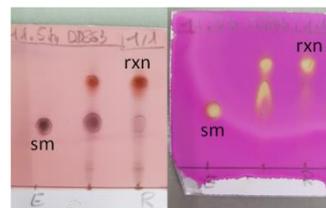
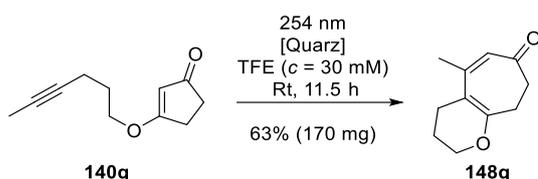
Cycloheptadienon 148m. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S. 70) wurde der vinyloge Ester **140m** ($C_{11}H_{14}O_2$, 178.23 g/mol, 269 mg, 1.51 mmol) in TFE (50 mL, $c = 30$ mM) für 6.5 h bestrahlt. Nach der Säulenchromatographie (*n*-Pentan, 5% v/v Triethylamin) konnte das resultierende Cycloheptadienon **148m** ($C_{11}H_{14}O_2$, 178.23 g/mol, 215 mg, 1.21 mmol, 80%) als gelber Feststoff erhalten werden. R_f 0.62 (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1); Smp. 24–26 °C; 1H NMR (C_6D_6 , 500 MHz) δ 1.52 (s, 3H), 2.07–2.12 (m, 5H), 2.22 (t, $J = 9.5$ Hz, 2H), 2.54–2.58 (m, 2H), 3.82 (t, $J = 9.5$ Hz, 2H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 126 MHz) δ 15.9 (CH_3), 21.7 (CH_3), 22.3 (CH_2), 33.5 (CH_2), 39.9 (CH_2), 69.8 (CH_2), 110.7 (C), 129.4 (C), 143.2 (C), 162.6 (C), 200.0 (C); IR ν 2960 (w), 2900 (w), 1610 (s), 1540 (m), 1250 (m), 1150 (m), 970 (m), 940 (m), 720 (m), 540 (m), 470 (m) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $C_{11}H_{14}O_2$: C, 74.1; H, 7.9; Gefunden: C, 74.1; H, 8.0.



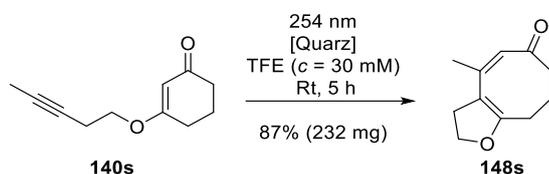
Cycloheptadienon 148r. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S. 70) wurde der vinyloge Thioester **140r** ($C_{10}H_{12}OS$, 180.27 g/mol, 270 mg, 1.5 mmol) in TFE (50 mL, $c = 30$ mM) für 20 h bestrahlt. Nach der Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 50:1 zu 10:1) konnten das resultierende Cycloheptadienon **148r** ($C_{10}H_{12}OS$, 180.27 g/mol, 58 mg, 0.32 mmol, 21%) als gelbes Öl und das Cyclobuten (±)-**141r** ($C_{10}H_{12}OS$, 180.27 g/mol, 16 mg, 0.09 mmol, 6%) ebenfalls als gelbes Öl erhalten werden.

Cycloheptadienon **148r**: R_f 0.56 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ 1.99 (s, 3H), 2.48–2.54 (m, 2H), 2.57–2.62 (m, 2H), 3.06 (t, $J = 8.5$ Hz, 2H), 3.22–3.28 (m, 2H), 5.94 (s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz) δ 23.3 (CH_2), 25.9 (CH_3), 31.4 (CH_2), 38.4 (CH_2), 40.7 (CH_2), 127.1 (CH), 129.0 (C), 147.3 (C), 149.5 (C), 200.0 (C); IR ν 2940 (w), 1640 (s), 1540 (s), 1430 (w), 1380 (m), 1230 (m), 1100 (w), 940 (w), 840 (w), 680 (w) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$: C, 66.6; H, 6.7; Gefunden: C, 66.5; H, 6.9.

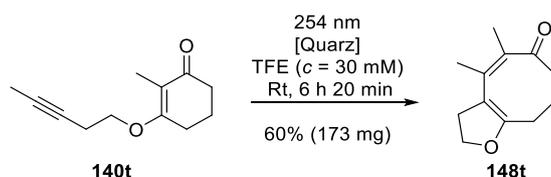
Cyclobuten (\pm)-**141r**: R_f 0.69 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ 1.73 (s, 3H), 2.04–2.17 (m, 2H), 2.21–2.35 (m, 2H), 2.58–2.64 (m, 1H), 2.77–2.84 (m, 1H), 2.85 (s, 1H), 3.15–3.21 (m, 1H), 3.33 (td, $J = 9.6, 1.8$ Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 126 MHz) δ 13.9 (CH_3), 24.2 (CH_2), 31.4 (CH_2), 37.2 (CH_2), 37.5 (CH_2), 57.2 (C), 57.8 (CH), 136.2 (C), 152.4 (C), 215.3 (C); HPLC–LRMS (ESI): m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2$: 181.07; Gefunden: 181.16.



Cycloheptadienon **148q**. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S.70) wurde der vinyloge Ester **140q** ($\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$, 178.23 g/mol, 267 mg, 1.5 mmol) in TFE (50 mL, $c = 30$ mM) für 11.5 h bestrahlt. Nach der Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 20:1 zu 5:1) konnte das resultierende Cycloheptadienon **148q** ($\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$, 178.23 g/mol, 170 mg, 0.95 mmol, 63%) als hellgelbes Öl erhalten werden. R_f 0.69 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz) δ 1.94 (quin, $J = 5.6$ Hz, 2H), 2.00 (s, 3H), 2.22 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H), 2.42–2.49 (m, 2H), 2.55–2.60 (m, 2H), 4.04 (t, $J = 5.3$ Hz, 2H), 5.92 (s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz) δ 22.6 (CH_2), 23.3 (CH_2), 25.4 (CH_3), 28.2 (CH_2), 41.3 (CH_2), 66.4 (CH_2), 107.4 (C), 124.9 (CH), 152.9 (C), 160.9 (C), 201.4 (C); IR ν 2950 (w), 1620 (s), 1550 (s), 1430 (w), 1380 (m), 1250 (s), 1070 (s), 970 (m), 580 (w), 520 (w) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$: C, 74.1; H, 7.9; Gefunden: C, 73.9; H, 8.2.

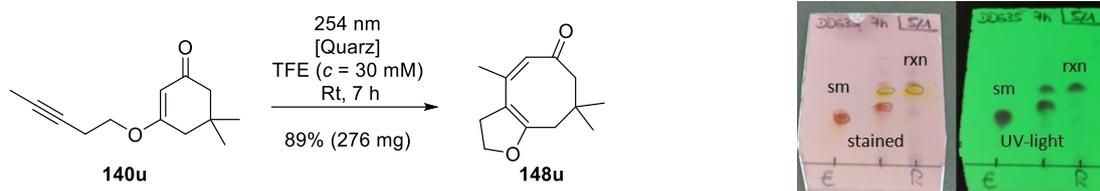


Cyclooctadienon **148s**. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S. 70) wurde der vinyloge Ester **140s** ($\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$, 178.23 g/mol, 267 mg, 1.5 mmol) in TFE (50 mL, $c = 30$ mM) für 5 h bestrahlt. Nach der Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 50:1 zu 10:1) konnte das resultierende Cyclooctadienon **148s** ($\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$, 178.23 g/mol, 232 mg, 1.3 mmol, 87%) als hellgelbes Öl erhalten werden. R_f 0.41 (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ 1.96 (s, 3H), 2.17 (quin, $J = 6.7$ Hz, 2H), 2.34 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 2.63 (br. s, 2H), 2.93 (t, $J = 9.5$ Hz, 2H), 4.47 (t, $J = 9.5$ Hz, 2H), 5.73 (s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz) δ 24.8 (CH_3), 25.9 (CH_2), 32.2 (CH_2), 32.3 (CH_2), 38.6 (CH_2), 70.1 (CH_2), 111.1 (C), 125.7 (CH), 148.3 (C), 163.5 (C), 205.3 (C); IR ν 2930 (m), 2360 (w), 1610 (s), 1560 (s), 1430 (m), 1220 (s), 1140 (s), 1050 (s), 950 (s), 740 (m), 490 (s) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$: C, 74.1; H, 7.9; Gefunden: C, 74.0; H, 8.3.



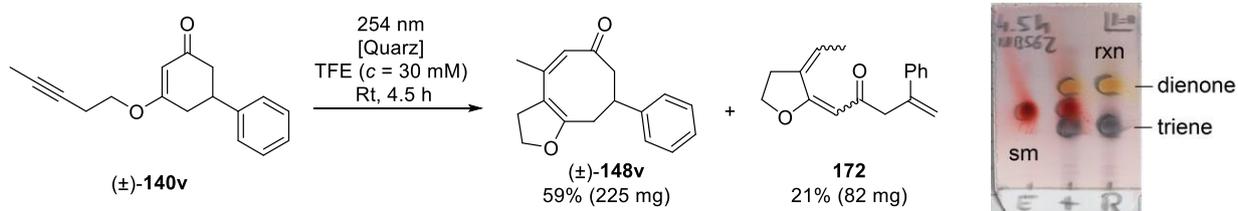
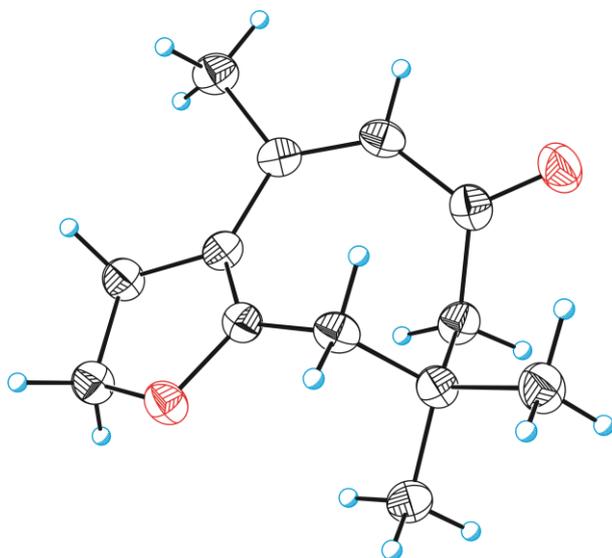
Cyclooctadienon **148t**. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S. 70) wurde der vinyloge Ester **140t** ($\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$, 192.26 g/mol, 288 mg, 1.5 mmol) in TFE (50 mL, $c = 30$ mM) für 6 h und 20 min bestrahlt. Nach der Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 100:1 zu 20:1) konnte das resultierende Cyclooctadienon **148t** ($\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$, 192.26 g/mol, 173 mg, 0.9 mmol, 60%) als gelbes Öl erhalten werden. R_f 0.60 (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1); $^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz) δ 1.56 (s,

3H), 1.96–2.04 (m, 2H), 2.04–2.12 (m, 5H), 2.32 (t, $J=9.3$ Hz, 2H), 2.63 (br. s, 2H), 3.88 (t, $J=9.3$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (C_6D_6 , 126 MHz) δ 15.8 (CH₃), 20.4 (CH₃), 25.6 (CH₂), 32.5 (CH₂), 33.2 (CH₂), 38.7 (CH₂), 69.1 (CH₂), 111.8 (C), 131.0 (C), 141.5 (C), 160.0 (C), 204.3 (C); IR ν 2930 (w), 1620 (s), 1560 (m), 1440 (m), 1220 (s), 1140 (s), 1080 (s), 900 (m), 780 (w), 600 (w) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_2$: 193.12231; Gefunden: 193.12132.



Cyclooctadienon 148u. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S. 70) wurde der vinyllog Ester **140u** ($\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$, 206.29 g/mol, 309 mg, 1.5 mmol) in TFE (50 mL, $c = 30$ mM) für 7 h bestrahlt. Nach der Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 50:1 zu 10:1) konnte das resultierende Cyclooctadienon **148u** ($\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$, 206.29 g/mol, 276 mg, 1.34 mmol, 89%) als weißer Feststoff erhalten werden. Anschließende Kristallisation durch langsames Verdampfen bei Raumtemperatur, aus einem Gemisch aus Isohexan– CH_2Cl_2 , lieferte farblose Kristalle, die zur Röntgenstrukturaufklärung genutzt werden konnten. R_f 0.28 (Cyclohexan–Ethylacetat, 5:1); Smp. 97–99 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ 1.05 (s, 6H), 1.96 (s, 3H), 2.10 (br. s, 3H), 2.93 (br. s, 3H), 4.46 (br. s, 2H), 5.79 (s, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 126 MHz) δ 24.9 (CH₃), 29.1 (CH₃), 32.4 (CH₂), 39.3 (CH₂), 44.9 (C), 52.0 (CH₂), 69.8 (CH₂), 111.8 (C), 126.6 (CH), 148.0 (C), 164.1 (C), 202.3 (C); IR ν 2950 (w), 1610 (s), 1560 (s), 1370 (m), 1280 (m), 1230 (s), 1120 (m), 990 (m), 870 (m), 490 (m) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$: C, 75.7; H, 8.8; Gefunden: C, 75.7; H, 8.9.

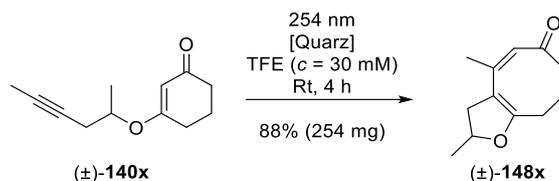
Kristallstruktur des Cyclooctadienon **148u**:



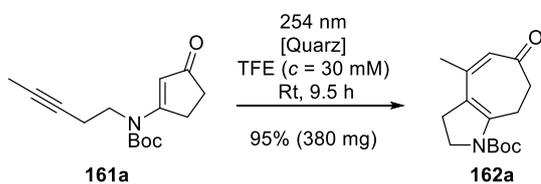
Cyclooctadienon (±)-148v. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S. 70) wurde der vinyllog Ester **140v** ($\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2$, 254.33 g/mol, 381 mg, 1.5 mmol) in TFE (50 mL, $c = 30$ mM) für 4.5 h bestrahlt. Nach der Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 10:1) konnte das resultierende Cyclooctadienon (±)-**148v** ($\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2$, 254.33 g/mol, 225 mg, 0.88 mmol, 59%) als gelbes Öl und das unerwünschte Trien **172** ($\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2$, 254.33 g/mol, 82 mg, 0.32 mmol, 21%) als Doppelbindungsisomergemisch (NMR) ebenfalls als gelbes Öl erhalten werden.

Cyclooctadienon (\pm)-**148v**: R_f 0.55 (Cyclohexan-Ethylacetat, 1:1); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ 2.03 (s, 3H), 2.55 (dd, J = 13.2, 5.4 Hz, 1H), 2.65–2.77 (m, 2H), 2.92–3.05 (m, 2H), 3.22 (br. s, 1H), 3.72 (dq, J = 10.4, 5.3 Hz, 1H), 4.38–4.51 (m, 2H), 5.86 (s, 1H), 7.22–7.26 (m, 3H), 7.29–7.34 (m, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ 24.7 (CH_3), 32.3 (CH_2), 32.7 (CH_2), 44.3 (CH_2), 49.8 (CH), 69.7 (CH_2), 112.1 (C), 125.7 (CH), 126.8 (CH), 126.9 (CH), 128.3 (CH), 143.4 (C), 148.1 (C), 162.6 (C), 202.9 (C); IR ν 2930 (m), 2360 (w), 1620 (s), 1570 (w), 1430 (w), 1250 (w), 1140 (w), 1040 (w), 950 (w), 760 (w), 700 (m) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2$: C, 80.3; H, 7.1; Gefunden: C, 80.0; H, 7.4.

Trien **172**: R_f 0.33 (Cyclohexan-Ethylacetat, 1:1), NMR-Daten für das Hauptmengenisomer: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ 1.78–1.81 (m, 3H), 2.64–2.70 (m, 2H), 3.72 (s, 2H), 4.41 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 5.14 (s, 1H), 5.52 (s, 1H), 5.62 (s, 1H), 6.21–6.28 (m, 1H), 7.18–7.30 (m, 3H), 7.40–7.44 (m, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz) δ 15.9 (CH_3), 26.5 (CH_2), 50.0 (CH_2), 71.5 (CH_2), 93.7 (CH), 115.3 (CH_2), 125.1 (CH), 125.9 (CH), 127.4 (CH), 128.2 (CH), 134.6 (C), 140.6 (C), 142.9 (C), 166.1 (C), 195.9 (C); HPLC-LRMS (ESI): m/z [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$ berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{NaO}_2$: 277.12; Gefunden: 277.18.

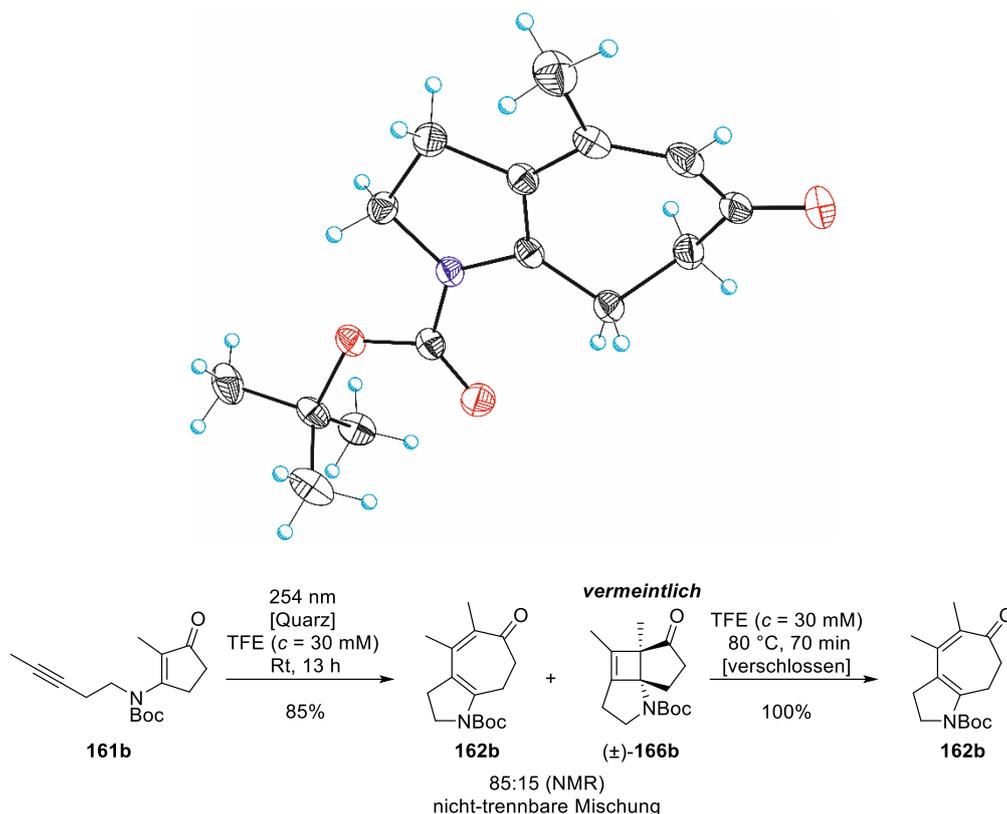


Cyclooctadienon 148x. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S. 70) wurde der vinyloge Ester **140x** ($\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$, 192.26 g/mol, 288 mg, 1.5 mmol) in TFE (50 mL, c = 30 mM) für 4 h bestrahlt. Nach der Säulenchromatographie (Cyclohexan-Ethylacetat, 50:1 zu 10:1) konnte das resultierende Cyclooctadienon **148x** ($\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$, 192.26 g/mol, 254 mg, 1.32 mmol, 88%) als farbloses Öl erhalten werden. R_f 0.38 (Cyclohexan-Ethylacetat, 3:1); $^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz) δ 1.02 (d, J = 5.9 Hz, 3H), 1.51 (s, 3H), 1.87–1.98 (m, 3H), 2.13 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 2.37 (dd, J = 13.7, 9.8 Hz, 1H), 2.53–2.67 (m, 2H), 4.25–4.37 (m, 1H), 5.91 (s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (C_6D_6 , 101 MHz) δ 21.7 (CH_3), 24.2 (CH_3), 26.0 (CH_2), 31.7 (CH_2), 38.7 (CH_2), 39.2 (CH_2), 77.7 (CH), 110.0 (C), 126.3 (CH), 146.2 (C), 161.9 (C), 202.9 (C); IR ν 2930 (w), 1620 (s), 1570 (s), 1440 (m), 1230 (s), 1140 (s), 1000 (s), 670 (m), 610 (w) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$: C, 75.0; H, 8.4; Gefunden: C, 74.7; H, 8.6.

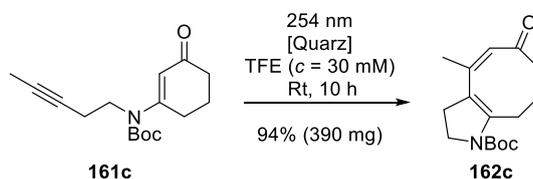


Cycloheptadienon 162a. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S. 70) wurde das vinyloge Imid **161a** ($\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_3$, 263.34 g/mol, 398 mg, 1.51 mmol) in TFE (50 mL, c = 30 mM) für 9.5 h bestrahlt. Nach der Säulenchromatographie (Cyclohexan-Ethylacetat,) konnte das resultierende Cycloheptadienon **162a** ($\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_3$, 263.34 g/mol, 380 mg, 1.44 mmol, 95%) als gelber Feststoff erhalten werden. Anschließende Kristallisation durch langsames Verdampfen bei Raumtemperatur, aus einem Gemisch aus *n*-Pentan-Et₂O, lieferte gelbe Kristalle, die zur Röntgenstrukturaufklärung genutzt werden konnten. R_f 0.47 (Cyclohexan-Ethylacetat, 1:1), Smp. 109–111 °C, $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ 1.50 (s, 9H), 1.98 (d, J = 0.9 Hz, 3H), 2.56–2.62 (m, 2H), 2.69 (t, J = 9.3 Hz, 2H), 3.08–3.17 (m, 2H), 3.85 (t, J = 9.3 Hz, 2H), 5.96 (s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 126 MHz) δ 20.3 (CH_2), 25.5 (CH_3), 28.4 (CH_3), 29.0 (CH_2), 39.9 (CH_2), 47.7 (CH_2), 81.6 (C), 119.1 (C), 126.0 (CH), 149.1 (C), 150.3 (C), 152.1 (C), 199.9 (C); IR ν 2980 (w), 1690 (s), 1560 (m), 1400 (s), 1130 (s), 760 (m), 600 (m) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_3$: C, 68.4; H, 8.0; N, 5.3; Gefunden: C, 68.1; H, 8.2; N, 5.2.

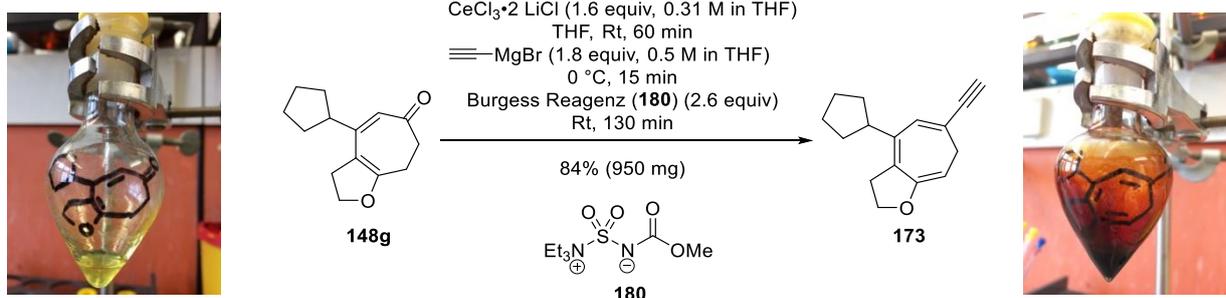
Kristallstruktur des Cyclooctadienon **162a**:



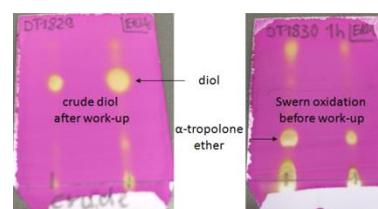
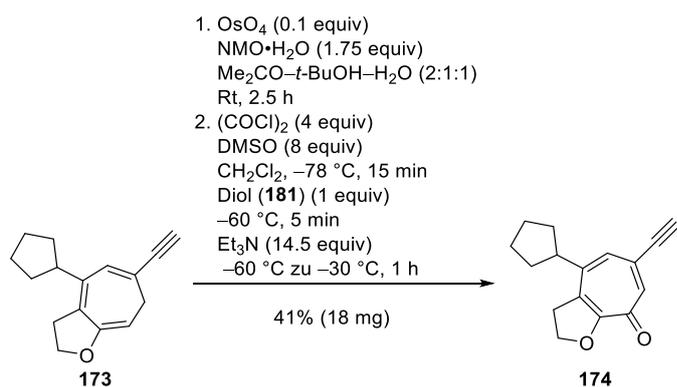
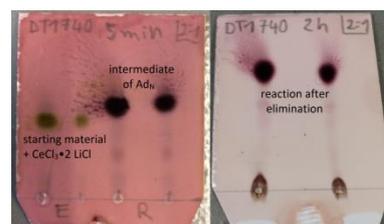
Cycloheptadienon 162b. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S. 70) wurde das vinyloge Imid **161b** ($\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_3$, 277.36 g/mol, 416 mg, 1.50 mmol) in TFE (50 mL, $c = 30 \text{ mM}$) für 13 h bestrahlt. Nach der Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 50:1 zu 10:1) konnte ein oranges viskoses Öl (355mg) erhalten werden. Die ^1H NMR-Analyse ergab, dass es sich um eine Produktmischung aus Cycloheptadienon **162b** ($\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_3$, 277.36 g/mol, 70% m/m) und dem vermeintlichen Cyclobuten (\pm)-**166b** (15% m/m) handelte. Ein Teil der säulenchromatographisch-nichttrennbaren Mischung (30 mg) wurde in einem verschließbaren Druckgefäßrohr in TFE (3.6 mL) gelöst, verschlossen und bei 80 °C für 70 min gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt und ohne weitere Aufreinigung konnte eine analytisch-reine Probe des Cycloheptadienons **162b** ($\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_3$, 277.36 g/mol, 30 mg, 0.11 mmol, 100%) als oranges viskoses Öl erhalten werden. ^1H NMR (CDCl_3 , 700 MHz) δ 1.49 (s, 9H), 1.94 (s, 3H), 1.95 (s, 3H), 2.68–2.70 (m, 4H), 2.99–3.01 (m, 2H), 3.79–3.82 (m, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 176 MHz) δ 16.0 (CH_3), 20.5 (CH_2), 20.6 (CH_3), 28.5 (CH_3), 30.2 (CH_2), 43.1 (CH_2), 47.4 (CH_2), 81.2 (C), 120.3 (C), 131.5 (C), 143.6 (C), 147.0 (C), 152.2 (C), 201.4 (C); IR ν 2970 (w), 1690 (s), 1640 (m), 1370 (s), 1240 (s), 1140 (s), 850 (m), 760 (m) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_3$: C, 69.3; H, 8.4; N, 5.1; Gefunden: C, 69.0; H, 8.4; N, 4.9.



Cyclooctadienon 162c. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S. 70) wurde das vinyloge Imid **161c** ($\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_3$, 277.36 g/mol, 416 mg, 1.5 mmol) in TFE (50 mL, $c = 30 \text{ mM}$) für 10 h bestrahlt. Nach der Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 50:1 zu 5:1) konnte das resultierende Cyclooctadienon **162c** ($\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_3$, 277.36 g/mol, 390 mg, 1.41 mmol, 94%) als gelber Feststoff erhalten werden. R_f 0.44 (Cyclohexan–Ethylacetat, 5:1); Smp. 114–116 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ 1.43 (s, 9H), 1.91 (d, $J = 1.2 \text{ Hz}$, 3H), 2.11 (quin, $J = 6.5 \text{ Hz}$, 2H), 2.17–3.47 (br. s, 4H), 2.68 (t, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 2H), 3.82 (t, $J = 9.2 \text{ Hz}$, 2H), 5.79 (s, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 126 MHz) δ 25.1 (CH_3), 25.4 (CH_2), 28.4 (CH_3), 28.9 (CH_2), 32.3 (CH_2), 38.8 (CH_2), 47.4 (CH_2), 81.3 (C), 119.4 (C), 128.0 (CH), 147.0 (C), 148.0 (C), 151.7 (C), 204.8 (C); IR ν 2930 (w), 1710 (s), 1630 (m), 1610 (m), 1570 (m); 1410 (m), 1320 (s), 1250 (m), 1130 (s), 900 (m), 760 (m) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_3$: C, 69.3; H, 8.4; N, 5.1; Gefunden: C, 69.0; H, 8.4; N, 4.9.



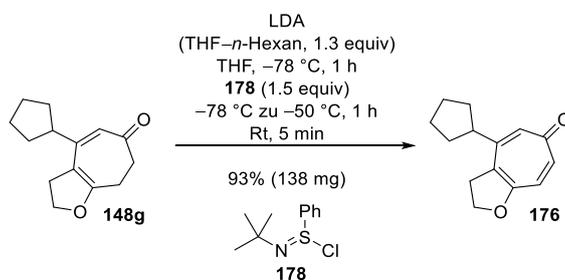
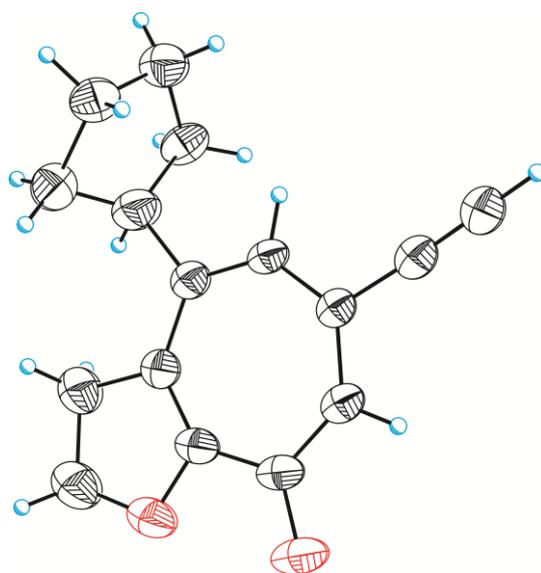
Trienin 173 durch Eintopf Additions- und Eliminierungssequenz. Zu einer leicht gelben Lösung des Cycloheptadienons **148g** ($\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$, 218.3 g/mol, 1.093 g, 5.01 mmol, 1 equiv) in THF (44 mL) wurde bei Raumtemperatur eine $\text{CeCl}_3 \cdot 2\text{LiCl}$ -Lösung^{114,115} ($\text{CeCl}_3 \cdot 2\text{LiCl}$, 288.86 g/mol, 0.31 M in THF, 26 mL, 8.06 mmol, 1.61 equiv) hinzugegeben, sodass eine tiefgelbe Lösung entstand. Nachdem die Reaktionsmischung für 1 h gerührt wurde, wurde sie auf 0 °C gekühlt und eine Lösung von Ethynylmagnesiumbromid (HCCMgBr , 129.24 g/mol, 0.5 M in THF, 18 mL, 9 mmol, 1.8 equiv) wurde hinzugegeben. Die resultierende dunkelorangene Lösung wurde für 15 min bei 0 °C gerührt. Zu der Reaktionsmischung wurde bei 0 °C eine Lösung des Burgess Reagenzes (**180**) ($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$, 238.3 g/mol, 3.104 g, 13.03 mmol, 2.6 equiv) in THF (33 mL) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur für 130 min gerührt, sodass schließlich ein orangener Feststoff ausfiel. Die heterogene Mischung wurde mit gesättigter wässriger K_2CO_3 -Lösung und *n*-Pentan (2:1) verdünnt und mit *n*-Pentan in einen Scheidetrichter überführt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit *n*-Pentan extrahiert. Die vereinte organische Phase wurde anschließend einmal mit einer gesättigten wässrigen K_2CO_3 -Lösung gewaschen und über K_2CO_3 [Anmerkung: MgSO_4 induziert Zersetzung] getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt, sodass das instabile Trienin **173** ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}$, 226.32 g/mol, 950 mg, 4.20 mmol, 84%) als rotes hochviskoses Öl erhalten werden konnte, rein genug zur Charakterisierung. R_f 0.62 (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1); $^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz) δ 1.18–1.31 (m, 2H), 1.31–1.44 (m, 2H), 1.44–1.56 (m, 2H), 1.57–1.69 (m, 2H), 2.34 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 2.50 (tt, $J=9.8, 8.0$ Hz, 1H), 2.56 (s, 1H), 2.59 (d, $J=6.8$ Hz, 2H), 3.75 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 4.93 (t, $J=6.8$ Hz, 1H), 6.50 (s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (C_6D_6 , 126 MHz) δ 26.0 (CH_2), 29.2 (CH_2), 31.0 (CH_2), 32.5 (CH_2), 45.0 (CH), 68.6 (CH_2), 74.7 (CH), 86.9 (C), 90.0 (CH), 113.9 (C), 131.3 (CH), 133.9 (C), 140.6 (C), 157.5 (C); IR ν 3280 (w), 2950 (m), 2870 (m), 1640 (m), 1370 (m), 1170 (s), 1100 (m), 1000 (m), 780 (m), 640 (m), 590 (m) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}$: C, 84.9; H, 8.0; Gefunden: C, 84.3; H, 7.9.



α -Tropolonether 174 durch eine Sequenz aus Upjohn Dihydroxylierung und Swern Oxidation. Das Trienin **173** ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}$, 226.32 g/mol, 43 mg, 0.19 mmol, 1 equiv) wurde in einem Schlenkrohr zunächst in Aceton (2 mL) gelöst und anschließend wurde *t*-BuOH (0.5 mL) und H_2O (1 mL) hinzugegeben. Zu der roten Lösung wurde bei Raumtemperatur Osmiumtetroxid (OsO_4 , 254.23 g/mol, 222 mg einer 2.5% *m/m* in *t*-BuOH, enthält 5.55 mg reines OsO_4 , 0.0218 mmol, 0.11 equiv) in *t*-BuOH (0.5 mL) hinzugegeben, sodass die Lösung sich direkt braun färbte. 4-Methylmorpholin-4-oxid Monohydrat ($\text{NMO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{NO}_3$, 135.16 g/mol, 45 mg, 0.33 mmol, 1.74 equiv) wurde bei Raumtemperatur zur braunen Reaktionslösung hinzugefügt. Die Mischung wurde für 2.5 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend bei gleicher Temperatur mit einer gesättigten wässrigen Na_2SO_3 -Lösung (10 mL) verdünnt. Die zweiphasige Mischung wurde für 30 min

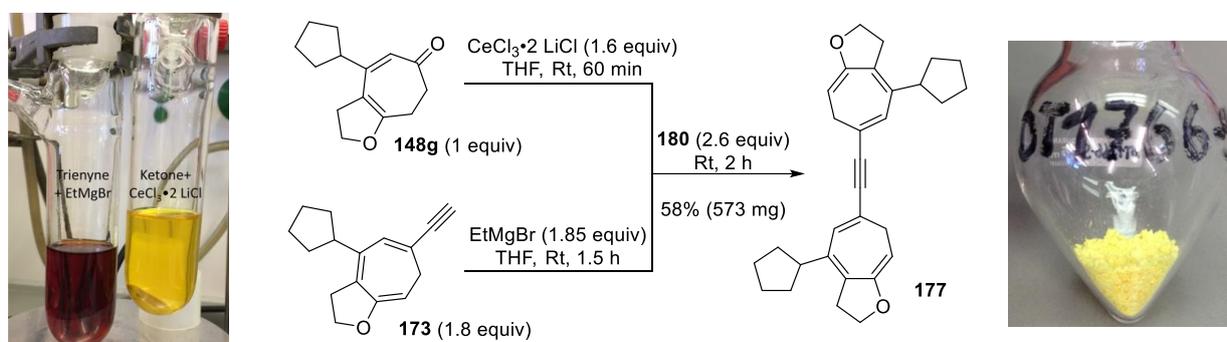
bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit CH_2Cl_2 in einen Scheidetrichter überführt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde sechsmal mit CH_2Cl_2 extrahiert und dann über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck (bei 30°C) entfernt, sodass ein braunes viskoses Öl erhalten wurde. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung in der nächsten Reaktion verwendet. Zu einer Lösung von Oxalylchlorid ($(\text{COCl})_2$, 126.93 g/mol, 1.48 g/mL, 0.07 mL, 104 mg, 0.82 mmol, 4.32 equiv) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde bei -78°C trockenes DMSO ($(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, 78.13 g/mol, 1.1 g/mL, 0.11 mL, 121 mg, 1.55 mmol, 8.16 equiv) hinzugegeben und die farblose Lösung wurde für 15 min bei gleicher Temperatur gerührt. Das dunkel braune Öl (angenommen 0.29 mmol, 1 equiv) wurde in CH_2Cl_2 (5 mL) gelöst und langsam bei -60°C zur farblosen Reaktionslösung hinzugegeben, sodass eine trübe hellbraune Lösung entstand. Nach 5 min wurde Triethylamin (Et_3N , 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 0.38 mL, 277 mg, 2.74 mmol, 14.32 equiv) bei gleicher Temperatur hinzugegeben, sodass eine klare braune Lösung entstand. Die Reaktionsmischung wurde über einen Zeitraum von 1 h bis auf -30°C aufgetaut. Die Reaktionsmischung wurde in einen Rundkolben überführt und Silikagel wurde hinzugefügt. Das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt und das resultierende beige Pulver wurde direkt auf eine Silikagel-Säule geladen. Die anschließende Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1 zu 0:1) lieferte den α -Tropolonether **174** ($\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$, 240.3 g/mol, 18.4 mg, 0.077 mmol, 41%) als gelben Feststoff. Durch Kristallisation von **174** bei Raumtemperatur und unter Luft aus Benzol konnten gelbe Blöcke erhalten werden, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse verwendet werden konnten. R_f : 0.26 (Ethylacetat); Smp. 164 – 166°C (Zersetzung); ^1H NMR (CDCl_3 , 700 MHz) δ 1.56–1.64 (m, 2H), 1.66–1.77 (m, 2H), 1.82–1.94 (m, 2H), 2.01–2.13 (m, 2H), 2.93 (quin, $J = 8.2$ Hz, 1H), 3.19 (s, 1H), 3.47 (t, $J = 9.6$ Hz, 2H), 4.66 (t, $J = 9.6$ Hz, 2H), 6.95 (s, 1H), 7.37 (s, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 176 MHz) δ 25.6 (CH_2), 33.7 (CH_2), 34.0 (CH_2), 46.2 (CH), 68.9 (CH_2), 79.7 (CH), 85.9 (C), 127.2 (CH), 129.1 (C), 130.7 (C), 139.2 (CH), 150.7 (C), 165.4 (C), 174.5 (C); IR ν 3170 (w), 2950 (w), 2870 (w), 1600 (m), 1550 (s), 1460 (m), 1190 (s), 950 (m), 870 (m), 680 (m), 440 (m) cm^{-1} ; LRMS (EI) berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_2$ (M^+): 240.12; Gefunden: 240.12.

Struktur von **174**:



γ -Tropolone Ether **176** durch Oxidation mit Mukaiyamas Reagenz. Zu einer Lösung von trockenem Diisopropylamin ($i\text{-Pr}_2\text{NH}$, $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 101.19 g/mol, 0.72 g/mL, 0.3 mL, 216 mg, 2.14 mmol, 3.1 equiv) in THF (1.5 mL) wurde bei -78°C eine Lösung von n -Butyllithium ($n\text{-BuLi}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$, 2.5 M in n -Hexan, 0.86 mL, 2.15 mmol, 3.12 equiv) hinzugegeben. Die farblose Lösung wurde für 10 min bei -78°C gerührt und anschließend direkt verwendet.

Zu der frisch hergestellten Lithiumdiisopropylamid-Lösung (LDA, 0.91 M in THF-*n*-hexane (1.7:1), 0.98 mL, 0.89 mmol, angenommen 1.29 equiv) wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Lösung des Cycloheptadienons **148g** ($\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$, 218.3 g/mol, 150 mg, 0.69 mmol, 1.0 equiv) in THF (3 mL) hinzugegeben und die resultierende gelbe Lösung wurde für 1 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Anschließend wurde eine Lösung des kommerziell erhältlichen Mukaiyama Reagenz (*N*-*tert*-butylbenzenesulfinimidoyl chloride [**178**]) ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ClNS}$, Reinheit >80%, 215.74 g/mol, 222 mg von 80% *m/m* entsprechen 177.6 mg reinen **178**, 0.82 mmol, 1.19 equiv) in THF bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde innerhalb 1 h langsam auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgetaut. Anschließend wurde das Kühlbad entfernt und die Reaktionsmischung wurde für 5 min gerührt. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur mit einer gesättigten wässrigen NH_4Cl -Lösung verdünnt. Die resultierende zweiphasige Mischung wurde mit CH_2Cl_2 in einen Scheidetrichter überführt und fünfmal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinte organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und Silikagel wurde hinzugefügt, sodass eine Suspension entstand. Das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt und das braune Pulver wurde direkt auf eine Silikagelsäule geladen. Die Reinigung (Cyclohexan-Ethylacetat, 10:1 zu 1:1) lieferte den γ -Tropolonether **176** ($\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2$, 216.28 g/mol, 138 mg, 0.64 mmol, 93%) als viskoses braunes Öl. R_f 0.22 (Ethylacetat); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ 1.55–1.70 (m, 4H), 1.77–1.86 (m, 2H), 1.97–2.03 (m, 2H), 2.84 (quin, $J=7.9$ Hz, 1H), 3.29 (t, $J=9.5$ Hz, 2H), 4.52 (t, $J=9.8$ Hz, 2H), 6.85 (d, $J=2.0$ Hz, 1H), 6.97 (d, $J=12.0$ Hz, 1H), 7.02 (dd, $J=12.0, 2.4$ Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz) δ 25.7 (CH_2), 33.1 (CH_2), 33.8 (CH_2), 46.3 (CH), 69.2 (CH_2), 126.1 (C), 126.9 (CH), 131.8 (CH), 141.8 (CH), 154.1 (C), 161.2 (C), 186.0 (C); IR ν 2950 (w), 1630 (w), 1550 (m), 1510 (s), 1440 (m), 1210 (s), 1010 (m), 890 (m), 740 (m) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2$: C, 77.8; H, 7.5; Gefunden: C, 77.4; H, 7.5.

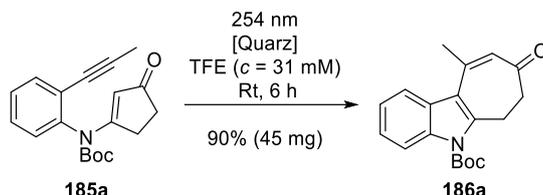


Dimer 177 durch einen Eintopf-Additions- und Eliminierungssequenz. In einem Schlenkrohr wurde das Trienin **173** ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}$, 226.32 g/mol, 940 mg, 4.15 mmol, 1.8 equiv) in THF (20 mL) gelöst, sodass eine rote Lösung entstand. Bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde eine Lösung Ethylmagnesiumbromid (EtMgBr, 0.9 M in THF, 4.74 mL, 4.27 mmol, 1.86 equiv) hinzugegeben und die Reaktionsmischung wurde für 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. In einem zweiten Schlenkrohr wurde zu einer Lösung des Cycloheptadienons **148g** ($\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$, 218.3 g/mol, 503 mg, 2.3 mmol, 1 equiv) in THF (16 mL) eine Lösung des $\text{CeCl}_3 \cdot 2 \text{LiCl}$ -Komplexes^{114,115} ($\text{CeCl}_3 \cdot 2 \text{LiCl}$, 288.86 g/mol, 0.31 M in THF, 11.9 mL, 3.69 mmol, 1.6 equiv) hinzugegeben, sodass eine stark gelbe Lösung entstand. Die Lösung wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Die frische tiefrote Reaktionsmischung aus Trienin **173** und EtMgBr wurde bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur gelben Lösung von **148g** und $\text{CeCl}_3 \cdot 2 \text{LiCl}$ gegeben. Die entstandene orangene Lösung wurde bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, bis durch DC-Kontrolle der Verbrauch von **148g** festgestellt werden konnte (ca. 15-30 min). Anschließend wurde bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Lösung des Burgess Reagenz (**180**) ($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$, 238.30 g/mol, 1.429 g, 6 mmol, 2.61 equiv) in THF (10 mL) hinzugefügt und für 130 min bei Raumtemperatur gerührt, sodass am Ende ein orangener Feststoff aus der roten Lösung ausfiel. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur mit einer gesättigten wässrigen K_2CO_3 -Lösung und *n*-Pentan (2:1) verdünnt. Die resultierende zweiphasige Mischung wurde mit *n*-Pentan in einen Scheidetrichter überführt und dreimal mit *n*-Pentan extrahiert. Die vereinte organische Phase wurde über K_2CO_3 [Anmerkung: das Benutzen von MgSO_4 führt zur Zersetzung des Produktes.] getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt, sodass ein orangener Feststoff erhalten werden konnte. Der orangene Feststoff wurde mit kaltem *n*-Pentan gewaschen, wodurch **177** (542 mg) als gelber Feststoff erhalten werden konnte. Das *n*-Pentan-Filtrat wurde erneut unter verminderten Druck eingeeengt und durch Säulenchromatographie (*n*-Pentan, 5% *v/v* Et_3N) konnte weiteres **177** (31 mg) und unverbrauchtes Trienin **173** ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}$, 226.32 g/mol, 206 mg, 0.91 mmol, 22%) als tiefrotes Öl erhalten werden. Insgesamt konnte das Dimer **177** ($\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{O}_2$, 426.6 g/mol, 573 mg zusammen, 1.34 mmol, 58%) als gelber Feststoff erhalten werden. R_f 0.43 (Cyclohexan-Ethylacetat, 5:1); Smp. 139–141 $^{\circ}\text{C}$; $^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz) δ 1.22–1.58 (m, 12H), 1.60–1.76 (m, 4H), 2.39 (t, $J=7.5$ Hz, 4H), 2.55 (quin, $J=8.9$ Hz, 2H), 2.73 (d, $J=6.7$ Hz, 4H), 3.78 (t, $J=7.5$ Hz, 4H), 4.99 (t, $J=6.9$ Hz, 2H), 6.58 (s, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (C_6D_6 , 126 MHz) δ 26.1 (CH_2), 29.9 (CH_2), 31.1 (CH_2), 32.7 (CH_2), 45.2 (CH), 68.7 (CH_2), 90.0 (CH), 90.8 (C), 115.3 (C), 130.2 (CH), 133.4 (C), 141.0 (C), 157.6 (C);

IR ν 2950 (m), 2870 (w), 2830 (w), 1640 (m), 1370 (m), 1220 (m), 1170 (s), 1000 (m), 950 (m), 870 (m), 790 (s), 600 (m), 460 (m) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{O}_2$: C, 84.5; H, 8.0; Gefunden: C, 84.5; H, 8.2.

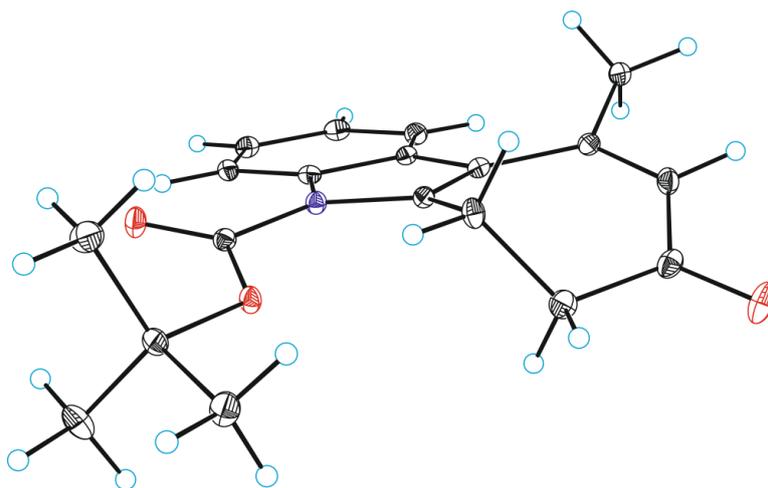
6.2.2. Synthese und Funktionalisierung der Cyclohepta[b]indol-Derivate

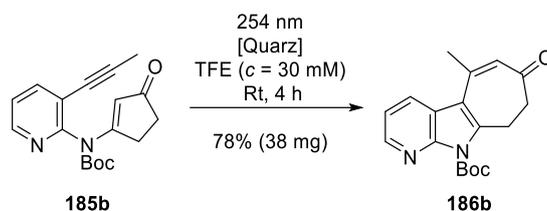
Anmerkung: Alle Cyclohepta[b]indol-Derivate wurden nach der *Allgemeinen Vorschrift C* (siehe S. 70) synthetisiert. Zur Trocknung der Reinprodukte wurden diese für ca. 20–60 min am Hochvakuum bei ca. 0.01 mbar und einer Temperatur zwischen 75–100 °C getrocknet.



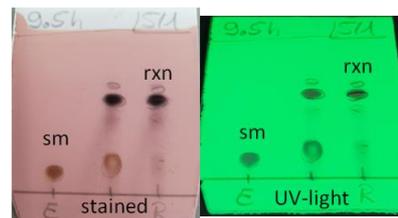
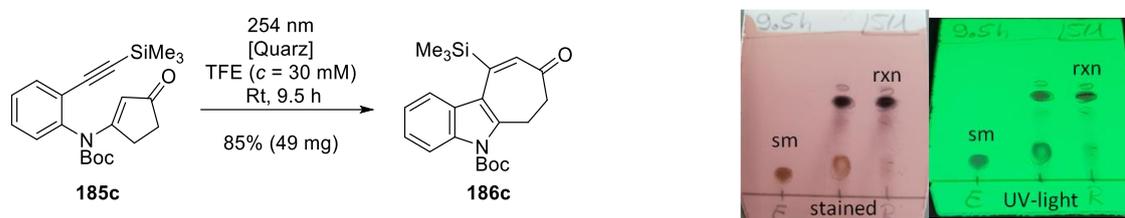
Cyclohepta[b]indol 186a. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S. 70) wurde das vinyloge Imid **185a** ($\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_3$, 311.38 g/mol, 50 mg, 0.161 mmol) in TFE (5.2 mL, $c = 31$ mM) für 6 h bestrahlt. Nach der Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 50:1 zu 5:1) konnte das resultierende Cyclohepta[b]indol **186a** ($\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_3$, 311.38 g/mol, 45 mg, 0.145 mmol, 90%) als hellgelber Feststoff erhalten werden. Kristallisation durch langsames Verdampfen bei Raumtemperatur, aus einem Gemisch aus Isohexan– CH_2Cl_2 , lieferte gelbe Kristalle, die zur Röntgenstrukturaufklärung genutzt werden konnten. R_f : 0.53 (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1); Smp. 143–145 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ 1.72 (s, 9H), 2.55 (d, $J = 0.9$ Hz, 3H), 2.73–2.76 (m, 2H), 3.50–3.53 (m, 2H), 6.23 (s, 1H), 7.29 (dd, $J = 7.8, 1.1$ Hz, 1H), 7.32 (td, $J = 7.8, 1.1$ Hz, 1H), 7.78 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 8.1 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 151 MHz) δ 20.8 (CH_2), 26.3 (CH_3), 28.3 (CH_3), 42.9 (CH_2), 85.4 (C), 115.5 (CH), 119.1 (C), 120.7 (CH), 123.4 (CH), 124.2 (CH), 127.7 (C), 128.3 (CH), 136.1 (C), 143.3 (C), 147.0 (C), 150.2 (C), 201.1 (C); IR ν 2980 (w), 2930 (w), 1730 (s), 1640 (s), 1600 (w), 1550 (m); 1450 (m), 1400 (s), 1290 (s), 1140 (s), 1120 (s), 840 (m), 750 (s) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für: $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_3$: C, 73.3; H, 6.8; N, 4.5; Gefunden: C, 73.2; H, 6.7; N, 4.3.

Kristallstruktur des Cyclohepta[b]indol **186a**:

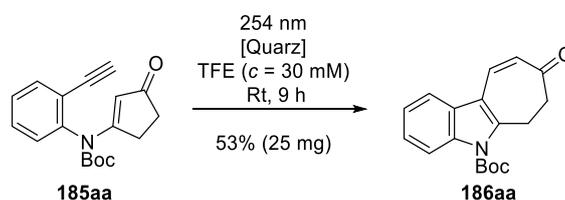




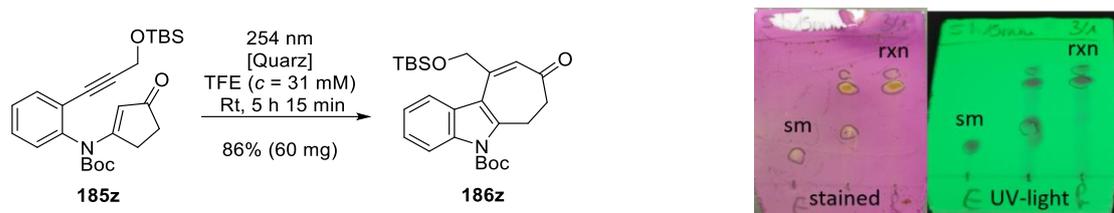
Cyclohepta[*b*]azaindol 186b. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S. 70) wurde das vinyloge Imid **185b** ($\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$, 312.37 g/mol, 49 mg, 0.157 mmol) in TFE (5.2 mL, $c = 30$ mM) für 4 h bestrahlt. Nach der Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 10:1 zu 5:1) konnte das resultierende Cyclohepta[*b*]azaindol **186b** ($\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$, 312.37 g/mol, 38 mg, 0.122 mmol, 78%) als weißer Feststoff erhalten werden. R_f 0.63 (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1); Smp. 121–123 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 1.72 (s, 9H), 2.54 (s, 3H), 2.74–2.83 (m, 2H), 3.32–3.43 (m, 2H), 6.21 (s, 1H), 7.23 (dd, $J = 8.1, 4.6$ Hz, 1H), 8.08 (dd, $J = 7.8, 1.5$ Hz, 1H), 8.45 (dd, $J = 4.9, 1.5$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz) δ 21.0 (CH_2), 26.4 (CH_3), 28.2 (CH_3), 42.1 (CH_2), 85.9 (C), 115.4 (C), 119.0 (CH), 120.1 (C), 128.2 (CH), 128.8 (CH), 142.9 (C), 144.7 (CH), 146.3 (C), 148.3 (C), 148.6 (C), 200.2 (C); IR ν 2980 (w), 1730 (s), 1640 (s), 1530 (m), 1410 (s), 1250 (s), 1150 (s), 1120 (s), 850 (m), 790 (m), 720 (m), 480 (w) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$: C, 69.2; H, 6.5; N, 9.0; Gefunden: C, 69.1; H, 6.4; N, 8.8.



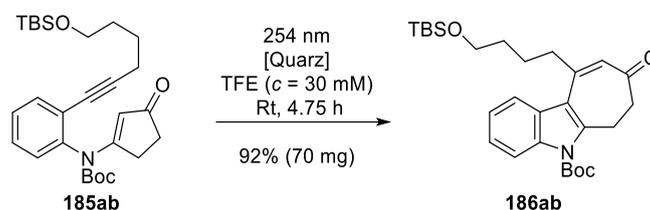
Cyclohepta[*b*]indol 186c. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S. 70) wurde das vinyloge Imid **185c** ($\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{NO}_3\text{Si}$, 369.54 g/mol, 58 mg, 0.157 mmol) in TFE (5.2 mL, $c = 30$ mM) für 9.5 h bestrahlt. Nach der Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 50:1 zu 20:1) konnte das resultierende Cyclohepta[*b*]indol **186c** ($\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{NO}_3\text{Si}$, 369.54 g/mol, 49 mg, 0.133 mmol, 85%) als gelbes klebriges Harz erhalten werden. R_f 0.47 (Cyclohexan–Ethylacetat, 5:1); ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ 0.32 (s, 9H), 1.72 (s, 9H), 2.77–2.84 (m, 2H), 3.50–3.56 (m, 2H), 6.62 (s, 1H), 7.24 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.30 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.59 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 8.08 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 151 MHz) δ 0.6 (CH_3), 20.7 (CH_2), 28.4 (CH_3), 47.0 (CH_2), 85.0 (C), 115.5 (CH), 120.2 (CH), 120.8 (C), 122.7 (CH), 124.1 (CH), 128.4 (C), 136.0 (C), 138.0 (CH), 140.1 (C), 150.5 (C), 151.1 (C), 203.9 (C); IR ν 2980 (w), 1730 (m), 1660 (m), 1450 (m), 1360 (m), 1120 (s), 970 (w), 840 (s), 740 (s), 520 (w) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{NO}_3\text{Si}$: C, 68.3; H, 7.4; N, 3.8; Gefunden: C, 68.1; H, 7.7; N, 3.7.



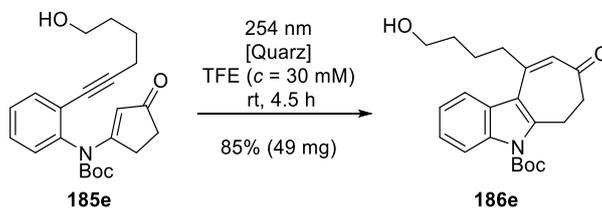
Cyclohepta[*b*]indol 186aa. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S. 70) wurde das vinyloge Imid **185aa** ($\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_3$, 297.35 g/mol, 47 mg, 0.158 mmol) in TFE (5.2 mL, $c = 30$ mM) für 9 h bestrahlt. Nach der Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 20:1 zu 10:1) konnte das resultierende Cyclohepta[*b*]indol **186aa** ($\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_3$, 297.35 g/mol, 25 mg, 0.084 mmol, 53%) als gelbes Öl erhalten werden. R_f 0.34 (Cyclohexan–Ethylacetat, 5:1) ^1H NMR (CDCl_3 , 700 MHz) δ 1.72 (s, 9H), 2.87–2.92 (m, 2H), 3.54–3.58 (m, 2H), 6.24 (d, $J = 12.0$ Hz, 1H), 7.34 (dtd, $J = 13.3, 7.3, 1.5$ Hz, 2H), 7.42 (d, $J = 12.3$ Hz, 1H), 7.61–7.65 (m, 1H), 8.05–8.08 (m, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 176 MHz) δ 21.8 (CH_2), 28.4 (CH_3), 40.4 (CH_2), 85.5 (C), 115.7 (CH), 116.7 (C), 117.4 (CH), 123.7 (CH), 124.8 (CH), 127.3 (CH), 128.4 (C), 133.3 (CH), 135.5 (C), 144.4 (C), 150.2 (C), 200.5 (C); IR ν 2980 (w), 2360 (m), 1730 (s), 1650 (s), 1560 (m), 1430 (m), 1370 (m), 1150 (s), 1120 (s), 800 (m), 740 (m), 560 (w) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_3$: 298.14377 Gefunden: 298.14445; m/z [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$ $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{Na}$ berechnet für: 320.12571; Gefunden: 320.12633.



Cyclohepta[b]indol 186z. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S. 70) wurde das vinyloge Imid **185z** ($\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{NO}_4\text{Si}$, 441.64 g/mol, 70 mg, 0.159 mmol, 1 equiv) in TFE (5.2 mL, $c = 31 \text{ mM}$) für 5 h und 15 min bestrahlt. Nach der Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 50:1 zu 20:1) konnte das resultierende Cyclohepta[b]indol **186z** ($\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{NO}_4\text{Si}$, 441.64 g/mol, 60 mg, 0.136 mmol, 86%) als gelber harziger Feststoff erhalten werden, sodass der Schmelzpunkt nicht bestimmt werden konnte. R_f 0.58 (Cyclohexan–Ethylacetat, 3:1); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ 0.14 (s, 6H), 0.93 (s, 9H), 1.72 (s, 9H), 2.73–2.84 (m, 2H), 3.47–3.57 (m, 2H), 4.88 (d, $J = 1.2 \text{ Hz}$, 2H), 6.61 (s, 1H), 7.29–7.36 (m, 2H [überlappt mit CHCl_3 -Signal]), 7.63 (d, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 1H), 8.10 (d, $J = 8.1 \text{ Hz}$, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 126 MHz) δ –5.1 (CH_3), 18.5 (C), 20.9 (CH_2), 26.0 (CH_3), 28.4 (CH_3), 43.5 (CH_2), 65.7 (CH_2), 85.5 (C), 115.5 (CH), 116.9 (C), 120.7 (CH), 123.5 (CH), 124.2 (CH), 124.6 (CH), 126.8 (C), 136.0 (C), 143.7 (C), 149.1 (C), 150.1 (C), 202.0 (C); IR ν 2930 (w), 2860 (w), 1730 (m), 1640 (m), 1450 (m), 1320 (m), 1120 (s), 1060 (m), 830 (s), 750 (s), 670 (w), 510 (w) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{NO}_4\text{Si}$: C, 67.4; H, 7.8; N, 3.3; Gefunden: C, 67.5; H, 7.8; N, 3.0.

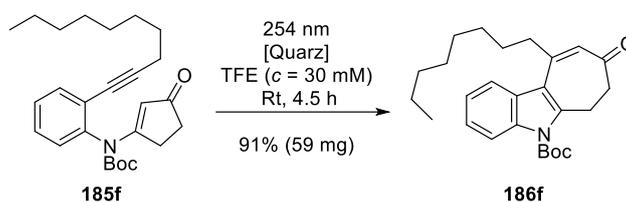


Cyclohepta[b]indol 186ab. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S. 70) wurde das vinyloge Imid **185ab** ($\text{C}_{28}\text{H}_{41}\text{NO}_4\text{Si}$, 483.72 g/mol, 76 mg, 0.157 mmol) in TFE (5.2 mL, $c = 30 \text{ mM}$) für 4 h und 45 min bestrahlt. Nach der Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 100:1 zu 10:1) konnte das resultierende Cyclohepta[b]indol **186ab** ($\text{C}_{28}\text{H}_{41}\text{NO}_4\text{Si}$, 483.72 g/mol, 70 mg, 0.145 mmol, 92%) als gelbes Öl erhalten werden. R_f 0.29 (Cyclohexan–Ethylacetat, 5:1); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ 0.00 (s, 6H), 0.82–0.86 (m, 9H), 1.46–1.66 (m, 4H), 1.72 (s, 9H), 2.69–2.79 (m, 2H), 2.90 (t, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 2H), 3.49–3.54 (m, 2H), 3.57 (t, $J = 5.9 \text{ Hz}$, 2H), 6.24 (s, 1H), 7.23–7.36 (m, 2H [überlappt mit CHCl_3 -Signal]), 7.71 (d, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 1H), 8.10 (d, $J = 9.3 \text{ Hz}$, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz) δ –5.2 (CH_3), 18.4 (C), 20.9 (CH_2), 25.2 (CH_2), 26.1 (CH_3), 28.4 (CH_3), 32.5 (CH_2), 38.1 (CH_2), 43.9 (CH_2), 62.9 (CH_2), 85.4 (C), 115.5 (CH), 118.1 (C), 120.1 (CH), 123.5 (CH), 124.1 (CH), 127.3 (C), 127.8 (CH), 136.1 (C), 143.2 (C), 150.2 (C), 150.8 (C), 202.2 (C); IR ν 2930 (w), 2860 (w), 1730 (s), 1650 (m), 1460 (m), 1300 (m), 1140 (s), 1120 (s), 840 (s), 770 (m) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{41}\text{NO}_4\text{Si}$: C, 69.5; H, 8.5; N, 2.9; Gefunden: C, 69.6; H, 8.7; N, 2.8.



Cyclohepta[b]indol 186e. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S. 70) wurde das vinyloge Imid **185e** ($\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NO}_4$, 369.46 g/mol, 58 mg, 0.157 mmol) in TFE (5.2 mL, $c = 30 \text{ mM}$) für 4.5 h bestrahlt. Nach der Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 50:1 zu 10:1) konnte das resultierende Cyclohepta[b]indol **186e** ($\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NO}_4$, 369.46 g/mol, 49 mg, 0.133 mmol, 85%) als gelbes viskoses Öl erhalten werden. R_f 0.50 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:2); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ 1.57–1.63 (m, 4H), 1.72 (s, 9H), 2.69–2.77 (m, 2H), 2.92 (t, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 2H), 3.49–3.56 (m, 2H), 3.61 (t, $J = 6.2 \text{ Hz}$, 2H), 6.24 (s, 1H), 7.24–7.34 (m, 2H [überlappt mit CHCl_3 -Signal]), 7.70 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 1H), 8.11 (d, $J = 8.1 \text{ Hz}$, 1H), [Anmerkung: ein Signal für die HO-Gruppe wurde nicht beobachtet]; $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 126 MHz) δ 20.9 (CH_2), 25.1 (CH_2), 28.4 (CH_3), 32.3 (CH_2), 38.1 (CH_2), 43.9 (CH_2), 62.7 (CH_2), 85.4 (C), 115.6 (CH), 117.9 (C), 120.0 (CH), 123.5

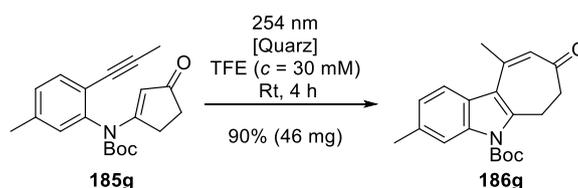
(CH), 124.2 (CH), 127.3 (C), 127.8 (CH), 136.1 (C), 143.3 (C), 150.2 (C), 150.5 (C), 202.2 (C); IR v 2930 (w), 1730 (s), 1650 (m), 1450 (m), 1370 (s), 1120 (s), 840 (m), 770 (m), 480 (w) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z $[M + H]^+$ berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{NO}_4$: 370.20128; Gefunden: 370.20295; m/z $[M + \text{Na}]^+$ berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NNaO}_4$: 392.18323; Gefunden: 392.18429.



Cyclohepta[b]indol 186f. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S. 70) wurde das vinyloge Imid **185f** ($\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{NO}_3$, 409.57 g/mol, 65 mg, 0.159 mmol) in TFE (5.2 mL, $c = 30$ mM) für 4.5 h bestrahlt. Nach der Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 50:1 zu 10:1) konnte das resultierende Cyclohepta[b]indol **186f** ($\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{NO}_3$, 409.57 g/mol, 59 mg, 0.144 mmol, 91%) als gelbes Öl erhalten werden. R_f 0.50 (Cyclohexan–Ethylacetat, 5:1); ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 0.87 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H), 1.15–1.36 (m, 11H), 1.45–1.58 (m, 2H), 1.72 (s, 9H), 2.71–2.77 (m, 2H), 2.87 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 3.48–3.58 (m, 2H), 6.24 (s, 1H), 7.28 (td, $J = 7.1$, 1.2 Hz, 1H [überlappt mit CHCl_3 -Signal]), 7.32 (td, $J = 7.4$, 1.4 Hz, 1H), 7.68–7.74 (m, 1H), 8.11 (m, $J = 7.8$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 151 MHz) δ 14.2 (CH_2), 20.9 (CH_2), 22.8 (CH_2), 28.4 (CH_3), 28.9 (CH_2), 29.3 (CH_2), 29.4 (CH_2), 31.9 (CH_2), 38.4 (CH_2), 43.9 (CH_2), 85.4 (C), 115.5 (CH), 118.2 (C), 120.1 (CH), 123.5 (CH), 124.1 (CH), 127.4 (C), 127.7 (CH), 136.1 (C), 143.2 (C), 150.2 (C), 151.1 (C), 202.2 (C); IR v 2930 (w), 1730 (s), 1650 (m), 1370 (m), 1140 (s), 1120 (s), 840 (w), 750 (m) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{NO}_3$: C, 76.25; H, 8.6; N, 3.4; Gefunden: C, 75.9; H, 8.6; N, 3.3.

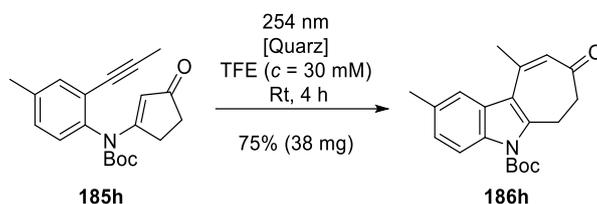


Cyclohepta[b]indol 186y. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S. 70) wurde das vinyloge Imid **185y** ($\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{NO}_3$, 373.45 g/mol, 60 mg, 0.161 mmol) in TFE (5.2 mL, $c = 31$ mM) für 72 h bestrahlt. Nach der Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 50:1 zu 10:1) konnte das resultierende Cyclohepta[b]indol **186y** ($\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{NO}_3$, 373.45 g/mol, 31 mg, 0.083 mmol, 52%) als gelber Feststoff erhalten werden. R_f 0.68 (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1); Smp. 173–175 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ 1.75 (s, 9H), 2.80–2.91 (m, 2H), 3.66–3.77 (m, 2H), 6.30 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 6.42 (s, 1H), 6.93 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.21 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.36–7.41 (m, 4H), 7.41–7.50 (m, 1H), 8.05 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 126 MHz) δ 20.7 (CH_2), 28.4 (CH_3), 44.3 (CH_2), 85.5 (C), 115.2 (CH), 117.5 (C), 121.0 (CH), 122.8 (CH), 124.0 (CH), 128.0 (C), 128.6 (CH), 128.6 (CH), 128.6 (CH), 129.3 (CH), 136.1 (C), 141.2 (C), 144.1 (C), 148.5 (C), 150.3 (C), 202.1 (C); IR v 2980 (w), 1730 (s), 1640 (m), 1450 (m), 1300 (s), 1160 (s), 1120 (s), 1030 (w); 840 (w), 750 (m), 700 (m), 600 (w) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z $[M + H]^+$ berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{NO}_3$: 374.17507; Gefunden: 374.17503.

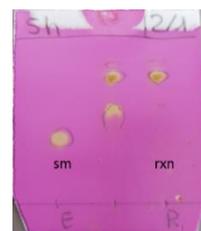
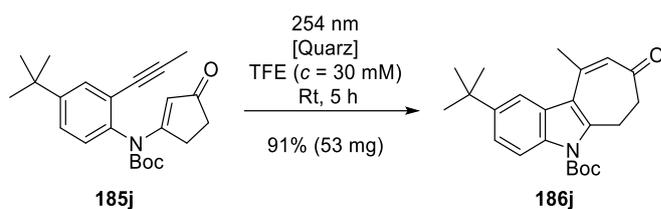


Cyclohepta[b]indol 186g. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S. 70) wurde das vinyloge Imid **185g** ($\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_3$, 325.41 g/mol, 51 mg, 0.157 mmol) in TFE (5.2 mL, $c = 30$ mM) für 4 h bestrahlt. Nach der Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 50:1 zu 10:1) konnte das resultierende Cyclohepta[b]indol **186g** ($\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_3$, 325.41 g/mol, 46 mg, 0.141 mmol, 90%) als gelbes viskoses Öl erhalten werden. R_f 0.63 (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1); ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ 1.72 (s, 9H), 2.49 (s, 3H), 2.53 (d, $J = 1.1$ Hz, 3H), 2.67–2.78 (m, 2H), 3.44–3.52 (m, 2H), 6.21 (s, 1H), 7.06–7.16 (m,

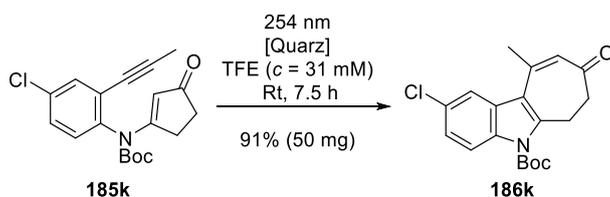
1H), 7.65 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.95 (s, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 151 MHz) δ 20.9 (CH_2), 22.0 (CH_3), 26.4 (CH_3), 28.3 (CH_3), 42.9 (CH_2), 85.3 (C), 115.7 (CH), 119.0 (C), 120.3 (CH), 124.7 (CH), 125.4 (C), 128.1 (CH), 134.1 (C), 136.5 (C), 142.6 (C), 147.2 (C), 150.2 (C), 201.2 (C); IR ν 2980 (w), 1730 (m), 1650 (m), 1340 (s), 1130 (s), 1090 (m), 800 (m), 490 (w) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_3$: C, 73.8; H, 7.1; N, 4.3; Gefunden: C, 73.6; H, 7.1; N, 4.4.



Cyclohepta[*b*]indol 186h. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S. 70) wurde das vinyloge Imid **185h** ($\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_3$, 325.41 g/mol, 51 mg, 0.157 mmol) in TFE (5.2 mL, $c = 30$ mM) für 4 h bestrahlt. Nach der Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 10:1) konnte das resultierende Cyclohepta[*b*]indol **186h** ($\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_3$, 325.41 g/mol, 38 mg, 0.117 mmol, 75%) als hellgelbes viskoses Öl erhalten werden. R_f 0.50 (Cyclohexan–Ethylacetat, 5:1); ^1H NMR (C_6D_6 , 600 MHz) δ 1.31 (s, 9H), 2.13 (d, $J = 1.1$ Hz, 3H), 2.30 (s, 3H), 2.42–2.55 (m, 2H), 3.17–3.24 (m, 2H), 6.31 (s, 1H), 7.09 (dd, $J = 8.4, 1.1$ Hz, 1H), 7.44 (s, 1H), 8.27 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 176 MHz) δ 20.8 (CH_2), 21.7 (CH_3), 26.4 (CH_3), 28.3 (CH_2), 42.9 (CH_2), 85.2 (C), 115.2 (CH), 118.9 (C), 120.5 (CH), 127.9 (CH), 128.2 (CH), 132.8 (C), 134.3 (C), 134.3 (C), 143.4 (C), 147.2 (C), 150.2 (C), 201.2 (C); IR ν 2980 (w), 2930 (w), 1730 (m), 1650 (m), 1540 (w), 1400 (m), 1290 (m), 1230 (m), 1130 (s), 840 (m), 630 (w) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_3$: C, 73.8; H, 7.1; N, 4.3; Gefunden: C, 73.6; H, 7.3; N, 4.1.

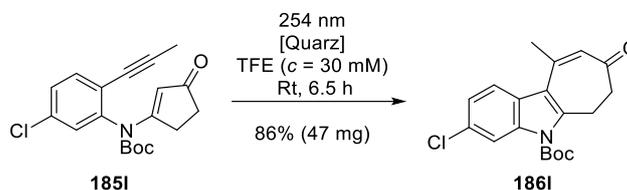


Cyclohepta[*b*]indol 186j. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S. 70) wurde das vinyloge Imid **185j** ($\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{NO}_3$, 367.49 g/mol, 58 mg, 0.158 mmol) in TFE (5.2 mL, $c = 30$ mM) für 5 h bestrahlt. Nach der Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 50:1 zu 10:1) konnte das resultierende Cyclohepta[*b*]indol **186j** ($\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{NO}_3$, 367.49 g/mol, 53 mg, 0.144 mmol, 91%) als leicht gelber Feststoff erhalten werden. R_f 0.69 (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1); Smp. 34–36 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ 1.40 (s, 9H), 1.71 (s, 9H), 2.57 (d, $J = 1.0$ Hz, 3H), 2.65–2.80 (m, 2H), 3.45–3.61 (m, 2H), 6.23 (s, 1H), 7.40 (dd, $J = 8.8, 2.0$ Hz, 1H), 7.77 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H), 8.01 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 151 MHz) δ 20.7 (CH_2), 26.3 (CH_3), 28.4 (CH_3), 31.8 (CH_3), 34.8 (C), 43.1 (CH_2), 85.2 (C), 115.1 (CH), 116.9 (CH), 119.3 (C), 122.1 (CH), 127.6 (C), 128.3 (CH), 134.1 (C), 143.5 (C), 146.4 (C), 147.1 (C), 150.3 (C), 201.3 (C); IR ν 2960 (w), 1730 (m), 1650 (m), 1470 (w), 1240 (s), 1090 (m), 810 (w), 500 (w) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{NO}_3$: 368.22202; Gefunden: 368.22217.



Cyclohepta[*b*]indol 186k. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S. 70) wurde das vinyloge Imid **185k** ($\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{ClNO}_3$, 345.82 g/mol, 55 mg, 0.159 mmol) in TFE (5.2 mL, $c = 31$ mM) für 7.5 h bestrahlt. Nach der Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 20:1 zu 5:1) konnte das resultierende Cyclohepta[*b*]indol **186k** ($\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{ClNO}_3$, 345.82 g/mol, 50 mg, 0.145 mmol, 91%) als leicht gelber Feststoff erhalten werden. R_f 0.63 (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1); Smp. 126–128 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ 1.71 (s, 9H), 2.52 (d, $J = 0.6$ Hz, 3H), 2.71–2.78 (m, 2H), 3.48–3.54 (m, 2H), 6.22 (s, 1H), 7.25–7.29 (m, 1H [überlappt mit CHCl_3 -Signal]), 7.74 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H), 8.03 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 126

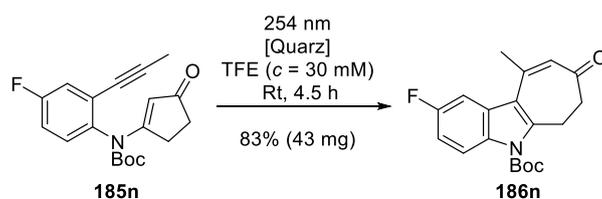
(MHz) δ 20.9 (CH₃), 26.2 (CH₂), 28.3 (CH₃), 42.8 (CH₃), 86.0 (C), 116.5 (CH), 118.4 (CH), 120.3 (CH), 124.3 (CH), 128.6 (CH), 128.8 (C), 129.1 (C), 134.5 (C), 144.5 (C), 146.1 (C), 149.8 (C), 200.9 (C); IR ν 2980 (w); 1740 (s), 1650 (s), 1600 (m), 1400 (m), 1320 (s), 11230 (s), 1080 (s), 770 (m), 660 (m), 460 (m) cm⁻¹; HRMS (ESI): m/z [M + H]⁺ berechnet für C₁₉H₂₁ClNO₃: 346.12045 Gefunden: 346.12062; m/z [M + H]⁺ berechnet für C₁₉H₂₁³⁷ClNO₃: 348.11750; Gefunden: 348.11772. Elementaranalyse berechnet für C₁₉H₂₀ClNO₃: C, 66.0; H, 5.8; N, 4.05; Gefunden: C, 66.0; H, 5.9; N, 4.1.



Cyclohepta[*b*]indol 186l. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S. 70) wurde das vinyloge Imid **185l** (C₁₉H₂₀ClNO₃, 345.82 g/mol, 55 mg, 0.159 mmol) in TFE (5.2 mL, c = 30 mM) für 6.5 h bestrahlt. Nach der Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 50:1 zu 20:1) konnte das resultierende Cyclohepta[*b*]indol **186l** (C₁₉H₂₀ClNO₃, 345.82 g/mol, 47 mg, 0.136 mmol, 86%) als gelber Feststoff erhalten werden. R_f 0.64 (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1); Smp. 43–46 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ 1.72 (s, 9H), 2.51 (s, 3H), 2.71–2.78 (m, 2H), 3.47–3.53 (m, 2H), 6.23 (s, 1H), 7.26 (dd, J = 8.6, 1.9 Hz, 1H), 7.67 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 8.15 (d, J = 1.9 Hz, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 151 MHz) δ 20.9 (CH₂), 26.3 (CH₃), 28.3 (CH₃), 42.9 (CH₂), 86.1 (C), 115.9 (CH), 118.8 (C), 121.3 (CH), 123.8 (CH), 126.2 (C), 128.7 (CH), 130.2 (C), 136.5 (C), 143.8 (C), 146.1 (C), 149.8 (C), 200.9 (C); IR ν 2980 (w), 1740 (m), 1650 (m), 1400 (s), 1300 (m), 1250 (s), 1150 (s), 1120 (s), 1000 (m), 840 (m), 810 (m), 550 (w), 460 (w) cm⁻¹; Elementaranalyse berechnet für C₁₉H₂₀ClNO₃: C, 66.0; H, 5.8; N, 4.05; Gefunden: C, 66.0; H, 6.1; N, 4.1.

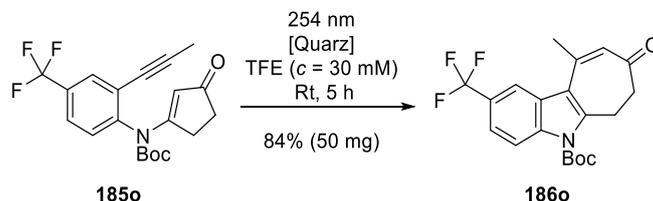


Cyclohepta[*b*]indol 186m. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S. 70) wurde das vinyloge Imid **185m** (C₁₉H₂₀FNO₃, 329.37 g/mol, 52 mg, 0.158 mmol) in TFE (5.2 mL, c = 30 mM) für 4.5 h bestrahlt. Nach der Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 10:1) konnte das resultierende Cyclohepta[*b*]indol **186m** (C₁₉H₂₀FNO₃, 329.37 g/mol, 43 mg, 0.131 mmol, 83%) als weißer Feststoff erhalten werden. R_f 0.44 (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1); Smp. 140–142 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 1.72 (s, 9H), 2.52 (s, 3H), 2.67–2.78 (m, 2H), 3.46–3.54 (m, 2H), 6.22 (s, 1H), 7.03 (td, J = 8.8, 2.4 Hz, 1H), 7.69 (dd, J = 8.8, 5.4 Hz, 1H), 7.84 (dd, J = 10.8, 2.4 Hz, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 101 MHz) δ 20.9 (CH₂), 26.3 (CH₃), 28.3 (CH₃), 42.9 (CH₂), 85.9 (C), 103.0 (d, J = 28.6 Hz, CH), 111.5 (d, J = 23.7 Hz, CH), 118.9 (C), 121.3 (d, J = 9.5 Hz, CH), 124.0 (C), 128.6 (CH), 136.4 (d, J = 12.5 Hz, C), 143.5 (d, J = 3.7 Hz, C), 146.3 (s, C), 149.9 (s, C), 161.7 (d, J = 240.5 Hz, C), 201.0 (s, C); IR ν 2970 (w), 2910 (w), 1730 (m), 1650 (m), 1480 (m), 1370 (m), 1320 (s), 1290 (m), 1140 (s), 1110 (s), 850 (s), 800 (m), 760 (m), 460 (w), cm⁻¹; Elementaranalyse berechnet für C₁₉H₂₀FNO₃: C, 69.3; H, 6.1; N, 4.25; Gefunden: C, 69.0; H, 6.4; N, 4.1.



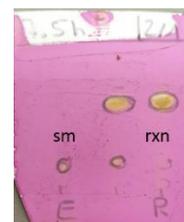
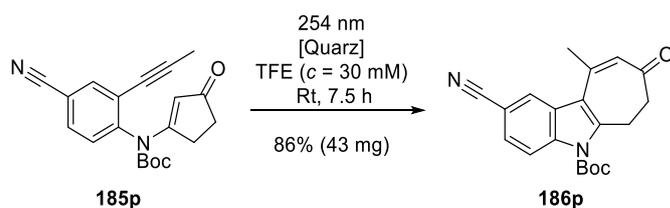
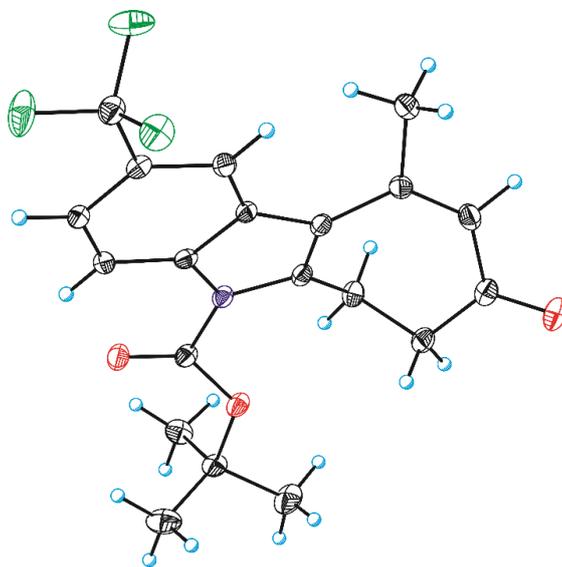
Cyclohepta[*b*]indol 186n. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S. 70) wurde das vinyloge Imid **185n** (C₁₉H₂₀FNO₃, 329.37 g/mol, 52 mg, 0.158 mmol) in TFE (5.2 mL, c = 30 mM) für 4.5 h bestrahlt. Nach der Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 50:1 zu 10:1) konnte das resultierende Cyclohepta[*b*]indol **186n** (C₁₉H₂₀FNO₃, 329.37 g/mol, 43 mg, 0.131 mmol, 83%) als leicht gelber Feststoff erhalten werden. R_f 0.62 (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1); Smp. 156–158 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 700 MHz) δ 1.71 (s, 9H), 2.51 (d, J = 1.3 Hz, 3H), 2.72–2.77 (m, 2H), 3.49–3.54 (m, 2H), 6.22 (s, 1H),

7.04 (td, $J=8.9, 2.6$ Hz, 1H), 7.43 (dd, $J=9.8, 2.5$ Hz, 1H), 8.05 (dd, $J=9.3, 4.7$ Hz, 1H), ^{13}C NMR (CDCl_3 , 176 MHz) δ 21.0 (s, CH_2), 26.1 (s, CH_3), 28.3 (s, CH_3), 42.8 (s, CH_2), 85.8 (s, C), 106.5 (d, $J=25$ Hz, CH), 111.8 (d, $J=25$ Hz, CH), 116.5 (d, $J=9.4$ Hz, CH), 118.9 (d, $J=4$ Hz, C), 128.6 (s, CH), 128.6 (s, C), 132.4 (s, C), 144.8 (s, C), 146.1 (s, C), 149.9 (s, C), 159.4 (d, $J=240$ Hz, C), 200.8 (s, C); IR ν 2980 (w), 1730 (m), 1640 (m), 1260 (s), 1120 (s), 1090 (s), 840 (m), 740 (m), 500 (m) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{FNO}_3$: C, 69.3; H, 6.1; N, 4.25; Gefunden: C, 69.1; H, 6.3; N, 4.0.



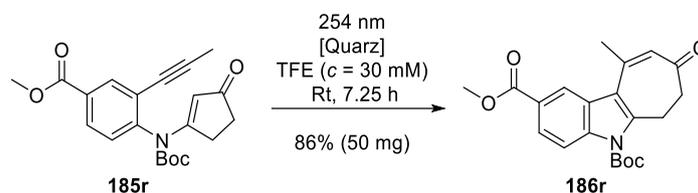
Cyclohepta[*b*]indol 186o. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S. 70) wurde das vinyloge Imid **185o** ($\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{F}_3\text{NO}_3$, 379.38 g/mol, 60 mg, 0.158 mmol) in TFE (5.2 mL, $c = 30$ mM) für 5 h bestrahlt. Nach der Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 50:1 zu 10:1) konnte das resultierende Cyclohepta[*b*]indol **186o** ($\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{F}_3\text{NO}_3$, 379.38 g/mol, 50 mg, 0.132 mmol, 84%) als weißer Feststoff erhalten werden. Kristallisation durch langsames Verdampfen bei Raumtemperatur, aus einem Gemisch aus Isohexan– CH_2Cl_2 , lieferte farblose Nadeln, die zur Röntgenstrukturaufklärung genutzt werden konnten. R_f : 0.60 (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1); Smp. 112–114 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ 1.73 (s, 9H), 2.56 (d, $J=1.1$ Hz, 3H), 2.72–2.81 (m, 2H), 3.47–3.59 (m, 2H), 6.26 (s, 1H), 7.57 (dd, $J=8.9, 1.1$ Hz, 1H), 8.03 (s, 1H), 8.20 (d, $J=8.9$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 126 MHz) δ 20.9 (s, CH_2), 26.2 (s, CH_3), 28.3 (s, CH_3), 42.9 (s, CH_2), 86.3 (s, C), 115.8 (s, CH), 117.9 (q, $J=4.2$ Hz, CH) 119.0 (s, C), 121.0 (q, $J=3.6$ Hz, CH), 124.6 (d, $J=233$ Hz, CF_3), 125.8 (d, $J=6.6$ Hz, C), 127.4 (s, C), 129.0 (s, CH), 137.6 (s, C), 144.8 (s, C), 145.7 (s, C), 149.7 (s, C), 200.8 (s, C); IR ν 2980 (w), 1740 (s), 1640 (s), 1600 (m), 1550 (m), 1310 (s), 1250 (s), 1110 (s), 1060 (s), 1000 (m), 830 (s), 770 (m), 570 (w) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{F}_3\text{NO}_3$: C, 63.3; H, 5.3; N, 3.7; Gefunden: C, 63.2; H, 5.4; N, 3.6.

Kristallstruktur des Cyclohepta[*b*]indol **186o**:

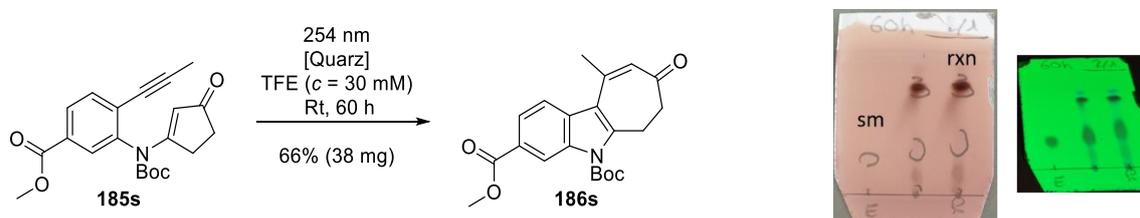


Cyclohepta[*b*]indol 186p. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S. 70) wurde das vinyloge Imid **185p** ($\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$, 336.39 g/mol, 50 mg, 0.149 mmol) in TFE (5.2 mL, $c = 30$ mM) für 7.5 h bestrahlt. Nach der Säulenchromatographie

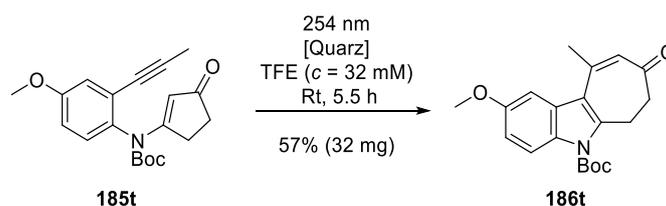
(Cyclohexan–Ethylacetat, 20:1 zu 5:1) konnte das resultierende Cyclohepta[*b*]indol **186p** (C₂₀H₂₀N₂O₃, 336.39 g/mol, 43 mg, 0.128 mmol, 86%) als hellgelber Feststoff erhalten werden. R_f0.46 (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1); Smp. 156–158 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ 1.72 (s, 9H), 2.53 (s, 3H), 2.73–2.80 (m, 2H), 3.48–3.56 (m, 2H), 6.26 (s, 1H), 7.57 (dd, *J* = 8.8, 1.1 Hz, 1H), 8.10 (s, 1H), 8.19 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 151 MHz) δ 21.0 (CH₂), 26.1 (CH₃), 28.3 (CH₃), 42.8 (CH₂), 86.8 (C), 106.9 (C), 116.3 (CH), 118.5 (C), 119.7 (C), 125.4 (CH), 127.2 (CH), 127.7 (C), 129.3 (CH), 137.9 (C), 144.9 (C), 145.2 (C), 149.4 (C), 200.4 (C); IR v 2980 (w), 2360 (w), 2220 (m), 1740 (s), 1650 (s), 1530 (m), 1320 (s), 1130 (s), 770 (s), 580 (m), 460 (m) cm⁻¹; Elementaranalyse berechnet für C₂₀H₂₀N₂O₃: C, 71.4; H, 6.0; N, 8.3; Gefunden: C, 71.4; H, 6.4; N, 8.4.



Cyclohepta[*b*]indol 186r. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S. 70) wurde das vinyloge Imid **185r** (C₂₁H₂₃NO₅, 369.42 g/mol, 58 mg, 0.157 mmol) in TFE (5.2 mL, c = 30 mM) für 7 h 15 min bestrahlt. Nach der Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 20:1 zu 5:1) konnte das resultierende Cyclohepta[*b*]indol **186r** (C₂₁H₂₃NO₅, 369.42 g/mol, 50 mg, 0.135 mmol, 86%) als weißer Feststoff erhalten werden. R_f0.47 (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1); Smp. 35–38 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 1.73 (s, 9H), 2.60 (d, *J* = 1.0 Hz, 3H), 2.72–2.80 (m, 2H), 3.48–3.56 (m, 2H), 3.96 (s, 3H), 6.26 (s, 1H), 8.01 (dd, *J* = 8.8, 1.5 Hz, 1H), 8.13 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 8.50 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 101 MHz) δ 20.9 (CH₂), 26.4 (CH₃), 28.3 (CH₃), 42.9 (CH₂), 52.3 (CH₃), 86.2 (C), 115.2 (CH), 119.3 (C), 122.8 (CH), 125.3 (C), 125.5 (CH), 127.5 (C), 128.8 (CH), 138.7 (C), 144.4 (C), 146.2 (C), 149.8 (C), 167.4 (C), 200.8 (C); IR v 2920 (m), 1590 (w), 1470 (s), 1400 (m), 860 (m), 740 (m), 480 (w) cm⁻¹; Elementaranalyse berechnet für C₂₁H₂₃NO₅: C, 68.3; H, 6.3; N, 3.8; Gefunden: C, 68.0; H, 6.4; N, 3.7.

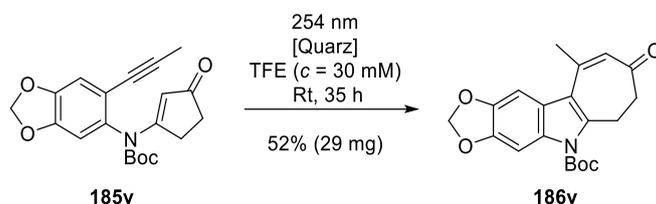


Cyclohepta[*b*]indol 186s. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S. 70) wurde das vinyloge Imid **185s** (C₂₁H₂₃NO₅, 369.42 g/mol, 58 mg, 0.157 mmol) in TFE (5.2 mL, c = 30 mM) für 60 h bestrahlt. Nach der Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 20:1 zu 5:1) konnte das resultierende Cyclohepta[*b*]indol **186s** (C₂₁H₂₃NO₅, 369.42 g/mol, 38 mg, 0.103 mmol, 66%) als hellgelber Feststoff erhalten werden. R_f0.5 (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1); Smp. 138–140 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 1.76 (s, 9H), 2.55 (d, *J* = 1.0 Hz, 3H), 2.72–2.80 (m, 2H), 3.54–3.60 (m, 2H), 3.97 (s, 3H), 6.25 (s, 1H), 7.81 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.96 (dd, *J* = 8.3, 1.5 Hz, 1H), 8.85 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 101 MHz) δ 20.9 (CH₂), 26.3 (CH₃), 28.3 (CH₃), 42.7 (CH₂), 52.3 (CH₃), 86.2 (C), 117.6 (CH), 119.0 (C), 120.3 (CH), 124.4 (CH), 125.7 (C), 128.8 (CH), 131.3 (C), 135.5 (C), 146.0 (C), 146.4 (C), 149.8 (C), 167.5 (C), 200.8 (C); IR v 2980 (w), 1730 (m), 1710 (s), 1600 (m), 1430 (m), 1320 (s), 1200 (m), 1150 (s), 1080 (s), 850 (m), 750 (m), 510 (w) cm⁻¹; LRMS (ESI): *m/z* [M + H]⁺ berechnet für C₂₁H₂₄NO₅: 370.16; Gefunden: 370.28.

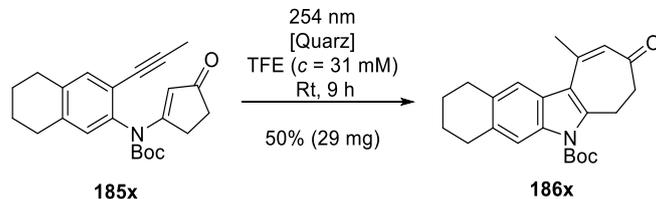


Cyclohepta[*b*]indol 186t. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S. 70) wurde das vinyloge Imid **185t** (C₂₀H₂₃NO₄, 341.41 g/mol, 56 mg, 0.164 mmol) in TFE (5.2 mL, c = 32 mM) für 5.5 h bestrahlt. Nach der Säulenchromatographie

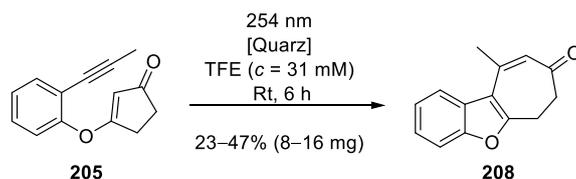
(Cyclohexan–Ethylacetat, 10:1) konnte das resultierende Cyclohepta[*b*]indol **186t** (C₂₀H₂₃NO₄, 341.41 g/mol, 32 mg, 0.094 mmol, 57%) als leicht gelbes viskoses Öl erhalten werden. R_f 0.38 (Cyclohexan–Ethylacetat, 5:1); ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 1.71 (s, 9H), 2.53 (s, 3H), 2.68–2.79 (m, 2H), 3.46–3.56 (m, 2H), 3.87 (s, 3H), 6.20 (s, 1H), 6.93 (dd, *J* = 9.2, 2.3 Hz, 1H), 7.23 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 8.00 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 101 MHz) δ 20.8 (CH₂), 26.2 (CH₃), 28.3 (CH₃), 42.9 (CH₂), 55.9 (CH₃), 85.3 (C), 104.5 (CH), 111.9 (CH), 116.2 (CH), 118.9 (C), 128.2 (CH), 128.6 (C), 130.8 (C), 144.1 (C), 146.9 (C), 150.1 (C), 156.1 (C), 201.2 (C); IR ν 2980 (w), 2930 (w), 1730 (m), 1650 (m), 1610 (m), 1470 (m), 1370 (m), 1300 (m), 1120 (s), 1090 (s), 1040 (m), 840 (m), 800 (m), 770 (m), 630 (w) cm⁻¹; HRMS (ESI): *m/z* [M + H]⁺ berechnet für C₂₀H₂₄NO₄: 342.16998; Gefunden: 342.17002.



Cyclohepta[*b*]indol 186v. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S. 70) wurde das vinyloge Imid **185v** (C₂₀H₂₁NO₅, 355.39 g/mol, 56 mg, 0.158 mmol) in TFE (5.2 mL, *c* = 30 mM) für 35 h bestrahlt. Nach der Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 100:1 zu 20:1) konnte das resultierende Cyclohepta[*b*]indol **186v** (C₂₀H₂₁NO₅, 355.39 g/mol, 29 mg, 0.082 mmol, 52%) als gelbes Harz erhalten werden. R_f 0.51 (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1); ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 1.70 (s, 9H), 2.48 (d, *J* = 1.1 Hz, 3H), 2.68–2.76 (m, 2H), 3.43–3.48 (m, 2H), 6.01 (s, 2H), 6.19 (s, 1H), 7.16 (s, 1H), 7.63 (s, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 126 MHz) δ 20.9 (CH₂), 26.2 (CH₃), 28.3 (CH₃), 43.1 (CH₂), 85.5 (C), 97.1 (CH), 99.8 (CH), 101.4 (CH₂), 119.3 (C), 121.6 (C), 128.2 (CH), 130.9 (C), 141.8 (C), 144.8 (C), 145.7 (C), 146.8 (C), 150.0 (C), 201.3 (C); IR ν 2980 (w), 1730 (m), 150 (m), 1450 (m), 1300 (s), 1160 (s), 1130 (s), 1040 (s), 970 (m), 840 (m), 770 (m) cm⁻¹; HRMS (ESI): *m/z* [M + H]⁺ berechnet für C₂₀H₂₂NO₅: 356.14925; Gefunden: 356.15049; *m/z* [M + Na]⁺ berechnet für C₂₀H₂₁NNaO₅: 378.13119; Gefunden: 378.13191.

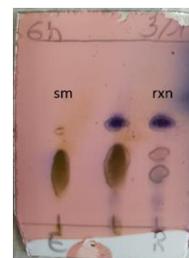
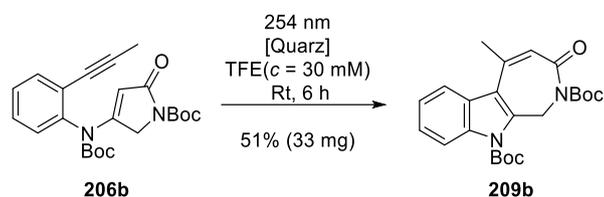


Tetrahydrobenzo[*f*]cyclohepta[*b*]indol 186x. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S. 70) wurde das vinyloge Imid **185x** (C₂₃H₂₇NO₃, 365.47 g/mol, 58 mg, 0.159 mmol) in TFE (5.2 mL, *c* = 30 mM) für 9 h bestrahlt. Nach der Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 20:1) konnte das resultierende Tetrahydrobenzo[*f*]cyclohepta[*b*]indol **186x** (C₂₃H₂₇NO₃, 365.47 g/mol, 29 mg, 0.079 mmol, 50%) als gelbes Harz erhalten werden. R_f 0.38 (Cyclohexan–Ethylacetat, 5:1); ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 1.70 (s, 9H), 1.85 (dt, *J* = 6.2, 3.5 Hz, 4H), 2.53 (d, *J* = 1.0 Hz, 3H), 2.68–2.75 (m, 2H), 2.84–2.96 (m, 4H), 3.41–3.54 (m, 2H), 6.20 (s, 1H), 7.44 (s, 1H), 7.84 (s, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 101 MHz) δ 20.9 (CH₂), 23.6 (CH₂), 23.6 (CH₂), 26.5 (CH₃), 28.4 (CH₃), 30.0 (CH₂), 30.3 (CH₂), 42.9 (CH₂), 85.1 (C), 115.4 (CH), 118.9 (C), 120.4 (CH), 125.9 (C), 128.0 (CH), 132.7 (C), 133.9 (C), 134.8 (C), 143.0 (C), 147.5 (C), 150.3 (C), 201.2 (C); IR ν 2930 (w), 1730 (m), 1640 (m), 1550 (w), 1370 (m), 1310 (s), 1150 (s), 1120 (s), 1090 (m), 850 (w), 770 (w), 500 (w) cm⁻¹; HRMS (ESI): *m/z* [M + H]⁺ berechnet für C₂₃H₂₈NO₃: 366.20637; Gefunden: 366.20627.



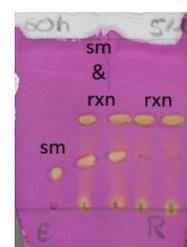
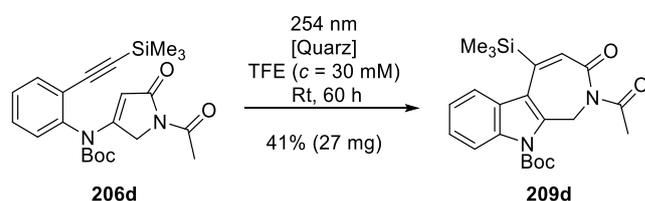
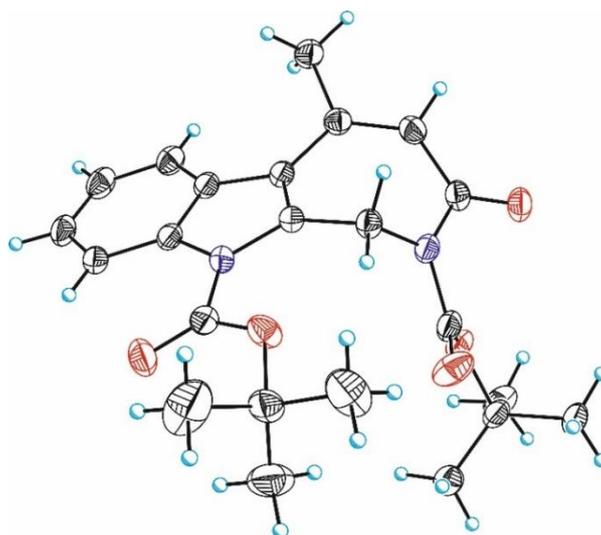
Cyclohepta[*b*]benzofuran 208. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S. 70) wurde der vinyloge Ester **205** (C₁₄H₁₂O₂, 212.25 g/mol, 34 mg, 0.16 mmol) in TFE (5.2 mL, *c* = 30 mM) für 6 h bestrahlt. Nach der Säulenchromatographie

(Cyclohexan–Ethylacetat, 50:1 zu 20:1) konnte das resultierende Cyclohepta[*b*]benzofuran **208** (C₁₄H₁₂O₂, 212.25 g/mol, im Bereich von 8 mg bis 16 mg, 0.037 mmol bis 0.075 mmol, 23% bis 47%) als weißer Feststoff erhalten werden. R_f 0.68 (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1); Smp. 100–102 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 2.57 (s, 3H), 2.81–2.87 (m, 2H), 3.12–3.17 (m, 2H), 6.16 (s, 1H), 7.28–7.35 (m, 2H), 7.48–7.52 (m, 1H), 7.77–7.81 (m, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 126 MHz) δ 22.2 (CH₂), 26.2 (CH₃), 39.9 (CH₂), 111.7 (CH), 115.4 (C), 121.3 (CH), 123.7 (C), 124.4 (CH), 127.1 (C), 128.0 (CH), 145.9 (C), 153.8 (C), 160.9 (C), 198.9 (C); IR ν 2960 (w), 1630 (s), 1570 (s), 1480 (m), 1280 (m), 1220 (s), 1150 (s), 1020 (s), 840 (m), 750 (s), 590 (m), 450 (m) cm⁻¹; LRMS (ESI): m/z [M + H]⁺ berechnet für C₁₄H₁₃O₂: 213.09; Gefunden: 213.10.

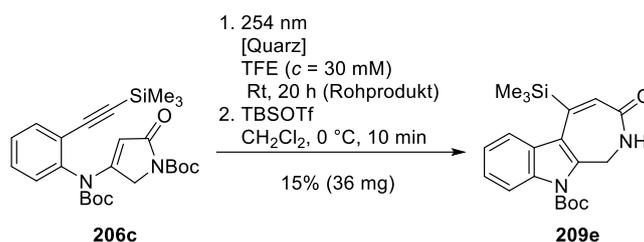


Azepino[3,4-*b*]indol 209b. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S. 70) wurde der vinyloge Harnstoff **206b** (C₂₃H₂₈N₂O₅, 412.49 g/mol, 65 mg, 0.158 mmol) in TFE (5.2 mL, *c* = 30 mM) für 6 h bestrahlt. Nach der Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 20:1 zu 10:1) konnte das resultierende Azepino[3,4-*b*]indol **209b** (C₂₃H₂₈N₂O₅, 412.49 g/mol, 33 mg, 0.08 mmol, 51%) als weißer Feststoff erhalten werden. Kristallisation durch langsames Verdampfen bei Raumtemperatur, aus einem Gemisch aus Isohexan–*n*-Pentan, lieferte farblose Nadeln, die zur Röntgenstrukturaufklärung genutzt werden konnten R_f 0.48 (Cyclohexan–Ethylacetat, 3:1); Smp. 130–132 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ 1.49 (s, 9H), 1.75 (s, 9H), 2.52 (d, *J* = 1.1 Hz, 3H), 6.31 (d, *J* = 1.2 Hz, 1H), 7.31 (td, *J* = 7.6, 1.1 Hz, 1H), 7.38 (td, *J* = 7.8, 1.2 Hz, 1H), 7.77 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 8.20 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H) [Anmerkung: ein Signal für die CH₂-Gruppe wurde nicht beobachtet]; ¹³C NMR (CDCl₃, 101 MHz) δ 24.7 (CH₃), 28.1 (CH₃), 28.3 (CH₃), 39.8 (CH₂), 83.3 (C), 85.9 (C), 116.2 (CH), 120.6 (CH), 121.1 (C), 123.6 (CH), 124.1 (CH), 125.1 (CH), 126.6 (C), 136.7 (C), 138.2 (C), 143.7 (C), 149.9 (C), 151.4 (C), 166.9 (C); IR ν 2980 (w), 2360 (w), 1720 (m), 1680 (m), 1450 (w), 1370 (m), 1300 (m), 1150 (s), 1120 (s), 850 (m), 750 (m) cm⁻¹; HRMS (ESI): m/z [M + H]⁺ berechnet für C₂₃H₂₉N₂O₅: 413.20710; Gefunden: 413.20692.

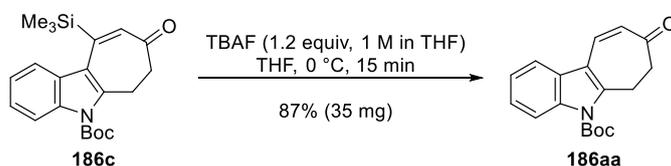
Kristallstruktur des Azepino[3,4-*b*]indols **209b**:



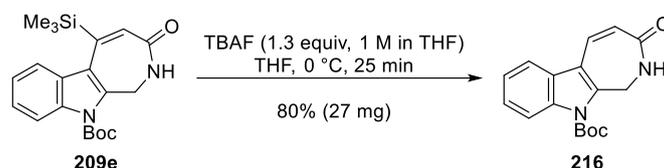
Azepino[3,4-*b*]indol 209d. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S. 70) wurde der vinyloge Harnstoff **206d** ($C_{22}H_{28}N_2O_4Si$, 412.56 g/mol, 65 mg, 0.158 mmol) in TFE (5.2 mL, $c = 30$ mM) für 60 h bestrahlt. Nach der Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 100:1 zu 20:1) konnte das resultierende Azepino[3,4-*b*]indol **209d** ($C_{22}H_{28}N_2O_4Si$, 412.56 g/mol, 27 mg, 0.065 mmol, 41%) als weißer Feststoff erhalten werden, der laut 1H NMR-Spektrum noch Spuren von EtOAc enthält. R_f 0.38 (Cyclohexan–Ethylacetat, 5:1); Smp. 161–163 °C, 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 0.35 (s, 9H), 1.78 (s, 9H), 2.42 (s, 3H), 4.06 (d, $J = 15.7$ Hz, 1H), 6.66 (d, $J = 13.7$ Hz, 1H), 6.77 (s, 1H), 7.28 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.36 (t, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.65 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H), 8.24 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) δ 0.3 (CH_3), 27.2 (CH_3), 28.2 (CH_3), 37.5 (CH_2), 85.7 (C), 116.0 (C), 120.6 (CH), 122.7 (C), 123.0 (CH), 125.1 (CH), 126.9 (C), 133.0 (CH), 135.9 (C), 136.7 (C), 149.7 (C), 149.7 (C), 168.4 (C), 172.1 (C); IR ν 2980 (w), 2360 (w), 1740 (m), 1700 (m), 1660 (s), 1560 (w), 1250 (s), 1040 (s), 950 (m), 760 (s), 670 (s), 590 (m) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z $[M + H]^+$ berechnet für $C_{22}H_{29}N_2O_4Si$: 413.18911; Gefunden: 413.19018; m/z $[M + Na]^+$ berechnet für $C_{22}H_{28}N_2NaO_4Si$: 435.17106; Gefunden: 435.17195.



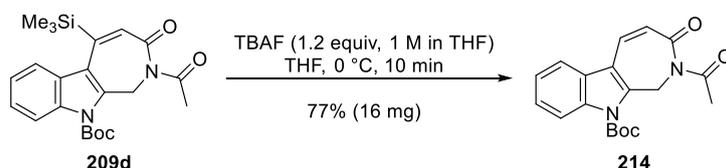
Azepino[3,4-*b*]indol 209 durch Alkin-Aza-de Mayo Reaktion und Carbamat-Spaltung. Diese Prozedur ist unoptimiert und wurde in zwei Parallelansätzen durchgeführt. Nach der allgemeinen Vorschrift C (siehe S. 70) wurde der vinyloge Harnstoff **206c** ($C_{23}H_{34}N_2O_5Si$, 470.64 g/mol, 4×75 mg, 4×0.159 mmol [Gesamt: 0.637 mmol]) in TFE (4×5.2 mL, [Gesamt: 20.8 mL] $c = 30$ mM) gelöst und jeweils zwei Quarzrohre wurden gemeinsam für 20 h bestrahlt. Die braunen Reaktionsmischungen (4×5.2 mL [Gesamt: 20.8 mL]) wurden mit EtOAc in einem Rundkolben vereinigt. Nach der Zugabe von Silikagel (die ca. 20-fache Menge bezogen auf das Startmaterial) entstand eine orange-braune Suspension. Durch Entfernen des Lösungsmittels unter verminderten Druck entstand ein pulveriger brauner Feststoff, der direkt auf eine Silikagel-Säule gegeben wurde. Nach der Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat) konnte ein gelbes Öl (91 mg) erhalten werden, welches als gewünschtes Produkt das entsprechende Photoprodukt enthalten sollte. Das gelbe Öl (91 mg) wurde in CH_2Cl_2 (7 mL) gelöst. Zur Berechnung der Reagenzien wurde anschließend davon ausgegangen, dass es sich um das reine Photoprodukt ($C_{23}H_{34}N_2O_5Si$, 470.64 g/mol, angenommen: 0.19 mmol) handelte. Bei 0 °C wurde *tert*-Butyldimethylsilyltrifluormethanesulfonat (TBSOTf, $C_7H_{15}F_3O_3Si$, 264.34 g/mol, 1.15 g/mL, 0.04 mL, 46 mg, 0.17 mmol) hinzugefügt, sodass eine orangene Lösung entstand. Nach dem die Reaktionsmischung für 10 min bei 0 °C gerührt wurde, wurde Wasser hinzugegeben. Die zweiphasige Mischung wurde mit CH_2Cl_2 in einen Scheidetrichter überführt und die organische Phase wurde abgetrennt. Anschließend wurde die wässrige Phase dreimal mit CH_2Cl_2 extrahiert und die vereinte organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt und durch Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 20:1 zu 1:1) gereinigt. Das resultierende Azepino[3,4-*b*]indol **209e** ($C_{20}H_{26}N_2O_3Si$, 370.52 g/mol, 36 mg, 0.097 mmol, 15% über zwei Stufen) wurde als weißer Feststoff erhalten. R_f 0.37 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1); Smp. 78–80 °C, 1H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ 0.33 (s, 9H) 1.74 (s, 9H) 6.14 (br. s, 1H) 6.73 (d, $J = 1.47$ Hz, 1H) 7.25–7.29 (m, 1H [überlappt mit $CHCl_3$ -Signal]) 7.33 (ddd, $J = 8.44, 7.15, 1.28$ Hz, 1H) 7.62 (d, $J = 8.07$ Hz, 1H) 8.08 (d, $J = 8.44$ Hz, 1H) [Anmerkung: ein Signal für die CH_2 -Gruppe wurde nicht beobachtet]; ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 151 MHz) δ 0.4 (CH_3) 28.4 (CH_3) 36.8 (CH_2) 85.3 (C) 116.1 (CH) 120.7 (CH) 123.1 (CH) 123.3 (C) 124.8 (CH) 127.8 (C) 133.6 (CH) 136.0 (C) 136.2 (C) 146.9 (C) 150.6 (C) 169.8 (C); IR ν 3190 (w), 2980 (w), 2360 (w), 1730 (s), 1650 (s), 1450 (m), 1370 (m), 1220 (m), 1140 (s), 960 (m), 840 (s), 750 (m) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z $[M + H]^+$ berechnet für $C_{20}H_{27}N_2O_3Si$: 371.17855; Gefunden: 371.17946; m/z $[M + Na]^+$ berechnet für $C_{20}H_{26}N_2NaO_3Si$: 393.16049; Gefunden: 393.16094.



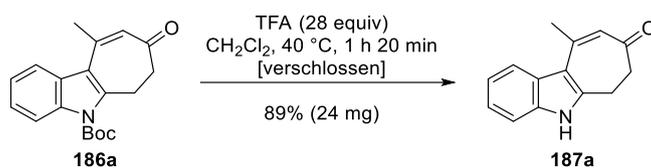
Cyclohepta[*b*]indol 186aa durch Protodesilylierung. Zu einer leicht gelben Lösung des Cyclohepta[*b*]indols **186c** ($C_{21}H_{27}NO_3Si$, 369.54 g/mol, 50 mg, 0.135 mmol, 1 equiv) in THF (2.5 mL) wurde bei 0 °C eine Tetrabutylammoniumfluorid-Lösung (TBAF, 1 M in THF, 0.16 mL, 0.16 mmol, 1.2 equiv) hinzugegeben, sodass eine orangene Lösung entstand. Die Reaktionslösung wurde für 15 min bei 0 °C gerührt und anschließend wurde Silikagel hinzugegeben, sodass eine orangene Suspension entstand. Durch Entfernen des Lösungsmittels unter verminderten Druck entstand ein pulveriger gelber Feststoff, der direkt auf eine Silikagel-Säule gegeben wurde. Nach der Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 50:1 zu 20:1) konnte das Cyclohepta[*b*]indol **186aa** ($C_{18}H_{19}NO_3$, 297.35 g/mol, 35 mg, 0.118 mmol, 87%) als gelbes Öl erhalten werden. Für die analytischen Daten siehe S. 83.



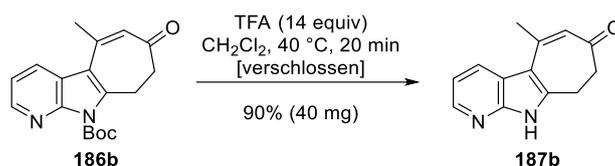
Azepino[3,4-*b*]indol 216 durch Protodesilylierung. Zu einer leicht gelben Lösung des Azepino[3,4-*b*]indols **209e** ($C_{20}H_{26}N_2O_3Si$, 370.52 g/mol, 42 mg, 0.11 mmol, 1 equiv) in THF (3 mL) wurde bei 0 °C eine Tetrabutylammoniumfluorid-Lösung (TBAF, 1 M in THF, 0.14 mL, 0.14 mmol, 1.27 equiv) hinzugegeben, sodass eine hellorangene Lösung entstand. Die Reaktionslösung wurde für 25 min bei 0 °C gerührt und anschließend wurde Silikagel hinzugegeben, sodass eine orangene Suspension entstand. Durch Entfernen des Lösungsmittels unter verminderten Druck entstand ein pulveriger gelber Feststoff, der direkt auf eine Silikagel-Säule gegeben wurde. Nach der Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 5:1 zu 1:2) konnte das Azepino[3,4-*b*]indol **216** ($C_{17}H_{18}N_2O_3$, 298.34 g/mol, 27 mg, 0.09 mmol, 82%) als gelbes Öl erhalten werden. R_f 0.26 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:2); Smp. 152–154 °C; 1H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ 1.74 (s, 9H), 4.88 (d, $J = 5.9$ Hz, 2H), 5.92–6.02 (m, 1H), 6.38 (dd, $J = 11.9, 2.0$ Hz, 1H), 7.30 (d, $J = 11.7$ Hz, 1H), 7.34 (ddd, $J = 7.7, 1.2$ Hz, 1H), 7.37 (ddd, $J = 7.8, 1.3$ Hz, 1H), 7.62 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H), 8.06 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 151 MHz) δ 28.4 (CH_3), 37.4 (CH_2), 85.7 (C), 116.2 (CH), 118.2 (CH), 119.6 (C), 123.8 (CH), 124.6 (CH), 125.3 (CH), 127.2 (C), 129.6 (CH), 135.9 (C), 137.8 (C), 150.4 (C), 170.3 (C); IR ν 3160 (w), 2970 (w), 1740 (m), 1640 (s), 1600 (m), 1470 (m), 1320 (s), 1270 (m), 1140 (s), 1120 (m), 980 (w), 850 (s), 600 (m), 440 (w) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z $[M + H]^+$ berechnet für $C_{17}H_{19}N_2O_3$: 299.13902; Gefunden: 299.13967; m/z $[M + Na]^+$ berechnet für $C_{17}H_{18}NaN_2O_3$: 321.12096; Gefunden: 321.12179.



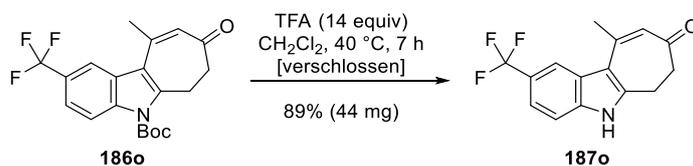
Azepino[3,4-*b*]indol 214 durch Protodesilylierung. Zu einer farblose Lösung des Azepino[3,4-*b*]indols **209d** ($C_{22}H_{28}N_2O_4Si$, 412.56 g/mol, 25 mg, 0.061 mmol, 1 equiv) in THF (1.5 mL) wurde bei 0 °C eine Tetrabutylammoniumfluorid-Lösung (TBAF, 1 M in THF, 0.07 mL, 0.07 mmol, 1.15 equiv) hinzugegeben, sodass eine orangene Lösung entstand. Die Reaktionslösung wurde für 10 min bei 0 °C gerührt und anschließend wurde Silikagel hinzugegeben, sodass eine orangene Suspension entstand. Durch Entfernen des Lösungsmittels unter verminderten Druck entstand ein pulveriger gelber Feststoff, der direkt auf eine Silikagel-Säule gegeben wurde. Nach der Säulenchromatographie (*n*-Pentan und 5% v/v Et_3N) konnte das Azepino[3,4-*b*]indol **214** ($C_{19}H_{20}N_2O_4$, 340.38 g/mol, 16 mg, 0.047 mmol, 77%) als gelbes Öl erhalten werden. R_f 0.38 (Cyclohexan–Ethylacetat, 5:1); Smp. 159–161 °C; 1H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ 1.79 (s, 9H), 2.38 (s, 3H), 5.43 (br. s, 2H), 6.44 (d, $J = 11.9$ Hz, 1H), 7.34 (dd, $J = 7.1$ Hz, 1H), 7.40 (dd, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.48 (d, $J = 12.0$ Hz, 1H), 7.63 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 8.23 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 151 MHz) δ 26.4 (CH_3), 28.2 (CH_3), 37.9 (CH_2), 86.2 (C), 116.2 (CH), 118.0 (CH), 118.7 (C), 123.9 (CH), 124.3 (CH), 125.7 (CH), 126.5 (C), 132.7 (CH), 136.4 (C), 139.4 (C), 149.6 (C), 169.4 (C), 172.0 (C); IR ν 2980 (w), 2360 (w), 1750 (s), 1690 (s), 1570 (m), 1390 (m), 1300 (m), 1210 (s), 1140 (s), 980 (m), 750 (s), 550 (m) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z $[M + Na]^+$ berechnet für $C_{19}H_{20}NaN_2O_4$: 363.1315; Gefunden: 363.1309.



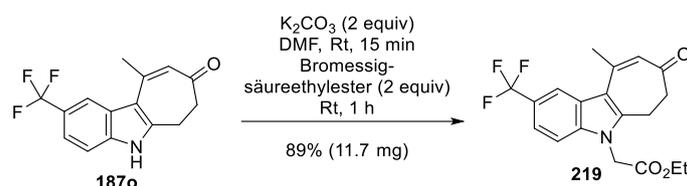
Cyclohepta[*b*]indol 187a durch Carbamat-Spaltung. In einem Druckgefäßrohr wurde das Indol **186a** ($\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_3$, 311.38 g/mol, 40 mg, 0.128 mmol, 1 equiv) in CH_2Cl_2 (2 mL) gelöst. Zu der farblosen Lösung wurde bei Raumtemperatur Trifluoressigsäure (TFA, $\text{C}_2\text{HF}_3\text{O}_2$, 114.02 g/mol, 1.48 g/mL, 0.28 mL, 414 mg, 3.631 mmol, 28.37 equiv) gegeben, sodass eine dunkle intensivgelbe Lösung entstand. Das Gefäß wurde mit einem Teflonschraubverschluss verschlossen und in einem vorgeheizten Ölbad (40 °C) platziert. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h und 20 min bei 40 °C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktionslösung wurde mit CH_2Cl_2 in einen Rundkolben überführt und zu der braunen Reaktionslösung wurde Silikagel hinzugegeben, sodass eine braune Suspension entstand. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der orangene pulverige Feststoff wurde direkt auf eine Silikagel-Säule gegeben. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 10:1 zu 1:1) konnte **187a** ($\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}$, 211.26 g/mol, 24 mg, 0.114 mmol, 89%) als leuchtend gelber Feststoff erhalten werden. R_f 0.18 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1); Smp. 173–175 °C; $^1\text{H NMR}$ (CD_3OD , 600 MHz) δ 2.59–2.63 (m, 3H), 2.69–2.76 (m, 2H), 3.01–3.07 (m, 2H), 5.94 (s, 1H), 7.09–7.13 (m, 1H), 7.13–7.18 (m, 1H), 7.36 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.81–7.86 (m, 1H) [Anmerkung: ein Signal für die HN-Gruppe wurde nicht beobachtet]; $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz) δ 22.7 (CH_2), 27.2 (CH_3), 40.8 (CH_2), 111.6 (CH), 113.0 (C), 121.0 (CH), 121.5 (CH), 122.4 (CH), 124.6 (CH), 127.4 (C), 134.9 (C), 142.9 (C), 150.5 (C), 199.6 (C); IR ν 3220 (s), 1580 (s), 1530 (m), 1370 (m), 1260 (m), 1120 (w), 800 (w), 750 (m), 560 (m), 450 (m) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}$: C, 79.6; H, 6.2; N, 6.6; Gefunden: C, 79.2; H, 6.3; N, 6.4.



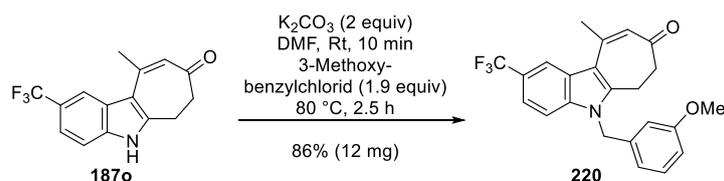
4-Azacyclohepta[*b*]indol 187b durch Carbamat-Spaltung. In einem Druckgefäßrohr wurde das Azaindol **186b** ($\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$, 312.37 g/mol, 66 mg, 0.21 mmol, 1 equiv) in CH_2Cl_2 (3.5 mL) gelöst. Zu der farblosen Lösung wurde bei Raumtemperatur Trifluoressigsäure (TFA, $\text{C}_2\text{HF}_3\text{O}_2$, 114.02 g/mol, 1.48 g/mL, 0.23 mL, 340 mg, 2.98 mmol, 14.19 equiv) gegeben, sodass eine intensivgelbe Lösung entstand. Das Gefäß wurde mit einem Teflonschraubverschluss verschlossen und in einem vorgeheizten Ölbad (40 °C) platziert. Die Reaktionsmischung wurde für 20 min bei 40 °C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Die intensivgelbe Reaktionslösung wurde vorsichtig mit einer gesättigten wässrigen NaHCO_3 -Lösung verdünnt und das zweiphasige Gemisch wurde mit CH_2Cl_2 in einen Scheidtrichter überführt. Die Phase wurden getrennt und die wässrige Phase wurde viermal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurde über Na_2SO_4 getrocknet und Silikagel wurde hinzugegeben, sodass eine gelbe Suspension entstand. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der gelbe pulverige Feststoff wurde direkt auf eine Silikagel-Säule gegeben. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1 zu 0:1) konnte 4-Azacyclohepta[*b*]indol **187b** ($\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$, 212.25 g/mol, 40 mg, 0.19 mmol, 90%) als gelber Feststoff erhalten werden. R_f 0.31 (Ethylacetat); Smp. 243–245 °C (Zersetzung); $^1\text{H NMR}$ (CD_3OD , 400 MHz) δ 2.60 (s, 3H), 2.74–2.82 (m, 2H), 3.08–3.16 (m, 2H), 6.01 (s, 1H), 7.19 (dd, $J = 8.1, 4.8$ Hz, 1H), 8.20 (d, $J = 4.8$ Hz, 1H), 8.27 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H) [Anmerkung: ein Signal für die HN-Gruppe wurde nicht beobachtet]; $^{13}\text{C NMR}$ (CD_3OD , 101 MHz) δ 22.7 (CH_2), 27.3 (CH_3), 41.4 (CH_2), 112.1 (C), 118.3 (CH), 121.8 (C), 125.2 (CH), 130.8 (CH), 143.6 (CH), 146.5 (C), 148.7 (C), 152.2 (C), 202.1 (C); IR ν 3100 (m), 2690 (m), 1630 (s), 1240 (s), 1070 (m), 870 (m), 840 (s), 770 (s), 670 (s), 570 (m) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$: C, 73.6; H, 5.7; N, 13.2; Gefunden: C, 73.3; H, 5.8; N, 13.0.



Cyclohepta[b]indol 187o durch Carbamat-Spaltung. In einem Druckgefäßrohr wurde das Cyclohepta[b]indol **186o** ($C_{20}H_{20}F_3NO_3$, 379.38 g/mol, 68 mg, 0.18 mmol, 1 equiv) in CH_2Cl_2 (3 mL) gelöst. Zu der farblosen Lösung wurde bei Raumtemperatur Trifluoressigsäure (TFA, $C_2HF_3O_2$, 114.02 g/mol, 1.48 g/mL, 0.19 mL, 281 mg, 2.46 mmol, 13.67 equiv) gegeben, sodass eine intensivgelbe Lösung entstand. Das Gefäß wurde mit einem Teflonschraubverschluss verschlossen und in einem vorgeheizten Ölbad (40 °C) platziert. Die Reaktionsmischung wurde für 7 h bei 40 °C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Die braune Reaktionslösung wurde vorsichtig mit einer gesättigten wässrigen $NaHCO_3$ -Lösung verdünnt und das zweiphasige Gemisch wurde mit CH_2Cl_2 in einen Scheidtrichter überführt. Die Phase wurden getrennt und die wässrige Phase wurde viermal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurde über Na_2SO_4 getrocknet und Silikagel wurde hinzugegeben, sodass eine braune Suspension entstand. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der gelbe pulverige Feststoff wurde direkt auf eine Silikagel-Säule gegeben. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1 zu 1:1) konnte Cyclohepta[b]indol **187o** ($C_{15}H_{12}F_3NO$, 279.26 g/mol, 44 mg, 0.16 mmol, 89%) als goldgelber Feststoff erhalten werden. R_f 0.52 (Ethylacetat); Smp. 134–136 °C; 1H NMR (CD_3OD , 400 MHz) δ 2.63 (s, 3H), 2.72–2.82 (m, 2H), 3.05–3.14 (m, 2H), 6.02 (s, 1H), 7.43 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.53 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 8.12 (s, 1H) [Anmerkung: ein Signal für die HN-Gruppe wurde nicht beobachtet]; ^{13}C NMR (CD_3OD , 151 MHz) δ 22.9 (s, CH_2), 27.4 (s, CH_3), 41.5 (s, CH_2), 113.4 (s, CH), 113.9 (s, C), 119.0 (q, J = 4.4 Hz, CH), 119.6 (q, J = 3.3 Hz, CH), 124.2 (q, J = 31.4 Hz, C), 125.1 (s, CH), 126.9 (q, J = 271.0 Hz, C), 128.1 (s, C), 138.6 (s, C), 147.5 (s, C), 152.3 (s, C), 202.1 (s, C); IR ν 3210 (w), 1610 (m), 1530 (m), 1320 (s), 1240 (m), 1140 (m), 1090 (s), 910 (w), 810 (m), 460 (w) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $C_{15}H_{12}F_3NO$: C, 64.5; H, 4.3; N, 5.0; Gefunden: C, 64.9; H, 4.3; N, 5.0.

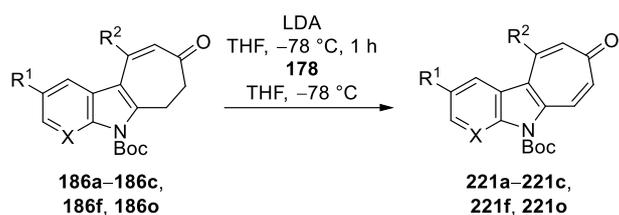


Cyclohepta[b]indol 219 durch N-Alkylierung. Die Reaktion wurde nur einmal durchgeführt. Zu einer leicht gelben Lösung des Cyclohepta[b]indols **187o** ($C_{15}H_{12}F_3NO$, 279.26 g/mol, 10 mg, 0.036 mmol, 1 equiv) in DMF (0.5 mL) wurde bei Raumtemperatur festes Kaliumcarbonat (K_2CO_3 , 138.21 g/mol, 10 mg, 0.072 mmol, 2 equiv) gegeben, sodass sich die Reaktionsmischung intensivgelb färbte. Die gelbe Suspension wurde für 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde eine Lösung des Bromessigsäureethylesters ($C_4H_7BrO_2$, 167.01 g/mol, 12 mg, 0.072 mmol, 2 equiv) in DMF (0.5 mL) hinzugegeben und die gelbe Reaktionsmischung wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Silikagel wurde bei Raumtemperatur hinzugegeben und das Lösungsmittel wurde zunächst am Rotationsverdampfer und anschließend am Hochvakuum entfernt. Das gelbe Pulver wurde auf eine Silikagel-Säule gegeben, sodass nach säulenchromatographischer Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 10:1 zu 1:1) **219** ($C_{19}H_{18}F_3NO_3$, 365.35 g/mol, 11.7 mg, 0.032 mmol, 89%) als gelber Feststoff erhalten werden konnte. R_f 0.53 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:2); Smp. 160–162 °C; 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 1.30 (t, J = 7.1 Hz, 3H), 2.63 (s, 3H), 2.73–2.84 (m, 2H), 2.98–3.07 (m, 2H), 4.25 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 4.95 (s, 2H), 6.14 (s, 1H), 7.36 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 7.51 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 8.15 (s, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) δ 14.3 (s, CH_3), 20.0 (s, CH_2), 27.0 (s, CH_3), 41.0 (s, CH_2), 45.2 (s, CH_2), 62.6 (s, CH_2), 109.8 (CH), 114.2 (C), 118.8 (q, J = 4.2 Hz, CH), 119.4 (q, J = 3.2 Hz, CH), 125.1 (d, J = 271.0 Hz, C), 124.1 (d, J = 32.0 Hz, C), 126.2 (s, CH), 138.1 (s, C), 138.1 (s, C), 145.4 (s, C), 148.1 (s, C), 167.4 (s, C), 199.2 (s, C); IR ν 2990 (w), 2360 (w), 1730 (m), 1630 (m), 1140 (m), 1280 (s), 1220 (s), 1080 (s), 1000 (m), 810 (m), 560 (m) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z [$M + H$] $^+$ berechnet für $C_{19}H_{19}F_3NO_3$: 366.13115; Gefunden: 366.13086.



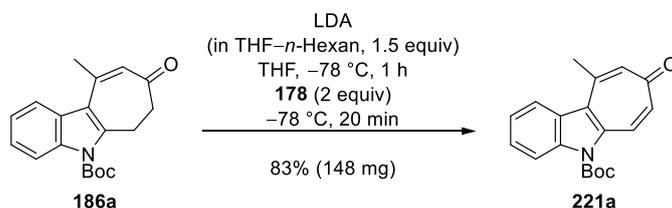
Cyclohepta[b]indol 220 durch N-Alkylierung. Die Reaktion wurde nur einmal durchgeführt. Zu einer leicht gelben Lösung des Cyclohepta[b]indols **187o** ($C_{15}H_{12}F_3NO$, 279.26 g/mol, 10 mg, 0.036 mmol, 1 equiv) in DMF (0.5 mL) wurde bei Raumtemperatur festes Kaliumcarbonat (K_2CO_3 , 138.21 g/mol, 10 mg, 0.072 mmol, 2 equiv) gegeben, sodass sich die Reaktionsmischung intensivgelb färbte. Die gelbe Suspension wurde für 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend

wurde eine Lösung des 3-Methoxybenzylchlorids (C_8H_9ClO , 156.61 g/mol, 11 mg, 0.07 mmol, 1.94) in DMF (0.5 mL) hinzugegeben und die gelbe Reaktionsmischung wurde für 2.5 h bei 80 °C gerührt. Silikagel wurde bei Raumtemperatur hinzugegeben und das Lösungsmittel wurde zunächst am Rotationsverdampfer und anschließend am Hochvakuum entfernt. Das gelbe Pulver wurde auf eine Silikagel-Säule gegeben, sodass nach säulenchromatographischer Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 20:1 zu 2:1) **220** ($C_{23}H_{20}F_3NO_2$, 399.41 g/mol, 12.2 mg, 0.031 mmol, 86%) als gelber Feststoff erhalten werden konnte. R_f 0.76 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:2); Smp. 143–145 °C; 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 2.61–2.71 (m, 5H), 2.97–3.06 (m, 2H), 3.75 (s, 3H), 5.44 (s, 2H), 6.13 (s, 1H), 6.50–6.53 (m, 1H), 6.55 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 6.82 (dd, J = 8.2, 2.2 Hz, 1H), 7.24 (dd, J = 7.9 Hz, 1H), 7.42 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 7.47 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 8.18 (s, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) δ 19.9 (s, CH_2), 27.1 (s, CH_3), 41.1 (s, CH_2), 47.1 (s, CH_2), 55.4 (s, CH_3), 110.6 (s, CH), 112.2 (s, CH), 112.8 (s, CH), 114.0 (s, C), 117.9 (s, CH), 118.7 (q, J = 4.2 Hz, CH), 119.2 (q, J = 3.4 Hz, CH), 123.8 (d, J = 32 Hz, CH), 125.2 (d, J = 272 Hz, C), 125.9 (s, CH), 126.1 (s, C), 130.5 (s, CH), 137.6 (s, C), 138.2 (s, C), 145.5 (s, C), 148.3 (s, C), 160.4 (s, C), 199.2 (s, C); IR ν 3000 (w), 2360 (m), 1640 (m), 1590 (m), 1490 (m), 170 (s), 1050 (s), 990 (s), 830 (m), 690 (m), 610 (m) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z $[M + H]^+$ berechnet für $C_{23}H_{21}F_3NO_2$: 400.15189; Gefunden: 400.15101.



Allgemeine Vorschrift D zur die Oxidation von 6,7-Dihydrocyclohepta[b]indol-8-one durch Mukaiyamas Reagenz (178).¹¹⁹ Zu einer Lösung von von trockenem Diisopropylamin ($i\text{-Pr}_2\text{NH}$, $C_6H_{15}N$, 101.19 g/mol, 0.72 g/mL, 1.8–2 equiv) in THF wurde bei -78°C eine Lösung von n -Butyllithium ($n\text{-BuLi}$, C_4H_9Li , 2.5 M in n -Hexan, 1.3–1.5 equiv) hinzugegeben. Die farblose Lösung wurde für 15 min bei -78°C gerührt und anschließend direkt verwendet.

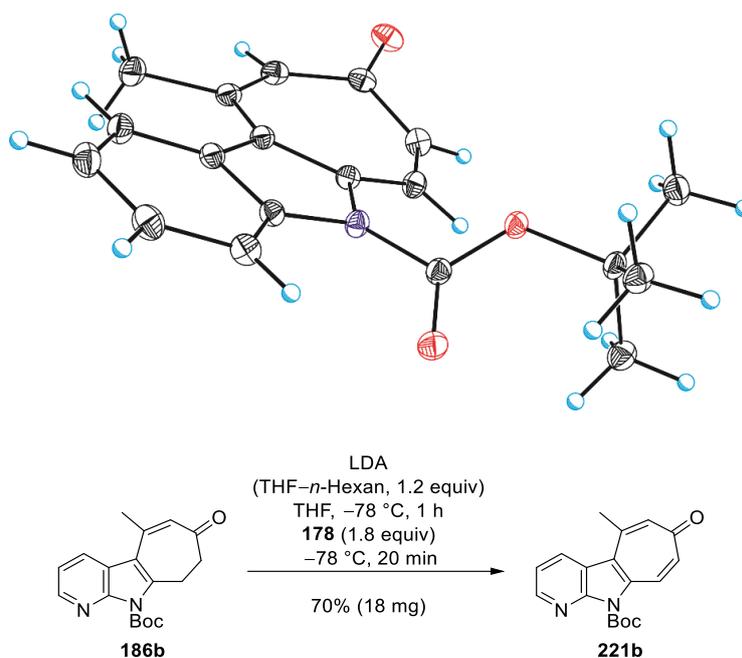
Zu der frisch hergestellten Lithiumdiisopropylamid-Lösung (LDA, THF– n -Hexan, 1.3–1.5 equiv) wurde bei -78°C eine Lösung des 6,7-Dihydrocyclohepta[b]indol-8-ons **186a–186c/186f/186o** (1 equiv) in THF hinzugeben und 1 h bei -78°C gerührt. Anschließend wurde eine Lösung des kommerziell erhältlichen Mukaiyama Reagenz (N -tert-butylbenzenesulfonimidoyl chloride [**178**]) ($C_{10}H_{14}ClNS$, Reinheit >80%, 215.74 g/mol, 1.8–2 equiv) in THF bei -78°C hinzugegeben. Die Lösung wurde bei -78°C gerührt, bis **186a–186c/186f/186o** umgesetzt wurde (DC-Kontrolle). Die Reaktionsmischung wurde bei gleichbleibender Temperatur mit einer gesättigten wässrigen NH_4Cl -Lösung verdünnt und durch Entfernen des Kühlbads auf Raumtemperatur aufgetaut. Die resultierende zweiphasige Mischung wurde mit CH_2Cl_2 in einen Scheidetrichter überführt und viermal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinte organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und Silikagel wurde hinzugefügt, sodass eine Suspension entstand. Das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt und das gelbe Pulver wurde direkt auf eine Silikagelsäule geladen. Die säulenchromatographische Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat) lieferte die Indolo[2,3- d]troponone **221–221c, 221f, 221o**.



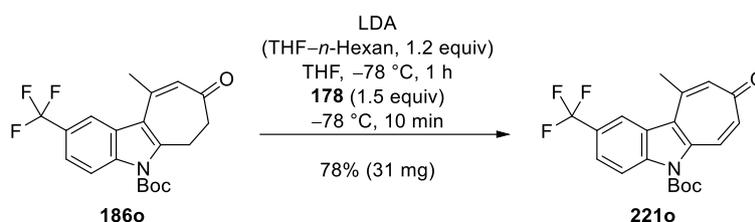
Indolo[2,3- d]tropon 221a. Die Prozedur wurde nach der Allgemeinen Vorschrift D (auf S. 96) durchgeführt. Aus Diisopropylamine ($i\text{-Pr}_2\text{NH}$, $C_6H_{15}N$, 101.19 g/mol, 0.72 g/mL, 0.16 mL, 115 mg, 1.14 mmol, 1.97 equiv) und n -Butyllithium ($n\text{-BuLi}$, C_4H_9Li , 2.5 M in n -Hexan, 0.35 mL, 0.875 mmol, 1.51 equiv) in THF (1.8 mL) wurde eine Lithiumdiisopropylamid-Lösung (LDA, $C_6H_{14}LiN$, ca. 0.41 M in THF– n -Hexan (5:1), angenommen 1.48 equiv) hergestellt. Zu der frischen LDA-Lösung wurde bei -78°C Dihydrocyclohepta[b]indol-8-on **186a** ($C_{19}H_{21}NO_3$, 311.38 g/mol, 180 mg, 0.58 mmol, 1 equiv) in THF (5 mL) hinzugeben und die gelbe Lösung wurde für 1 h bei -78°C gerührt. Eine Lösung von **178** ($C_{10}H_{14}ClNS$, Reinheit >80%, 215.74 g/mol, 312 mg von 80% m/m entsprechen 250 mg reinem **178**, 1.16 mmol, 2 equiv) in THF (7 mL) wurde bei -78°C hinzugeben und die gelbe Lösung wurde für 20 min bei gleichbleibender Temperatur gerührt. Durch Aufarbeitung und Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 10:1 zu 1:1) konnte das Indolo[2,3- d]tropon **221a** ($C_{19}H_{19}NO_3$,

309.37 g/mol, 148 mg, 0.48 mmol, 83%) als leicht gelber Feststoff erhalten werden. Durch Kristallisation von **221a** bei Raumtemperatur und unter Luft aus einem Lösungsmittelgemisch aus Isohexan-CH₂Cl₂ konnten farblosen Nadeln erhalten werden, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse verwendet werden konnten. *R_f* 0.17 (Cyclohexan-Ethylacetat, 2:1); Smp. 141–143 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ 11.77 (s, 9H), 2.93 (s, 3H), 7.05–7.11 (m, 2H), 7.41 (ddd, *J* = 8.4, 7.1, 1.0 Hz, 1H), 7.54 (ddd, *J* = 8.4, 7.3, 1.0 Hz, 1H), 8.21 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 8.25 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 8.61 (d, *J* = 12.7 Hz, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 126 MHz) δ 28.4 (CH₃), 28.6 (CH₃), 86.6 (C), 115.6 (CH), 123.6 (CH), 124.0 (CH), 126.4 (C), 126.9 (C), 127.6 (CH), 127.8 (CH), 136.2 (CH), 137.1 (C), 137.9 (CH), 139.0 (C), 144.2 (C), 150.0 (C), 186.2 (C); IR ν 2360 (w), 1730 (s), 1610 (m), 1440 (s), 1300 (s), 1100 (m), 900 (m), 760 (m), 500 (w), 470 (m) cm⁻¹; Elementaranalyse berechnet für C₁₉H₁₉NO₃: C, 73.8; H, 6.2; N, 4.5; Gefunden: C, 74.0, H, 6.2; N, 4.4.

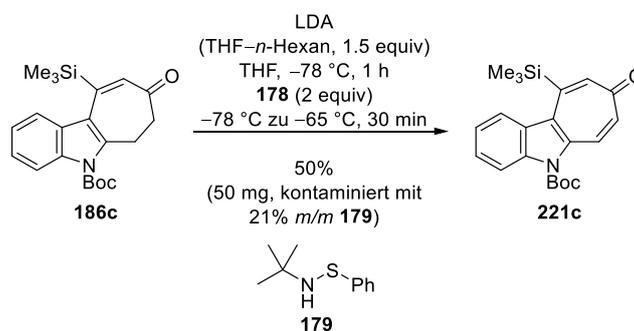
Struktur von **221a**:



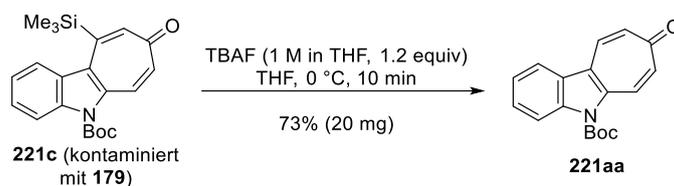
Indolo[2,3-*d*]tropon 221b. Die Prozedur wurde nach der Allgemeinen Vorschrift D (auf S. 96) durchgeführt. Aus Diisopropylamine (*i*-Pr₂NH, C₆H₁₅N, 101.19 g/mol, 0.72 g/mL, 0.02 mL, 14.4 mg, 0.142 mmol, 1.71 equiv) und *n*-Butyllithium (*n*-BuLi, C₄H₉Li, 2.5 M in *n*-Hexan, 0.04 mL, 0.1 mmol, 1.2 equiv) in THF (1 mL) wurde eine Lithiumdiisopropylamid-Lösung (LDA, C₆H₁₄LiN, ca. 0.1 M in THF-*n*-Hexan (10:1), angenommen 1.2 equiv) hergestellt. Zu der frischen LDA-Lösung wurde bei -78 °C Dihydrocyclohepta[*b*]indol-8-on **186b** (C₁₈H₂₀N₂O₃, 312.37 g/mol, 26 mg, 0.083 mmol, 1 equiv) in THF (1.5 mL) hinzugeben und die gelbe Lösung wurde für 1 h bei -78 °C gerührt. Eine Lösung von **178** (C₁₀H₁₄ClNS, Reinheit >80%, 215.74 g/mol, 32 mg von 80% *m/m* entsprechen 25.6 mg reinem **178**, 0.119 mmol, 1.43 equiv) in THF (1 mL) wurde bei -78 °C hinzugeben und die gelbe Lösung wurde für 20 min bei gleichbleibender Temperatur gerührt. Durch Aufarbeitung und Reinigung (Cyclohexan-Ethylacetat, 10:1 zu 1:2) konnte das Indolo[2,3-*d*]tropon **221b** (C₁₈H₁₈N₂O₃, 310.35 g/mol, 18 mg, 0.058 mmol, 70%) als gelber Feststoff erhalten werden. *R_f* 0.39 (Cyclohexan-Ethylacetat, 1:2); Smp. 162–164 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ 1.76 (s, 9H), 2.89 (s, 3H), 7.03 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H), 7.12 (dd, *J* = 12.7, 2.7 Hz, 1H), 7.36 (dd, *J* = 8.3, 4.6 Hz, 1H), 8.22 (d, *J* = 12.7 Hz, 1H), 8.50 (dd, *J* = 8.3, 1.4 Hz, 1H), 8.64 (dd, *J* = 4.6, 1.4 Hz, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 151 MHz) δ 28.0 (CH₃), 28.2 (CH₃), 86.9 (C), 119.2 (C), 119.5 (CH), 122.5 (C), 126.6 (CH), 131.8 (CH), 137.4 (CH), 137.6 (C), 137.7 (CH), 144.1 (C), 148.1 (CH), 148.6 (C), 148.8 (C), 186.1 (C); IR ν 2980 (w), 1740 (s), 1620 (m), 1560 (s), 1490 (m), 1370 (m), 1250 (s), 1130 (m), 950 (w), 670 (m), 740 (m), 500 (w) cm⁻¹; HRMS (ESI): *m/z* [M + H]⁺ berechnet für C₁₈H₁₉N₂O₃: 311.13902; Gefunden: 311.13989; *m/z* [M + Na]⁺ berechnet für C₁₈H₁₈NaN₂O₃: 333.12096; Gefunden: 333.12201.



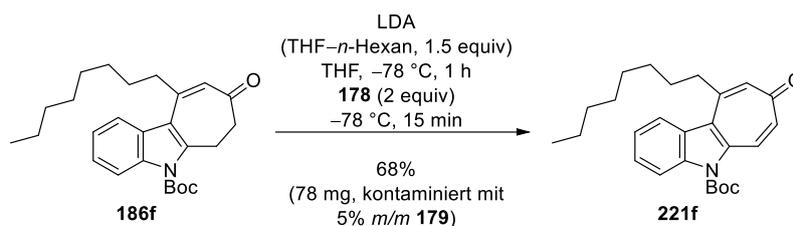
Indolo[2,3-*d*]tropon 221o. Die Prozedur wurde nach der Allgemeinen Vorschrift D (auf S. 96) durchgeführt. Aus Diisopropylamine (*i*-Pr₂NH, C₆H₁₅N, 101.19 g/mol, 0.72 g/mL, 0.03 mL, 21.6 mg, 0.213 mmol, 2.03 equiv) und *n*-Butyllithium (*n*-BuLi, C₄H₉Li, 2.5 M in *n*-Hexan, 0.05 mL, 0.125 mmol, 1.19 equiv) in THF (1 mL) wurde eine Lithiumdiisopropylamid-Lösung (LDA, C₆H₁₄LiN, ca. 0.12 M in THF-*n*-Hexan (20:1), angenommen 1.19 equiv) hergestellt. Zu der frischen LDA-Lösung wurde bei -78 °C Dihydrocyclohepta[*b*]indol-8-on **186o** (C₂₀H₂₀F₃NO₃, 379.38 g/mol, 40 mg, 0.105 mmol, 1 equiv) in THF (1.5 mL) hinzugeben und die gelbe Lösung wurde für 1 h bei -78 °C gerührt. Eine Lösung von **178** (C₁₀H₁₄ClNS, Reinheit >80%, 215.74 g/mol, 41 mg von 80% *m/m* entsprechen 32.8 mg reinem **178**, 0.152 mmol, 1.45 equiv) in THF (1 mL) wurde bei -78 °C hinzugeben und die gelbe Lösung wurde für 10 min bei gleichbleibender Temperatur gerührt. Durch Aufarbeitung und Reinigung (Cyclohexan-Ethylacetat, 10:1 zu 2:1) konnte das Indolo[2,3-*d*]tropon **221o** (C₂₀H₁₈F₃NO₃, 377.36 g/mol, 31 mg, 0.082 mmol, 78%) als weißer Feststoff erhalten werden. *R*_f 0.28 (Cyclohexan-Ethylacetat, 2:1); Smp. 324–326 °C (Zersetzung), ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 1.78 (s, 9H), 2.93 (s, 3H), 7.03–7.06 (m, 1H), 7.08 (dd, *J* = 12.6, 2.8 Hz, 1H), 7.76 (dd, *J* = 8.9, 1.2 Hz, 1H), 8.31 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H), 8.50 (s, 1H), 8.55 (d, *J* = 12.8 Hz, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 126 MHz) δ 28.3 (s, CH₃), 28.4 (s, CH₃), 87.5 (s, C), 116.1 (s, CH), 120.8 (q, *J* = 4.2 Hz, CH), 124.5 (d, *J* = 272 Hz, C), 124.0 (q, *J* = 3.4 Hz, CH), 125.7 (s, C), 126.1 (d, *J* = 32 Hz, C), 126.6 (s, C), 127.3 (s, CH), 137.1 (s, CH), 138.3 (s, CH), 138.5 (s, C), 139.9 (s, C) 143.3 (s, C), 149.5 (s, C), 186.2 (s, C); IR ν 2980 (w), 1740 (s), 1600 (m), 1460 (m), 1330 (s), 1250 (s), 1150 (s), 1110 (s), 1000 (m), 830 (s), 770 (m), 630 (m), 500 (m) cm⁻¹; HRMS (ESI): *m/z* [M + H]⁺ berechnet für C₂₀H₁₉F₃NO₃: 378.13115; Gefunden: 378.13230; *m/z* [M + Na]⁺ berechnet für C₂₀H₁₈F₃NaNO₃: 400.11310; Gefunden: 400.11424.



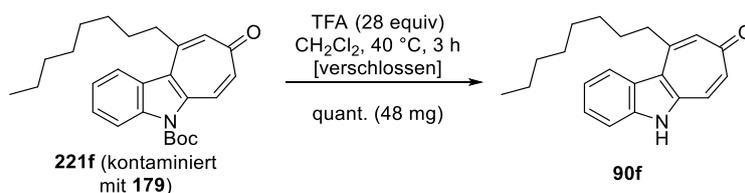
Indolo[2,3-*d*]tropon 221c. Die Prozedur wurde nach der Allgemeinen Vorschrift D (auf S. 96) durchgeführt. Aus Diisopropylamine (*i*-Pr₂NH, C₆H₁₅N, 101.19 g/mol, 0.72 g/mL, 0.06 mL, 43.2 mg, 0.427 mmol, 1.98 equiv) und *n*-Butyllithium (*n*-BuLi, C₄H₉Li, 2.5 M in *n*-Hexan, 0.13 mL, 0.325 mmol, 1.5 equiv) in THF (0.7 mL) wurde eine Lithiumdiisopropylamid-Lösung (LDA, C₆H₁₄LiN, ca. 0.39 M in THF-*n*-Hexan (5.4:1), angenommen 1.5 equiv) hergestellt. Zu der frischen LDA-Lösung wurde bei -78 °C Dihydrocyclohepta[*b*]indol-8-on **186c** (C₂₁H₂₇NO₃Si, 369.54 g/mol, 80 mg, 0.216 mmol, 1 equiv) in THF (2 mL) hinzugeben und die gelbe Lösung wurde für 1 h bei -78 °C gerührt. Eine Lösung von **178** (C₁₀H₁₄ClNS, Reinheit >80%, 215.74 g/mol, 117 mg von 80% *m/m* entsprechen 93.6 mg reinem **178**, 0.434 mmol, 2 equiv) in THF (3 mL) wurde bei -78 °C hinzugeben und die gelbe Lösung wurde für 30 min bei gleichbleibender Temperatur gerührt. Durch Aufarbeitung und Reinigung (Cyclohexan-Ethylacetat, 100:1 zu 5:1) konnte das Indolo[2,3-*d*]tropon **221c** (C₂₁H₂₅NO₃Si, 367.52 g/mol, laut ¹H NMR-Spektrum kontaminiert mit 21% von **179**, 50 mg enthalten 39.5 mg des reinen **221c**, 0.107 mmol, 50%) als gelbes Öl erhalten werden. *R*_f 0.31 (Cyclohexan-Ethylacetat, 3:1); ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 0.46 (s, 9H), 1.77 (s, 9H), 6.93 (dd, *J* = 12.6, 2.7 Hz, 1H), 7.29 (d, *J* = 2.7 Hz, 1H), 7.36 (ddd, *J* = 8.1, 7.2, 1.0 Hz, 1H), 7.46–7.52 (m, 1H), 8.06 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 8.18 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 8.66 (d, *J* = 12.6 Hz, 1H); **179**: ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 1.24 (s, 9H), 7.54 (s, 2H), 7.90 (s, 2H), 7.97 (br. s, 1H). Durch die enthaltenen Verunreinigungen **179** konnte **221c** nicht vollständig charakterisiert werden.



Indolo[2,3-*d*]tropon 221aa durch Protodesilylierung. Zu einer gelben Lösung des kontaminierten Indolo[2,3-*d*]tropon **221c** ($\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{NO}_3\text{Si}$, 367.52 g/mol, laut ^1H NMR-Spektrum mit 21% **179** kontaminiert, 43 mg enthalten 34 mg des reinen **221c**, 0.093 mmol, 1 equiv) in THF (2 mL) wurde bei 0 °C eine Lösung von Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF, $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{FN}$, 1 M in THF, 0.11 mL, 0.11 mmol, 1.18 equiv) hinzugegeben, sodass eine braune Lösung entstand. Die Reaktionsmischung wurde für 10 min bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde Silikagel hinzugegeben, wodurch eine Suspension entstand. Das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt und das entstandene pulverige dunkelorange Pulver wurde direkt auf eine Silikagelsäule gegeben. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 10:1 zu 2:1) konnte **221aa** ($\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_3$, 295.34 g/mol, 20 mg, 0.068 mmol, 73%) als orangener Feststoff erhalten werden. R_f 0.39 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1); Smp. 160–163 °C ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ 1.78 (s, 9H), 7.10–7.12 (m, 1H), 7.12–7.15 (m, 1H), 7.45 (ddd, $J=7.8, 7.2, 1$ Hz, 1H), 7.55 (ddd, $J=8.5, 7.2, 1.2$ Hz, 1H), 7.92–7.99 (m, 2H), 8.17 (d, $J=8.5$ Hz, 1H), 8.79 (d, $J=12.8$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 126 MHz) δ 28.4 (CH₃), 86.5 (C), 116.4 (CH), 119.3 (CH), 124.3 (CH), 125.6 (C), 126.8 (C), 128.2 (CH), 128.3 (CH), 129.9 (CH), 136.1 (CH), 136.8 (C), 137.5 (CH), 139.7 (C), 150.3 (C), 187.7 (C); IR ν 2980 (w), 1730 (s), 1620 (m), 1520 (s), 1470 (s), 1310 (s), 1150 (s), 1120 (s), 840 (m), 750 (s), 660 (s), 540 (m) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{NO}_3$: 296.12812; Gefunden: 296.12888; m/z $[\text{M} + \text{Na}]^+$ berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NaNO}_3$: 318.11006; Gefunden: 318.11108.

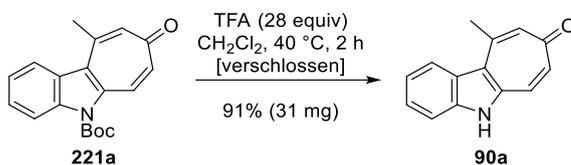


Indolo[2,3-*d*]tropon 221f. Die Prozedur wurde nach der Allgemeinen Vorschrift D (auf S. 96) durchgeführt. Aus Diisopropylamine (*i*-Pr₂NH, $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 101.19 g/mol, 0.72 g/mL, 0.08 mL, 57.6 mg, 0.569 mmol, 2.12 equiv) und *n*-Butyllithium (*n*-BuLi, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$, 2.5 M in *n*-Hexan, 0.16 mL, 0.4 mmol, 1.49 equiv) in THF (1 mL) wurde eine Lithiumdiisopropylamid-Lösung (LDA, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{LiN}$, ca. 0.34 M in THF–*n*-Hexan (2.5:1), angenommen 1.49 equiv) hergestellt. Zu der frischen LDA-Lösung wurde bei –78 °C Dihydrocyclohepta[*b*]indol-8-on **186f** ($\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{NO}_3$, 409.57 g/mol, 110 mg, 0.269 mmol, 1 equiv) in THF (2 mL) hinzugeben und die gelbe Lösung wurde für 1 h bei –78 °C gerührt. Eine Lösung von **178** ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ClNS}$, Reinheit >80%, 215.74 g/mol, 145 mg, von 80% *m/m* entsprechen 116 mg reinem **178**, 0.538 mmol, 2 equiv) in THF (2 mL) wurde bei –78 °C hinzugeben und die gelbe Lösung wurde für 15 min bei gleichbleibender Temperatur gerührt. Durch Aufarbeitung und Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 50:1 zu 5:1) konnte das Indolo[2,3-*d*]tropon **221f** ($\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{NO}_3$, 407.55 g/mol, laut ^1H NMR-Spektrum kontaminiert mit 5% **179**, 78 mg enthalten 74.1 mg des reinen **221f**, 0.182 mmol, 68%) als leicht orangenes Öl erhalten werden. R_f 0.41 (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1); ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ 0.89 (t, $J=7.0$ Hz, 3H), 1.25–1.38 (m, 8H), 1.48–1.55 (m, 2H), 1.72–1.83 (m, 11H), 3.13–3.21 (m, 2H), 7.01–7.08 (m, 2H), 7.41 (ddd, $J=8.3, 7.1, 1.0$ Hz, 1H), 7.53 (ddd, $J=8.3, 7.3, 0.9$ Hz, 1H), 8.09 (d, $J=8.3$ Hz, 1H), 8.21 (d, $J=8.5$ Hz, 1H), 8.56 (d, $J=12.2$ Hz, 1H). Durch das nicht-abtrennbare **179** konnte **221f** nicht vollständig charakterisiert werden.



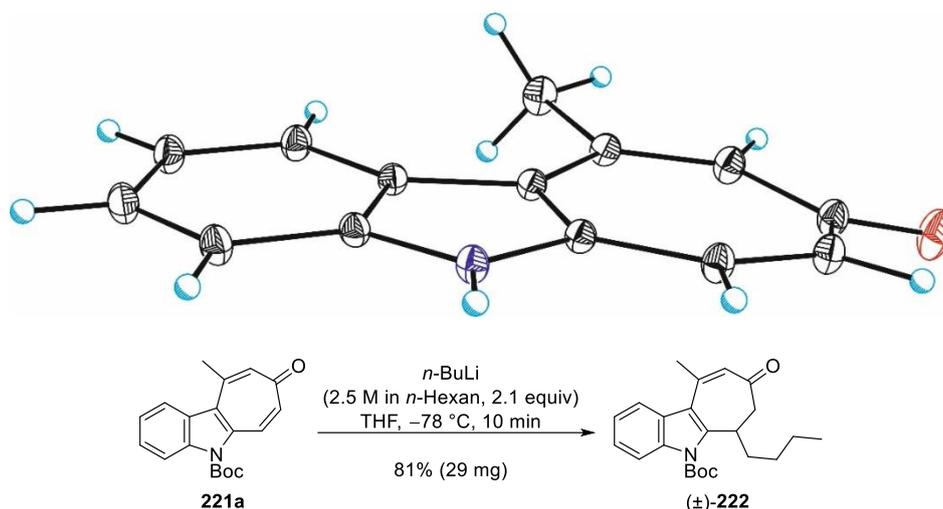
Indolo[2,3-*d*]tropon 90f durch Carbamat-Spaltung. Ein Druckgefäßrohr wurde mit einer gelben Lösung des Indolo[2,3-*d*]tropon **90f** ($\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{NO}_3$, 407.55 g/mol, laut ^1H NMR-Spektrum kontaminiert mit 5% **179**, 68 mg enthalten 64.6 mg des reinen **90f**, 0.159 mmol, 1 equiv) in CH_2Cl_2 (4 mL) befüllt und Trifluoressigsäure (TFA, $\text{C}_2\text{HF}_3\text{O}_2$, 114.02 g/mol, 1.48 g/mL,

0.34 mL, 503 mg, 4.412 mmol, 27.75 equiv) wurde bei Raumtemperatur hinzugegeben. Das Gefäß wurde mit einem Teflon-Schraubverschluss verschlossen und bei 40 °C für 3 h gerührt. Die resultierende dunkelbraune Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und vorsichtig mit einer gesättigten wässrigen NaHCO₃-Lösung [Vorsicht, CO₂-Gasentwicklung] verdünnt. Die zweiphasige Mischung wurde mit CH₂Cl₂ in einen Scheidetrichter überführt. Die wässrige Phase wurde viermal mit CH₂Cl₂ extrahiert und die vereinigte organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet. Silikagel wurde hinzugeben und das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt. Das resultierende dunkelorange Pulver wurde direkt auf eine Silikagel-Säule geladen. Die anschließende Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1 zu 1:2) lieferte **90f** (C₂₁H₂₅NO, 307.44 g/mol, 48 mg, 0.156 mmol, quant.) als goldfarbenen Feststoff, der in CH₂Cl₂, CHCl₃, MeOH löslich ist. R_f 0.30 (Ethylacetat); Smp. 127–129 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 700 MHz) δ 0.89 (t, J = 7.0 Hz, 3H), 1.24–1.39 (m, 8H), 1.54 (dt, J = 15.1, 7.5 Hz, 2H), 1.83 (dt, J = 15.5, 7.8 Hz, 2H), 3.17–3.26 (m, 2 H), 7.06 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 7.12 (dd, J = 11.8, 2.6 Hz, 1H), 7.36 (dd, J = 7.6 Hz, 1H), 7.48 (dd, J = 7.5 Hz, 1H), 7.64 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.71 (dd, J = 12.0, 1.5 Hz, 1H), 8.09 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 11.10 (br s, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 101 MHz) δ 14.2 (CH₃), 22.8 (CH₂), 29.3 (CH₂), 29.6 (CH₂), 29.7 (CH₂), 30.0 (CH₂), 32.0 (CH₂), 40.0 (CH₂), 112.8 (CH), 121.7 (C), 122.2 (CH), 123.3 (CH), 125.1 (C), 126.4 (CH), 129.3 (CH), 132.5 (CH), 135.2 (CH), 138.0 (C), 140.4 (C), 152.7 (C), 186.4 (C); UV/Vis (MeOH, c = 0.0325 M): ε_{315.5} = 32573, ε₃₆₉ = 13805; IR ν 2920 (w), 1630 (m), 1590 (m), 1470 (s), 1400 (s), 1260 (m), 960 (w), 740 (m), 590 (w), 480 (w) cm⁻¹; HRMS (ESI): m/z [M + H]⁺ berechnet für C₂₁H₂₆NO: 308.2009; Gefunden: 308.1999.

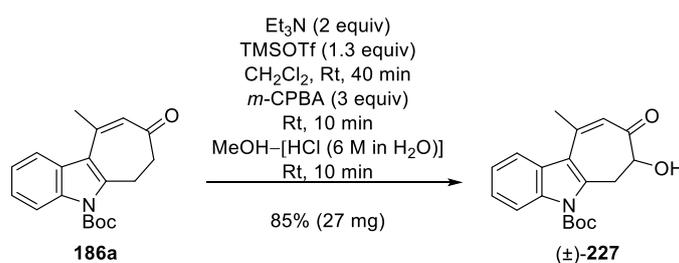


Indolo[2,3-d]tropone 90a durch Carbamat-Spaltung. Ein Druckgefäßrohr wurde mit einer gelben Lösung des Indolo[2,3-d]tropone **221a** (C₁₉H₁₉NO₃, 309.37 g/mol, 50 mg, 0.162 mmol, 1 equiv) in CH₂Cl₂ (4 mL) befüllt und Trifluoressigsäure (TFA, C₂H₃F₃O₂, 114.02 g/mol, 1.48 g/mL, 0.35 mL, 518 mg, 4.543 mmol, 28 equiv) wurde bei Raumtemperatur hinzugegeben. Das Gefäß wurde mit einem Teflon-Schraubverschluss verschlossen und bei 40 °C für 2 h gerührt. Die resultierende braune Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und vorsichtig mit Triethylamin (Et₃N, C₆H₁₅N, 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 0.63 mL, 460 mg, 4.546 mmol, 28 equiv) verdünnt. Anschließend wurde eine gesättigte wässrige NaHCO₃-Lösung hinzugegeben. Die zweiphasige Mischung wurde mit CH₂Cl₂ in einen Scheidetrichter überführt. Die wässrige Phase wurde fünfmal mit CH₂Cl₂ extrahiert und die vereinigte organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet. Silikagel wurde hinzugeben und das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt. Das resultierende gelbe Pulver wurde direkt auf eine Silikagel-Säule geladen. Die anschließende Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 5:1 zu 0:1) lieferte **90a** (C₂₁H₂₅NO C₁₄H₁₁NO, 209.25 g/mol, 31 mg, 0.148 mmol, 91%) als goldgelben Feststoff, der in MeOH (teilweise), MeOH–CH₂Cl₂, TFE, DMSO-*d*₆ (ausreichend für NMR Analyse), 1 M KOH-Lösung löslich ist. Durch Kristallisation von **90a** bei Raumtemperatur und unter Luft aus einem Lösungsmittelgemisch aus Ethylacetat–Cyclohexan–Methanol konnten farblosen Nadeln erhalten werden, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse verwendet werden konnten. R_f 0.13 (Ethylacetat); Smp. 269–271 °C (Zersetzung); ¹H NMR ((CD₃)₂SO, 500 MHz) δ 2.84 (s, 3H), 6.67–6.71 (m, 1H), 6.90 (dd, J = 12.1, 2.6 Hz, 1H), 7.28 (ddd, J = 8.3, 7.1, 1.1 Hz, 1H), 7.44 (ddd, J = 8.0, 7.2, 0.8 Hz, 1H), 7.62 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.70 (d, J = 12.1 Hz, 1H), 8.20 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 12.60 (br. s, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 126 MHz) δ 27.3 (CH₃), 112.4 (CH), 119.4 (C), 121.4 (CH), 123.1 (CH), 125.4 (CH), 125.5 (C), 127.8 (CH), 132.4 (CH), 135.6 (CH), 136.9 (C), 138.5 (C), 145.3 (C), 184.7 (C); UV/Vis (KOH [1 M in H₂O], c = 0.0292 mM): ε₃₃₁ = 26791, ε₃₈₇ = 6542; IR ν 2910 (w), 1630 (w), 1560 (m), 1510 (s), 1140 (s), 1560 (m), 1070 (m), 850 (s), 770 (s), 650 (s), 500 (m) cm⁻¹; HRMS (ESI): m/z [M + H]⁺ berechnet für C₁₄H₁₂NO: 210.0913; Gefunden: 210.0913; HRMS (ESI): m/z [M + Na]⁺ berechnet für C₁₄H₁₁NaNO: 232.0733; Gefunden: 232.0733.

Struktur von **90a**:

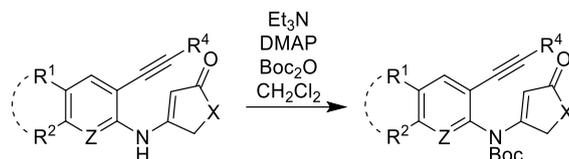


Cyclohepta[b]indol (±)-222 durch 1,4-Addition. Zu einer gelben Lösung des Indolo[2,3-*d*]tropons **221a** (C₁₉H₁₉NO₃, 309.37 g/mol, 30 mg, 0.097 mmol, 1 equiv) in THF (2.5 mL) wurde bei –78 °C eine *n*-Butyllithium-Lösung (*n*-BuLi, C₄H₉Li, 2.5 M in hexanes, 0.08 mL, 0.2 mmol, 2.1 equiv) hinzugegeben, wodurch eine braune Lösung entstand. Die Reaktionslösung wurde für 10 min bei –78 °C gerührt und anschließend mit einer gesättigten wässrigen NH₄Cl-Lösung verdünnt. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur aufgetaut und die zweiphasige Mischung wurde mit CH₂Cl₂ in einen Scheidetrichter überführt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit CH₂Cl₂ extrahiert und die vereinigte organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt und die anschließende Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 10:1 zu 1:1) lieferte (±)-**222** (C₂₃H₂₉NO₃, 367.49 g/mol, 29 mg, 0.079 mmol, 81%) als strahlend gelbes Öl. R_f 0.56 (Cyclohexan–Ethylacetat, 5:1); ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ 0.85 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 1.22–1.41 (m, 5H), 1.58–1.68 (m, 1H), 1.73 (s, 9H), 2.54 (s, 3H), 2.55–2.61 (m, 1H), 3.53–3.62 (m, 2H), 6.19 (s, 1H), 7.28–7.35 (m, 2H), 7.79 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 8.10 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 126 MHz) δ 13.9 (CH₃), 22.6 (CH₂), 25.1 (CH₂), 26.1 (CH₃), 28.2 (CH₃), 29.0 (CH₂), 29.1 (CH₂), 29.7 (CH₂), 51.2 (CH), 85.2 (C), 110.0 (C), 115.4 (CH), 118.9 (C), 120.5 (CH), 123.2 (CH), 123.9 (CH), 127.4 (C), 128.1 (CH), 136.0 (C), 141.5 (C), 145.5 (C), 150.0 (C), 203.0 (C); IR ν 2960 (w), 2930 (w), 1730 (s), 1640 (m), 1550 (w), 1450 (m), 1300 (s), 1140 (s), 1120 (s), 840 (m), 740 (m) cm⁻¹; HRMS (ESI): *m/z* [M + H]⁺ berechnet für C₂₃H₃₀NO₃: 368.22202; Gefunden: 368.22306; *m/z* [M + Na]⁺ berechnet für C₂₃H₂₉NaNO₃: 390.20396; Gefunden: 390.20470.



α-Hydroxyketon (±)-227 durch eine Sequenz aus Silylenolether-Bildung und Rubottom Oxidation. Zu einer leicht gelben Lösung von **186a** (C₁₉H₂₁NO₃, 311.38 g/mol, 30 mg, 0.096 mmol, 1 equiv) in CH₂Cl₂ (2 mL) wurde bei Raumtemperatur Triethylamin (Et₃N, C₆H₁₅N, 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 0.03 mL, 22 mg, 0.217 mmol, 2.26 equiv) und Trimethylsilyltrifluormethanesulfonat (TMSOTf, CF₃SO₃Si(CH₃)₃, 222.26 g/mol, 1.228 g/mL, 0.02 mL, 25 mg, 0.112 mmol, 1.17 equiv) gegeben. Die Lösung wurde für 40 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wurde feste *meta*-Chlorperbenzoesäure (*m*-CPBA, C₇H₅ClO₃, 172.56 g/mol, 71 mg, 70% *m/m*, enthalten 50 mg reine *m*-CPBA, 0.29 mmol, 3 equiv) hinzugefügt, sodass eine gelbe Reaktionslösung entstand. Nach dem die Reaktionsmischung für 10 min bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde bei gleicher Temperatur Methanol (0.5 mL) und HCl (6 M in H₂O, 0.5 mL) hinzugefügt. Die Lösung wurde weitere 10 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit H₂O verdünnt. Die zweiphasige Mischung wurde mit CH₂Cl₂ in einen Scheidetrichter überführt. Die organische Phase wurde einmal mit einer gesättigten wässrigen K₂CO₃-Lösung gewaschen. Die vereinte wässrige Phase wurde anschließend fünfmal mit CH₂Cl₂ extrahiert und die vereinigte organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet. Silikagel wurde hinzugeben und das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt. Das resultierende gelbe Pulver wurde direkt auf eine Silikagel-Säule

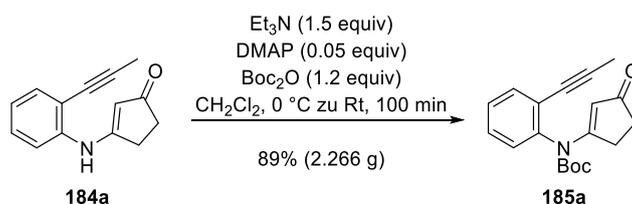
geladen. Die anschließende Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 50:1 zu 10:1) lieferte (\pm)-**227** ($C_{19}H_{21}NO_4$, 327.38 g/mol, 27 mg, 0.082 mmol, 85%) als gelben Feststoff. R_f 0.61 (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1); Smp. 121–123 °C; 1H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ 1.73 (s, 9H), 2.63 (d, $J = 1.0$ Hz, 3H), 3.09 (dd, $J = 16.6, 14.0$ Hz, 1H), 4.10 (dd, $J = 16.6, 2.8$ Hz, 1H), 4.24 (br. s, 1H), 4.19 (dd, $J = 14.0, 2.7$ Hz, 1H), 6.26 (d, $J = 0.8$ Hz, 1H), 7.30 (ddd, $J = 8.2, 7.0, 1.0$ Hz, 1H), 7.35 (ddd, $J = 8.3, 7.1, 1.2$ Hz, 1H), 7.82 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 8.14 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 151 MHz) δ 27.3 (CH₃), 28.3 (CH₃), 29.8 (CH₂), 73.4 (CH), 86.0 (C), 115.4 (CH), 119.7 (C), 121.1 (CH), 123.0 (CH), 123.6 (CH), 124.6 (CH), 127.4 (C), 136.3 (C), 140.1 (C), 149.7 (C), 151.1 (C), 198.9 (C); IR ν 3460 (w), 2980 (w), 1730 (m), 1630 (m), 1410 (m), 1280 (m), 1090 (s), 1040 (s), 810 (m), 720 (m), 480 (w) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $C_{19}H_{21}NO_4$: C, 69.7; H, 6.5; N, 4.3; Gefunden: C, 69.4; H, 6.5; N, 4.0.



Allgemeine Vorschrift E zur Carbamat-Bildung. Zu einer Lösung des vinylogenen Amids **184a–184d/184f–184t/184v–184z/202a–202d** (1 equiv) in CH_2Cl_2 wurde bei Raumtemperatur bzw. 0 °C Triethylamin (Et_3N , $C_6H_{15}N$, 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 1–2 equiv), 4-Dimethylaminopyridin (DMAP, $C_7H_{10}N_2$, 122.17 g/mol, 0.04–0.16 equiv) und Di-*tert*-Butyldicarbonat (Boc_2O , $C_{10}H_{18}O_5$, 218.25 g/mol, 1.02 g/mL, 1–3.5 equiv) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur gerührt.

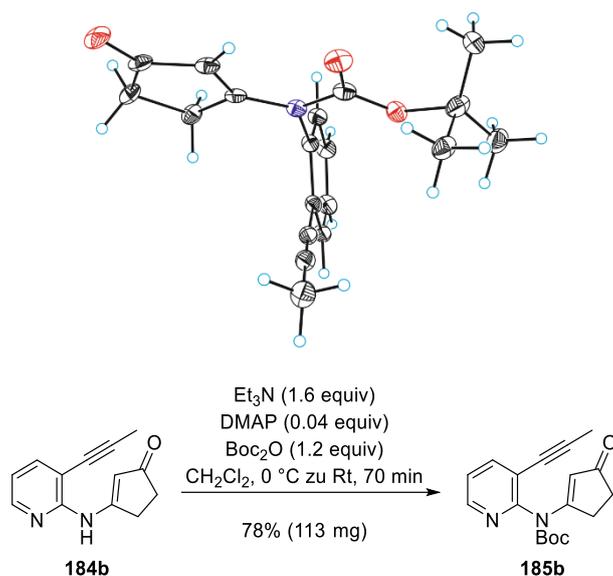
Aufarbeitung 1. Silikagel (die ca. 20-fache Menge bezogen auf das Startmaterial) wurde hinzugegeben, sodass eine Suspension entstand. Durch Entfernen des Lösungsmittels unter verminderten Druck entstand ein pulveriger Feststoff, der direkt auf eine Silikagel-Säule gegeben wurde. Anschließend Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat) lieferte die vinylogenen Imide **185f–185j, 185m, 185n, 185p–185t, 185v–185x**.

Aufarbeitung 2: Die Reaktion wurde durch die Zugabe von einer ungefähr gleichen Menge an gesättigter wässriger NH_4Cl -Lösung verdünnt. Die zweiphasige Mischung wurde mit CH_2Cl_2 in einen Scheidetrichter überführt und die organische Phase wurde abgetrennt. Anschließend wurde die wässrige Phase dreimal mit CH_2Cl_2 extrahiert und die vereinte organische Phase wurde über $MgSO_4$ getrocknet. Anschließend wurde Silikagel (die ca. 20-fache Menge bezogen auf das Startmaterial) hinzugefügt und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Die anschließende Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat) lieferte die vinylogenen Imide **185a–185d, 185k, 185o** und **185y**.

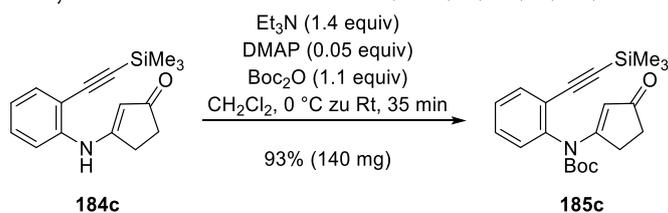


Vinyloges Imid 185a. Es wurde die allgemeine Vorschrift E mit der dazugehörigen Aufarbeitung 2 (siehe S. 102) verwendet. Zu einer leicht gelben Lösung des vinylogenen Amids **184a** ($C_{14}H_{13}NO$, 211.26 g/mol, 1.722 g, 8.15 mmol, 1 equiv) in CH_2Cl_2 (180 mL) wurde bei 0 °C Triethylamin (Et_3N , $C_6H_{15}N$, 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 1.7 mL, 1.241 g, 12.26 mmol, 1.5 equiv), 4-Dimethylaminopyridin (DMAP, $C_7H_{10}N_2$, 122.17 g/mol, 50 mg, 0.41 mmol, 0.05 equiv) und Di-*tert*-Butyldicarbonat (Boc_2O , $C_{10}H_{18}O_5$, 218.25 g/mol, 1.02 g/mL, 2.1 mL, 2.142 g, 9.81 mmol, 1.2 equiv) hinzugegeben, sodass eine gelbe Lösung resultierte. Die Reaktionslösung wurde für 100 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung und Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 20:1 zu 5:1) wurde das vinyloge Imid **185a** ($C_{19}H_{21}NO_3$, 311.38 g/mol, 2.266 g, 7.28 mmol, 89%) als weißer Feststoff erhalten. Kristallisation durch langsames Verdampfen bei Raumtemperatur, aus einem Gemisch aus Isohexan– CH_2Cl_2 , lieferte farblose Kristalle, die zur Röntgenstrukturaufklärung genutzt werden konnten. R_f 0.43 (Ethylacetat–Methanol, 20:1); Smp. 108–109 °C; 1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ 1.39 (s, 9H), 2.00 (s, 3H), 2.39 (t, $J = 5.0$ Hz, 2H), 2.78 (dt, $J = 18.5, 4.7$ Hz, 1H), 2.89 (dt, $J = 18.5, 4.9$ Hz, 1H), 5.59 (s, 1H), 7.14–7.16 (m, 1H), 7.29–7.35 (m, 2H), 7.46–7.48 (m, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 126 MHz) δ 4.5 (CH₃), 27.8 (CH₃), 30.2 (CH₂), 34.3 (CH₂), 75.3 (C), 83.2 (C), 91.6 (C), 114.5 (CH), 123.5 (C), 128.2 (CH), 128.5 (CH), 128.6 (CH), 132.9 (CH), 141.5 (C), 151.5 (C), 173.3 (C), 206.9 (C); IR ν 2980 (w), 2910 (w), 1730 (m), 1680 (m), 1580 (s), 1290 (s), 1140 (s), 840 (s), 770 (s), 630 (w) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $C_{19}H_{21}NO_3$: C, 73.3; H, 6.8; N, 4.5; Gefunden: C, 73.1; H, 6.8; N, 4.4.

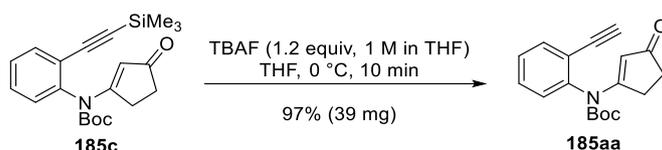
Struktur von **185a**:



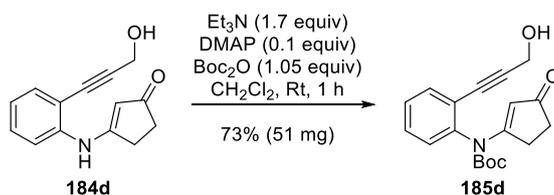
Vinyloges Imid 185b. Es wurde die allgemeine Vorschrift E mit der dazugehörigen Aufarbeitung 2 (siehe S. 102) verwendet. Zu einer gelben Lösung des vinylogenen Amids **184b** ($\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$, 212.25 g/mol, 97 mg, 0.46 mmol, 1 equiv) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde bei 0 °C Triethylamin (Et_3N , $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 0.1 mL, 73 mg, 0.72 mmol, 1.6 equiv), 4-Dimethylaminopyridin ($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$, 122.17 g/mol, 3 mg, 0.02 mmol, 0.04 equiv) und Di-*tert*-Butyldicarbonat (Boc_2O , $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_5$, 218.25 g/mol, 1.02 g/mL, 0.12 mL, 122 mg, 0.56 mmol, 1.2 equiv) hinzugegeben, sodass eine gelbe Lösung resultierte. Die Reaktionslösung wurde für 70 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung und Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 5:1 zu 1:2) wurde das vinyloge Imid **185b** ($\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$, 312.37 g/mol, 113 mg, 0.36 mmol, 78%) als hellbrauner Feststoff erhalten. R_f 0.54 (Ethylacetat); Smp. 239–241 °C (Zersetzung); ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 1.40 (s, 9H), 2.04 (s, 3H), 2.38 (t, J = 5.1 Hz, 2H), 2.64–2.75 (m, 1H), 2.88–3.01 (m, 1H), 5.61 (s, 1H), 7.30 (dd, J = 7.3, 4.9 Hz, 1H), 7.83 (dd, J = 7.8, 2.0 Hz, 1H), 8.45 (dd, J = 4.9, 1.5 Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz) δ 4.6 (CH₃), 27.8 (CH₃), 29.6 (CH₂), 34.0 (CH₂), 73.7 (C), 83.7 (C), 94.2 (C), 114.4 (CH), 120.2 (CH), 123.6 (CH), 141.4 (CH), 147.7 (CH), 150.7 (C), 153.6 (C), 171.6 (C), 206.8 (C); IR ν 2980 (w), 1740 (s), 1680 (m), 1570 (s), 1450 (m), 1290 (s), 1140 (s), 970 (w), 870 (m), 680 (m) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$: C, 69.2; H, 6.5; N, 9.0; Gefunden: C, 69.4; H, 6.5; N, 8.8.



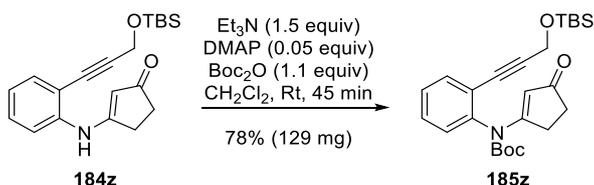
Vinyloges Imid 185c. Es wurde die allgemeine Vorschrift E mit der dazugehörigen Aufarbeitung 2 (siehe S. 102) verwendet. Zu einer gelben Lösung des vinylogenen Amids **184c** ($\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{Si}$, 269.42 g/mol, 110 mg, 0.41 mmol, 1 equiv) in CH_2Cl_2 (9 mL) wurde bei 0 °C Triethylamin (Et_3N , $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 0.08 mL, 58 mg, 0.57 mmol, 1.4 equiv), 4-Dimethylaminopyridin (DMAP , $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$, 122.17 g/mol, 3 mg, 0.02 mmol, 0.05 equiv) und Di-*tert*-Butyldicarbonat (Boc_2O , $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_5$, 218.25 g/mol, 1.02 g/mL, 0.1 mL, 102 mg, 0.47 mmol, 1.1 equiv) hinzugegeben, sodass eine orangene Lösung resultierte. Die Reaktionslösung wurde für 35 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung und Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 10:1 zu 5:1) wurde das vinyloge Imid **185c** ($\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{NO}_3\text{Si}$, 369.54 g/mol, 140 mg, 0.38 mmol, 93%) als weißer Feststoff erhalten. R_f 0.59 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1); Smp. 106–108 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 700 MHz) δ 0.16–0.21 (m, 9H), 1.39 (s, 9H), 2.38–2.42 (m, 2H), 2.86–2.90 (m, 2H), 5.56 (s, 1H), 7.19 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.35 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 7.39 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 7.54 (dd, J = 7.5, 1.3 Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz) δ -0.1 (CH₃), 27.9 (CH₃), 30.2 (CH₂), 34.3 (CH₂), 83.3 (C), 100.0 (C), 100.5 (C), 114.3 (CH), 122.7 (C), 128.3 (CH), 128.6 (CH), 129.6 (CH), 132.9 (CH), 142.2 (C), 151.3 (C), 173.1 (C), 206.7 (C); IR ν 2960 (w), 2160 (w), 1740 (m), 1580 (m), 1280 (s), 1140 (s), 830 (s), 760 (s), 520 (m) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{NO}_3\text{Si}$: C, 68.3; H, 7.4; N, 3.8; Gefunden: C, 68.5; H, 7.6; N, 3.7.



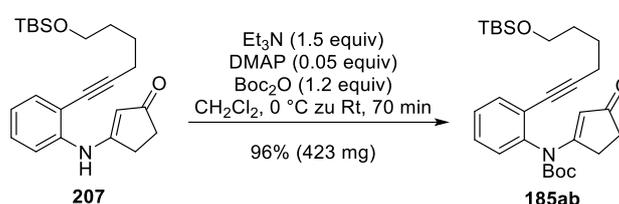
Vinyloges Imid 185aa durch Protodesilylierung. Zu einer farblosen Lösung des Imids **185c** ($\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{NO}_3\text{Si}$, 369.54 g/mol, 50 mg, 0.135 mmol, 1 equiv) in THF (2 mL) wurde bei 0 °C eine Tetrabutylammoniumfluorid-Lösung (TBAF, $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{FN}$, 1 M in THF, 0.16 mL, 0.16 mmol, 1.2 equiv) hinzugegeben. Die resultierende gelbe Lösung wurde für 10 min bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde Silikagel hinzugegeben, sodass eine Suspension entstand. Durch Entfernen des Lösungsmittels unter verminderten Druck entstand ein pulveriger gelber Feststoff, der direkt auf eine Silikagel-Säule gegeben wurde. Nach der Reinigung durch Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 5:1 zu 1:1) konnte das vinyloge Imid **185aa** ($\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_3$, 297.35 g/mol, 39 mg, 0.131 mmol, 97%) als weißer Feststoff erhalten werden. R_f 0.52 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:2); Smp. 144–146 °C; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ 1.40 (s, 9H), 2.41 (t, $J = 5.0$ Hz, 2H), 2.87 (dt, $J = 18.3, 4.8$ Hz, 1H), 2.94 (dt, $J = 18.3, 4.6$ Hz, 1H), 3.21 (s, 1H), 5.53 (s, 1H), 7.20 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.37 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.44 (td, $J = 7.8, 1.4$ Hz, 1H), 7.59 (d, $J = 6.4$ Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 126 MHz) δ 27.9 (CH₃), 30.2 (CH₂), 34.3 (CH₂), 79.0 (C), 82.5 (C), 83.6 (C), 114.5 (CH), 121.7 (C), 128.4 (CH), 128.7 (CH), 130.0 (CH), 133.6 (CH), 142.1 (C), 151.2 (C), 173.1 (C), 206.7 (C); IR ν 3240 (w), 1720 (m), 1680 (m), 1580 (s), 1450 (w), 1250 (s), 1140 (s), 840 (m), 770 (m), 500 (w) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_3$: C, 72.7; H, 6.4; Gefunden: C, 72.7; H, 6.6.



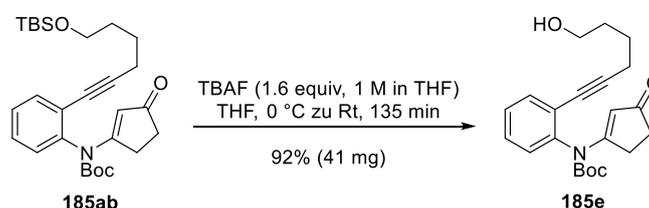
Vinyloges Imid 185d. Zu einer orangenen Lösung des vinylogen Amids **184d** ($\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2$, 227.26 g/mol, 50 mg, 0.22 mmol, 1 equiv) in CH_2Cl_2 (9 mL) wurde bei Raumtemperatur Triethylamin (Et_3N , $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 0.05 mL, 37 mg, 0.37 mmol, 1.68 equiv) und 4-Dimethylaminopyridin (DMAP, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$, 122.17 g/mol, 2 mg, 0.02 mmol, 0.09 equiv) hinzugegeben. Anschließend wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von Di-*tert*-Butyldicarbonat (Boc_2O , $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_5$, 218.25 g/mol, 1.02 g/mL, 0.05 mL, 51 mg, 0.23 mmol, 1.05 equiv) in CH_2Cl_2 (2 mL) über 1 h langsam hinzugegeben. Die Lösung wurde für eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt und die orangene Lösung wurde bei 0 °C mit einer gesättigten wässrigen NH_4Cl -Lösung verdünnt. Die zweiphasige Mischung wurde mit CH_2Cl_2 Mischung in einen Scheidetrichter überführt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase viermal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinte organische Phase wurde anschließend über MgSO_4 getrocknet und Silikagel wurde zur Lösung hinzugegeben, sodass eine Suspension entstand. Das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt und der pulverige Feststoff wurde auf eine Silikagel-Säule aufgetragen. Nach der Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 20:1 zu 1:2) konnte das vinyloge Imid **185d** ($\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_4$, 327.38 g/mol, 51 mg, 0.16 mmol, 73%) als brauner Feststoff erhalten werden. R_f 0.30 (Ethylacetat–Methanol, 20:1); Smp. 53–55 °C; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ 1.52 (s, 9H), 2.45–2.53 (m, 2H), 2.85–2.94 (m, 2H), 4.91 (s, 2H), 5.78 (s, 1H), 7.06 (m, $J = 3.4$ Hz, 1H), 7.30 (br s, 1H), 7.35–7.42 (m, 2H), 7.46 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz) δ 27.9 (CH₃), 29.7 (CH₂), 33.4 (CH₂), 55.2 (CH₂), 82.4 (C), 83.5 (C), 90.9 (C), 104.8 (CH), 112.7 (C), 118.9 (CH), 123.5 (CH), 130.5 (CH), 132.8 (CH), 141.9 (C), 153.3 (C), 170.8 (C), 206.4 (C); IR ν 2980 (w), 1740 (m), 1670 (w), 1530 (s), 1450 (m), 1370 (m), 1270 (s), 1250 (s), 1150 (s), 1090 (m), 920 (w), 850 (w), 630 (w) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z [$\text{M} + \text{H}$]⁺ berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{NO}_4$: 328.15433; Gefunden: 328.15426.



Vinyloges Imid 185z. Zu einer orangenen Lösung des vinylogenen Amids **184z** ($C_{20}H_{27}NO_2Si$, 341.53 g/mol, 125 mg, 0.37 mmol, 1 equiv) in CH_2Cl_2 (6 mL) wurde bei Raumtemperatur Triethylamin (Et_3N , $C_6H_{15}N$, 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 0.08 mL, 58 mg, 0.57 mmol, 1.54 equiv), 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP, $C_7H_{10}N_2$, 122.17 g/mol, 2 mg, 0.02 mmol, 0.05 equiv) und Di-*tert*-Butyldicarbonat (Boc_2O , $C_{10}H_{18}O_5$, 218.25 g/mol, 1.02 g/mL, 0.09 mL, 92 mg, 0.42 mmol, 1.14 equiv) hinzugegeben. Die orangene Lösung wurde für 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand mit Cyclohexan aufgenommen. Nach der Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 20:1 zu 2:1) wurde das vinyloge Imid **185z** ($C_{25}H_{35}NO_4Si$, 441.64 g/mol, 129 mg, 0.29 mmol, 78%) als orangenes Öl erhalten. R_f 0.32 (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1); 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 0.11 (s, 6H), 0.91 (s, 9H), 1.40 (s, 9H), 2.39 (t, $J = 5.1$ Hz, 2H), 2.84 (dt, $J = 18.0, 4.8$ Hz, 1H), 2.93 (dt, $J = 18.4, 5.0$ Hz, 1H), 4.47 (s, 2H), 5.54 (s, 1H), 7.18 (dd, $J = 7.6, 1.4$ Hz, 1H), 7.35 (ddd, $J = 7.5, 7.5, 1.6$ Hz, 1H), 7.39 (ddd, $J = 7.5, 7.5, 1.9$ Hz, 1H), 7.54 (dd, $J = 7.5, 1.8$ Hz, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) δ -5.1 (CH_3), 18.4 (C), 25.9 (CH_3), 27.9 (CH_3), 30.2 (CH_2), 34.3 (CH_2), 52.2 (CH_2), 80.0 (C), 83.4 (C), 93.3 (C), 114.6 (CH), 122.6 (C), 128.4 (CH), 128.6 (CH), 129.5 (CH), 133.3 (CH), 141.6 (C), 151.3 (C), 173.1 (C), 206.7 (C); IR ν 2930 (w), 2860 (w), 1740 (m), 1680 (m), 1580 (m), 1370 (m), 1250 (m), 1140 (s), 1080 (s), 830 (s), 760 (m), 520 (w) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z $[M + H]^+$ berechnet für $C_{25}H_{36}NO_4Si$: 442.24081; Gefunden: 442.24055.

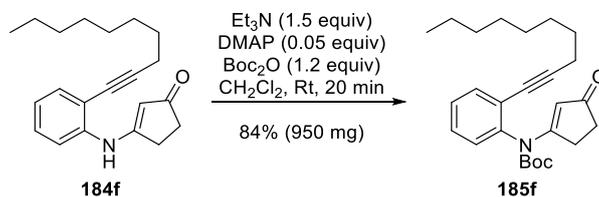


Vinyloges Imid 185ab. Es wurde die allgemeine Vorschrift E mit der dazugehörigen Aufarbeitung 2 (siehe S. 102) verwendet. Zu einer orangenen Lösung des vinylogenen Amids **207** ($C_{23}H_{33}NO_2Si$, 383.61 g/mol, 350 mg, 0.91 mmol, 1 equiv) in CH_2Cl_2 (20 mL) wurde bei 0 °C Triethylamin (Et_3N , $C_6H_{15}N$, 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 0.19 mL, 139 mg, 1.37 mmol, 1.51 equiv), 4-Dimethylaminopyridin (DMAP, $C_7H_{10}N_2$, 122.17 g/mol, 6 mg, 0.05 mmol, 0.05 equiv) und Di-*tert*-Butyldicarbonat (Boc_2O , $C_{10}H_{18}O_5$, 218.25 g/mol, 1.02 g/mL, 0.23 mL, 235 mg, 1.08 mmol, 1.19 equiv) hinzugegeben, sodass eine rote Lösung resultierte. Die Reaktionslösung wurde für 70 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung und Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 20:1 zu 5:1) wurde das vinyloge Imid **185ab** ($C_{28}H_{41}NO_4Si$, 483.72 g/mol, 423 mg, 0.87 mmol, 96%) als orangenes Öl erhalten. R_f 0.46 (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1); 1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ 0.05 (s, 6H), 0.90 (s, 9H), 1.39 (s, 9H), 1.60 (dt, $J = 6.2, 3.0$ Hz, 4H), 2.32–2.44 (m, 4H), 2.82 (dt, $J = 18, 4.9$ Hz, 1H), 2.89 (dt, $J = 18, 5.0$ Hz, 1H), 3.53–3.68 (m, 2H), 5.58 (s, 1H), 7.14–7.18 (m, 1H), 7.29–7.36 (m, 2H), 7.45–7.50 (m, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 126 MHz) δ -5.2 (CH_3), 18.5 (C), 19.4 (CH_2), 25.2 (CH_2), 26.1 (CH_3), 27.9 (CH_3), 30.2 (CH_2), 32.0 (CH_2), 34.3 (CH_2), 62.6 (CH_2), 76.3 (C), 83.2 (C), 96.0 (C), 114.4 (CH), 123.5 (C), 128.2 (CH), 128.5 (CH), 128.6 (CH), 132.9 (CH), 141.6 (C), 151.4 (C), 173.2 (C), 206.7 (C); IR ν 2930 (w), 1740 (m), 1680 (m), 1580 (m), 1330 (m), 1250 (m), 1150 (s), 1110 (m), 840 (s), 760 (m), 520 (w) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $C_{28}H_{41}NO_4Si$: C, 69.5; H, 8.5; N, 2.9; Gefunden: C, 69.5; H, 8.7; 2.8.

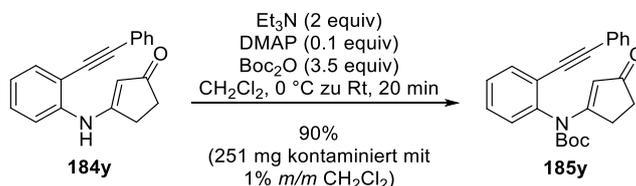


Alkohol 185e durch Silylether-Spaltung. Zu einer orangenen Lösung des Silylethers **185ab** ($C_{28}H_{41}NO_4Si$, 483.72 g/mol, 60 mg, 0.12 mmol, 1 equiv) in THF (2 mL) wurde bei 0 °C Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF, $C_{16}H_{36}FN$, 1 M in THF, 0.19 mL, 0.19 mmol, 1.58 equiv) hinzugegeben, sodass eine orangene Lösung entstand. Die Reaktionslösung wurde für 2 h und 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Silikagel hinzugegeben, sodass eine orange Suspension entstand. Durch Entfernen des Lösungsmittels unter verminderten Druck entstand ein pulveriger orangener Feststoff, der direkt auf eine Silikagel-Säule gegeben wurde. Nach der Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 50:1 zu 5:1) wurde der Alkohol **185e** ($C_{22}H_{27}NO_4$, 369.46 g/mol, 41 mg, 0.11 mmol, 92%) als viskoses farbloses Öl erhalten. R_f 0.40 (Ethylacetat); 1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ 1.39 (s, 9H), 1.54–1.75 (m, 5H), 2.39 (t, $J = 4.9$ Hz, 2H), 2.42 (td, $J = 6.5, 1.7$ Hz, 2H), 2.76 (dt, $J = 18.0, 4.9$ Hz, 1H), 2.85 (dt, $J = 18.2, 4.8$ Hz, 1H), 3.60–3.71 (m, 2H), 5.71 (s, 1H), 7.14–7.20 (m, 1H), 7.33

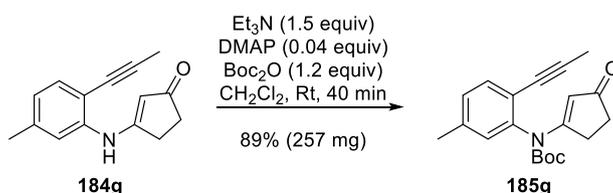
(td, $J=7.5, 2.0$ Hz, 1H), 7.35 (td, $J=7.3, 2.0$ Hz, 1H), 7.46–7.50 (m, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 126 MHz) δ 19.4 (CH_2), 24.9 (CH_2), 27.9 (CH_3), 30.2 (CH_2), 31.9 (CH_2), 34.2 (CH_2), 62.5 (CH_2), 76.6 (C), 83.4 (C), 95.8 (C), 114.6 (CH), 123.4 (C), 128.3 (CH), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 132.8 (CH), 141.5 (C), 151.6 (C), 173.0 (C), 207.2 (C); IR ν 2930 (w), 1740 (s), 1670 (s), 1560 (s), 1240 (s), 1140 (s), 1060 (m), 850 (m), 760 (m), 520 (w) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NO}_4$: C, 71.5; H, 7.4; N, 3.8; Gefunden: C, 71.2; H, 7.4; N, 3.6.



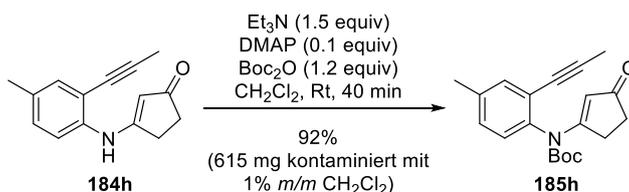
Vinyloges Imid 185f. Es wurde die allgemeine Vorschrift E mit der dazugehörigen Aufarbeitung 1 (siehe S. 102) verwendet. Zu einer orangene Lösung des vinylogenen Amids **184f** ($\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{NO}$, 309.45 g/mol, 855 mg, 2.76 mmol, 1 equiv) in CH_2Cl_2 (60 mL) wurde bei Raumtemperatur Triethylamin (Et_3N , $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 0.57 mL, 416 mg, 4.11 mmol, 1.49 equiv), 4-Dimethylaminopyridin (DMAP, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$, 122.17 g/mol, 17 mg, 0.14 mmol, 0.05 equiv) und Di-*tert*-Butyldicarbonat (Boc_2O , $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_5$, 218.25 g/mol, 1.02 g/mL, 0.71 mL, 724 mg, 3.32 mmol, 1.2 equiv) hinzugegeben, sodass eine orangene Lösung resultierte. Die orangene Lösung wurde für 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufreinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 50:1 zu 2:1) wurde das vinyloge Imid **185f** ($\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{NO}_3$, 409.57 g/mol, 950 mg, 2.32 mmol, 84%) als gelbes Öl erhalten. R_f 0.40 (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1); ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 0.89 (t, $J=6.8$ Hz, 3H), 1.21–1.38 (s, 10H), 1.39 (s, 9H), 1.45–1.57 (m, 2H), 2.35 (t, $J=7.1$ Hz, 2H), 2.39 (t, $J=5.1$ Hz, 2H), 2.77–2.95 (m, 2H), 5.56–5.63 (m, 1H), 7.14–7.18 (m, 1H), 7.30–7.36 (m, 2H), 7.47 (d, $J=9.3$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz) δ 14.2 (CH_2), 19.6 (CH_2), 22.8 (CH_2), 27.9 (CH_3), 28.7 (CH_2), 29.0 (CH_2), 29.2 (CH_2), 29.3 (CH_2), 30.2 (CH_2), 32.0 (CH_2), 34.3 (CH_2), 76.1 (C), 83.2 (C), 96.3 (C), 114.3 (CH), 123.6 (C), 128.2 (CH), 128.5 (CH), 128.6 (CH), 132.9 (CH), 141.6 (C), 151.4 (C), 173.4 (C), 206.8 (C); IR ν 2930 (w), 1740 (m), 1680 (m), 1580 (m), 1340 (m), 1150 (s), 850 (m), 760 (m), 520 (w) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{NO}_3$: C, 76.25; H, 8.6; N, 3.4; Gefunden: C, 76.2; H, 8.6; N, 3.5.



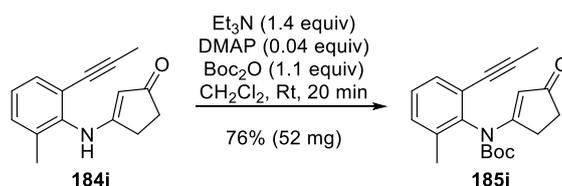
Vinyloges Imid 185y. Es wurde die allgemeine Vorschrift E mit der dazugehörigen Aufarbeitung 2 (siehe S. 102) verwendet. Zu einer gelben Lösung des vinylogenen Amids **184y** ($\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NO}$, 273.34 g/mol, 200 mg, 0.73 mmol, 1 equiv) in CH_2Cl_2 (37 mL) wurde bei 0 °C Triethylamin (Et_3N , $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 0.2 mL, 146 mg, 1.44 mmol, 1.97 equiv), 4-Dimethylaminopyridin (DMAP, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$, 122.17 g/mol, 9 mg, 0.07 mmol, 0.1 equiv) und Di-*tert*-Butyldicarbonat (Boc_2O , $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_5$, 218.25 g/mol, 1.02 g/mL, 0.55 mL, 561 mg, 2.57 mmol, 3.52 equiv) hinzugegeben, sodass eine gelbe Lösung resultierte. Die Reaktionslösung wurde für 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung und Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 20:1 zu 2:1) wurde das vinyloge Imid **185y** ($\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{NO}_3$, 373.45 g/mol, 251 mg, enthält laut ^1H NMR-Spektrum 1% *m/m* CH_2Cl_2 , 248 mg reines **185y**, 0.66 mmol, 90%) als beiger Feststoff erhalten. R_f 0.28 (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1); Smp. 108–110 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 1.37 (s, 9H), 2.39 (t, $J=5.0$ Hz, 2H), 2.86 (dt, $J=18.6, 4.6$ Hz, 1H), 2.95 (dt, $J=18.6, 4.8$ Hz, 1H), 5.67 (s, 1H), 7.22–7.27 (m, 1H), 7.32–7.37 (m, 3H), 7.38–7.42 (m, 2H), 7.42–7.47 (m, 2H), 7.59–7.65 (m, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz) δ 27.9 (CH_3), 30.2 (CH_2), 34.3 (CH_2), 83.5 (C), 84.7 (C), 95.0 (C), 114.4 (CH), 122.5 (C), 122.9 (C), 128.4 (CH), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 129.0 (CH), 129.3 (CH), 131.7 (CH), 132.6 (CH), 141.7 (C), 151.5 (C), 173.2 (C), 206.8 (C); IR ν 2980 (w), 2930 (w), 1730 (m), 1680 (m), 1580 (m), 1500 (w), 1290 (m), 1240 (m), 1140 (s), 850 (m), 760 (s), 690 (m), 510 (w) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{NO}_3$: 374.17507; Gefunden: 374.17503.



Vinyloges Imid 185g. Es wurde die allgemeine Vorschrift E mit der dazugehörigen Aufarbeitung 1 (siehe S. 102) verwendet. Zu einer gelben Lösung des vinylogenen Amids **184g** ($\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}$, 225.29 g/mol, 200 mg, 0.89 mmol, 1 equiv) in CH_2Cl_2 (10 mL) wurde bei Raumtemperatur Triethylamin (Et_3N , $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 0.18 mL, 131 mg, 1.29 mmol, 1.45 equiv), 4-Dimethylaminopyridin (DMAP, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$, 122.17 g/mol, 5 mg, 0.04 mmol, 0.04 equiv) und Di-*tert*-Butyldicarbonat (Boc_2O , $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_5$, 218.25 g/mol, 1.02 g/mL, 0.23 mL, 235 mg, 1.08 mmol, 1.21 equiv) hinzugegeben, sodass eine gelbe Lösung resultierte. Die Reaktionslösung wurde für 40 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufreinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 20:1 zu 2:1) wurde das vinyloge Imid **184g** ($\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_3$, 325.41 g/mol, 257 mg, 0.79 mmol, 89%) als beiger Feststoff erhalten. R_f 0.57 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1); Smp. 118–120 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ 1.42 (s, 9H), 1.99 (s, 3H), 2.36 (s, 3H), 2.40 (t, $J = 5.0$ Hz, 2H), 2.79 (dt, $J = 17.7, 4.9$ Hz, 1H), 2.92 (dt, $J = 17.7, 5.0$ Hz, 1H), 5.57 (s, 1H), 6.97 (s, 1H), 7.12 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.35 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 126 MHz) δ 4.6 (CH_3), 21.4 (CH_3), 27.9 (CH_3), 30.2 (CH_2), 34.3 (CH_2), 75.3 (C), 83.3 (C), 90.6 (C), 114.5 (CH), 120.4 (C), 128.7 (CH), 129.3 (CH), 132.6 (CH), 139.1 (C), 141.4 (C), 151.6 (C), 173.4 (C), 207.0 (C); IR ν 2980 (w), 2360 (w), 1730 (s), 1680 (m), 1580 (m), 1340 (s), 1140 (s), 790 (m), 780 (m), 520 (m) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_3$: C, 73.8; H, 7.1; N, 4.3; Gefunden: C, 73.8; H, 7.3; N, 4.2.

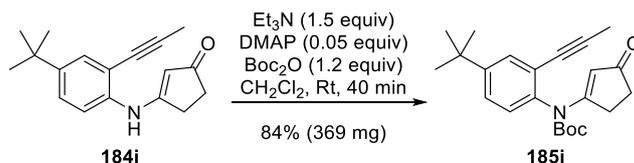


Vinyloges Imid 185h. Es wurde die allgemeine Vorschrift E mit der dazugehörigen Aufarbeitung 1 (siehe S. 102) verwendet. Zu einer gelben Lösung des vinylogenen Amids **184h** ($\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}$, 225.29 g/mol, 458 mg, 2.03 mmol, 1 equiv) in CH_2Cl_2 (44 mL) wurde bei Raumtemperatur Triethylamin (Et_3N , $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 0.42 mL, 307 mg, 3.03 mmol, 1.49 equiv), 4-Dimethylaminopyridin (DMAP, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$, 122.17 g/mol, 28 mg, 0.23 mmol, 0.11 equiv) und Di-*tert*-Butyldicarbonat (Boc_2O , $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_5$, 218.25 g/mol, 1.02 g/mL, 0.52 mL, 530 mg, 2.43 mmol, 1.2 equiv) hinzugegeben, sodass eine gelbe Lösung resultierte. Die Reaktionslösung wurde für 40 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufreinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 10:1 zu 2:1) wurde das vinyloge Imid **185h** ($\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_3$, 325.41 g/mol, 615 mg, enthält laut ^1H NMR-Spektrum 1% *m/m* CH_2Cl_2 , 1.87 mmol, 92%) als weißer Feststoff erhalten. R_f 0.60 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:2); Smp. 121–131 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ 1.40 (s, 9H), 1.99 (s, 3H), 2.34 (s, 3H), 2.37 (t, $J = 5.0$ Hz, 2H), 2.75 (dt, $J = 18.4, 4.7$ Hz, 1H), 2.85 (dt, $J = 18.2, 4.8$ Hz, 1H), 5.63 (s, 1H), 7.02 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.12 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.27 (s, 1H [überlappt mit CHCl_3 -Signal]); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 126 MHz) δ 4.5 (CH_3), 21.1 (CH_3), 27.9 (CH_3), 30.2 (CH_2), 34.2 (CH_2), 75.4 (C), 83.2 (C), 91.0 (C), 114.4 (CH), 123.0 (C), 127.9 (CH), 129.4 (CH), 133.3 (C), 138.5 (C), 139.0 (C), 151.6 (C), 173.5 (C), 207.1 (C); IR ν 2980 (w), 1730 (m), 1670 (m), 1570 (s), 1370 (m), 1290 (m), 1140 (s); 1050 (w); 850 (m), 770 (m), 580 (w) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_3$: C, 73.8; H, 7.1; N, 4.3; Gefunden: C, 73.5; H, 7.1; N, 4.2.

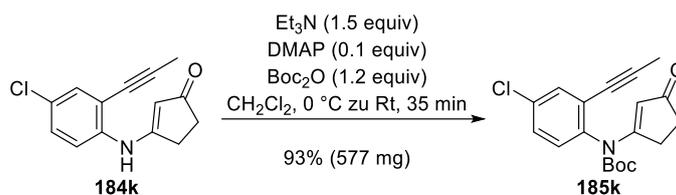


Vinyloges Imid 185i. Es wurde die allgemeine Vorschrift E mit der dazugehörigen Aufarbeitung 1 (siehe S. 102) verwendet. Zu einer gelben Lösung des vinylogenen Amids **184i** ($\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}$, 225.29 g/mol, 47 mg, 0.21 mmol, 1 equiv) in CH_2Cl_2 (3 mL) wurde bei Raumtemperatur Triethylamin (Et_3N , $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 0.04 mL, 29 mg, 0.29 mmol, 1.38 equiv), 4-Dimethylaminopyridin (DMAP, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$, 122.17 g/mol, 1 mg, 0.008 mmol, 0.04 equiv) und Di-*tert*-Butyldicarbonat

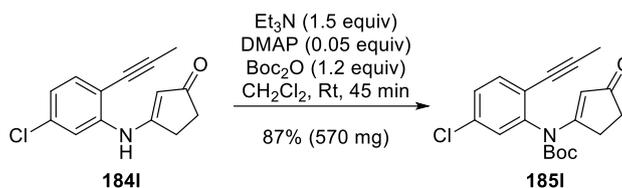
(Boc₂O, C₁₀H₁₈O₅, 218.25 g/mol, 1.02 g/mL, 0.05 mL, 51 mg, 0.23 mmol, 1.1 equiv) hinzugegeben, sodass eine gelbe Lösung resultierte. Die Reaktionslösung wurde für 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufreinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 50:1 zu 5:1) wurde das vinyloge Imid **185i** (C₂₀H₂₃NO₃, 325.41 g/mol, 52 mg, 0.16 mmol, 76%) als beiger harziger Feststoff erhalten, dessen Schmelzpunkt aufgrund der Klebrigkeit des Stoffes nicht zu bestimmen war. *R*_f 0.41 (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1); ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ 1.34 (s, 9H), 2.01 (s, 3H), 2.06 (s, 3H), 2.36 (t, *J* = 4.8 Hz, 2H), 2.84 (dt, *J* = 18.5, 4.5 Hz, 1H), 2.94 (dt, *J* = 18.5, 4.8 Hz, 1H), 5.33 (s, 1H), 6.94 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.22 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.27 (s, 1H [überlappt mit CHCl₃-Signal]); ¹³C NMR (CDCl₃, 151 MHz) δ 4.4 (CH₃), 17.0 (CH₃), 27.9 (CH₃), 30.1 (CH₂), 34.4 (CH₂), 79.0 (C), 83.4 (C), 87.1 (C), 114.2 (CH), 124.7 (C), 127.8 (CH), 130.4 (CH), 134.1 (CH), 135.2 (C), 138.3 (C), 151.3 (C), 173.0 (C), 206.3 (C); IR *v* 2980 (w), 1730 (m), 1680 (m), 1570 (m), 1370 (w), 1290 (m), 1140 (s), 1050 (w), 850 (m), 590 (w) cm⁻¹; HRMS (ESI): *m/z* [M + H]⁺ berechnet für: C₂₀H₂₄NO₃: 326.17507; Gefunden: 326.17532; *m/z* [M + Na]⁺ berechnet für C₂₀H₂₃NaNO₃: 348.15701; Gefunden: 348.15737.



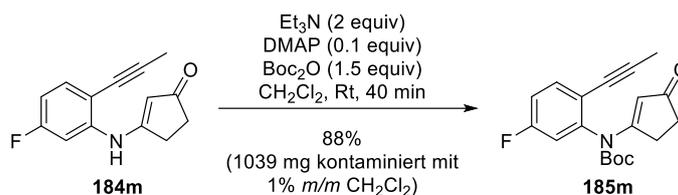
Vinyloges Imid 185j. Es wurde die allgemeine Vorschrift E mit der dazugehörigen Aufarbeitung 1 (siehe S. 102) verwendet. Zu einer gelben Lösung des vinylogenen Amids **184j** (C₁₈H₂₁NO, 267.37 g/mol, 317 mg, 1.19 mmol, 1 equiv) in CH₂Cl₂ (26 mL) wurde bei Raumtemperatur Triethylamin (Et₃N, C₆H₁₅N, 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 0.25 mL, 183 mg, 1.81 mmol, 1.52 equiv), 4-Dimethylaminopyridin (DMAP, C₇H₁₀N₂, 122.17 g/mol, 7 mg, 0.06 mmol, 0.05 equiv) und Di-*tert*-Butyldicarbonat (Boc₂O, C₁₀H₁₈O₅, 218.25 g/mol, 1.02 g/mL, 0.3 mL, 306 mg, 1.4 mmol, 1.18 equiv) hinzugegeben, sodass eine gelbe Lösung resultierte. Die Reaktionslösung wurde für 40 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufreinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 50:1 zu 5:1) wurde das vinyloge Imid **185j** (C₂₃H₂₉NO₃, 367.49 g/mol, 369 mg, 1 mmol, 84%) als hellbrauner harziger Feststoff erhalten, dessen Schmelzpunkt aufgrund der Klebrigkeit des Stoffes nicht zu bestimmen war. *R*_f 0.40 (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1); ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 1.32 (s, 9H), 1.42 (s, 9H), 2.00 (s, 3H), 2.40 (t, *J* = 5.0 Hz, 2H), 2.80 (dt, *J* = 18.5, 4.7 Hz, 1H), 2.90 (dt, *J* = 18.2, 4.7 Hz, 1H), 5.57 (s, 1H), 7.07 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.34 (dd, *J* = 8.4, 2.3 Hz, 1H), 7.48 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 126 MHz) δ 4.6 (CH₃), 27.9 (CH₃), 30.3 (CH₂), 31.3 (CH₃), 34.3 (CH₂), 34.8 (C), 75.8 (C), 83.3 (C), 90.6 (C), 114.5 (CH), 122.7 (C), 125.9 (CH), 127.6 (CH), 129.9 (CH), 138.9 (C), 151.7 (C), 151.7 (C), 173.7 (C), 207.0 (C); IR *v* 2970 (w), 1730 (m), 1680 (m), 1570 (m), 1500 (w), 1240 (m), 1140 (s), 850 (m), 770 (w) cm⁻¹; Elementaranalyse berechnet für C₂₃H₂₉NO₃: C, 75.2; H, 3.8; N, 7.95; Gefunden: C, 74.8; H, 3.8; N, 8.1.



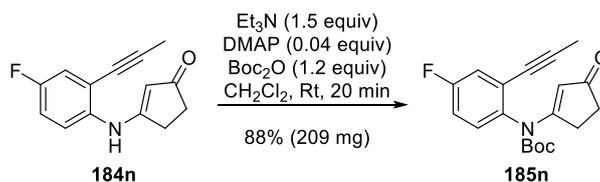
Vinyloges Imid 185k. Es wurde die allgemeine Vorschrift E mit der dazugehörigen Aufarbeitung 2 (siehe S. 102) verwendet. Zu einer gelben Lösung des vinylogenen Amids **184k** (C₁₄H₁₂ClNO, 245.71 g/mol, 440 mg, 1.79 mmol, 1 equiv) in CH₂Cl₂ (20 mL) wurde bei 0 °C Triethylamin (Et₃N, C₆H₁₅N, 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 0.37 mL, 270 mg, 2.67 mmol, 1.49 equiv), 4-Dimethylaminopyridin (DMAP, C₇H₁₀N₂, 122.17 g/mol, 20 mg, 0.16 mmol, 0.09 equiv) und Di-*tert*-Butyldicarbonat (Boc₂O, C₁₀H₁₈O₅, 218.25 g/mol, 1.02 g/mL, 0.46 mL, 469 mg, 2.15 mmol, 1.2 equiv) hinzugegeben, sodass eine gelbe Lösung resultierte. Die Reaktionslösung wurde für 35 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung und Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 20:1 zu 5:1) wurde das vinyloge Imid **185k** (C₁₉H₂₀ClNO₃, 345.82 g/mol, 577 mg, 1.67 mmol, 93%) als beiger Feststoff erhalten. *R*_f 0.52 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1); Smp. 113–115 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 1.41 (s, 9H), 2.01 (s, 3H), 2.40 (t, *J* = 5.0 Hz, 2H), 2.79 (dt, *J* = 18.4, 4.8 Hz, 1H), 2.89 (dt, *J* = 18.7, 4.7 Hz, 1H), 5.59 (s, 1H), 7.10 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.31 (dd, *J* = 8.4, 2.3 Hz, 1H), 7.46 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 126 MHz) δ 4.6 (CH₃), 27.9 (CH₃), 30.2 (CH₂), 34.3 (CH₂), 74.3 (C), 83.6 (C), 93.2 (C), 114.6 (CH), 125.2 (C), 128.9 (CH), 129.4 (CH), 132.7 (CH), 134.2 (C), 140.1 (C), 151.2 (C), 172.8 (C), 206.8 (C); IR *v* 2980 (w), 1740 (s), 1680 (m), 1580 (s), 1490 (m), 1290 (s), 1140 (s), 960 (m), 850 (m), 630 (w), 580 (m) cm⁻¹; Elementaranalyse berechnet für C₁₉H₂₀ClNO₃: C, 66.0; H, 5.8; N, 4.05; Gefunden: C, 66.0; H, 5.9; N, 3.9.



Vinyloges Imid 185l. Es wurde die allgemeine Vorschrift E mit der dazugehörigen Aufarbeitung 1 (siehe S. 102) verwendet. Zu einer leicht gelben Lösung des vinylogenen Amids **184l** ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{ClNO}$, 245.71 g/mol, 467 mg, 1.9 mmol, 1 equiv) in CH_2Cl_2 (25 mL) wurde bei Raumtemperatur Triethylamin (Et_3N , $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 0.4 mL, 292 mg, 2.89 mmol, 1.52 equiv), 4-Dimethylaminopyridin (DMAP, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$, 122.17 g/mol, 12 mg, 0.01 mmol, 0.05 equiv) und Di-*tert*-Butyldicarbonat (Boc_2O , $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_5$, 218.25 g/mol, 1.02 g/mL, 0.5 mL, 510 mg, 2.34 mmol, 1.23 equiv) hinzugegeben, sodass eine gelbe Lösung resultierte. Die Reaktionslösung wurde für 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufreinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 20:1 zu 5:1) wurde das vinyloge Imid **185l** ($\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{ClNO}_3$, 345.82 g/mol, 570 mg, 1.65 mmol, 87%) als beiger Feststoff erhalten. R_f 0.85 (Ethylacetat); Smp. 142–145 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ 1.41 (s, 9H), 2.00 (s, 3H), 2.41 (t, J = 5.1 Hz, 2H), 2.80 (dt, J = 18.6, 4.6 Hz, 1H), 2.94 (dt, J = 18.3, 4.7 Hz, 1H), 5.57 (s, 1H), 7.19 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 7.31 (dd, J = 8.4, 2.2 Hz, 1H), 7.41 (d, J = 8.4 Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 151 MHz) δ 4.6 (CH_3), 27.9 (CH_3), 30.1 (CH_2), 34.3 (CH_2), 74.5 (C), 83.8 (C), 92.8 (C), 114.7 (CH), 122.3 (C), 128.6 (CH), 128.9 (CH), 133.7 (CH), 133.9 (C), 142.4 (C), 151.0 (C), 172.7 (C), 206.7 (C); IR ν 2980 (w), 1730 (s), 1670 (s), 1580 (s), 1490 (m), 1410 (m), 1290 (s), 1150 (s), 970 (w), 840 (s), 760 (w), 520 (m) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{ClNO}_3$: C, 66.0; H, 5.8; N, 4.05; Gefunden: C, 66.0; H, 5.9; N, 4.2.

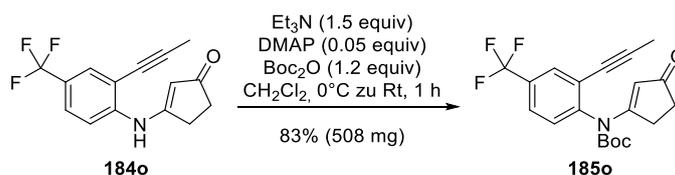


Vinyloges Imid 185m. Es wurde die allgemeine Vorschrift E mit der dazugehörigen Aufarbeitung 1 (siehe S. 102) verwendet. Zu einer dunkel orangenen Lösung des vinylogenen Amids **184** ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{FNO}$, 229.25 g/mol, 809 mg, 3.53 mmol, 1 equiv) in CH_2Cl_2 (80 mL) wurde bei Raumtemperatur Triethylamin (Et_3N , $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 1 mL, 730 mg, 7.21 mmol, 2.04 equiv), 4-Dimethylaminopyridin (DMAP, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$, 122.17 g/mol, 43 mg, 0.35 mmol, 0.1 equiv) und Di-*tert*-Butyldicarbonat (Boc_2O , $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_5$, 218.25 g/mol, 1.02 g/mL, 1.1 mL, 1122 mg, 5.14 mmol, 1.46 equiv) hinzugegeben, sodass eine dunkel orangene bis braune Lösung resultierte. Die braune Lösung wurde für 40 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufreinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 20:1 zu 1:1) wurde das vinyloge Imid **185m** ($\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{FNO}_3$, 329.37 g/mol, 1039 mg, kontaminiert mit 1% *m/m* CH_2Cl_2 laut ^1H NMR-Spektrum, 3.12 mmol, 88%) als weißer Feststoff erhalten. R_f 0.49 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1); 124–126 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ 1.41 (s, 9H), 1.99 (s, 3H), 2.41 (t, J = 5.1 Hz, 2H), 2.76–2.87 (m, 1H), 2.88–2.98 (m, 1H), 5.58 (s, 1H), 6.93 (dd, J = 8.6, 2.7 Hz, 1H), 7.06 (td, J = 8.3, 2.9 Hz, 1H), 7.46 (dd, J = 8.6, 6.1 Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 126 MHz) δ 4.5 (s, CH_3), 27.8 (s, CH_3), 30.0 (s, CH_2), 34.2 (s, CH_2), 74.3 (s, C), 83.6 (s, C), 91.3 (d, J = 1.4 Hz, C), 115.8 (d, J = 10.2 Hz, CH), 116.0 (d, J = 8.6 Hz, CH), 119.8 (d, J = 3.9 Hz, CH), 134.0 (d, J = 8.9 Hz, CH), 142.7 (d, J = 10 Hz, C), 151.0 (s, C), 160.8 (s, C), 162.8 (s, C), 172.6 (s, C), 206.7 (s, C); IR ν 3060 (w), 2980 (w), 2920 (w), 1730 (s), 1670 (s), 1580 (s), 1490 (m), 1350 (s), 1230 (m), 1140 (s), 900 (m), 870 (s), 840 (m), 630 (m), 520 (m) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{FNO}_3$: C, 69.3; H, 6.1; N, 4.25; Gefunden: C, 69.5; N, 6.4; H, 4.1.

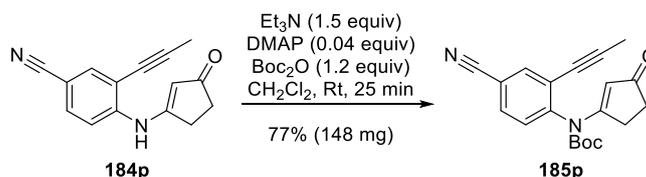


Vinyloges Imid 185n. Es wurde die allgemeine Vorschrift E mit der dazugehörigen Aufarbeitung 1 (siehe S. 102) verwendet. Zu einer hellorangenen Lösung des vinylogenen Amids **184n** ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{FNO}$, 229.25 g/mol, 166 mg, 0.72 mmol, 1 equiv) in

CH_2Cl_2 (16 mL) wurde bei Raumtemperatur Triethylamin (Et_3N , $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 0.15 mL, 110 mg, 1.09 mmol, 1.51 equiv), 4-Dimethylaminopyridin (DMAP, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$, 122.17 g/mol, 4 mg, 0.03 mmol, 0.04 equiv) und Di-*tert*-Butyldicarbonat (Boc_2O , $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_5$, 218.25 g/mol, 1.02 g/mL, 0.19 mL, 194 mg, 0.89 mmol, 1.24 equiv) hinzugegeben, sodass eine dunkelorangene Lösung resultierte. Die Reaktionslösung wurde für 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufreinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 20:1 zu 2:1) wurde das vinyloge Imid **185n** ($\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{FNO}_3$, 329.37 g/mol, 209 mg, 0.63 mmol, 88%) als leicht gelber Feststoff erhalten. R_f 0.48 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1); Smp. 129–131 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ 1.33 (s, 9H), 1.94 (s, 3H), 2.30–2.38 (m, 2H), 2.73 (dt, $J = 18.2, 4.9$ Hz, 1H), 2.83 (dt, $J = 18.7, 4.9$ Hz, 1H), 5.52 (d, $J = 0.9$ Hz, 1H), 6.97 (td, $J = 8.3, 2.9$ Hz, 1H), 7.06 (dd, $J = 8.9, 5.2$ Hz, 1H), 7.10 (dd, $J = 8.9, 3.1$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz) δ 4.5 (s, CH_3), 27.9 (s, CH_3), 30.2 (s, CH_2), 34.3 (s, CH_2), 74.5 (d, $J = 2.9$ Hz, C), 83.5 (s, C), 92.9 (s, C), 114.6 (s, CH), 115.9 (d, $J = 23$ Hz, CH), 119.5 (d, $J = 24$ Hz, CH), 125.4 (d, $J = 10.5$ Hz, C), 129.8 (d, $J = 9.4$ Hz, CH), 137.8 (d, $J = 3.3$ Hz, C), 151.4 (s, C), 161.8 (d, $J = 249$ Hz, C), 173.2 (s, C), 206.8 (s, C); IR ν 2980 (w), 1730 (s), 1670 (s), 1570 (s), 1490 (s), 1280 (m), 1250 (m), 1140 (s), 840 (m), 780 (m), 610 (m) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{FNO}_3$: C, 69.3; H, 6.1; N, 4.25; Gefunden: C, 69.3; H, 6.2; N, 4.1.

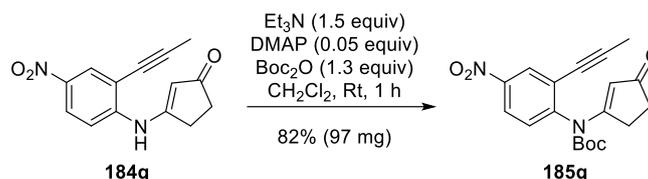


Vinyloges Imid 185o. Es wurde die allgemeine Vorschrift E mit der dazugehörigen Aufarbeitung 2 (siehe S. 102) verwendet. Zu einer orangenen Lösung des vinylogen Amids **184o** ($\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{NO}$, 279.26 g/mol, 450 mg, 1.61 mmol, 1 equiv) in CH_2Cl_2 (35 mL) wurde bei 0 °C Triethylamin (Et_3N , $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 0.34 mL, 248 mg, 2.45 mmol, 1.52 equiv), 4-Dimethylaminopyridin (DMAP, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$, 122.17 g/mol, 10 mg, 0.08 mmol, 0.05 equiv) und Di-*tert*-Butyldicarbonat (Boc_2O , $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_5$, 218.25 g/mol, 1.02 g/mL, 0.41 mL, 418 mg, 1.92 mmol, 1.19 equiv) hinzugegeben, sodass eine orangene Lösung resultierte. Die Reaktionslösung wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung und Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 10:1 zu 2:1) wurde das vinyloge Imid **185o** ($\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{F}_3\text{NO}$, 379.38 g/mol, 508 mg, 1.34 mmol, 83%) als braunes Harz erhalten, dessen Schmelzpunkt aufgrund der Klebrigkeit des Stoffes nicht zu bestimmen war. R_f 0.52 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1); ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ 1.40 (s, 9H), 2.03 (s, 3H), 2.42 (t, $J = 5.0$ Hz, 2H), 2.75–2.88 (m, 1H), 2.88–2.99 (m, 1H), 5.53 (s, 1H), 7.31 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.59 (dd, $J = 8.2, 1.5$ Hz, 1H), 7.75 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 126 MHz) δ 4.6 (s, CH_3), 27.8 (s, CH_3), 30.1 (s, CH_2), 34.3 (s, CH_2), 74.3 (s, C), 83.9 (s, C), 93.7 (s, C), 114.7 (s, CH), 123.4 (d, $J = 272.0$ Hz, C), 125.4 (q, $J = 3.6$ Hz, CH), 129.0 (s, C), 130.1 (q, $J = 3.7$ Hz, CH), 131.0 (d, $J = 33.0$ Hz, CH), 144.4 (s, C), 144.5 (s, C), 150.9 (s, C), 172.4 (s, C), 206.6 (s, C); IR ν 3200 (w), 2930 (w), 1640 (m), 1540 (s), 1500 (s), 1300 (m), 1160 (m), 1040 (m), 830 (m), 630 (m) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{F}_3\text{NO}$: C, 63.3; H, 5.3; N, 3.7; Gefunden: C, 63.4; H, 5.3; N, 3.6.

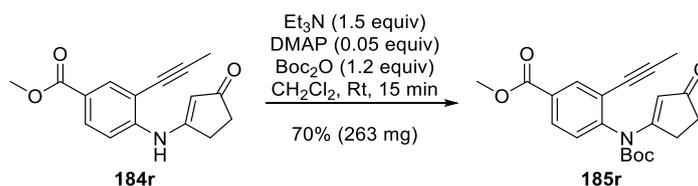


Vinyloges Imid 185p. Es wurde die allgemeine Vorschrift E mit der dazugehörigen Aufarbeitung 1 (siehe S. 102) verwendet. Zu einer gelben Lösung des vinylogen Amids **184p** ($\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$, 236.27 g/mol, 134 mg, 0.57 mmol, 1 equiv) in CH_2Cl_2 (8 mL) wurde bei Raumtemperatur Triethylamin (Et_3N , $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 0.12 mL, 88 mg, 0.87 mmol, 1.53 equiv), 4-Dimethylaminopyridin (DMAP, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$, 122.17 g/mol, 3 mg, 0.02 mmol, 0.04 equiv) und Di-*tert*-Butyldicarbonat (Boc_2O , $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_5$, 218.25 g/mol, 1.02 g/mL, 0.15 mL, 153 mg, 0.7 mmol, 1.23 equiv) hinzugegeben, sodass eine orangene Lösung resultierte. Die Reaktionslösung wurde für 25 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufreinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 10:1 zu 2:1) wurde das vinyloge Imid **185p** ($\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$, 336.39 g/mol, 148 mg, 0.44 mmol, 77%) als eierschalenfarbener Feststoff erhalten. R_f 0.52 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1); Smp. 143–146 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 1.40 (s, 9H), 2.04 (s, 3H), 2.42 (t, $J = 4.9$ Hz, 2H), 2.89 (d, $J = 22.5$ Hz, 2H), 5.49 (t, $J = 1.2$ Hz, 1H), 7.31 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.63 (dd, $J = 8.3, 2.0$ Hz, 1H), 7.77 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz) δ 4.6 (CH_3), 27.8 (CH_3), 30.1 (CH_2), 34.3 (CH_2), 73.6 (C), 84.2 (C), 94.9 (C), 113.0 (C), 114.8 (CH), 117.4 (C), 125.5 (C), 129.6 (CH), 131.9 (CH),

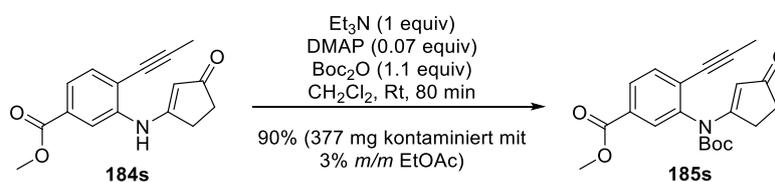
136.6 (CH), 145.2 (C), 150.5 (C), 172.0 (C), 206.3 (C); IR ν 3040 (w), 2360 (w), 2232 (w), 1740 (s), 1670 (s), 1570 (s), 1500 (m), 1350 (m), 1290 (s), 1210 (m), 1140 (s); 870 (s), 770 (m), 620 (m), 520 (m) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$: C, 71.4; H, 6.0; N, 8.3; Gefunden: C, 71.3; H, 6.0; N, 8.6.



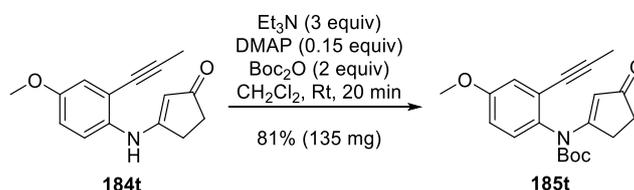
Vinyloges Imid 185q. Es wurde die allgemeine Vorschrift E mit der dazugehörigen Aufarbeitung 1 (siehe S. 102) verwendet. Zu einer dunkel orangenen Lösung des vinylogenen Amids **184q** ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$, 256.26 g/mol, 85 mg, 0.33 mmol, 1 equiv) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde bei Raumtemperatur Triethylamin (Et_3N , $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 0.07 mL, 51 mg, 0.5 mmol, 1.52 equiv), 4-Dimethylaminopyridin (DMAP, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$, 122.17 g/mol, 2 mg, 0.016 mmol, 0.05 equiv) und Di-*tert*-Butyldicarbonat (Boc_2O , $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_5$, 218.25 g/mol, 1.02 g/mL, 0.09 mL, 92 mg, 0.42 mmol, 1.27 equiv) hinzugegeben, sodass eine braune Lösung resultierte. Die Reaktionslösung wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufreinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 10:1 zu 2:1) wurde das vinyloge Imid **185q** ($\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5$, 356.38 g/mol, 97 mg, 0.27 mmol, 82%) als dunkelgrüner Feststoff erhalten. R_f 0.38 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1); Smp. 60–62 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ 1.40 (s, 9H), 2.06 (s, 3H), 2.43 (t, $J = 5.1$ Hz, 2H), 2.90 (d, $J = 18.1$ Hz, 2H), 5.51 (t, $J = 1.2$ Hz, 1H), 7.37 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 8.19 (dd, $J = 8.8, 2.4$ Hz, 1H), 8.34 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz) δ 4.6 (CH_3), 27.9 (CH_3), 30.1 (CH_2), 34.3 (CH_2), 73.8 (C), 84.3 (C), 95.1 (C), 114.9 (CH), 123.5 (CH), 125.5 (C), 128.1 (CH), 129.5 (CH), 146.7 (C), 147.4 (C), 150.5 (C), 171.9 (C), 206.3 (C); IR ν 2980 (w), 2360 (w), 1740 (m), 1680 (m), 1570 (m), 1530 (m), 1350 (m), 1240 (m), 1140 (s), 840 (m), 520 (m) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_5$: 357.1445; Gefunden: 357.1437.



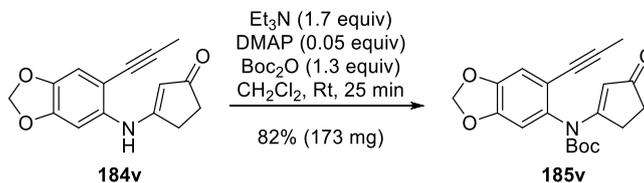
Vinyloges Imid 185r. Es wurde die allgemeine Vorschrift E mit der dazugehörigen Aufarbeitung 1 (siehe S. 102) verwendet. Zu einer orangenen Lösung des vinylogenen Amids **184r** ($\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_3$, 269.3 g/mol, 272 mg, 1.01 mmol, 1 equiv) in CH_2Cl_2 (15 mL) wurde bei Raumtemperatur Triethylamin (Et_3N , $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 0.21 mL, 153 mg, 1.51 mmol, 1.5 equiv), 4-Dimethylaminopyridin (DMAP, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$, 122.17 g/mol, 6 mg, 0.05 mmol, 0.05 equiv) und Di-*tert*-Butyldicarbonat (Boc_2O , $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_5$, 218.25 g/mol, 1.02 g/mL, 0.26 mL, 265 mg, 1.21 mmol, 1.2 equiv) hinzugegeben, sodass eine orangene Lösung resultierte. Die Reaktionslösung wurde für 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufreinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 10:1 zu 2:1) wurde das vinyloge Imid **185r** ($\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_5$, 369.42 g/mol, 263 mg, 0.71 mmol, 70%) als hellgelber Feststoff erhalten. R_f 0.41 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1); Smp. 124–126 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ 1.39 (s, 9H), 2.03 (s, 3H), 2.41 (t, $J = 5.0$ Hz, 2H), 2.81 (d, $J = 17.6$ Hz, 1H), 2.92 (d, $J = 18.0$ Hz, 1H), 3.95 (s, 3H), 5.57 (s, 1H), 7.25 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 8.00 (dd, $J = 8.3, 2.0$ Hz, 1H), 8.16 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 151 MHz) δ 4.6 (CH_3), 27.9 (CH_3), 30.1 (CH_2), 34.3 (CH_2), 52.6 (CH_3), 74.6 (C), 83.7 (C), 92.9 (C), 114.7 (CH), 124.1 (C), 128.5 (CH), 129.7 (CH), 130.5 (C), 134.3 (CH), 145.2 (C), 150.9 (C), 165.8 (C), 172.5 (C), 206.6 (C); IR ν 2990 (w), 1720 (m), 1680 (m), 1580 (m), 1440 (w), 1290 (s), 1230 (s), 1150 (s), 1010 (w), 910 (w), 850 (s), 760 (m), 630 (w), 520 (m) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_5$: C, 68.3; H, 6.3; N, 3.8; Gefunden: C, 68.2; H, 6.4; N, 3.8.



Vinyloges Imid 185s. Es wurde die allgemeine Vorschrift E mit der dazugehörigen Aufarbeitung 1 (siehe S. 102) verwendet. Zu einer gelb-orangen Lösung des vinylogen Amids **184s** ($C_{16}H_{13}NO_3$, 269.3 g/mol, 297 mg, 1.1 mmol, 1 equiv) in CH_2Cl_2 (14 mL) wurde bei Raumtemperatur Triethylamin (Et_3N , $C_6H_{15}N$, 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 0.15 mL, 110 mg, 1.09 mmol, 0.99 equiv), 4-Dimethylaminopyridin (DMAP, $C_7H_{10}N_2$, 122.17 g/mol, 9 mg, 0.074 mmol, 0.07 equiv) und Di-*tert*-Butyldicarbonat (Boc_2O , $C_{10}H_{18}O_5$, 218.25 g/mol, 1.02 g/mL, 0.25 mL, 255 mg, 1.17 mmol, 1.06 equiv) hinzugegeben, sodass eine gelb-orangene Lösung resultierte. Die Reaktionslösung wurde für 80 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufreinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 10:1 zu 2:1) wurde das vinyloge Imid **185s** ($C_{21}H_{23}NO_5$, 369.42 g/mol, 377 mg, enthält laut 1H NMR-Spektrum 3% *m/m* EtOAc, 366 mg reines **185s**, 0.99 mmol, 90%) als leicht gelbes viskoses Öl erhalten. Nach erneuter Trocknung am Hochvakuum konnte ein leicht gelber Feststoff erhalten werden. R_f 0.61 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:2); Smp. 43–45 °C; 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 0.81 (s, 9H), 1.46 (s, 3H), 1.82 (t, J = 4.9 Hz, 2H), 2.21 (dt, J = 18.5, 4.5 Hz, 1H), 2.36 (dt, J = 18.5, 4.5 Hz, 1H), 3.35 (s, 3H), 4.98 (s, 1H), 6.96 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.27 (s, 1H [überlappt mit $CHCl_3$ -Signal]), 7.42 (d, J = 8.1 Hz, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) δ 4.7 (CH_3), 27.8 (CH_3), 30.1 (CH_2), 34.2 (CH_2), 52.5 (CH_3), 75.0 (C), 83.6 (C), 95.0 (C), 114.6 (CH), 128.2 (C), 129.3 (CH), 129.4 (CH), 130.3 (C), 132.9 (CH), 141.6 (C), 151.0 (C), 165.7 (C), 172.7 (C), 206.6 (C); IR ν 2950 (w), 2230 (w), 1720 (m), 1680 (m), 1580 (m), 1240 (s), 1140 (s), 850 (m), 770 (m), 730 (m), 630 (w), 520 (w) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z [$M + H$] $^+$ berechnet für $C_{21}H_{24}NO_5$: 370.16490; Gefunden: 370.16484.

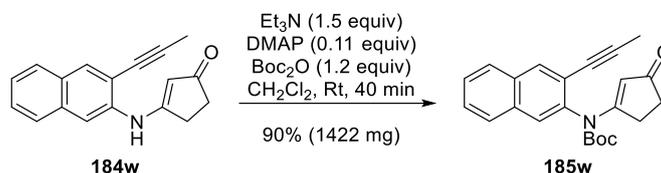


Vinyloges Imid 185t. Es wurde die allgemeine Vorschrift E mit der dazugehörigen Aufarbeitung 1 (siehe S. 102) verwendet. Zu einer orangenen Lösung des vinylogen Amids **184t** ($C_{15}H_{15}NO_2$, 241.29 g/mol, 117 mg, 0.48 mmol, 1 equiv) in CH_2Cl_2 (25 mL) wurde bei Raumtemperatur Triethylamin (Et_3N , $C_6H_{15}N$, 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 0.2 mL, 146 mg, 1.44 mmol, 3 equiv), 4-Dimethylaminopyridin (DMAP, $C_7H_{10}N_2$, 122.17 g/mol, 9 mg, 0.07 mmol, 0.15 equiv) und Di-*tert*-Butyldicarbonat (Boc_2O , $C_{10}H_{18}O_5$, 218.25 g/mol, 1.02 g/mL, 0.21 mL, 214 mg, 0.98 mmol, 2.04 equiv) hinzugegeben, sodass eine orangene Lösung resultierte. Die Reaktionslösung wurde für 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufreinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 20:1 zu 2:1) wurde das vinyloge Imid **185t** ($C_{20}H_{23}NO_4$, 341.41 g/mol, 135 mg, 0.39 mmol, 81%) als weißer Feststoff erhalten. R_f 0.61 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:2); Smp. 129–131 °C; 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 1.40 (s, 9H), 1.99 (s, 3H), 2.37 (t, J = 5.0 Hz, 2H), 2.75 (dt, J = 18.3, 4.7 Hz, 1H), 2.85 (dt, J = 18.2, 4.8 Hz, 1H), 3.81 (s, 3H), 5.64 (s, 1H), 6.84 (dd, J = 8.7, 2.9 Hz, 1H), 6.96 (d, J = 2.9 Hz, 1H), 7.04 (d, J = 8.7 Hz, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) δ 4.5 (CH_3), 27.9 (CH_3), 30.2 (CH_2), 34.3 (CH_2), 55.7 (CH_2), 75.4 (C), 83.1 (C), 91.3 (C), 114.4 (CH), 114.7 (CH), 117.2 (CH), 124.3 (C), 129.1 (CH), 134.6 (C), 151.8 (C), 159.1 (C), 173.7 (C), 207.0 (C); IR ν 2980 (w), 1730 (s), 1680 (s), 1570 (s), 1500 (m), 1330 (m), 1280 (s), 1140 (s), 1020 (m), 850 (m), 680 (w), 520 (w) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $C_{20}H_{23}NO_4$: C, 70.4; H, 6.8; N, 4.1; Gefunden: C, 70.1; H, 6.9; N, 4.0.

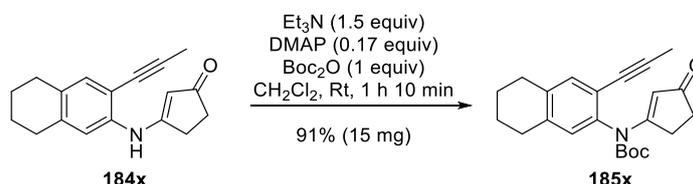


Vinyloges Imid 185v. Es wurde die allgemeine Vorschrift E mit der dazugehörigen Aufarbeitung 1 (siehe S. 102) verwendet. Zu einer gelben Lösung des vinylogen Amids **184v** ($C_{15}H_{13}NO_3$, 255.27 g/mol, 152 mg, 0.6 mmol, 1 equiv) in CH_2Cl_2 (10 mL) wurde bei Raumtemperatur Triethylamin (Et_3N , $C_6H_{15}N$, 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 0.14 mL, 102 mg, 1.01 mmol, 1.68 equiv), 4-Dimethylaminopyridin (DMAP, $C_7H_{10}N_2$, 122.17 g/mol, 4 mg, 0.03 mmol, 0.05 equiv) und Di-*tert*-Butyldicarbonat (Boc_2O , $C_{10}H_{18}O_5$, 218.25 g/mol, 1.02 g/mL, 0.17 mL, 173 mg, 0.79 mmol, 1.32 equiv) hinzugegeben, sodass eine orangene Lösung resultierte. Die Reaktionslösung wurde für 25 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufreinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 10:1 zu 2:1) wurde das vinyloge Imid **185v** ($C_{20}H_{21}NO_5$, 355.39 g/mol, 173 mg, 0.49 mmol, 82%) als leicht gelber Feststoff erhalten. R_f 0.51 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1); Smp. 43–50 °C; 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 1.43 (s, 9H), 1.97 (s, 3H), 2.40 (t, J = 5.0 Hz, 2H), 2.80 (dtd, J = 18.3, 4.9, 1.3 Hz, 1H), 2.90 (dtd, J = 18.0, 5.1, 1.1 Hz, 1H), 5.65 (t, J

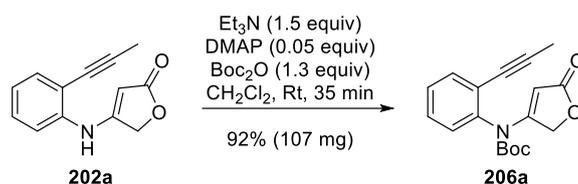
= 1.2 Hz, 1H), 6.03 (d, J = 1.4 Hz, 1H), 6.05 (d, J = 1.2 Hz, 1H), 6.63 (s, 1H), 6.88 (s, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 126 MHz) δ 4.5 (CH_3), 27.9 (CH_3), 30.2 (CH_2), 34.3 (CH_2), 75.1 (C), 83.4 (C), 90.1 (C), 102.3 (CH_2), 108.8 (CH), 111.5 (CH), 114.5 (CH), 116.9 (C), 136.1 (C), 147.4 (C), 147.8 (C), 151.6 (C), 173.5 (C), 207.0 (C); IR ν 2970 (w), 1730 (m), 1680 (m), 1570 (m), 1500 (s), 1330 (w), 1240 (m), 1140 (s), 1030 (m), 930 (w), 850 (w), 510 (w) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{NO}_3$: 356.14925; Gefunden: 356.14963; m/z $[\text{M} + \text{Na}]^+$ berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NaNO}_3$: 378.13119; Gefunden: 378.13136.



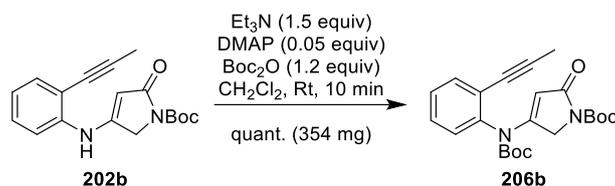
Vinyloges Imid 185w. Es wurde die allgemeine Vorschrift E mit der dazugehörigen Aufarbeitung 1 (siehe S. 102) verwendet. Zu einer gelben Lösung des vinylogenen Amids **184w** ($\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}$, 261.32 g/mol, 1139 mg, 4.36 mmol, 1 equiv) in CH_2Cl_2 (92 mL) wurde bei Raumtemperatur Triethylamin (Et_3N , $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 0.91 mL, 664 mg, 6.56 mmol, 1.5 equiv), 4-Dimethylaminopyridin (DMAP, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$, 122.17 g/mol, 57 mg, 0.47 mmol, 0.11 equiv) und Di-*tert*-Butyldicarbonat (Boc_2O , $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_5$, 218.25 g/mol, 1.02 g/mL, 1.1 mL, 1122 mg, 5.14 mmol, 1.18 equiv) hinzugegeben, sodass eine gelbe Lösung resultierte. Die Reaktionslösung wurde für 40 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufreinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 5:1 zu 2:1) wurde das vinyloge Imid **185w** ($\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{NO}_3$, 361.44 g/mol, 1422 mg, 3.93 mmol, 90%) als weißer Feststoff erhalten, der laut ^1H NMR-Spektrum Spuren von CH_2Cl_2 enthält. R_f 0.62 (Ethylacetat–Dichlormethan, 20:1); Smp. 158–160 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ 1.40 (s, 9H), 2.05 (s, 3H), 2.40 (t, J = 5.0 Hz, 2H), 2.77 (dt, J = 18.7, 5.0 Hz, 1H), 2.92 (dt, J = 18.7, 5.0 Hz, 1H), 5.69 (s, 1H), 7.54 (dtd, J = 12.3, 7.5, 1.7 Hz, 2H), 7.66 (s, 1H), 7.81 (ddd, J = 10.0, 7.8, 1.7 Hz, 2H), 7.99 (s, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 126 MHz) δ 4.6 (CH_3), 27.9 (CH_3), 30.4 (CH_2), 34.3 (CH_2), 75.7 (C), 83.4 (C), 91.0 (C), 114.6 (CH), 121.1 (C), 127.0 (CH), 127.2 (CH), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 128.0 (CH), 132.6 (C), 132.6 (C), 132.8 (CH), 138.3 (C), 151.7 (C), 173.5 (C), 207.0 (C); IR ν 2970 (w), 1730 (m), 1680 (m), 1580 (m), 1500 (w), 1280 (s), 1150 (s), 850 (m), 760 (m), 670 (w), 480 (m) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{NO}_3$: 362.17507; Gefunden: 362.17508.



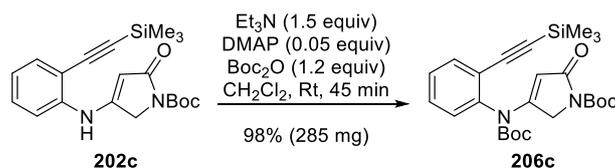
Vinyloges Imid 185x. Es wurde die allgemeine Vorschrift E mit der dazugehörigen Aufarbeitung 1 (siehe S. 102) verwendet. Zu einer gelben Lösung des vinylogenen Amids **184x** ($\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}$, 265.36 g/mol, 12 mg, 0.045 mmol, 1 equiv) in CH_2Cl_2 (1 mL) wurde bei Raumtemperatur Triethylamin (Et_3N , $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 0.01 mL, 7 mg, 0.069 mmol, 1.53 equiv), 4-Dimethylaminopyridin (DMAP, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$, 122.17 g/mol, 1 mg, 0.008 mmol, 0.18 equiv) und Di-*tert*-Butyldicarbonat (Boc_2O , $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_5$, 218.25 g/mol, 1.02 g/mL, 0.01 mL, 10 mg, 0.046 mmol, 1.02 equiv) hinzugegeben, sodass eine gelbe Lösung resultierte. Die Reaktionslösung wurde für 1 h und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufreinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 5:1) wurde das vinyloge Imid **185x** ($\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{NO}_3$, 365.47 g/mol, 15 mg, 0.041 mmol, 91%) als leicht gelbes viskoses Öl erhalten. R_f 0.71 (Ethylacetat–Dichlormethan, 20:1); ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ 1.44 (s, 9H), 1.76–1.83 (m, 4H), 1.98 (s, 3H), 2.40 (t, J = 5.1 Hz, 2H), 2.70–2.83 (m, 5H), 2.86–2.95 (m, 1H), 5.61 (s, 1H), 6.83 (s, 1H), 7.16 (s, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz) δ 4.5 (CH_3), 22.8 (CH_2), 22.9 (CH_2), 28.0 (CH_3), 28.9 (CH_2), 29.3 (CH_2), 30.3 (CH_2), 34.3 (CH_2), 75.5 (C), 83.3 (C), 89.8 (C), 114.5 (CH), 120.1 (C), 128.4 (CH), 133.3 (CH), 137.7 (C), 138.2 (C), 138.7 (C), 151.8 (C), 173.7 (C), 207.1 (C); IR ν 2930 (w), 1730 (s), 1680 (s), 1570 (s), 1500 (w), 1440 (m), 1290 (m), 1140 (s), 850 (m), 770 (m), 630 (w) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{NO}_3$: 366.20637; Gefunden: 366.20629.



Vinyloges Imid 206a. Es wurde die allgemeine Vorschrift E mit der dazugehörigen Aufarbeitung 1 (siehe S. 102) verwendet. Zu einer leicht gelben Lösung des vinylogenen Amids **202a** ($\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_2$, 213.24 g/mol, 79 mg, 0.37 mmol, 1 equiv) in CH_2Cl_2 (8 mL) wurde bei Raumtemperatur Triethylamin (Et_3N , $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 0.08 mL, 58 mg, 0.57 mmol, 1.54 equiv), 4-Dimethylaminopyridin (DMAP, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$, 122.17 g/mol, 2 mg, 0.02 mmol, 0.05 equiv) und Di-*tert*-Butyldicarbonat (Boc_2O , $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_5$, 218.25 g/mol, 1.02 g/mL, 0.1 mL, 102 mg, 0.47 mmol, 1.27 equiv) hinzugegeben, sodass eine leicht gelbe Lösung resultierte. Die Reaktionslösung wurde für 35 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufreinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 20:1 zu 5:1) wurde das vinyloge Imid **206a** ($\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_4$, 313.35 g/mol, 107 mg, 0.34 mmol, 92%) als weißer Feststoff erhalten. R_f : 0.50 (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1); Smp. 113–115 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ 1.40 (s, 9H), 2.01 (s, 3H), 4.83 (s, 1H), 5.19 (d, $J = 17.4$ Hz, 1H), 5.25 (d, $J = 17.4$ Hz, 1H), 7.17–7.21 (m, 1H), 7.37 (dt, $J = 6.8, 2.5$ Hz, 2H), 7.50–7.53 (m, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 151 MHz) δ 4.5 (CH₃), 27.8 (CH₃), 70.1 (CH₂), 75.0 (C), 84.0 (C), 91.8 (C), 96.8 (CH), 123.2 (C), 127.7 (CH), 129.0 (CH), 129.1 (CH), 133.3 (CH), 140.2 (C), 151.2 (C), 164.4 (C), 173.5 (C); IR ν 2980 (w), 1730 (s), 1610 (m), 1490 (w), 1310 (s), 1240 (m), 1140 (s), 1030 (m), 810 (m); 760 (m), 500 (w) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{NO}_4$: 314.13868; Gefunden: 314.13899; m/z $[\text{M} + \text{Na}]^+$ berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NaNO}_4$: 336.12063; Gefunden: 336.12077.

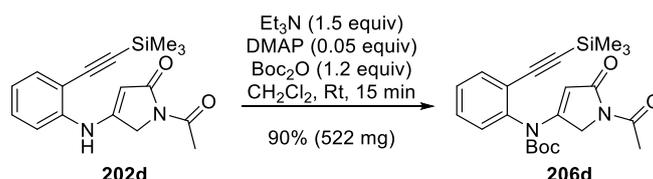


Vinyloges Imid 206b. Es wurde die allgemeine Vorschrift E mit der dazugehörigen Aufarbeitung 1 (siehe S. 102) verwendet. Zu einer farblosen Lösung des vinylogenen Amids **202b** ($\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$, 312.37 g/mol, 270 mg, 0.86 mmol, 1 equiv) in CH_2Cl_2 (14 mL) wurde bei Raumtemperatur Triethylamin (Et_3N , $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 0.18 mL, 131 mg, 1.29 mmol, 1.5 equiv), 4-Dimethylaminopyridin (DMAP, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$, 122.17 g/mol, 5 mg, 0.04 mmol, 0.05 equiv) und Di-*tert*-Butyldicarbonat (Boc_2O , $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_5$, 218.25 g/mol, 1.02 g/mL, 0.22 mL, 224 mg, 1.03 mmol, 1.2 equiv) hinzugegeben, sodass eine leicht gelbe Lösung resultierte. Die Reaktionslösung wurde für 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufreinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 50:1 zu 5:1) wurde das vinyloge Imid **206b** ($\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_5$, 412.49 g/mol, 354 mg, 0.86 mmol, quant.) als weißer Feststoff erhalten, welcher laut ^1H NMR-Spektrum noch Spuren von EtOAc enthielt. R_f : 0.34 (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1); Smp. 62–64 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 1.41 (s, 9H), 1.55 (s, 9H), 2.01 (s, 3H), 4.62 (d, $J = 18.9$ Hz, 1H), 4.71 (d, $J = 18.6$ Hz, 1H), 5.00 (s, 1H), 7.12–7.17 (m, 1H), 7.30–7.38 (m, 2H), 7.47–7.52 (m, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz) δ 4.6 (CH₃), 27.9 (CH₃), 28.3 (CH₃), 51.2 (CH₂), 75.1 (C), 82.6 (C), 83.6 (C), 91.6 (C), 104.3 (CH), 123.4 (C), 128.0 (CH), 128.9 (CH), 128.9 (CH), 133.2 (CH), 140.3 (C), 149.8 (C), 151.2 (C), 157.4 (C), 169.0 (C); IR ν 2980 (w), 2360 (w), 1610 (m), 1450 (w), 1300 (s), 1240 (m), 1150 (s), 1090 (s), 840 (m), 760 (m), 520 (w) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_5$: 413.20710; Gefunden: 413.20682; m/z $[\text{M} + \text{Na}]^+$ berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{NaN}_2\text{O}_5$: 435.18904; Gefunden: 435.18867.

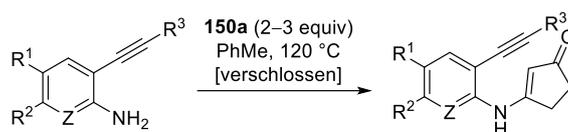


Vinyloges Imid 206c. Zu einer farblosen Lösung des vinylogenen Amids **202c** ($\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3\text{Si}$, 370.52 g/mol, 229 mg, 0.62 mmol, 1 equiv) in CH_2Cl_2 (11 mL) wurde bei Raumtemperatur Triethylamin (Et_3N , $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 0.13 mL, 95 mg, 0.94 mmol, 1.52 equiv), 4-Dimethylaminopyridin (DMAP, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$, 122.17 g/mol, 4 mg, 0.03 mmol, 0.05 equiv) und Di-*tert*-Butyldicarbonat (Boc_2O , $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_5$, 218.25 g/mol, 1.02 g/mL, 0.16 mL, 163 mg, 0.75 mmol, 1.21 equiv)

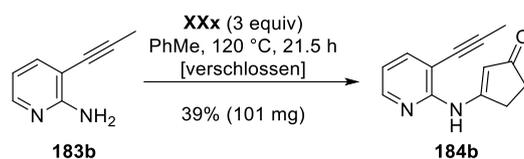
hinzugegeben, sodass eine leicht gelbe Lösung resultierte. Die Reaktionslösung wurde für 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand mit Cyclohexan aufgenommen. Nach der Säulenchromatographie [*Anmerkung:* Die Zugabe von Silicagel zum Beenden der Reaktion wurde vermieden, da dies zu der partiellen Spaltung des Carbamats führen würde] (Cyclohexan–Ethylacetat, 50:1 zu 5:1) wurde das vinyloge Imid **206c** ($C_{25}H_{34}N_2O_5Si$, 470.64 g/mol, 285 mg, 0.61 mmol, 98%) als weißer Feststoff erhalten. R_f 0.67 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1); Smp. 138–140 °C; 1H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ 0.19 (s, 9H), 1.40 (s, 9H), 1.55 (s, 9H), 4.67 (d, $J=2.9$ Hz, 2H), 4.99 (s, 1H), 7.19 (dd, $J=7.7, 0.8$ Hz, 1H), 7.37 (td, $J=7.5, 1.2$ Hz, 1H), 7.41 (td, $J=7.7, 1.6$ Hz, 1H), 7.55 (dd, $J=7.6, 1.4$ Hz, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 151 MHz) δ -0.1 (CH_3), 27.9 (CH_3), 28.3 (CH_3), 51.2 (CH_2), 82.6 (C), 83.6 (C), 99.8 (C), 100.5 (C), 104.4 (CH), 122.6 (C), 128.2 (CH), 129.0 (CH), 129.8 (CH), 133.3 (CH), 140.9 (C), 149.7 (C), 151.0 (C), 157.3 (C), 169.0 (C); IR ν 2980 (w), 2160 (w), 1770 (s), 1710 (s), 1610 (m), 1490 (w), 1330 (s), 1140 (s), 1070 (s), 840 (s), 780 (s), 660 (m), 510 (w) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $C_{25}H_{34}N_2O_5Si$: C, 63.8; H, 7.3; N, 5.95; Gefunden: C, 63.7; H, 7.3; N, 5.9.



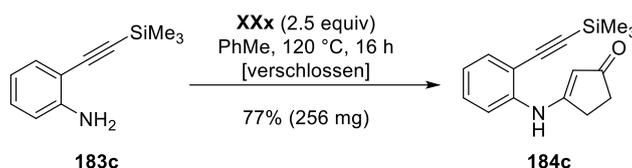
Vinyloges Imid 206d. Es wurde die allgemeine Vorschrift E mit der dazugehörigen Aufarbeitung 1 (siehe S. 102) verwendet. Zu einer orangenen Lösung des vinylogenen Amids **202d** ($C_{17}H_{20}N_2O_2Si$, 312.44 g/mol, 442 mg, 1.41 mmol, 1 equiv) in CH_2Cl_2 (25 mL) wurde bei Raumtemperatur Triethylamin (Et_3N , $C_6H_{15}N$, 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 0.29 mL, 212 mg, 2.1 mmol, 1.49 equiv), 4-Dimethylaminopyridin (DMAP, $C_7H_{10}N_2$, 122.17 g/mol, 9 mg, 0.07 mmol, 0.05 equiv) und Di-*tert*-Butyldicarbonat (Boc_2O , $C_{10}H_{18}O_5$, 218.25 g/mol, 1.02 g/mL, 0.36 mL, 367 mg, 1.68 mmol, 1.19 equiv) hinzugegeben, sodass eine orangene Lösung resultierte. Die Reaktionslösung wurde für 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufreinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 500:1 zu 50:1) wurde das vinyloge Imid **206d** ($C_{22}H_{28}N_2O_4Si$, 412.56 g/mol, 522 mg, 1.27 mmol, 90%) als leicht beiger Feststoff erhalten. R_f 0.52 (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1); Smp. 116–118 °C; 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 0.18 (s, 9H), 1.40 (s, 9H), 2.54 (s, 3H), 4.61 (s, 2H), 5.23 (s, 1H), 7.20 (dd, $J=7.6, 1.5$ Hz, 1H), 7.38 (td, $J=7.6, 1.5$ Hz, 1H), 7.43 (td, $J=7.6, 1.8$ Hz, 1H), 7.56 (dd, $J=7.4, 1.8$ Hz, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) δ -0.2 (CH_3), 24.6 (CH_3), 27.9 (CH_3), 50.2 (CH_2), 83.8 (C), 99.7 (C), 100.9 (C), 103.6 (CH), 122.7 (C), 128.2 (CH), 129.1 (CH), 129.9 (CH), 133.3 (CH), 140.7 (C), 151.0 (C), 158.4 (C), 169.9 (C), 170.0 (C); IR ν 2980 (w), 2360 (w), 2160 (w), 1740 (m), 1690 (s), 1600 (s), 1490 (w), 1380 (m), 1290 (m), 1150 (s), 1050 (w), 860 (s), 840 (s), 610 (m), 520 (m) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $C_{22}H_{28}N_2O_4Si$: C, 64.05; H, 6.8; N, 6.8; Gefunden: C, 63.9; H, 7.1; N, 6.8.



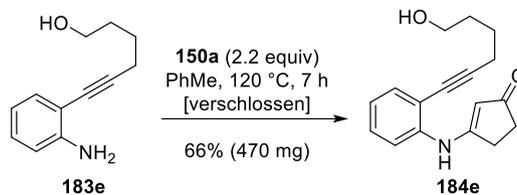
Allgemeine Vorschrift F zur unkatysierten Kondensation von Anilinen mit Cyclopentan-1,3-dion (150a). In einem Druckgefäßrohr wurde zu einer Lösung des Anilins **183a–183c/183e/1835/183m/183o/183y** (1 equiv) in Toluol bei Raumtemperatur Cyclopentan-1,3-dion (**150a**) ($C_5H_6O_2$, 98.1 g/mol, 2–3 equiv) gegeben. Das Gefäß wurde mit einem Teflon-Schraubverschluss verschlossen und bei 120 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Wasser oder einer gesättigten wässrigen K_2CO_3 -Lösung verdünnt. Die zweiphasige Mischung wurde mit CH_2Cl_2 in einen Scheidetrichter überführt und die organische Phase wurde abgetrennt. Anschließend wurde die wässrige Phase viermal mit CH_2Cl_2 extrahiert und die vereinte organische Phase wurde über $MgSO_4$ oder Na_2SO_4 getrocknet. Silicagel wurde hinzugegeben und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das resultierende Pulver wurde direkt auf eine Silicagel-Säule geladen. Die anschließende Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat oder Ethylacetat/Dichlormethan–Methanol) lieferte die vinylogenen Amide **183a–183c, 183e, 1835, 183m, 183o, 183y**.



Vinyloges Amid 184b. Es wurde die allgemeine Vorschrift F (siehe S. 116) verwendet. In einem Druckgefäßrohr wurde zu einer Lösung von 3-(Prop-1-in-1-yl)pyridin-2-amin (**183b**) ($C_{13}H_{13}N_2$, 132.17 g/mol, 161 mg, 1.22 mmol, 1 equiv) in Toluol (25 mL) bei Raumtemperatur Cyclopentan-1,3-dion (**150a**) ($C_5H_6O_2$, 98.1 g/mol, 358 mg, 3.65 mmol, 2.99 equiv) hinzugegeben. Das Reaktionsgefäß wurde mit einem Teflon-Schraubverschluss verschlossen und bei 120 °C für 21.5 h gerührt. Die resultierende dunkelbraune Suspension wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und die entstandene braune Suspension wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Ethylacetat in einen Einhalsrundkolben überführt [Anmerkung: ein braun-schwarzer, fester Rückstand bleibt an der Kolbenwand haften]. Silikagel wurde hinzugegeben und das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt. Das resultierende braune Pulver wurde direkt auf eine Silikagel-Säule geladen. Die anschließende Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 5:1 zu 1:2) lieferte das vinyloge Anilid **184b** ($C_{13}H_{12}N_2O$, 212.25 g/mol, 101 mg, 0.48 mmol, 39%) als braunen Feststoff. R_f 0.40 (Ethylacetat–Methanol, 20:1); Smp. 114–115 °C; 1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ 2.18 (s, 3H), 2.44–2.48 (m, 2H), 2.88–2.93 (m, 2H), 6.73 (s, 1H), 6.89 (dd, $J = 7.6, 4.9$ Hz, 1H), 7.61–7.70 (m, 2H), 8.24 (dd, $J = 4.9, 1.5$ Hz, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 126 MHz) δ 4.9 (CH₃), 29.8 (CH₂), 33.0 (CH₂), 73.6 (C), 95.5 (C), 107.9 (C), 110.5 (CH), 117.4 (CH), 140.2 (CH), 147.0 (CH), 153.0 (C), 167.8 (C), 207.5 (C); IR ν 3320 (m), 2910 (w), 2230 (w), 1700 (s), 1560 (s), 1420 (s), 1180 (m), 850 (m), 660 (s), 570 (m), 490 (s) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z [$M + H$]⁺ berechnet für $C_{13}H_{13}N_2O$: 213.10224; Gefunden: 213.10261; m/z [$M + Na$]⁺ berechnet für $C_{13}H_{12}N_2ONa$: 235.08418; Gefunden: 235.08458.



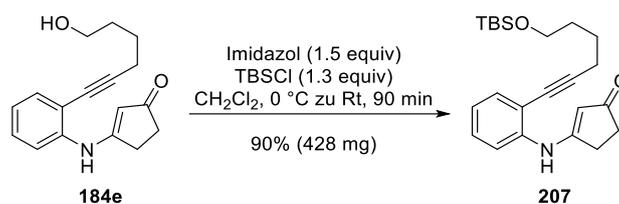
Vinyloges Amid 184c. Es wurde die allgemeine Vorschrift F (siehe S. 116) verwendet. In einem Druckgefäßrohr wurde zu einer orangenen Lösung des Anilins **183c** ($C_{11}H_{15}NSi$, 189.33 g/mol, 233 mg, 1.23 mmol, 1 equiv) in Toluol (23 mL) bei Raumtemperatur Cyclopentan-1,3-dion (**150a**) ($C_5H_6O_2$, 98.1 g/mol, 302 mg, 3.08 mmol, 2.5 equiv) gegeben. Das Reaktionsgefäß wurde mit einem Teflon-Schraubverschluss verschlossen und bei 120 °C für 16 h gerührt. Die anschließende Aufarbeitung und Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 5:1 zu 1:1) lieferte das vinyloge Anilid **184c** ($C_{16}H_{19}NOSi$, 269.46 g/mol, 256 mg, 0.95 mmol, 77%) als beigen Feststoff. R_f 0.52 (Ethylacetat–Methanol, 20:1); Smp. 199–201 °C; 1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ 0.31 (s, 9H), 2.48–2.55 (m, 2H), 2.77–2.85 (m, 2H), 5.77 (s, 1H), 7.05 (ddd, $J = 7.9, 5.4, 2.9$ Hz, 1H), 7.19 (br. s, 1H), 7.33–7.38 (m, 2H), 7.47 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) δ 0.0 (CH₃), 29.6 (CH₂), 33.3 (CH₂), 100.0 (C), 103.0 (C), 104.6 (CH), 113.8 (C), 118.5 (CH), 123.5 (CH), 130.0 (CH), 132.6 (CH), 141.1 (C), 170.1 (C), 206.0 (C); IR ν 3230 (w), 3010 (w), 2160 (w), 1530 (s), 1450 (s), 1290 (m), 1180 (m), 840 (s), 630 (m), 490 (m) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $C_{16}H_{19}NOSi$: C, 71.3; H, 7.1; N, 5.2; Gefunden: C, 70.91; H, 7.3; N, 5.0.



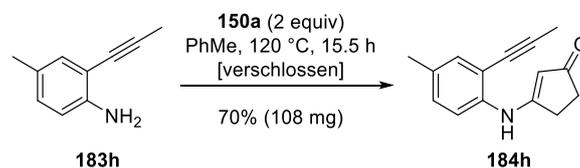
Vinyloges Amid 184e. Es wurde die allgemeine Vorschrift F (siehe S. 116) verwendet. In einem Druckgefäßrohr wurde zu einer Lösung des Anilins **183a**¹⁷⁴ ($C_{12}H_{15}NO$, 189.26 g/mol, 500 mg, 2.64 mmol, 1 equiv) in Toluol (47 mL) bei Raumtemperatur Cyclopentan-1,3-dion (**150a**) ($C_5H_6O_2$, 98.1 g/mol, 560 mg, 5.71 mmol, 2.16 equiv) gegeben. Das Reaktionsgefäß wurde mit einem Teflon-Schraubverschluss verschlossen und bei 120 °C für 7 h gerührt. Die resultierende

¹⁷⁴Hsieh, H.-Y.; Lee, W.-C.; Senadi, G. C.; Hu, W.-P.; Liang, J.-J.; Tsai, T.-R.; Chou, Y.-W.; Kuo, K.-K.; Chen, C.-Y.; Wang, J.-J. *J. Med. Chem.* **2013**, *56*, 5422–5435.

dunkel braune Suspension wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und die entstandene braune Suspension wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Ethylacetat in einen Einhalsrundkolben überführt [Anmerkung: ein braun-schwarzer, fester Rückstand bleibt an der Kolbenwand haften]. Silikagel wurde hinzugeben und das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt. Das resultierende braune Pulver wurde direkt auf eine Silikagel-Säule geladen. Die anschließende Aufarbeitung und Reinigung (Ethylacetat–Methanol, 1:0 zu 100:1) lieferte das vinyloge Anilid **184e** ($C_{17}H_{19}NO_2$, 269.34 g/mol, 470 mg, 1.75 mmol, 66%) als hoch viskoses orangenes Öl, das laut 1H NMR-Spektrum noch Spuren von CH_2Cl_2 und EtOAc enthält. R_f 0.25 (Ethylacetat–Methanol, 20:1); 1H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ 1.73–1.80 (m, 4H), 2.47–2.51 (m, 2H), 2.56 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 2.80–2.85 (m, 2H), 3.75 (t, J = 5.8 Hz, 2H), 5.73 (s, 1H), 7.05 (td, J = 7.4, 1.3 Hz, 1H), 7.21 (br. s, 1H), 7.28–7.36 (m, 2H), 7.42 (dd, J = 7.7, 1.1 Hz, 1H) [Anmerkung: Ein Signal für die OH-Gruppe wurde nicht detektiert]; ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) δ 19.6 (CH_2), 25.1 (CH_2), 29.6 (CH_2), 32.0 (CH_2), 33.4 (CH_2), 62.2 (CH_2), 76.3 (C), 98.0 (C), 104.3 (CH), 115.1 (C), 119.1 (CH), 123.9 (CH), 129.0 (CH), 132.7 (CH), 140.4 (C), 171.0 (C), 206.3 (C); IR ν 3240 (w), 3040 (w), 2920 (w), 1520 (s), 1440 (s), 1300 (m), 1190 (s), 1080 (m), 860 (w), 750 (s), 630 (s) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z $[M + H]^+$ berechnet für $C_{17}H_{20}NO_2$: 270.14886; Gefunden: 270.14903.

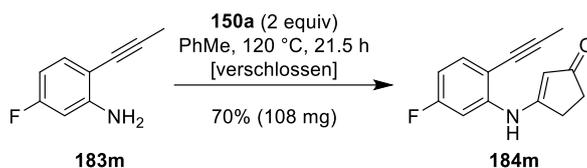


Silylether 207 durch Silylierung. Zu einer orangenen Lösung des Alkohols **184e** ($C_{17}H_{19}NO_2$, 269.34 g/mol, 335 mg, 1.24 mmol, 1 equiv) in CH_2Cl_2 (20 mL) wurde bei $0^\circ C$ Imidazol ($C_3H_4N_2$, 68.08 g/mol, 127 mg, 1.87 mmol, 1.51 equiv) und *tert*-Butyldimethylsilylchlorid (TBSCl, $C_6H_{15}ClSi$, 150.72 g/mol, 244 mg, 1.62 mmol, 1.29 equiv) gegeben. Die resultierende orangene Lösung wurde für 90 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit einer gesättigten wässrigen NH_4Cl -Lösung verdünnt. Die zweiphasige Mischung mit CH_2Cl_2 wurde in einen Scheidetrichter überführt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinte organische Phase wurde anschließend über $MgSO_4$ getrocknet und Silikagel wurde hinzugegeben, sodass eine Suspension entstand. Das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt und das entstandene orangene Pulver wurde direkt auf eine Silikagel-Säule gegeben. Nach der Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 10:1 zu 1:2) konnte der Silylether **207** ($C_{23}H_{33}NO_2Si$, 383.61 g/mol, 428 mg, 1.12 mmol, 90%) als orangener Feststoff erhalten werden. R_f 0.57 (Ethylacetat–Methanol, 20:1); Smp. $105\text{--}107^\circ C$; 1H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ 0.06 (s, 6H), 0.90 (s, 9H), 1.68–1.75 (m, 4H), 2.46–2.51 (m, 2H), 2.52–2.57 (m, 2H), 2.79–2.83 (m, 2H), 3.65–3.71 (m, 2H), 5.75 (s, 1H), 7.04 (td, J = 7.5, 1.2 Hz, 1H), 7.14 (br. s, 1H), 7.30 (td, J = 7.8, 1.2 Hz, 1H), 7.34 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.42 (dd, J = 7.7, 1.2 Hz, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 151 MHz) δ -5.2 (CH_3), 18.5 (C), 19.6 (CH_2), 25.4 (CH_2), 26.1 (CH_3), 29.7 (CH_2), 32.2 (CH_2), 33.3 (CH_2), 62.7 (CH_2), 76.1 (C), 98.3 (C), 104.4 (CH), 114.7 (C), 118.6 (CH), 123.6 (CH), 129.0 (CH), 132.6 (CH), 140.4 (C), 170.3 (C), 206.1 (C); IR ν 2930 (w), 2860 (w), 1640 (w), 1530 (s), 1450 (m), 1300 (m), 1250 (m), 1190 (s), 1100 (m), 830 (m), 770 (s), 630 (m), 490 (s) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $C_{23}H_{33}NO_2Si$: C, 72.0; N, 3.65; H, 8.7; Gefunden: C, 71.9; N, 3.5; H, 8.7.

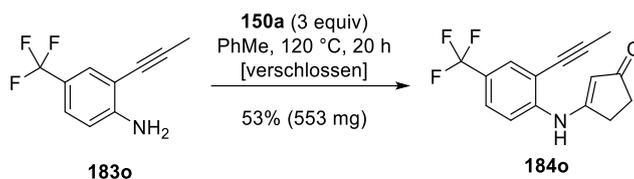


Vinyloges Amid 184h. Es wurde die allgemeine Vorschrift F (siehe S. 116) verwendet. In einem Druckgefäßrohr wurde zu einer orangenen Lösung des Anilins **183h** ($C_{10}H_{11}N$, 145.21 g/mol, 100 mg, 0.69 mmol, 1 equiv) in Toluol (17 mL) bei Raumtemperatur Cyclopentan-1,3-dion (**150a**) ($C_5H_6O_2$, 98.1 g/mol, 135 mg, 1.38 mmol, 2 equiv) gegeben. Das Reaktionsgefäß wurde mit einem Teflon-Schraubverschluss verschlossen und bei $120^\circ C$ für 15.5 h gerührt. Die anschließende Aufarbeitung und Reinigung (Dichlormethan–Methanol, 1:0 zu 100:1) lieferte das vinyloge Anilid **184h** ($C_{15}H_{15}NO$, 225.29 g/mol, 108 mg, 0.48 mmol, 70%) als weißen Feststoff. R_f 0.44 (Ethylacetat–Methanol, 20:1); Smp. $150\text{--}152^\circ C$; 1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ 2.14 (s, 3H), 2.29 (s, 3H), 2.45–2.51 (m, 2H), 2.78–2.84 (m, 2H), 5.69 (s, 1H), 7.02 (br. s, 1H), 7.10 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 7.22 (d, J = 8.4 Hz, 2H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 126 MHz) δ 4.8 (CH_3), 20.7 (CH_3), 29.6 (CH_2), 33.4 (CH_2), 75.2 (C), 93.3 (C), 103.8 (CH), 115.0 (C), 119.1 (CH), 129.7 (CH), 133.1 (CH), 133.6 (C), 137.9 (C), 171.0 (C), 206.0 (C); IR

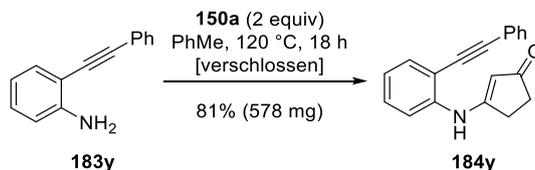
ν 3220 (w), 2930 (w), 1640 (m), 1530 (s), 1290 (s), 1190 (s), 860 (m), 680 (m), 490 (w) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{NO}$: 226.1226; Gefunden: 226.1225.



Vinyloges Amid 184m. Es wurde die allgemeine Vorschrift F (siehe S. 116) verwendet. In einem Druckgefäßrohr wurde zu einer orangenen Lösung des Anilins **183m** ($\text{C}_9\text{H}_8\text{FN}$, 149.17 g/mol, 100 mg, 0.67 mmol, 1 equiv) in Toluol (17 mL) bei Raumtemperatur Cyclopentan-1,3-dion (**150a**) ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$, 98.1 g/mol, 131 mg, 1.34 mmol, 2 equiv) gegeben. Das Reaktionsgefäß wurde mit einem Teflon-Schraubverschluss verschlossen und bei 120 °C für 21.5 h gerührt. Die anschließende Aufarbeitung und Reinigung (Dichlormethan–Methanol, 1:0 zu 100:1) lieferte das vinyloge Anilid **184m** ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{FNO}$, 229.25 g/mol, 108 mg, 0.47 mmol, 70%) als weißen Feststoff. R_f 0.55 (Ethylacetat–Methanol, 20:1); Smp. 150–152 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 2.15 (s, 3H), 2.45–2.52 (m, 2H), 2.80–2.87 (m, 2H), 5.77 (s, 1H), 6.74 (td, $J = 8.3, 2.4$ Hz, 1H), 7.06 (dd, $J = 10.3, 2.4$ Hz, 1H), 7.14 (br. s, 1H), 7.38 (dd, $J = 8.6, 6.2$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz) δ 4.7 (s, CH_3), 29.8 (s, CH_2), 33.2 (s, CH_2), 74.2 (s, C), 93.6 (d, $J = 1.5$ Hz, C), 105.2 (s, CH), 106.1 (d, $J = 27.3$ Hz, CH), 110.4 (d, $J = 2.9$ Hz, CH), 110.6 (d, $J = 22.7$ Hz, CH), 134.0 (d, $J = 9.5$ Hz, CH), 141.9 (d, $J = 11$ Hz, C), 162.6 (d, $J = 249$ Hz, C), 169.7 (s, C), 206.1 (s, C); IR ν 3220 (w), 3010 (w); 2920 (w); 1700 (m), 1540 (s), 1430 (s), 1290 (m), 1250 (m), 1150 (m), 830 (m), 810 (m), 630 (m), 490 (m) cm^{-1} ; berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{FNO}$: C, 73.35; H, 5.3; N, 6.1; Gefunden: C, 73.4; H, 5.4; N, 6.2.

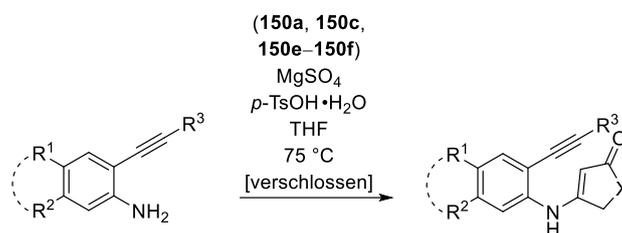


Vinyloges Amid 184o. Es wurde die allgemeine Vorschrift F (siehe S. 116) verwendet. In einem Druckgefäßrohr wurde zu einer dunkel orangenen Lösung des Anilins **183o** ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{F}_3\text{N}$, 199.18 g/mol, 748 mg, 3.76 mmol, 1 equiv) in Toluol (75 mL) bei Raumtemperatur Cyclopentan-1,3-dion (**150a**) ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$, 98.1 g/mol, 1105 mg, 11.26 mmol, 2.99 equiv) gegeben. Das Reaktionsgefäß wurde mit einem Teflon-Schraubverschluss verschlossen und bei 120 °C für 20 h gerührt. Die anschließende Aufarbeitung und Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 5:1 zu 1:2) lieferte das vinyloge Anilid **184o** ($\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{NO}$, 279.26 g/mol, 553 mg, 1.98 mmol, 53%) als hellbraunen Feststoff. R_f 0.41 (Ethylacetat–Methanol, 20:1); Smp. 140–142 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 2.18 (s, 3H), 2.47–2.55 (m, 2H), 2.82–2.91 (m, 2H), 5.82 (s, 1H), 7.23 (br. s, 1H), 7.42 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7.54 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7.68 (s, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz) δ 4.7 (s, CH_3), 29.8 (s, CH_2), 33.1 (s, CH_2), 73.9 (s, C), 95.5 (s, C), 105.9 (s, CH), 114.6 (s, C), 117.7 (s, CH), 125.4 (d, $J = 83$ Hz, C), 125.3 (d, $J = 33$ Hz, C), 125.8 (q, $J = 3.7$ Hz, CH), 129.8 (q, $J = 4.0$ Hz, CH), 143.1 (s, C), 169.2 (s, C), 206.0 (s, C); IR ν 3260 (w), 1650 (m), 1530 (m), 1420 (m), 1330 (m), 1190 (w), 1120 (s), 1080 (m), 990 (w), 810 (m), 630 (m), 490 (m) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{NO}$: 280.09438; Gefunden: 280.09487.

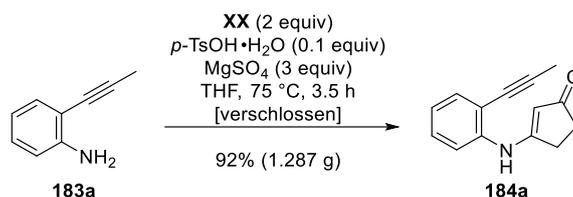


Vinyloges Amid 184y. Es wurde die allgemeine Vorschrift F (siehe S. 116) verwendet. In einem Druckgefäßrohr wurde zu einer orangenen Lösung des Anilins **183y** ($\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}$, 193.25 g/mol, 500 mg, 2.59 mmol, 1 equiv) in Toluol (50 mL) bei Raumtemperatur Cyclopentan-1,3-dion (**150a**) ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$, 98.1 g/mol, 509 mg, 5.19 mmol, 2 equiv) gegeben. Das Reaktionsgefäß wurde mit einem Teflon-Schraubverschluss verschlossen und bei 120 °C für 18 h gerührt. Die anschließende Aufarbeitung und Reinigung (Ethylacetat–Methanol, 100:1 zu 20:1) lieferte das vinyloge Anilid **184y** ($\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NO}$, 273.34 g/mol, 578 mg, 2.11 mmol, 81%) als hellgelben Feststoff. R_f 0.31 (Ethylacetat–Methanol, 20:1); Smp. 162–164 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 2.40–2.64 (m, 2H), 2.76–2.93 (m, 2H), 5.75 (s, 1H), 7.07–7.16 (m, 1H), 7.29 (br. s, 1H), 7.34–7.44 (m,

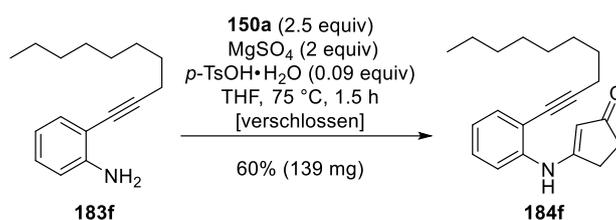
5H), 7.49–7.59 (m, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 126 MHz) δ 29.7 (CH_2), 33.4 (CH_2), 84.3 (C), 96.9 (C), 104.5 (CH), 114.3 (C), 119.2 (CH), 122.3 (C), 123.9 (CH), 128.7 (CH), 129.2 (CH), 129.8 (CH), 131.7 (CH), 132.7 (CH), 140.5 (C), 170.6 (C), 206.2 (C); IR ν 3230 (w), 2920 (w), 1640 (m), 1530 (s), 1440 (m), 1290 (m), 1200 (m), 820 (m), 760 (s), 690 (s), 490 (m) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NO}$: C, 83.5; H, 5.5; N, 5.1; Gefunden: C, 83.1; H, 5.6; N, 4.8.



Allgemeine Vorschrift G für die *p*-Toluolsulfonsäure-katalysierte Kondensation. In einem Druckgefäßrohr wurde zu einer Lösung des Anilins **183a/183f/183d/183g/183i/183j–183l/183n/183s/183t/183w/183x** (1 equiv) in THF bei Raumtemperatur **150a/150c/150e/150f** (1.5–2.5 equiv), Magnesiumsulfat (MgSO_4 , 120.36 g/mol, 1.5–3.5 equiv) und *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (*p*-TsOH·H₂O, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4\text{S}$, 190.22 g/mol, 0.1 equiv) hinzugegeben. Das Gefäß wurde mit einem Teflon-Schraubverschluss verschlossen und bei 75 °C gerührt. Die Suspension wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit einer gesättigten wässrigen K_2CO_3 -Lösung verdünnt. Die zweiphasige Mischung wurde mit CH_2Cl_2 in einen Scheidetrichter überführt und die organische Phase wurde abgetrennt. Anschließend wurde die wässrige Phase viermal mit CH_2Cl_2 extrahiert und die vereinte organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet. Anschließend wurde Silikagel zur Lösung hinzugegeben und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das Pulver wurde direkt auf eine Silikagel-Säule gegeben und die Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat oder Ethylacetat–Methanol) lieferte die vinyloge Amide **184a, 184d, 184f, 184g, 184i–184l, 184n, 184s, 184t, 184w, 184x, 202a–202d**.

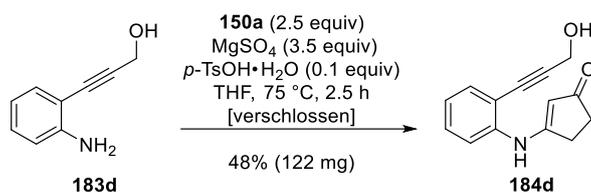


Vinyloges Amid 184a. Es wurde die allgemeine Vorschrift G (siehe S. 119) verwendet. In einem Druckgefäßrohr wurde zu einer hellbraunen Lösung des 2-(Prop-1-in-1-yl)anilin¹⁷⁵ (**183a**) ($\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$, 131.18 g/mol, 870 mg, 6.63 mmol, 1 equiv) in THF (87 mL) bei Raumtemperatur Cyclopentan-1,3-dion (**150a**) ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$, 98.1 g/mol, 1.3 g, 13.25 mmol, 2 equiv) Magnesiumsulfat (MgSO_4 , 120.37 g/mol, 2.395 g, 19.9 mmol, 3 equiv) und *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (*p*-TsOH·H₂O, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4\text{S}$, 190.22 g/mol, 126 mg, 0.66 mmol, 0.1 equiv) hinzugegeben. Die resultierende hellbraune Suspension wurde für 3.5 h bei 75 °C gerührt. Anschließende Aufarbeitung und Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1 zu 0:1) lieferte das vinyloge Amid **184a** ($\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}$, 211.26 g/mol, 1.287 g, 6.09 mmol, 92%) als leicht beigen Feststoff. R_f 0.29 (Ethylacetat–Methanol, 20:1); Smp. 173–175 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ 2.13 (s, 3H), 2.42–2.50 (m, 2H), 2.78–2.85 (m, 2H), 5.71 (s, 1H), 7.02 (ddd, $J = 7.5, 1.5$ Hz, 1H), 7.15 (br. s, 1H), 7.26–7.34 (m, 2H), 7.40 (dd, $J = 7.7, 1.1$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 151 MHz) δ 4.8 (CH_3), 29.7 (CH_2), 33.3 (CH_2), 75.1 (C), 93.8 (C), 104.4 (CH), 114.9 (C), 118.8 (CH), 123.7 (CH), 128.9 (CH), 132.7 (CH), 140.4 (C), 170.6 (C), 206.1 (C); IR ν 3230 (w), 3020 (w), 2925 (w), 1640 (m), 1530 (s), 1445 (s), 1250 (m), 1100 (m), 820 (m), 750 (s), 690 (s) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}$: C, 79.6; H, 6.2; N, 6.6; Gefunden: C, 79.2; H, 6.2; N, 6.6.

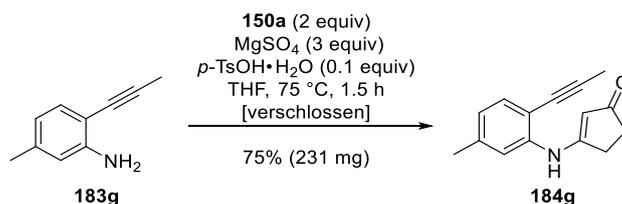


¹⁷⁵ X.-Y. Zhou, X. Chen, L.-G. Wang, *Synlett* **2016**, 27, 2742–2746.

Vinyloges Amid 184f. Es wurde die allgemeine Vorschrift G (siehe S. 119) verwendet. In einem Druckgefäßrohr wurde zu einer Lösung des Anilins **183f**⁷⁶ (C₁₆H₂₃N, 229.37 g/mol, 173 mg, 0.75 mmol, 1 equiv) in THF (10 mL) bei Raumtemperatur Cyclopentan-1,3-dion (**150a**) (C₅H₆O₂, 98.1 g/mol, 185 mg, 1.89 mmol, 2.52 equiv) Magnesiumsulfat (MgSO₄, 120.36 g/mol, 182 mg, 1.51 mmol, 2.01 equiv) und *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (*p*-TsOH·H₂O, CH₃C₆H₄SO₃H·H₂O, 190.22 g/mol, 14 mg, 0.07 mmol, 0.09 equiv) hinzugegeben. Die resultierende braune Suspension wurde für 1.5 h bei 75 °C gerührt. Anschließende Aufarbeitung und Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 10:1 zu 1:1) lieferte das vinyloge Amid **184f** (C₂₁H₂₇NO, 309.45 g/mol, 139 mg, 0.45 mmol, 60%) als leicht gelben Feststoff. R_f 0.52 (Ethylacetat–Methanol, 20:1); Smp. 92–94 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 0.89 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H), 1.23–1.39 (m, 8H), 1.43–1.54 (m, 2H), 1.64 (t, *J* = 7.8 Hz, 5H), 1.67 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 2.47–2.55 (m, 4H), 2.78–2.86 (m, 2H), 5.77 (s, 1H), 7.05 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H), 7.21 (br. s, 1H), 7.28–7.38 (m, 2H), 7.42 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 101 MHz) δ 14.2 (CH₃), 19.8 (CH₂), 22.8 (CH₂), 28.8 (CH₂), 29.2 (CH₂), 29.2 (CH₂), 29.4 (CH₂), 29.7 (CH₂), 32.0 (CH₂), 33.3 (CH₂), 75.9 (C), 98.6 (C), 104.4 (CH), 114.9 (C), 118.6 (CH), 123.7 (CH), 129.0 (CH), 132.6 (CH), 140.4 (C), 170.4 (C), 206.0 (C); IR ν 2920 (m), 2850 (m), 1640 (w), 1610 (s), 1450 (s), 1310 (m), 1190 (s), 920 (m), 780 (s), 630 (m), 490 (m) cm⁻¹; Elementaranalyse berechnet für C₂₁H₂₇NO: C, 81.5; N, 8.8; H, 4.5; Gefunden: C, 81.5; N, 8.8; H, 4.5.



Vinyloges Amid 184d. Es wurde die allgemeine Vorschrift G (siehe S. 119) verwendet. In einem Druckgefäßrohr wurde zu einer orangenen Lösung des Anilins **183d**⁷⁷ (C₉H₉NO, 147.18 g/mol, 167 mg, 1.13 mmol, 1 equiv) in THF (19 mL) bei Raumtemperatur Cyclopentan-1,3-dion (**150a**) (C₅H₆O₂, 98.1 g/mol, 278 mg, 2.83 mmol, 2.5 equiv) Magnesiumsulfat (MgSO₄, 120.36 g/mol, 477 mg, 3.96 mmol, 3.5 equiv) und *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (*p*-TsOH·H₂O, CH₃C₆H₄SO₃H·H₂O, 190.22 g/mol, 22 mg, 0.12 mmol, 0.1 equiv) hinzugegeben. Die resultierende braune Suspension wurde für 2.5 h bei 75 °C gerührt. Anschließende Aufarbeitung und Reinigung (Dichlormethan–Methanol, 20:1 zu 10:1) lieferte das vinyloge Amid **184d** (C₁₄H₁₃NO₂, 227.26 g/mol, 122 mg, 0.54 mmol, 48%) als braunen Feststoff. R_f 0.11 (Ethylacetat–Methanol, 20:1); Smp. 155–157 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 2.44–2.51 (m, 2H), 2.77–2.84 (m, 2H), 4.57 (s, 2H), 5.72 (s, 1H), 7.01–7.10 (m, 1H), 7.22 (s, 1H), 7.32 (d, *J* = 3.7 Hz, 2H), 7.43 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), [Anmerkung: ein Signal für die HO-Gruppe wurde nicht beobachtet]; ¹³C NMR (CDCl₃, 101 MHz) δ 29.6 (CH₂), 33.4 (CH₂), 51.6 (CH₂), 80.8 (C), 95.4 (C), 104.3 (CH), 113.9 (C), 119.5 (CH), 124.1 (CH), 129.9 (CH), 132.9 (CH), 140.6 (C), 171.3 (C), 206.5 (C); IR ν 3230 (w), 1530 (s), 1320 (m), 1190 (s), 1030 (s), 960 (m), 770 (s), 630 (s), 510 (m) cm⁻¹; HRMS (ESI): *m/z* [M + H]⁺ berechnet für C₁₄H₁₄NO₂: 228.10191; Gefunden: 228.10170.

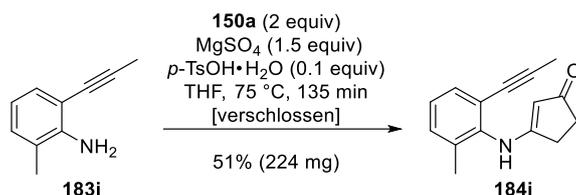


Vinyloges Amid 184g. Es wurde die allgemeine Vorschrift G (siehe S. 119) verwendet. In einem Druckgefäßrohr wurde zu einer Lösung des Anilins **183g** (C₁₀H₁₁N, 145.21 g/mol, 200 mg, 1.38 mmol, 1 equiv) in THF (18 mL) bei Raumtemperatur Cyclopentan-1,3-dion (**150a**) (C₅H₆O₂, 98.1 g/mol, 270 mg, 2.75 mmol, 1.99 equiv) Magnesiumsulfat (MgSO₄, 120.36 g/mol, 497 mg, 4.13 mmol, 2.99 equiv) und *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (*p*-TsOH·H₂O, CH₃C₆H₄SO₃H·H₂O, 190.22 g/mol, 26 mg, 0.14 mmol, 0.1 equiv) hinzugegeben. Die resultierende dunkel gelbe Suspension wurde für 1.5 h bei 75 °C gerührt. Anschließende Aufarbeitung und Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 20:1 zu 0:1) lieferte das vinyloge Amid **184g** (C₁₅H₁₅NO, 225.29 g/mol, 231 mg, 1.03 mmol, 75%) als beigen Feststoff. R_f 0.21 (Ethylacetat–Methanol, 20:1); Smp. 144–146 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 2.14 (s, 3H), 2.34 (s, 3H), 2.45–2.54 (m, 2H), 2.78–2.88 (m, 2H), 5.78 (s, 1H), 6.85 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.08 (br. s, 1H), 7.17 (s, 1H), 7.30 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 126 MHz) δ 4.8 (CH₃), 21.9

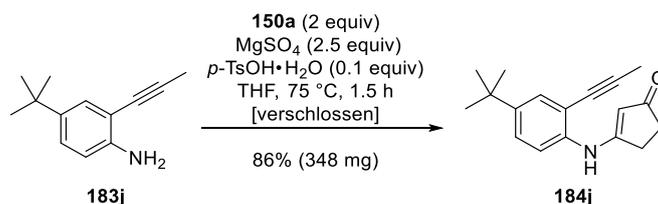
¹⁷⁶ Zille, M.; Stolle, A.; Wild, A.; Schubert, U. S. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 13126–13133.

¹⁷⁷ Shen, Z.; Lu, X. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 3107–3112.

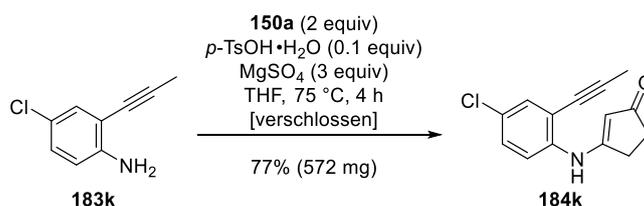
(CH₃), 29.8 (CH₂), 33.3 (CH₂), 75.1 (C), 93.0 (C), 104.4 (CH), 111.8 (C), 119.4 (CH), 124.6 (CH), 132.5 (CH), 139.5 (C), 140.3 (C), 170.5 (C), 206.3 (C); IR ν 3320 (w), 2920 (w), 1660 (s), 1540 (s), 1430 (s), 1300 (m), 1280 (m), 1190 (m), 800 (s), 670 (m), 470 (m) cm⁻¹; HRMS (ESI): m/z [M + H]⁺ berechnet für C₁₅H₁₆NO: 226.12264; Gefunden: 226.12241.



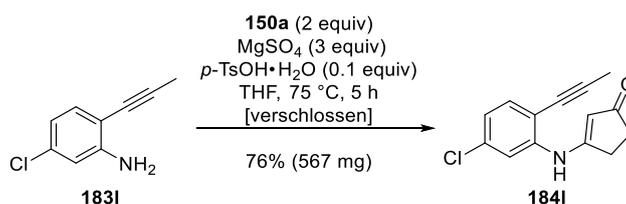
Vinyloges Amid 184i. Es wurde die allgemeine Vorschrift G (siehe S. 119) verwendet. In einem Druckgefäßrohr wurde zu einer Lösung des Anilins **183i** (C₁₀H₁₁N, 145.21 g/mol, 280 mg, 1.93 mmol, 1 equiv) in THF (26 mL) bei Raumtemperatur Cyclopentan-1,3-dion (**150a**) (C₅H₆O₂, 98.1 g/mol, 378 mg, 3.85 mmol, 1.99 equiv) Magnesiumsulfat (MgSO₄, 120.36 g/mol, 348 mg, 2.89 mmol, 1.5 equiv) und *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (*p*-TsOH·H₂O, CH₃C₆H₄SO₃H·H₂O, 190.22 g/mol, 37 mg, 0.19 mmol, 0.1 equiv) hinzugegeben. Die resultierende gelbe Suspension wurde für 135 h bei 75 °C gerührt. Anschließende Aufarbeitung und Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1 zu 0:1) lieferte das vinyloge Amid **184i** (C₁₅H₁₅NO, 225.29 g/mol, 224 mg, 0.99 mmol, 51%) als hellgelben Feststoff. R_f 0.32 (Ethylacetat–Methanol, 20:1); Smp. 169–171 °C (Zersetzung); ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 2.05 (s, 3H), 2.24 (s, 3H), 2.43–2.53 (m, 2H), 2.71–2.81 (m, 2H), 5.30 (s, 1H), 6.66 (br. s, 1H), 7.17 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.24 (dd, *J* = 8.2, 2.0 Hz, 1H), 7.28 (s, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 101 MHz) δ 4.5 (CH₃), 17.7 (CH₃), 28.7 (CH₂), 33.8 (CH₂), 79.2 (C), 86.3 (C), 102.7 (CH), 121.9 (C), 123.8 (CH), 130.2 (CH), 131.5 (C), 134.2 (CH), 137.1 (C), 174.1 (C), 205.5 (C); IR ν 3220 (w), 3030 (w), 1640 (w), 1520 (s), 1310 (m), 1250 (m), 1190 (s), 930 (w), 730 (w), 630 (m), 490 (w) cm⁻¹; HRMS (ESI): m/z [M + H]⁺ berechnet für C₁₅H₁₆NO: 226.12264; Gefunden: 226.12242; m/z [M + Na]⁺ berechnet für C₁₅H₁₅NaNO: 248.10459; Gefunden: 248.10449.



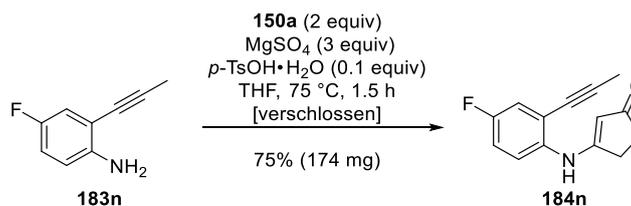
Vinyloges Amid 184j. Es wurde die allgemeine Vorschrift G (siehe S. 119) verwendet. In einem Druckgefäßrohr wurde zu einer Lösung des Anilins **183j** (C₁₃H₁₇N, 187.29 g/mol, 280 mg, 1.5 mmol, 1 equiv) in THF (20 mL) bei Raumtemperatur Cyclopentan-1,3-dion (**150a**) (C₅H₆O₂, 98.1 g/mol, 293 mg, 2.99 mmol, 1.99 equiv) Magnesiumsulfat (MgSO₄, 120.36 g/mol, 450 mg, 3.74 mmol, 2.49 equiv) und *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (*p*-TsOH·H₂O, CH₃C₆H₄SO₃H·H₂O, 190.22 g/mol, 28 mg, 0.15 mmol, 0.1 equiv) hinzugegeben. Die resultierende gelbe Suspension wurde für 1.5 h bei 75 °C gerührt. Anschließende Aufarbeitung und Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 20:1 zu 0:1) lieferte das vinyloge Amid **184j** (C₁₈H₂₁NO, 267.37 g/mol, 348 mg, 1.3 mmol, 87%) als leicht beigen Feststoff. R_f 0.39 (Ethylacetat–Methanol, 20:1); Smp. 156–158 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 1.30 (s, 9H), 2.16 (s, 3H), 2.43–2.55 (m, 2H), 2.79–2.87 (m, 2H), 5.74 (s, 1H), 7.14 (br. s, 1H), 7.24–7.28 (m, 1H [überlappt mit CHCl₃-Signal]), 7.33 (dd, *J* = 8.6, 2.4 Hz, 1H), 7.44 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 151 MHz) δ 4.8 (CH₃), 29.7 (CH₂), 31.3 (CH₃), 33.4 (CH₂), 34.5 (C), 75.6 (C), 93.0 (C), 104.1 (CH), 114.5 (C), 118.6 (CH), 126.2 (CH), 129.7 (CH), 137.9 (C), 146.9 (C), 170.8 (C), 206.0 (C); IR ν 2950 (w), 1640 (m), 1530 (s), 1400 (m), 1290 (m), 1190 (m), 1130 (w), 820 (w), 720 (m), 630 (m), 490 (m) cm⁻¹; HRMS (ESI): m/z [M + H]⁺ berechnet für C₁₈H₂₂NO: 268.16959; Gefunden: 268.16950.



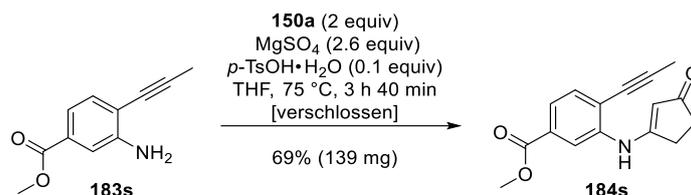
Vinyloges Amid 184k. Es wurde die allgemeine Vorschrift G (siehe S. 119) verwendet. In einem Druckgefäßrohr wurde zu einer Lösung des Anilins **183k** (C_9H_8ClN , 165.62 g/mol, 500 mg, 3.02 mmol, 1 equiv) in THF (40 mL) bei Raumtemperatur Cyclopentan-1,3-dion (**150a**) ($C_5H_6O_2$, 98.1 g/mol, 592 mg, 6.03 mmol, 2 equiv) Magnesiumsulfat ($MgSO_4$, 120.36 g/mol, 1090 mg, 9.06 mmol, 3 equiv) und *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (*p*-TsOH·H₂O, $CH_3C_6H_4SO_3H \cdot H_2O$, 190.22 g/mol, 57 mg, 0.3 mmol, 0.1 equiv) hinzugegeben. Die resultierende braune Suspension wurde für 4 h bei 75 °C gerührt. Anschließende Aufarbeitung und Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 10:1 zu 1:2) lieferte das vinyloge Amid **184k** ($C_{14}H_{12}ClNO$, 245.71 g/mol, 572 mg, 2.33 mmol, 77%) als gelben Feststoff. R_f 0.20 (Ethylacetat–Methanol, 20:1); Smp. 159–161 °C; ¹H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 2.15 (s, 3H), 2.45–2.52 (m, 2H), 2.79–2.85 (m, 2H), 5.69 (s, 1H), 7.04 (br. s, 1H), 7.26 (d, J = 1.5 Hz, 2H), 7.39 (m, 1H); ¹³C NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) δ 4.8 (CH₃), 29.7 (CH₂), 33.3 (CH₂), 74.1 (C), 95.2 (C), 104.7 (CH), 116.5 (C), 119.9 (CH), 128.7 (C), 129.1 (CH), 132.4 (CH), 139.1 (C), 170.2 (C), 206.0 (C); IR ν 2810 (w), 1540 (s), 1340 (m), 1180 (s), 990 (w), 800 (m), 630 (m), 500 (m) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $C_{14}H_{12}ClNO$: C, 68.4; H, 4.9; N, 5.7; Gefunden: C, 68.3; H, 75.0; N, 5.6.



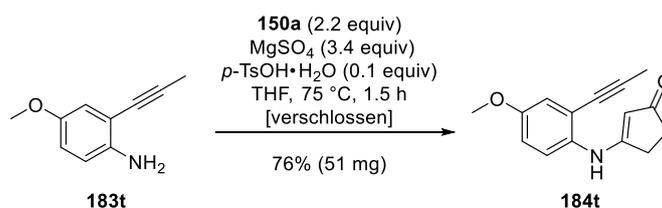
Vinyloges Amid 184l. Es wurde die allgemeine Vorschrift G (siehe S. 119) verwendet. In einem Druckgefäßrohr wurde zu einer Lösung des Anilins **183l** (C_9H_8ClN , 165.62 g/mol, 500 mg, 3.02 mmol, 1 equiv) in THF (40 mL) bei Raumtemperatur Cyclopentan-1,3-dion (**150a**) ($C_5H_6O_2$, 98.1 g/mol, 592 mg, 6.03 mmol, 2 equiv) Magnesiumsulfat ($MgSO_4$, 120.36 g/mol, 1090 mg, 9.06 mmol, 3 equiv) und *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (*p*-TsOH·H₂O, $CH_3C_6H_4SO_3H \cdot H_2O$, 190.22 g/mol, 57 mg, 0.3 mmol, 0.1 equiv) hinzugegeben. Die resultierende braune Suspension wurde für 5 h bei 75 °C gerührt. Anschließende Aufarbeitung und Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 20:1 zu 0:1) lieferte das vinyloge Amid **184l** ($C_{14}H_{12}ClNO$, 245.71 g/mol, 567 mg, 2.31 mmol, 76%) als gelben Feststoff. R_f 0.23 (Ethylacetat–Methanol, 20:1); Smp. 171–173 °C; ¹H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 2.15 (s, 3H), 2.42–2.52 (m, 2H), 2.77–2.86 (m, 2H), 5.78 (s, 1H), 7.00 (dd, J = 8.3, 2.0 Hz, 1H), 7.11 (br. s, 1H), 7.31–7.35 (m, 2H); ¹³C NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) δ 4.8 (CH₃), 29.8 (CH₂), 33.3 (CH₂), 74.3 (C), 94.8 (C), 105.3 (CH), 113.0 (C), 118.8 (CH), 123.7 (CH), 133.5 (CH), 134.8 (C), 141.4 (C), 169.8 (C), 206.1 (C); IR ν 3280 (w), 1700 (m), 1610 (s), 1560 (s), 1420 (m), 1180 (m), 1090 (m), 800 (m), 630 (s), 480 (m) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $C_{14}H_{12}ClNO$: C, 68.4; H, 4.9; N, 5.7; Gefunden: C, 68.3; H, 4.9; N, 5.5.



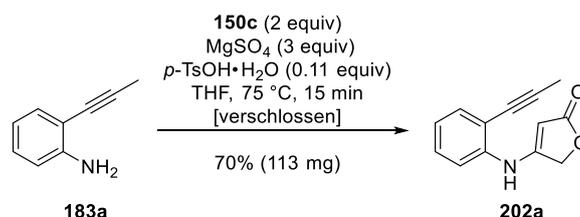
Vinyloges Amid 184n. Es wurde die allgemeine Vorschrift G (siehe S. 119) verwendet. In einem Druckgefäßrohr wurde zu einer Lösung des Anilins **183n** (C_9H_8FN , 149.17 g/mol, 150 mg, 1.01 mmol, 1 equiv) in THF (13 mL) bei Raumtemperatur Cyclopentan-1,3-dion (**150a**) ($C_5H_6O_2$, 98.1 g/mol, 197 mg, 2.01 mmol, 1.99 equiv) Magnesiumsulfat ($MgSO_4$, 120.36 g/mol, 363 mg, 3.02 mmol, 2.99 equiv) und *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (*p*-TsOH·H₂O, $CH_3C_6H_4SO_3H \cdot H_2O$, 190.22 g/mol, 19 mg, 0.1 mmol, 0.1 equiv) hinzugegeben. Die resultierende orangene Suspension wurde für 1.5 h bei 75 °C gerührt. Anschließende Aufarbeitung und Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 10:1 zu 0:1) lieferte das vinyloge Amid **184n** ($C_{14}H_{12}FNO$, 229.25 g/mol, 174 mg, 0.76 mmol, 75%) als hellbrauner Feststoff. R_f 0.24 (Ethylacetat–Methanol, 20:1); Smp. 179–181 °C (Zersetzung); ¹H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 2.15 (s, 3H), 2.43–2.55 (m, 2H), 2.74–2.84 (m, 2H), 5.63 (s, 1H), 6.94 (br. s, 1H), 7.02 (ddd, J = 8.8, 7.8, 2.9 Hz, 1H), 7.12 (dd, J = 8.8, 2.9 Hz, 1H), 7.28 (dd, J = 9.0, 5.1 Hz, 1H); ¹³C NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) δ 4.8 (s, CH₃), 29.5 (s, CH₂), 33.4 (s, CH₂), 74.4 (d, J = 3.1 Hz, C), 94.8 (s, C), 103.9 (s, CH), 116.1 (d, J = 23 Hz, CH), 117.0 (d, J = 9.5 Hz, C), 119.2 (d, J = 24 Hz, CH), 121.0 (d, J = 8.8 Hz, CH), 136.7 (d, J = 2.8 Hz, C), 158.6 (d, J = 244 Hz, C), 171.0 (s, C), 205.9 (s, C); IR ν 3220 (w), 2930 (w), 2230 (w), 1640 (m), 1530 (s), 1420 (s), 1310 (m), 1170 (s), 1010 (m), 810 (m), 680 (m), 490 (m) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z $[M + H]^+$ berechnet für $C_{14}H_{13}FNO$: 230.09757; Gefunden: 230.09732.



Vinyloges Amid 184s. Es wurde die allgemeine Vorschrift G (siehe S. 119) verwendet. In einem Druckgefäßrohr wurde zu einer Lösung des Anilins **183s** ($\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_2$, 189.21 g/mol, 198 mg, 1.05 mmol, 1 equiv) in THF (13 mL) bei Raumtemperatur Cyclopentan-1,3-dion (**150a**) ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$, 98.1 g/mol, 206 mg, 2.1 mmol, 2 equiv) Magnesiumsulfat (MgSO_4 , 120.36 g/mol, 328 mg, 2.73 mmol, 2.6 equiv) und *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (*p*-TsOH·H₂O, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{H}_2\text{O}$, 190.22 g/mol, 20 mg, 0.11 mmol, 0.1 equiv) hinzugegeben. Die resultierende gelbe Suspension wurde für 3 h 40 min bei 75 °C gerührt. Anschließende Aufarbeitung und Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1 zu 0:1) lieferte das vinyloge Amid **184s** ($\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_3$, 269.3 g/mol, 193 mg, 0.72 mmol, 69%) als dunkelgelben Feststoff. R_f 0.26 (Ethylacetat–Methanol, 20:1); Smp. 148–150°C; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ 2.18 (s, 3H), 2.48–2.54 (m, 2H), 2.81–2.88 (m, 2H), 3.92 (s, 3H), 5.84 (s, 1H), 7.20 (br. s, 1H), 7.47 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.71 (dd, J = 8.0, 1.5 Hz, 1H), 7.98 (d, J = 1.5 Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz) δ 4.9 (CH₃), 29.8 (CH₂), 33.3 (CH₂), 52.6 (CH₃), 74.8 (C), 96.9 (C), 105.0 (CH), 119.1 (C), 119.3 (CH), 124.7 (CH), 130.5 (C), 132.7 (CH), 140.4 (C), 166.1 (C), 170.2 (C), 206.2 (C); IR ν 3270 (w), 2920 (w), 1720 (m), 1560 (s), 1420 (m), 1310 (m), 1260 (s), 1190 (s), 1100 (s), 840 (m), 760 (s), 630 (m) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z [$M + \text{H}$]⁺ berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{NO}_3$: 270.11247; Gefunden: 270.11228.

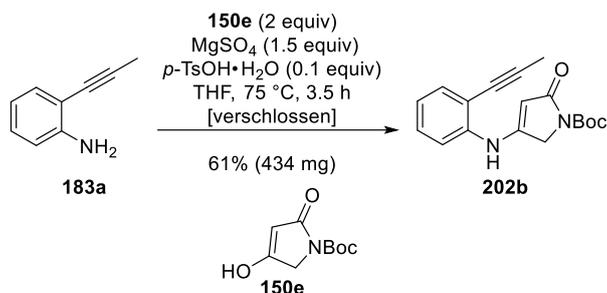


Vinyloges Amid 184t. Es wurde die allgemeine Vorschrift G (siehe S. 119) verwendet. In einem Druckgefäßrohr wurde zu einer Lösung des Anilins **183t** ($\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}$, 161.2 g/mol, 45 mg, 0.279 mmol, 1 equiv) in THF (4 mL) bei Raumtemperatur Cyclopentan-1,3-dion (**150a**) ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$, 98.1 g/mol, 61 mg, 0.622 mmol, 2.23 equiv) Magnesiumsulfat (MgSO_4 , 120.36 g/mol, 113 mg, 0.939 mmol, 3.37 equiv) und *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (*p*-TsOH·H₂O, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{H}_2\text{O}$, 190.22 g/mol, 6 mg, 0.032 mmol, 0.1 equiv) hinzugegeben. Die resultierende braune Suspension wurde für 1 h bei 75 °C gerührt. Anschließende Aufarbeitung und Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1 zu 0:1) lieferte das vinyloge Amid **184t** ($\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_2$, 241.29 g/mol, 51 mg, 0.211 mmol, 76%) als weißen Feststoff. R_f 0.45 (Ethylacetat–Methanol, 20:1); Smp. 176–178°C; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ 2.14 (s, 3H), 2.44–2.52 (m, 2H), 2.75–2.82 (m, 2H), 3.80 (s, 3H), 5.59 (s, 1H), 6.86 (dd, J = 8.8, 3.0 Hz, 2H), 6.95 (d, J = 2.9 Hz, 1H), 7.25 (d, J = 8.8 Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 126 MHz) δ 4.8 (CH₃), 29.3 (CH₂), 33.5 (CH₂), 55.7 (CH₃), 75.2 (C), 93.3 (C), 103.0 (CH), 115.1 (CH), 117.0 (C), 117.2 (CH), 121.5 (CH), 133.7 (C), 156.0 (C), 171.9 (C), 205.8 (C); IR ν 3000 (m), 1640 (m), 1530 (s), 1420 (s), 1290 (m), 1200 (s), 1180 (s), 1040 (m), 900 (m), 730 (m), 590 (m) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_2$: C, 74.7; H, 6.3; N, 5.8; Gefunden: C, 74.3; H, 6.4; N, 5.6.

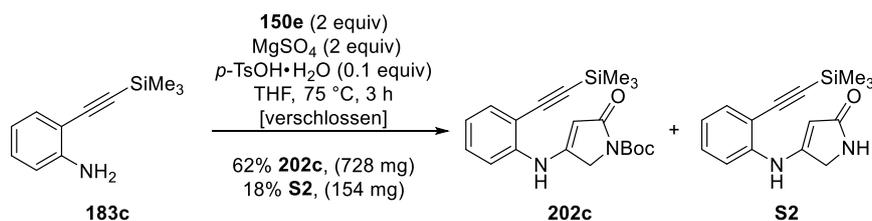


Vinyloges Amid 202a. Es wurde die allgemeine Vorschrift G (siehe S. 119) verwendet. In einem Druckgefäßrohr wurde zu einer Lösung des Anilins **183a** ($\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$, 131.18 g/mol, 100 mg, 0.76 mmol, 1 equiv) in THF (10 mL) bei Raumtemperatur Tetronsäure (**150c**) ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$, 100.07 g/mol, 153 mg, 1.53 mmol, 2.01 equiv) Magnesiumsulfat (MgSO_4 , 120.36 g/mol, 275 mg, 2.28 mmol, 3 equiv) und *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (*p*-TsOH·H₂O, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{H}_2\text{O}$, 190.22 g/mol, 15 mg,

0.08 mmol, 0.1 equiv) hinzugegeben. Die resultierende gelbe Suspension wurde für 15 min bei 75 °C gerührt. Anschließende Aufarbeitung und Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 10:1 zu 1:1) lieferte das vinyloge Amid **202a** (C₁₃H₁₁NO₂, 213.24 g/mol, 113 mg, 0.53 mmol, 70%) als beigen Feststoff. R_f 0.54 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:2); Smp. 136–138 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 2.16 (s, 3H), 4.90 (s, 2H), 5.46 (s, 1H), 7.01 (br. s, 1H), 7.06 (dd, J = 7.5, 7.5 Hz, 1H), 7.27–7.30 (m, 1H [überlappt mit CHCl₃ Signal]), 7.34 (dd, J = 7.8, 7.8 Hz, 1H), 7.44 (d, J = 7.6 Hz, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 126 MHz) δ 4.9 (CH₃), 68.6 (CH₂), 74.8 (C), 87.9 (CH), 94.3 (C), 114.3 (C), 117.2 (CH), 123.7 (CH), 129.2 (CH), 133.0 (CH), 139.9 (C), 161.0 (C), 175.2 (C); IR ν 3240 (w), 3050 (w), 1700 (s), 1610 (s), 1570 (s), 1480 (m), 1320 (s), 1270 (s), 1160 (s), 1040 (m), 900 (m), 790 (m), 750 (s), 650 (s), 520 (m) cm⁻¹; HRMS (ESI): m/z [M + H]⁺ berechnet für C₁₃H₁₂NO₂: 214.08626; Gefunden: 214.08619; m/z [M + Na]⁺ berechnet für C₁₃H₁₁NaNO₂: 236.06820; Gefunden: 236.06814.

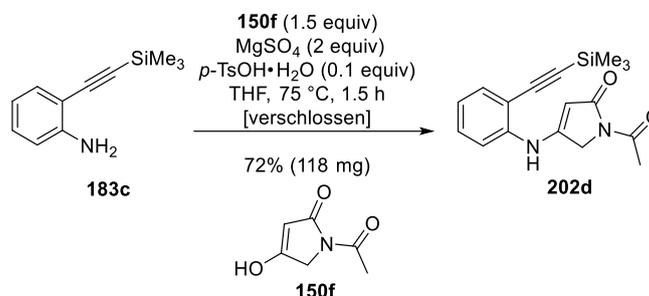


Vinyloges Amid 202b. Es wurde die allgemeine Vorschrift G (siehe S. 119) verwendet. In einem Druckgefäßrohr wurde zu einer gelben Lösung des Anilins **183a**¹⁷⁵ (C₉H₉N, 131.18 g/mol, 300 mg, 2.29 mmol, 1 equiv) in THF (30 mL) bei Raumtemperatur *N*-(*tert*-Butoxycarbonyl)tetransäure (**150e**)¹³⁰ (C₉H₁₃NO₄, 199.21 g/mol, 911 mg, 4.57 mmol, 2 equiv) Magnesiumsulfat (MgSO₄, 120.36 g/mol, 413 mg, 3.43 mmol, 1.5 equiv) und *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (*p*-TsOH·H₂O, CH₃C₆H₄SO₃H·H₂O, 190.22 g/mol, 44 mg, 0.23 mmol, 0.1 equiv) hinzugegeben. Die resultierende hellgelbe Suspension wurde für 3.5 h bei 75 °C gerührt. Anschließende Aufarbeitung und Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 20:1 zu 1:1) lieferte das vinyloge Amid **202b** (C₁₈H₂₀N₂O₃, 312.37 g/mol, 434 mg, 1.39 mmol, 61%) als beigen Feststoff. R_f 0.38 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1); Smp. 74–76 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 1.57 (s, 9H), 2.15 (s, 3H), 4.43 (s, 2H), 5.50 (s, 1H), 6.93 (br. s, 1H) 7.00–7.05 (m, 1H), 7.26–7.35 (m, 2H [überlappt mit CHCl₃-Signal]), 7.38–7.44 (m, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 101 MHz) δ 4.8 (CH₃), 28.3 (CH₃), 50.3 (CH₂), 74.9 (C), 82.6 (C), 94.1 (C), 94.9 (CH), 114.3 (C), 117.5 (CH), 123.4 (CH), 129.1 (CH), 132.8 (CH), 140.2 (C), 149.9 (C), 154.8 (C), 170.3 (C); IR ν 2980 (w), 1750 (m), 1710 (m), 1570 (s), 1540 (m), 1450 (m), 1360 (s), 1150 (s), 1080 (s), 750 (m), 460 (w) cm⁻¹; HRMS (ESI): m/z [M + H]⁺ berechnet für C₁₈H₂₁N₂O₃: 313.15467; Gefunden: 313.15515; m/z [M + Na]⁺ berechnet für C₁₈H₂₀NaN₂O₃: 335.13661; Gefunden: 335.13708.

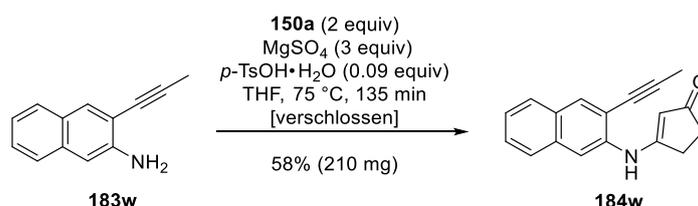


Vinyloges Amid 202c. Es wurde die allgemeine Vorschrift G (siehe S. 119) verwendet. In einem Druckgefäßrohr wurde zu einer gelben Lösung des Anilins **183c**¹⁷⁵ (C₁₁H₁₃NSi, 189.33 g/mol, 600 mg, 3.17 mmol, 1 equiv) in THF (42 mL) bei Raumtemperatur *N*-(*tert*-Butoxycarbonyl)tetransäure (**150e**)¹³⁰ (C₉H₁₃NO₄, 199.21 g/mol, 1263 mg, 6.34 mmol, 2 equiv), Magnesiumsulfat (MgSO₄, 120.36 g/mol, 763 mg, 6.34 mmol, 2 equiv) und *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (*p*-TsOH·H₂O, CH₃C₆H₄SO₃H·H₂O, 190.22 g/mol, 60 mg, 0.32 mmol, 0.1 equiv) hinzugegeben. Die resultierende gelbe Suspension wurde für 3 h bei 75 °C gerührt. Anschließende Aufarbeitung und Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 100:1 zu 0:1) lieferte das vinyloge Amid **202c** (C₂₀H₂₆N₂O₃Si, 370.52 g/mol, 728 mg, 1.96 mmol, 62%) als beigen Feststoff zusammen mit dem Nebenprodukt **S2** (C₁₅H₁₈N₂O₃Si, 270.41 g/mol, 154 mg, 0.57 mmol, 18% kontaminiert mit ca. 5% nicht-abtrennbaren Verunreinigungen) welches ebenfalls als beiger Feststoff erhalten werden konnte. **202c**: R_f 0.81 (Ethylacetat–Methanol, 20:1); Smp. 161–163 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ 0.30 (s, 9H), 1.58 (s, 9H), 4.41 (s, 2H), 5.53 (s, 1H), 6.99 (br. s, 1H), 7.04 (ddd, J = 7.6, 7.6, 0.8 Hz, 1H), 7.29 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.36 (ddd, J = 7.3, 7.3, 1.4 Hz, 1H), 7.47

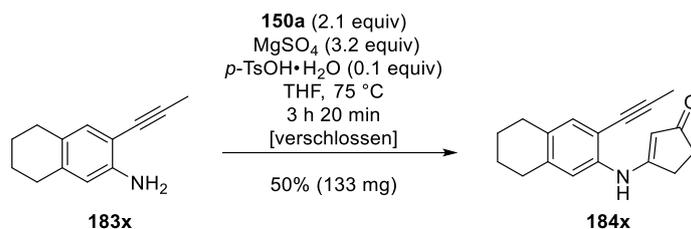
(dd, $J = 7.7, 1.3$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 151 MHz) δ 0.1 (CH₃), 28.3 (CH₃), 50.2 (CH₂), 82.7 (C), 95.3 (CH), 99.9 (C), 103.4 (CH), 113.2 (C), 117.1 (CH), 123.2 (CH), 130.2 (CH), 132.7 (CH), 140.7 (C), 150.0 (C), 154.4 (C), 170.0 (C); IR ν 3280 (w), 2980 (w), 2150 (w), 1710 (s), 1570 (s), 1540 (s), 1450 (m), 1310 (s), 1250 (m), 1100 (s), 840 (s), 760 (s), 600 (m), 480 (w) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3\text{Si}$: C, 64.8; H, 7.1; N, 7.6; Gefunden: C, 64.7; H, 7.2; N, 7.6; **S2**: R_f 0.28 (Ethylacetat–Methanol, 20:1); ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ 0.30 (s, 9H), 4.15 (s, 2H), 5.54 (s, 1H), 5.62 (br. s, 1H), 6.92 (br s, 1H), 6.99 (dd, $J = 7.6, 7.6$ Hz, 1H), 7.31 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.36 (dd, $J = 7.3, 7.3$ Hz, 1H), 7.45 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H).



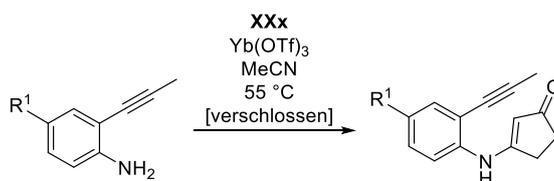
Vinyloges Amid 202d. Es wurde die allgemeine Vorschrift G (siehe S. 119) verwendet. In einem Druckgefäßrohr wurde zu einer leicht gelben Lösung des Anilins **183c**¹⁷⁵ ($\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NSi}$, 189.33 g/mol, 100 mg, 0.53 mmol, 1 equiv) in THF (7 mL) bei Raumtemperatur *N*-Acetyltetransäure¹³¹ (**150f**) ($\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_3$, 141.13 g/mol, 112 mg, 0.79 mmol, 1.49 equiv) Magnesiumsulfat (MgSO_4 , 120.36 g/mol, 127 mg, 1.06 mmol, 2 equiv) und *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (*p*-TsOH·H₂O, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{H}_2\text{O}$, 190.22 g/mol, 10 mg, 0.053 mmol, 0.1 equiv) hinzugegeben. Die resultierende gelbe Suspension wurde für 1.5 h bei 75 °C gerührt. Anschließende Aufarbeitung und Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 100:1 zu 2:1) lieferte das vinyloge Amid **202d** ($\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}$, 312.44 g/mol, 118 mg, 0.38 mmol, 72%) als weißen Feststoff. R_f 0.54 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1); Smp. 201–211 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ 0.30 (s, 9H), 2.58 (s, 3H), 4.49 (s, 2H), 5.52 (s, 1H), 7.07 (m, 2H), 7.32 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.4 (ddd, $J = 7.8, 7.8, 1.2$ Hz, 1H), 7.49 (dd, $J = 7.8, 1.4$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 126 MHz) δ 0.1 (CH₃), 24.4 (CH₃), 49.2 (CH₂), 94.4 (CH), 99.6 (C), 103.6 (C), 113.7 (C), 117.6 (CH), 123.7 (CH), 130.2 (CH), 132.9 (CH), 140.4 (C), 155.9 (C), 170.0 (C), 170.9 (C); IR ν 3290 (w), 2960 (w), 2160 (w), 1690 (m), 1610 (s), 1450 (m), 1310 (s), 1160 (m), 1060 (m), 840 (s), 700 (s), 580 (m), 480 (m) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}$: C, 65.35; H, 6.45; N, 9.0; Gefunden: C, 65.1; H, 6.6; N, 9.1.



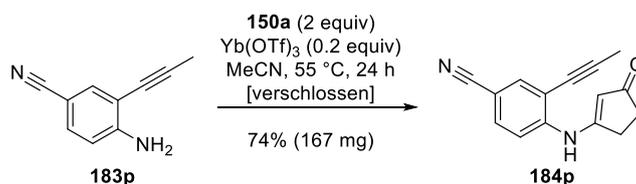
Vinyloges Amid 184w. Es wurde die allgemeine Vorschrift G (siehe S. 119) verwendet. In einem Druckgefäßrohr wurde zu einer Lösung des Anilins **183w** ($\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}$, 181.24 g/mol, 248 mg, 1.37 mmol, 1 equiv) in THF (17 mL) bei Raumtemperatur Cyclopentan-1,3-dion (**150a**) ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$, 98.1 g/mol, 271 mg, 2.76 mmol, 2.01 equiv) Magnesiumsulfat (MgSO_4 , 120.36 g/mol, 495 mg, 4.11 mmol, 3 equiv) und *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (*p*-TsOH·H₂O, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{H}_2\text{O}$, 190.22 g/mol, 25 mg, 0.13 mmol, 0.09 equiv) hinzugegeben. Die resultierende braune Suspension wurde für 2 h 15 min bei 75 °C gerührt. Anschließende Aufarbeitung und Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1 zu 0:1) lieferte das vinyloge Amid **184w** ($\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}$, 261.32 g/mol, 210 mg, 0.8 mmol, 58%) als gelben Feststoff. R_f 0.41 (Ethylacetat–Methanol, 20:1); Smp. 178–180 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ 2.20 (s, 3H), 2.49–2.55 (m, 2H), 2.85–2.91 (m, 2H), 5.97 (s, 1H), 7.30 (s, 1H), 7.41 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.48 (t, $J = 7.0$ Hz, 1H), 7.68 (s, 1H), 7.70 (dd, $J = 11.6, 8.2$ Hz, 2H), 7.94 (s, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 126 MHz) δ 4.9 (CH₃), 29.9 (CH₂), 33.3 (CH₂), 75.2 (C), 93.6 (C), 104.8 (CH), 114.6 (C), 115.2 (CH), 125.8 (CH), 127.3 (CH), 127.4 (CH), 127.7 (CH), 129.6 (C), 132.8 (CH), 133.2 (C), 136.7 (C), 170.2 (C), 206.4 (C); IR ν 3220 (w), 3020 (w), 1650 (m), 1530 (s), 1430 (m), 1300 (m), 1160 (m), 820 (m), 580 (m), 470 (m) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}$: C, 82.7; H, 5.8; N, 5.4; Gefunden: C, 82.6; H, 5.9; N, 5.2.



Vinyloges Amid 184x. Es wurde die allgemeine Vorschrift G (siehe S. 119) verwendet. In einem Druckgefäßrohr wurde zu einer Lösung des Anilins **183x** (C₁₃H₁₅N, 185.27 g/mol, 187 mg, 1.01 mmol, 1 equiv) in THF (14 mL) bei Raumtemperatur Cyclopentan-1,3-dion (**150a**) (C₅H₆O₂, 98.1 g/mol, 210 mg, 2.14 mmol, 2.12 equiv) Magnesiumsulfat (MgSO₄, 120.36 g/mol, 387 mg, 3.22 mmol, 3.19 equiv) und *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (*p*-TsOH·H₂O, CH₃C₆H₄SO₃H·H₂O, 190.22 g/mol, 21 mg, 0.11 mmol, 0.1 equiv) hinzugegeben. Die resultierende gelbe Suspension wurde für 3 h 20 min bei 75 °C gerührt. Anschließende Aufarbeitung und Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1 zu 0:1) lieferte das vinyloge Amid **184x** (C₁₈H₁₉NO, 265.36 g/mol, 133 mg, 0.5 mmol, 50%) als gelben Feststoff. R_f 0.35 (Ethylacetat–Methanol, 20:1); Smp. 154–156 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 1.75–1.82 (m, 4H), 2.12 (s, 3H), 2.44–2.51 (m, 2H), 2.65–2.75 (m, 4H), 2.77–2.83 (m, 2H), 5.73 (s, 1H), 7.00 (br. s, 1H), 7.04 (s, 1H), 7.12 (s, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 101 MHz) δ 4.8 (CH₃), 23.0 (CH₂), 23.1 (CH₂), 28.7 (CH₂), 29.6 (CH₂), 29.8 (CH₂), 33.3 (CH₂), 75.2 (C), 92.3 (C), 104.0 (CH), 112.2 (C), 119.4 (CH), 133.0 (CH), 137.7 (C), 138.6 (C), 170.9 (C), 206.1 (C); IR ν 2920 (w), 1650 (m), 1530 (s), 1420 (s), 1310 (m), 1250 (m), 1180 (s), 920 (w), 820 (m), 630 (m) cm⁻¹; HRMS (ESI): m/z [M + H]⁺ berechnet für C₁₈H₂₀NO: 266.15394; Gefunden: 266.15329.

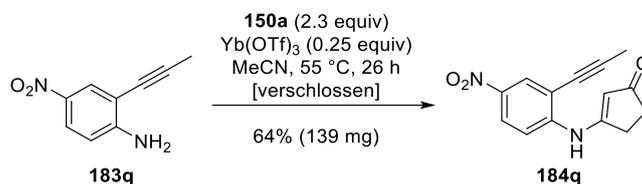


Allgemeine Vorschrift H zur Yb(OTf)₃-katalysierten Kondensation mit Cyclopentan-1,3-dion (150a). Diese Vorschrift wurde in leicht abgewandelter Form von Bach et. al. übernommen.¹³² In einem verschließbaren Druckgefäßrohr wurde zu einer orangenen bis braunen Lösung des Anilins **183p–183r** (1 equiv) in MeCN bei Raumtemperatur Cyclopentan-1,3-dion (**150a**) (C₅H₆O₂, 98.1 g/mol, 2–2.4 equiv) und Ytterbium(II)trifluormethansulfonat (Yb(OTf)₃, Yb(CF₃SO₃)₃, 620.25 g/mol, 0.2–0.26 equiv) hinzugegeben. Das Druckgefäßrohr wurde mit einem Teflon-Schraubverschluss verschlossen und in einem vorgewärmten Ölbad (55 °C) platziert. Die Reaktionsmischung wurde bei 55 °C über Nacht gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit einer ungefähr gleichen Menge an einer gesättigten wässrigen K₂CO₃-Lösung verdünnt. Die zweiphasige Mischung wurde mit CH₂Cl₂ in einen Scheidetrichter überführt und die organische Phase wurde abgetrennt. Anschließend wurde die wässrige Phase viermal mit CH₂Cl₂ extrahiert und die vereinte organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet. Anschließend wurde Silikagel (die ca. 20-fache Menge bezogen auf das Startmaterial) hinzugefügt und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt, sodass ein beige bis braunes Pulver entstand. Die anschließende Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat) lieferte die vinylogenen Amide **184p–184r**.

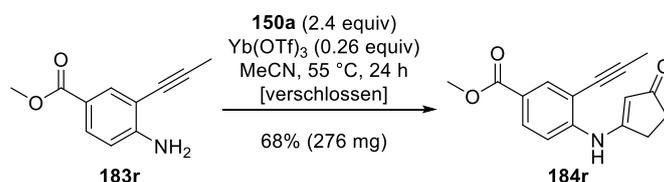


Vinyloges Imid 184p. Es wurde die allgemeine Vorschrift H (siehe S. 126) verwendet. Zu einer orangenen Lösung von 4-Amino-3-(prop-1-yn-1-yl)benzotrile (**183p**) (C₁₀H₈N₂, 156.19 g/mol, 150 mg, 0.96 mmol, 1 equiv) in MeCN (11 mL) wurde bei Raumtemperatur Cyclopentan-1,3-dion (**150a**) (C₅H₆O₂, 98.1 g/mol, 188 mg, 1.92 mmol, 2 equiv) und Ytterbium(III)trifluormethansulfonat (Yb(OTf)₃, Yb(CF₃SO₃)₃, 620.25 g/mol, 119 mg, 0.19 mmol, 0.2 equiv) hinzugegeben. Die leicht braune Suspension wurde bei 55 °C für 24 h gerührt. Nach Aufarbeitung und Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 5:1 zu 0:1) konnte das vinyloge Amid **184p** (C₁₅H₁₂N₂O, 236.27 g/mol, 167 mg, 0.71 mmol, 74%)

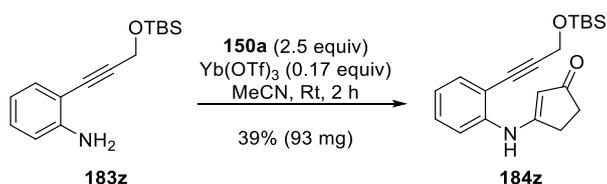
als dunkelgelber Feststoff erhalten. R_f 0.44 (Ethylacetat–Methanol, 20:1); Smp. 158–160 °C; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ 2.19 (s, 3H), 2.47–2.56 (m, 2H), 2.82–2.91 (m, 2H), 5.83 (s, 1H), 7.30 (s, 1H), 7.40 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.57 (dd, J = 8.8, 2.0 Hz, 1H), 7.68 (d, J = 2.0 Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz) δ 4.9 (CH_3), 30.0 (CH_2), 33.2 (CH_2), 73.2 (C), 96.6 (C), 106.5 (C), 107.0 (CH), 115.1 (C), 117.7 (CH), 118.1 (C), 132.7 (CH), 136.4 (CH), 144.1 (C), 168.6 (C), 206.1 (C); IR ν 3300 (m), 2360 (w), 2230 (m), 1660 (m), 1570 (s), 1510 (s), 1400 (m), 1330 (m), 1190 (m), 920 (w), 830 (m), 570 (m) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$: C, 76.25; H, 5.1; N, 11.9; Gefunden: C, 76.1; H, 5.2; N, 12.0.



Vinyloges Imid 184q. Es wurde die allgemeine Vorschrift H (siehe S. 126) verwendet. Zu einer braunen Lösung von Anilin **183q** ($\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$, 176.18 g/mol, 150 mg, 0.85 mmol, 1 equiv) in MeCN (10 mL) wurde bei Raumtemperatur Cyclopentan-1,3-dion (**150a**) ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$, 98.1 g/mol, 192 mg, 1.96 mmol, 2.31 equiv) und Ytterbium(III)trifluormethansulfonat ($\text{Yb}(\text{OTf})_3$, $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, 620.25 g/mol, 132 mg, 0.21 mmol, 0.25 equiv) hinzugegeben. Die braune Suspension wurde bei 55 °C für 26 h gerührt. Nach Aufarbeitung und Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 5:1 zu 0:1) konnte das vinyloge Amid **184q** ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$, 256.26 g/mol, 139 mg, 0.54 mmol, 64%) als dunkelgelber Feststoff erhalten. R_f 0.29 (Ethylacetat–Methanol, 20:1); Smp. 136–138 °C; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz) δ 2.21 (s, 3H), 2.48–2.57 (m, 2H), 2.84–2.93 (m, 2H), 5.89 (s, 1H), 7.39 (br. s, 1H), 7.43 (d, J = 9.2 Hz, 1H), 8.18 (dd, J = 9.2, 2.6 Hz, 1H), 8.30 (d, J = 2.6 Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz) δ 4.9 (CH_3), 30.1 (CH_2), 33.3 (CH_2), 73.3 (C), 96.8 (C), 107.6 (CH), 114.5 (C), 116.8 (CH), 124.7 (CH), 128.3 (CH), 142.4 (C), 145.7 (C), 168.3 (C), 206.1 (C); IR ν 3460 (w), 3340 (w), 2980 (w), 1730 (m), 1630 (m), 1570 (m), 1260 (s), 1120 (s), 1090 (s), 760 (w), 690 (m), 620 (w) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3$: 257.09207; Gefunden: 257.09185.

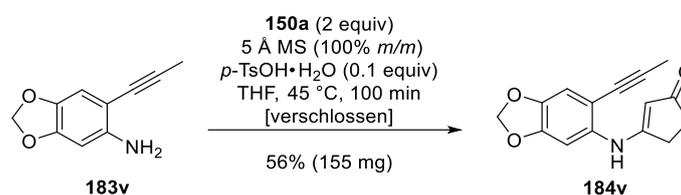


Vinyloges Imid 184r. Es wurde die allgemeine Vorschrift H (siehe S. 126) verwendet. Zu einer dunkel orangenen Lösung von Methyl-4-amino-3-(prop-1-yn-1-yl)benzoat (**183r**) ($\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_2$, 189.21 g/mol, 286 mg, 1.51 mmol, 1 equiv) in MeCN (18 mL) wurde bei Raumtemperatur Cyclopentan-1,3-dion (**150a**) ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$, 98.1 g/mol, 358 mg, 3.65 mmol, 2.42 equiv) und Ytterbium(III)trifluormethansulfonat ($\text{Yb}(\text{OTf})_3$, $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, 620.25 g/mol, 246 mg, 0.4 mmol, 0.26 equiv) hinzugegeben. Die braune Suspension wurde bei 55 °C für 24 h gerührt. Nach Aufarbeitung und Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 20:1 to 0:1) konnte das vinyloge Amid **184r** ($\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_3$, 269.3 g/mol, 276 mg, 1.02 mmol, 68%) als leicht gelber Feststoff erhalten. R_f 0.37 (Ethylacetat–Methanol, 20:1); Smp. 140–142 °C; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz) δ 2.18 (s, 3H), 2.49–2.53 (m, 2H), 2.84–2.89 (m, 2H), 3.90–3.93 (m, 3H), 5.86 (s, 1H), 7.30 (br. s, 1H), 7.38 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 7.97 (dd, J = 8.5, 2.0 Hz, 1H), 8.11 (d, J = 2.0 Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 126 MHz) δ 4.8 (CH_3), 30.0 (CH_2), 33.3 (CH_2), 52.4 (CH_3), 74.2 (C), 94.9 (C), 106.3 (CH), 114.1 (C), 117.1 (CH), 124.8 (C), 130.5 (CH), 134.3 (CH), 144.1 (C), 166.0 (C), 169.2 (C), 206.3 (C); IR ν 2920 (w), 1720 (m), 1680 (m), 1570 (s), 1530 (s), 1410 (m), 1290 (s), 1130 (s), 840 (m), 760 (m), 590 (m), 500 (m) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{NO}_3$: 270.11247; Gefunden: 270.11230.

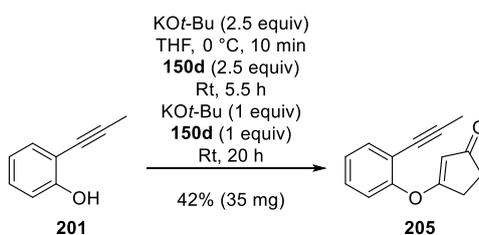


Vinyloges Amid 184z durch $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ -katalysierte Kondensation. Diese Prozedur wurde nur einmal durchgeführt. Zu einer braunen Lösung des Anilins **183z** ($\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NOSi}$, 261.44 g/mol, 180 mg, 0.69 mmol, 1 equiv) in MeCN (6 mL) wurde

bei Raumtemperatur Cyclopentan-1,3-dion (**150a**) ($C_5H_8O_2$, 98.1 g/mol, 169 mg, 1.72 mmol, 2.49 equiv) und Ytterbium(III)trifluormethansulfonat ($Yb(OTf)_3$, $Yb(F_3CSO_3)_3$, 620.25 g/mol, 77 mg, 0.12 mmol, 0.17 equiv) hinzugeben. Die leicht braune Suspension wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur mit einer gesättigten wässrigen K_2CO_3 -Lösung verdünnt. Die zweiphasige Mischung wurde mit CH_2Cl_2 in einen Scheidetrichter überführt und die organische Phase wurde abgetrennt. Anschließend wurde die wässrige Phase viermal mit CH_2Cl_2 extrahiert und die vereinte organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet. Anschließend wurde Silikagel zur Lösung hinzugegeben und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das orangene Pulver wurde direkt auf eine Silikagel-Säule gegeben und die Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 20:1 zu 0:1) lieferte das vinyloge Amid **184z** ($C_{20}H_{27}NO_2Si$, 341.53 g/mol, 93 mg, 0.27 mmol, 39%) als hellbeigen Feststoff. R_f 0.67 (Ethylacetat–Methanol, 20:1); Smp. 128–130 °C; 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 0.18 (s, 6H), 0.95 (s, 8H), 2.46–2.52 (m, 2H), 2.78–2.84 (m, 2H), 4.61 (s, 2H), 5.75 (s, 1H), 7.07 (m, 2H), 7.31–7.39 (m, 2H), 7.42–7.48 (m, 1H), [Anmerkung: Ein Signal für die NH-Gruppe wurde nicht detektiert]; ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) δ –4.9 (CH₃), 18.5 (C), 26.0 (CH₃), 29.7 (CH₂), 33.4 (CH₂), 52.4 (CH₂), 80.0 (C), 95.7 (C), 104.7 (CH), 113.7 (C), 118.9 (CH), 123.7 (CH), 129.8 (CH), 132.9 (CH), 140.7 (C), 170.4 (C), 206.1 (C); IR ν 2930 (w), 2860 (w), 1640 (m), 1530 (s), 1450 (m), 1290 (m), 1190 (s), 1070 (s), 830 (s), 780 (m), 630 (m), 490 (m) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z [M + H]⁺ berechnet für $C_{20}H_{28}NO_2Si$: 342.18838; Gefunden: 342.18849.

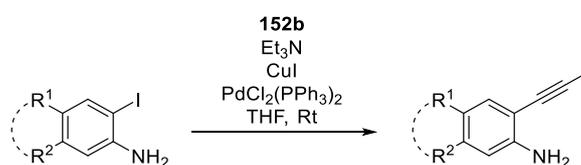


Vinyloges Amid 184v. In einem Druckgefäßrohr wurde zu einer braunen Lösung des Anilins **183v** ($C_{10}H_9NO_2$, 175.19 g/mol, 191 mg, 1.09 mmol, 1 equiv) in THF (10 mL) bei Raumtemperatur Cyclopentan-1,3-dion (**150a**) ($C_5H_8O_2$, 98.1 g/mol, 267 mg, 2.72 mmol, 2.5 equiv), gepulvertes 5 Å Molekularsieb (191 mg, 100% *m/m* bezogen auf **183v**) und *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (*p*-TsOH·H₂O, $CH_3C_6H_4SO_3H \cdot H_2O$, 190.22 g/mol, 31 mg, 0.16 mmol, 0.15 equiv) hinzugegeben. Das Gefäß wurde mit einem Teflon-Schraubverschluss verschlossen und die resultierende braune Suspension wurde für 100 min bei 45 °C gerührt. Die Suspension wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit einer gesättigten wässrigen K_2CO_3 -Lösung verdünnt. Die zweiphasige Mischung wurde mit CH_2Cl_2 in einen Scheidetrichter überführt und die organische Phase wurde abgetrennt. Anschließend wurde die wässrige Phase viermal mit CH_2Cl_2 extrahiert und die vereinte organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet. Anschließend wurde Silikagel zur Lösung hinzugegeben und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das braune Pulver wurde direkt auf eine Silikagel-Säule gegeben und die Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 20:1 zu 0:1) lieferte die vinyloge Amid **184v** ($C_{15}H_{13}NO_3$, 255.27 g/mol, 155 mg, 0.61 mmol, 56%) als gelben Feststoff. R_f 0.22 (Ethylacetat–Methanol, 20:1); Smp. 203–205 °C; 1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ 2.11 (s, 3H), 2.44–2.51 (m, 2H), 2.75–2.82 (m, 2H), 5.59 (s, 1H), 5.98 (s, 2H), 6.83 (s, 1H), 6.85 (s, 1H), 6.98 (br. s, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 126 MHz) δ 4.8 (CH₃), 29.4 (CH₂), 33.4 (CH₂), 75.2 (C), 92.2 (C), 101.7 (CH), 101.9 (CH₂), 103.6 (CH), 108.2 (C), 111.4 (CH), 135.7 (C), 144.0 (C), 148.3 (C), 171.2 (C), 205.8 (C); IR ν 3220 (w), 2930 (w), 1640 (m), 1540 (s), 1500 (s), 1370 (m), 1280 (m), 1160 (m), 1040 (m), 940 (w), 790 (m), 660 (m), 490 (m) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $C_{15}H_{13}NO_3$: C, 70.6; H, 5.5; N, 5.1; Gefunden: C, 70.2; H, 5.1; N, 5.4.



Vinyloger Ester 205 durch Kondensation. Diese Prozedur ist nicht optimiert. Zu einer farblosen Lösung von 2-Prop-1-ynylphenol (**201**)¹²⁶ (C_9H_8O , 132.16 g/mol, 50 mg, 0.38 mmol, 1 equiv) in THF (3 mL) wurde bei 0 °C Kalium-*tert*-butanolat (*t*-BuOK, 112.12 g/mol, 106 mg, 0.94 mmol, 2.47 equiv) hinzugegeben, sodass eine gelbe Lösung entstand. Die Lösung wurde für 10 min bei 0 °C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur aufgetaut und anschließend wurde eine farblose Lösung

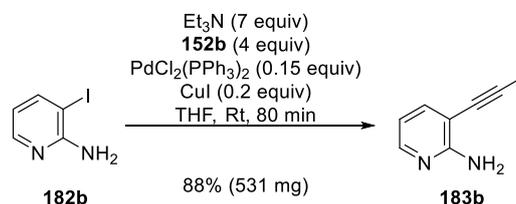
des vinylogenen Säurechlorids **150d**¹⁰⁵ (C₅H₅ClO, 116.54 g/mol, 110 mg, 0.94 mmol, 2.47 equiv) in THF (2 mL) hinzugegeben und es entstand eine tiefrote Suspension. Die Reaktionsmischung wurde für 5.5 h gerührt. Eine zweite Portion Kalium-*tert*-butanolat (*t*-BuOK, 112.12 g/mol, 42 mg, 0.37 mmol, 0.97 equiv) und Säurechlorid **150d** (C₅H₅ClO, 116.54 g/mol, 44 mg, 0.38 mmol, 1 equiv) in THF (1 mL) wurden hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für weitere 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Die resultierende braune Suspension wurde mit gesättigter wässriger NH₄Cl-Lösung und CH₂Cl₂ (je 10 mL) versetzt und die zweiphasige Mischung wurde mit CH₂Cl₂ in einen Scheidetrichter überführt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase viermal mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinte organische Phase wurde anschließend über MgSO₄ getrocknet. Nach der Reinigung durch Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 50:0 zu 2:1) konnte der vinyloge Ester **205** (C₁₄H₁₂O₂, 212.25 g/mol, 35 mg, 0.16 mmol, 42%) als weißer Feststoff erhalten werden. R_f 0.31 (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1); Smp. 58–60 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 2.05 (s, 3H), 2.54–2.59 (m, 2H), 2.81–2.87 (m, 2H), 5.05 (s, 1H), 7.11 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.22 (dd, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.32 (dd, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.44–7.50 (m, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 101 MHz) δ 4.6 (CH₃), 28.1 (CH₂), 34.8 (CH₂), 74.0 (C), 92.0 (C), 108.3 (CH), 117.4 (C), 121.0 (CH), 126.4 (CH), 129.2 (CH), 133.9 (CH), 155.0 (C), 189.6 (C), 205.5 (C); IR ν 2920 (w), 1680 (s), 1590 (s), 1490 (m), 1350 (s), 1260 (m), 1170 (s), 1100 (m), 950 (w), 830 (s), 770 (s), 750 (m), 620 (w), 500 (m) cm⁻¹; HRMS (ESI): *m/z* [M + H]⁺ berechnet für C₁₄H₁₃O₂: 213.09101; Gefunden: 213.09100.



Allgemeine Vorschrift I für die Sonogashira Kreuzkupplung. Zu einer Lösung des Anilins **182b/182g–182t/182v–182x** (1 equiv) in THF wurde bei Raumtemperatur eine Propin-Lösung (**152b**) (C₃H₄, 1 M in THF, 3–6 equiv), Triethylamin (Et₃N, C₆H₁₅N, 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 6–7 equiv) und Kupfer(I)iodid (CuI, Reinheit ≥ 99%, 190.45 g/mol, 0.1–0.2 equiv) hinzugegeben. Die entstandene Suspension wurde für 5 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wurde Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid (PdCl₂[C₆H₅]₂, 701.9 g/mol, 0.05–0.1 equiv) hinzugegeben. Die Suspension wurde bei Raumtemperatur gerührt und nach vollständigem Umsatze des Anilins (DC-Kontrolle) wurde die Reaktion abgebrochen.

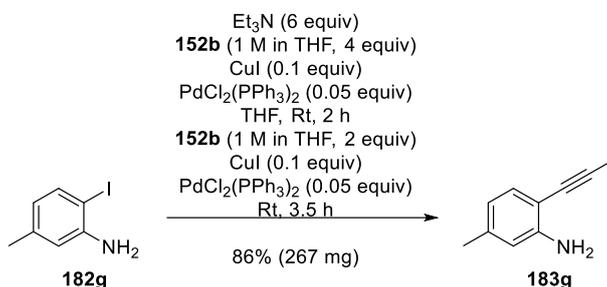
Aufarbeitung 1: Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur mit Wasser oder einer gesättigten wässrigen NH₄Cl-Lösung verdünnt. Die zweiphasige Mischung wurde mit CH₂Cl₂ in einen Scheidetrichter überführt und die organische Phase wurde abgetrennt. Anschließend wurde die wässrige Phase dreimal mit CH₂Cl₂ extrahiert und die vereinte organische Phase wurden und über MgSO₄ getrocknet. Silikagel wurde hinzugegeben und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das resultierende Pulver wurde direkt auf eine Silikagel-Säule geladen. Die anschließende Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat) lieferte die alkylierten Aniline **183b, 183i, 183k, 183l, 183n, 183o**.

Aufarbeitung 2: Silikagel wurde bei Raumtemperatur zur Reaktionsmischung hinzugegeben und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das resultierende Pulver wurde direkt auf eine Silikagel-Säule geladen. Die anschließende Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat) lieferte die alkylierten Aniline **183h, 183j, 183m, 183p–183s, 183v–183x**.

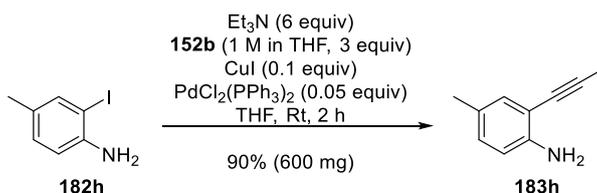


Anilin 183b. Es wurde die allgemeine Vorschrift I und Aufarbeitung 1 (siehe S. 129) verwendet. Zu einer farblosen Lösung des 2-Amino-3-iodopyridins (**182b**) (C₅H₅N₂, 220.01 g/mol, 1 g, 4.55 mmol, 1 equiv) in THF (32 mL) wurde bei Raumtemperatur eine Propin-Lösung (**152b**) (C₃H₄, 1 M in THF, 18 mL, 18 mmol, 3.96 equiv), Triethylamin (Et₃N, 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 4.4 mL, 3.212 g, 31.74 mmol, 6.98 equiv) und Kupfer(I)iodid (CuI, Reinheit ≥ 99%, 190.45 g/mol, 173 mg, 0.91 mmol, 0.2 equiv) hinzugegeben. Anschließend wurde Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid ([C₆H₅]₂, 701.9 g/mol, 479 mg, 0.68 mmol, 0.15 equiv) hinzugegeben, sodass eine dunkelgrüne Suspension entstand. Die Reaktionsmischung wurde für 80 min bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung und Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 20:1 zu 2:1) lieferten das alkylierte Pyridinamin **183b** (C₈H₈N₂, 132.17 g/mol, 531 mg, 4.02 mmol, 88%) als braunen Feststoff. R_f 0.27

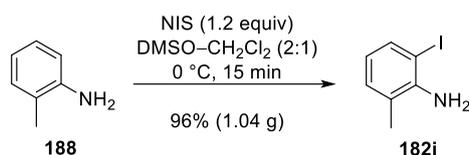
(Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1); Smp. 93–95 °C; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ 2.12 (s, 3H), 4.96 (br. s, 2H), 6.60 (br. s, 1H), 7.47 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.99 (br. s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz) δ 4.7 (CH₃), 27.0 (C), 75.2 (C), 92.3 (C), 113.6 (CH), 139.9 (CH), 147.2 (CH), 159.2 (C); IR ν 3430 (m), 3280 (w), 3130 (w), 1630 (s), 1450 (s), 1230 (m), 970 (w), 790 (s), 590 (m), 440 (s) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ berechnet für C₈H₉N: 133.07602; Gefunden: 133.07609.



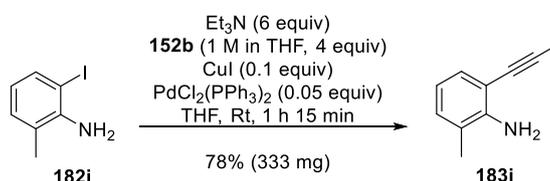
Anilin 183g. Diese Prozedur wurde nur einmal durchgeführt und ist somit unoptimiert. Es wurde die allgemeine Vorschrift I und Aufarbeitung 1 (siehe S. 129) verwendet. Zu einer farblosen Lösung des Iodoanilins **182g** (C₇H₈IN, 233.05 g/mol, 500 mg, 2.15 mmol, 1 equiv) in THF (7 mL) wurde bei Raumtemperatur eine Propin-Lösung (**152b**) (C₃H₄, 1 M in THF, 8.6 mL, 8.6 mmol, 4 equiv), Triethylamin (Et₃N, C₆H₁₅N, 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 1.8 mL, 1314 mg, 12.99 mmol, 6.04 equiv) und Kupfer(I)iodid (CuI, Reinheit $\geq 99\%$, 190.45 g/mol, 41 mg, 0.22 mmol, 0.1 equiv) hinzugegeben. Anschließend wurde Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid (PdCl₂[C₆H₅]₂, 701.9 g/mol, 75 mg, 0.11 mmol, 0.05 equiv) hinzugegeben, sodass eine dunkelbraun-grüne Suspension entstand. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde erneut Propin-Lösung (C₃H₄, 1 M in THF, 4.2 mL, 4.2 mmol, 1.95 equiv), Kupfer(I)iodid (CuI, Reinheit $\geq 99\%$, 190.45 g/mol, 41 mg, 0.22 mmol, 0.1 equiv) und Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid (PdCl₂[C₆H₅]₂, 701.9 g/mol, 75 mg, 0.11 mmol, 0.05 equiv) hinzugegeben, sodass sich die orangene Suspension braun färbte. Die Reaktionsmischung wurde für weitere 3.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung und Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:0 zu 250:1) lieferten das alkylierte Anilin **183g** (C₁₀H₁₁N, 145.21 g/mol, 267 mg, 1.84 mmol, 86%) als dunkelorange Öl. R_f 0.45 (Cyclohexan–Ethylacetat, 5:1); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ 2.11 (s, 3H), 2.25 (s, 3H), 4.11 (br. s, 2H), 6.49 (d, $J=7.9$ Hz, 1H), 6.52 (s, 1H), 7.13 (d, $J=7.6$ Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 126 MHz) δ 4.8 (CH₃), 21.7 (CH₃), 76.3 (C), 90.4 (C), 106.3 (C), 115.0 (CH), 119.1 (CH), 131.9 (CH), 139.2 (C), 147.7 (C); IR ν 3470 (w), 3370 (w), 2910 (w), 1620 (s), 1510 (s), 1430 (m), 1310 (m), 1270 (m), 1140 (w), 860 (w), 800 (s), 590 (m), 480 (w) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ berechnet für C₁₀H₁₂N: 146.09643; Gefunden: 146.09600.



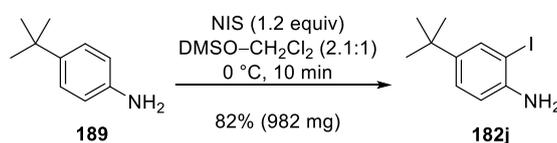
Anilin 183h. Es wurde die allgemeine Vorschrift I und Aufarbeitung 2 (siehe S. 129) verwendet. Zu einer farblosen Lösung des Iodoanilins **182h** (C₇H₈IN, 233.05 g/mol, 1069 mg, 4.59 mmol, 1 equiv) in THF (18 mL) wurde bei Raumtemperatur eine Propin-Lösung (**152b**) (C₃H₄, 1 M in THF, 13.7 mL, 13.7 mmol, 2.98 equiv), Triethylamin (Et₃N, C₆H₁₅N, 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 3.8 mL, 2774 mg, 27.41 mmol, 5.97 equiv) und Kupfer(I)iodid (CuI, Reinheit $\geq 99\%$, 190.45 g/mol, 89 mg, 0.47 mmol, 0.1 equiv) hinzugegeben. Anschließend wurde Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid (PdCl₂[C₆H₅]₂, 701.9 g/mol, 159 mg, 0.23 mmol, 0.05 equiv) hinzugegeben, sodass eine schwarze Suspension entstand. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung und Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 250:1 zu 50:1) lieferten das alkylierte Anilin **183h** (C₁₀H₁₁N, 145.21 g/mol, 600 mg, 4.13 mmol, 90%) als braunes Öl. R_f 0.47 (Cyclohexan–Ethylacetat, 5:1); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ 2.11 (s, 3H), 2.20 (s, 3H), 4.05 (br. s, 2H), 6.61 (d, $J=8.2$ Hz, 1H), 6.90 (dd, $J=8.1, 1.7$ Hz, 1H), 7.07 (s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 126 MHz) δ 4.7 (CH₃), 20.4 (CH₃), 76.4 (C), 90.8 (C), 109.1 (C), 114.5 (CH), 127.2 (C), 129.7 (CH), 132.3 (CH), 145.4 (C); IR ν 3460 (w), 3370 (w), 2920 (w), 1620 (m), 1500 (s), 1300 (m), 1250 (m), 810 (m), 580 (m) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ berechnet für C₁₀H₁₂N: 146.09643; Gefunden: 146.09619.



2-Iod-6-methylanilin (182i) durch elektrophile aromatische Iodierung mit NIS. Zu einer farblosen Lösung von *o*-Toluidin (**188**) ($\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$, 107.16 g/mol, 500 mg, 4.67 mmol, 1 equiv) in DMSO (20 mL) und CH_2Cl_2 (10 mL) wurde bei 0 °C *N*-Iodsuccinimid (NIS, $\text{C}_4\text{H}_4\text{INO}_2$, 224.98 g/mol, 1.26 g, 5.6 mmol, 1.2 equiv) hinzugegeben, sodass eine rote Lösung entstand. Die Reaktionsmischung wurde für 15 min bei 0 °C gerührt und anschließend bei 0 °C mit gesättigter wässriger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung verdünnt. Die zweiphasige Mischung wurde mit CH_2Cl_2 in einen Scheidetrichter überführt und die organische Phase wurde abgetrennt. Anschließend wurde die wässrige Phase dreimal mit CH_2Cl_2 extrahiert und die vereinte organische Phase dreimal mit einer gesättigten wässrigen NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Silikagel wurde hinzugegeben und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das resultierende rote Pulver wurde direkt auf eine Silikagel-Säule geladen. Die anschließende Reinigung durch Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:0 zu 20:1) und Kugelrohr-Destillation (1 atm, ca. 100 °C) lieferte das Iodid **182i** ($\text{C}_7\text{H}_8\text{IN}$, 233.05 g/mol, 1.04 g, 4.46 mmol, 96%) als weißen Feststoff. R_f 0.29 (Cyclohexan–Ethylacetat, 5:1); Smp. 73–75 °C; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz) δ 2.12 (s, 3H), 3.62 (br. s, 2H), 6.46 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.30 (dd, $J = 8.3, 1.7$ Hz, 1H), 7.33–7.37 (m, 1H). Die analytischen Daten stimmen mit denen von Ando *et al.* überein.¹⁷⁸



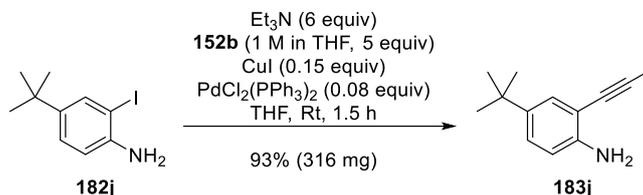
Anilin 183i. Es wurde die allgemeine Vorschrift I und Aufarbeitung 1 (siehe S. 129) verwendet. Zu einer leicht orangenen Lösung des Iodoanilins **182i** ($\text{C}_7\text{H}_8\text{IN}$, 233.05 g/mol, 684 mg, 2.93 mmol, 1 equiv) in THF (14 mL) wurde bei Raumtemperatur eine Propin-Lösung (**152b**) (C_3H_4 , 1 M in THF, 11.7 mL, 11.7 mmol, 3.99 equiv), Triethylamin (Et_3N , $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 2.4 mL, 1752 mg, 17.31 mmol, 5.9 equiv) und Kupfer(I)iodid (CuI , Reinheit $\geq 99\%$, 190.45 g/mol, 56 mg, 0.29 mmol, 0.1 equiv) hinzugegeben. Anschließend wurde Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid ($\text{PdCl}_2[\text{C}_6\text{H}_5]_2$, 701.9 g/mol, 103 mg, 0.15 mmol, 0.05 equiv) hinzugegeben, sodass eine dunkelbraune Suspension entstand. Die Reaktionsmischung wurde für 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung und Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 500:1 zu 50:1) lieferten das alkylierte Anilin **183i** ($\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}$, 145.21 g/mol, 333 mg, 2.29 mmol, 78%) als braunes Öl. R_f 0.66 (Cyclohexan–Ethylacetat, 3:1); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz) δ 2.03 (s, 3H), 2.13 (s, 3H), 3.7 (br. s, 2H), 6.58 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.09 (dd, $J = 8.1, 1.8$ Hz, 1H), 7.11–7.14 (m, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz) δ 4.5 (CH_3), 17.3 (CH_3), 80.2 (C), 83.0 (C), 113.6 (C), 114.7 (CH), 122.1 (C), 130.5 (CH), 133.8 (CH), 144.4 (C); IR ν 3380 (w), 2910 (w), 1620 (m), 1500 (s), 1300 (m), 1150 (w), 820 (m), 580 (w) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}$: 146.09643; Gefunden: 146.09613.



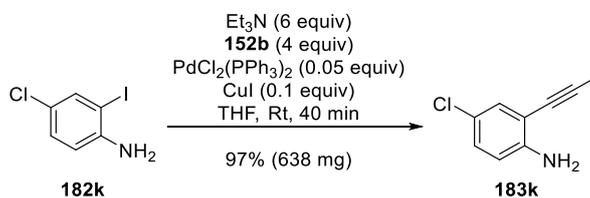
4-(tert-Butyl)-2-iodanilin (182j) durch elektrophile aromatische Iodierung mit NIS. Zu einer farblosen Lösung von 4-(*tert*-Butyl)anilin (**189**) ($\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}$, 149.24 g/mol, 650 mg, 4.36 mmol, 1 equiv) in DMSO (19 mL) und CH_2Cl_2 (9 mL) wurde bei 0 °C *N*-Iodsuccinimid (NIS, $\text{C}_4\text{H}_4\text{INO}_2$, 224.98 g/mol, 1.176 g, 5.23 mmol, 1.2 equiv) hinzugegeben, sodass eine rote Lösung entstand. Die Reaktionsmischung wurde für 10 min bei 0 °C gerührt und anschließend bei 0 °C mit gesättigter wässriger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung verdünnt. Die zweiphasige Mischung wurde mit CH_2Cl_2 in einen Scheidetrichter überführt und die organische Phase wurde abgetrennt. Anschließend wurde die wässrige Phase zweimal mit CH_2Cl_2 extrahiert und die vereinte organische Phase dreimal mit einer gesättigten wässrigen NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet.

¹⁷⁸ Ikeda, A.; Omote, M.; Kusumoto, K.; Komori, M.; Tarui, A.; Sato, K.; Ando, A. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 2127–2133.

Silikagel wurde hinzugegeben und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das resultierende rote Pulver wurde direkt auf eine Silikagel-Säule geladen. Die anschließende Reinigung durch Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:0 zu 500:1) lieferte das Iodid **182j** ($C_{10}H_{14}IN$, 275.13 g/mol, 986 mg, 3.58 mmol, 82%) als rotes Öl. R_f 0.55 (Cyclohexan–Ethylacetat, 5:1); 1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ 1.27 (s, 9H), 4.00 (br. s, 2H), 6.73 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.18 (dd, $J = 8.4, 2.1$ Hz, 1H), 7.63 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H). Die analytischen Daten stimmen mit denen von Zupan *et al.* überein.¹⁷⁹

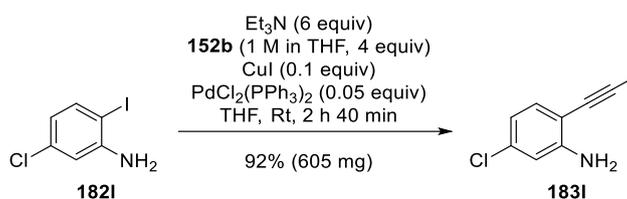


Anilin 183j. Es wurde die allgemeine Vorschrift I und Aufarbeitung 2 (siehe S. 129) verwendet. Zu einer orangenen Lösung des Iodoanilins **182j** ($C_{10}H_{14}IN$, 275.13 g/mol, 500 mg, 1.82 mmol, 1 equiv) in THF (8 mL) wurde bei Raumtemperatur eine Propin-Lösung (**152b**) (C_3H_4 , 1 M in THF, 9.1 mL, 9.1 mmol, 5 equiv), Triethylamin (Et_3N , $C_6H_{15}N$, 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 1.5 mL, 1095 mg, 10.82 mmol, 5.95 equiv) und Kupfer(I)iodid (CuI, Reinheit $\geq 99\%$, 190.45 g/mol, 52 mg, 0.27 mmol, 0.15 equiv) hinzugegeben. Anschließend wurde Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid ($PdCl_2[C_6H_5]_2$, 701.9 g/mol, 102 mg, 0.15 mmol, 0.08 equiv) hinzugegeben, sodass eine dunkelbraune Suspension entstand. Die Reaktionsmischung wurde für 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung und Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1 zu 250:1) lieferten das alkylierte Anilin **183j** ($C_{13}H_{17}N$, 187.29 g/mol, 316 mg, 1.69 mmol, 93%) als rotbraunes Öl. R_f 0.47 (Cyclohexan–Ethylacetat, 5:1); 1H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ 1.27 (s, 9H), 2.13 (s, 3H), 4.10 (br. s, 2H), 6.65 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.13 (dd, $J = 8.4, 2.2$ Hz, 1H), 7.28 (d, $J = 2.6$ Hz, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 151 MHz) δ 4.7 (CH_3), 31.5 (CH_3), 34.0 (C), 90.6 (C), 108.7 (C), 114.3 (CH), 126.2 (CH), 128.8 (CH), 141.0 (C), 145.3 (C); IR ν 3370 (w), 2960 (m), 1620 (m), 1500 (s), 1410 (w), 1160 (w), 820 (m), 630 (m) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z $[M + H]^+$ berechnet für $C_{13}H_{18}N$: 188.14338; Gefunden: 188.14312.

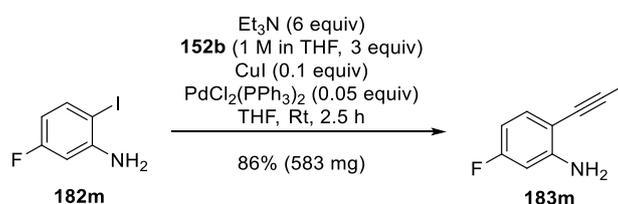


Anilin 183k. Es wurde die allgemeine Vorschrift I und Aufarbeitung 1 (siehe S. 129) verwendet. Zu einer braunen Lösung des Iodoanilins **182k** (C_6H_5ClIN , 253.47 g/mol, 1 g, 3.95 mmol, 1 equiv) in THF (13 mL) wurde bei Raumtemperatur eine Propin-Lösung (**152b**) (C_3H_4 , 1 M in THF, 15.8 mL, 15.8 mmol, 4 equiv), Triethylamin (Et_3N , 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 3.3 mL, 2.409 g, 23.81 mmol, 6.03 equiv) und Kupfer(I)iodid (CuI, Reinheit $\geq 99\%$, 190.45 g/mol, 75 mg, 0.39 mmol, 0.1 equiv) hinzugegeben. Anschließend wurde Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid ($PdCl_2[C_6H_5]_2$, 701.9 g/mol, 138 mg, 0.2 mmol, 0.05 equiv) hinzugegeben, sodass eine dunkelbraune Suspension entstand. Die Reaktionsmischung wurde für 40 min bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung und Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 250:1 zu 50:1) lieferten das alkylierte Anilin **183k** (C_9H_8ClN , 165.62 g/mol, 638 mg, 3.85 mmol, 97%) als braunes Öl. R_f 0.43 (Cyclohexan–Ethylacetat, 5:1); 1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ 2.12 (s, 3H), 4.17 (br. s, 2H), 6.61 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.03 (dd, $J = 8.5, 2.4$ Hz, 1H), 7.20 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 126 MHz) δ 4.7 (CH_3), 75.3 (C), 92.4 (C), 110.4 (C), 115.3 (CH), 122.2 (C), 128.9 (CH), 131.5 (CH), 146.4 (C); IR ν 3470 (w), 3380 (w), 1610 (s), 1490 (s), 1410 (s), 1090 (m), 1090 (m), 810 (m), 650 (m), 470 (m) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z $[M + H]^+$ berechnet für $C_9H_9^{35}ClN$: 166.04140; Gefunden: 166.04148; m/z $[M + H]^+$ berechnet für $C_9H_9^{37}ClN$: 168.03885; Gefunden: 168.03831.

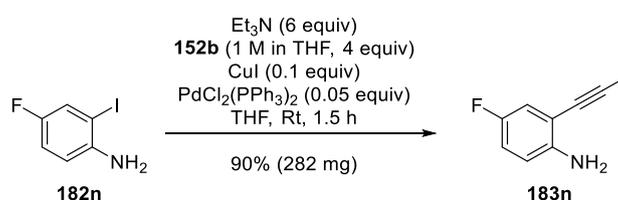
¹⁷⁹ Iskra, J.; Stavber, S.; Zupan, M. *Synthesis* **2004**, 11, 1869–1873.



Anilin 183l. Es wurde die allgemeine Vorschrift I und Aufarbeitung 1 (siehe S. 129) verwendet. Zu einer farblosen Lösung des Iodoanilins **182l** ($\text{C}_6\text{H}_5\text{ClIN}$, 253.47 g/mol, 1 g, 3.95 mmol, 1 equiv) in THF (13 mL) wurde bei Raumtemperatur eine Propin-Lösung (**152b**) (C_3H_4 , 1 M in THF, 16 mL, 16 mmol, 4.05 equiv), Triethylamin (Et_3N , $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 3.3 mL, 2409 mg, 23.81 mmol, 6.03 equiv) und Kupfer(I)iodid (CuI , Reinheit $\geq 99\%$, 190.45 g/mol, 75 mg, 0.39 mmol, 0.1 equiv) hinzugegeben. Anschließend wurde Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid ($\text{PdCl}_2[\text{C}_6\text{H}_5]_2$, 701.9 g/mol, 139 mg, 0.2 mmol, 0.05 equiv) hinzugegeben, sodass eine schwarze Suspension entstand. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h und 40 min bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung und Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:0 zu 250:1) lieferten das alkylierte Anilin **183l** ($\text{C}_9\text{H}_8\text{ClN}$, 165.62 g/mol, 605 mg, 3.65 mmol, 92%) als braunes Öl. R_f 0.36 (Cyclohexan–Ethylacetat, 5:1); ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ 2.11 (s, 3H), 4.24 (br. s, 2H), 6.63 (dd, $J = 8.3, 2.0$ Hz, 1H), 6.68 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H), 7.15 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 151 MHz) δ 4.7 (CH₃), 75.5 (C), 92.0 (C), 107.6 (C), 114.0 (CH), 118.1 (CH), 133.1 (CH), 134.4 (C), 148.7 (C); IR ν 3470 (w), 3380 (w), 1610 (s), 1490 (s), 1310 (w), 1250 (m), 1090 (m), 970 (m), 800 (s), 480 (m) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ berechnet für $\text{C}_9\text{H}_9^{35}\text{ClN}$: 166.04180; Gefunden: 166.04185; m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ berechnet für $\text{C}_9\text{H}_9^{37}\text{ClN}$: 168.03885; Gefunden: 168.03889.

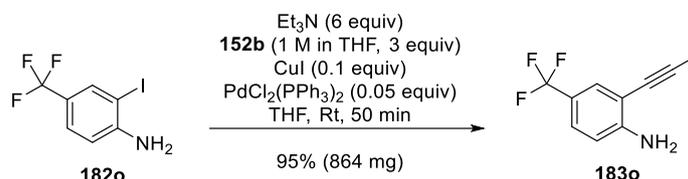


Anilin 183m. Es wurde die allgemeine Vorschrift I und Aufarbeitung 2 (siehe S. 129) verwendet. Zu einer braunen Lösung des Iodoanilins **182m** ($\text{C}_6\text{H}_5\text{FIN}$, 237.02 g/mol, 1081 mg, 4.56 mmol, 1 equiv) in THF (18 mL) wurde bei Raumtemperatur eine Propin-Lösung (**152b**) (C_3H_4 , 1 M in THF, 13.7 mL, 13.7 mmol, 3 equiv), Triethylamin (Et_3N , $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 3.8 mL, 2774 mg, 27.41 mmol, 6.01 equiv) und Kupfer(I)iodid (CuI , Reinheit $\geq 99\%$, 190.45 g/mol, 87 mg, 0.46 mmol, 0.1 equiv) hinzugegeben. Anschließend wurde Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid ($\text{PdCl}_2[\text{C}_6\text{H}_5]_2$, 701.9 g/mol, 160 mg, 0.23 mmol, 0.05 equiv) hinzugegeben, sodass eine schwarzen Suspension entstand. Die Reaktionsmischung wurde für 2.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung und Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 500:1 zu 10:1) lieferten das alkylierte Anilin **183m** ($\text{C}_9\text{H}_8\text{FN}$, 149.17 g/mol, 583 mg, 3.91 mmol, 86%) als braunes Öl. R_f 0.42 (Cyclohexan–Ethylacetat, 5:1); ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 2.08–2.13 (m, 3H), 4.29 (br. s, 2H), 6.33–6.42 (m, 2H), 7.15–7.24 (m, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz) δ 4.6 (CH₃), 75.4 (C), 90.7 (d, $J = 1.5$ Hz, C), 101.0 (d, $J = 26.0$ Hz, CH), 105.0 (d, $J = 22.7$ Hz, C), 105.1 (d, $J = 2.9$ Hz, CH), 133.5 (d, $J = 10.3$ Hz, CH), 149.5 (d, $J = 11.7$ Hz, C), 163.3 (d, $J = 246.0$ Hz, C); IR ν 3480 (w), 3380 (w), 1620 (m), 1500 (s), 1440 (m), 1250 (m), 1120 (s), 790 (m), 480 (w) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_9\text{H}_8\text{FN}$: C, 72.5; H, 5.4; N, 9.4; Gefunden: C, 72.7; H, 5.8; N, 9.1.

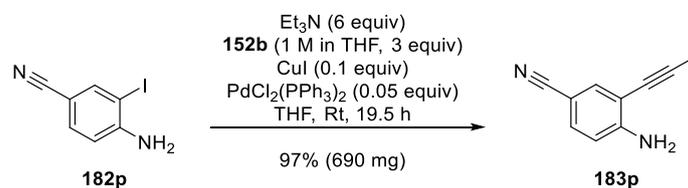


Anilin 183n. Es wurde die allgemeine Vorschrift I und Aufarbeitung 1 (siehe S. 129) verwendet. Zu einer braunen Lösung des Iodoanilins **182n** ($\text{C}_6\text{H}_5\text{FIN}$, 237.02 g/mol, 500 mg, 2.11 mmol, 1 equiv) in THF (7 mL) wurde bei Raumtemperatur eine Propin-Lösung (**152b**) (C_3H_4 , 1 M in THF, 8.4 mL, 8.4 mmol, 3.98 equiv), Triethylamin (Et_3N , $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 1.75 mL, 1278 mg, 12.63 mmol, 5.99 equiv) und Kupfer(I)iodid (CuI , Reinheit $\geq 99\%$, 190.45 g/mol, 40 mg, 0.21 mmol, 0.1 equiv) hinzugegeben. Anschließend wurde Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid ($\text{PdCl}_2[\text{C}_6\text{H}_5]_2$, 701.9

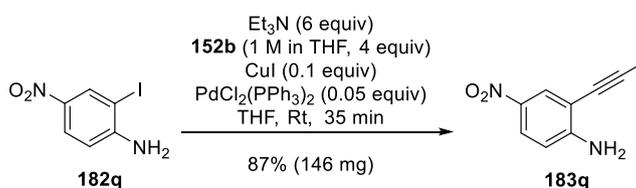
g/mol, 74 mg, 0.11 mmol, 0.05 equiv) hinzugegeben, sodass eine schwarze Suspension entstand. Die Reaktionsmischung wurde für 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung und Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:0 zu 250:1) lieferten das alkinylierte Anilin **183n** (C_9H_8FN , 149.17 g/mol, 282 mg, 1.89 mmol, 90%) als braunes Öl. R_f 0.32 (Cyclohexan–Ethylacetat, 5:1); 1H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ 2.12 (s, 3H), 4.04 (br. s, 2H), 6.62 (dd, $J=8.7, 4.7$ Hz, 1H), 6.81 (ddd, $J=8.5, 8.5, 3.1$ Hz, 1H), 6.95 (dd, $J=9.2, 2.7$ Hz, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 126 MHz) δ 4.7 (s, CH_3), 75.6 (d, $J=3.0$ Hz, C), 92.1 (s, C), 109.9 (d, $J=9.3$ Hz, C), 115.2 (d, $J=8.2$ Hz, CH), 116.0 (d, $J=22.8$ Hz, CH), 118.0 (d, $J=23.4$ Hz, CH), 144.2 (d, $J=1.8$ Hz, C), 155.40 (d, $J=235$ Hz, C); IR ν 3370 (w), 1600 (m), 1490 (s), 1430 (m), 1160 (s), 870 (m), 590 (m) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z $[M+H]^+$ berechnet für C_9H_9FN : 150.07135; Gefunden: 150.07094.



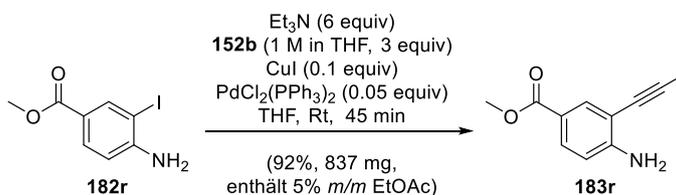
Anilin 183o. Es wurde die allgemeine Vorschrift I und Aufarbeitung 1 (siehe S. 129) verwendet. Zu einer farblosen Lösung des Iodoanilins **182o** ($C_7H_5F_3IN$, 287.02 g/mol, 1310 mg, 4.56 mmol, 1 equiv) in THF (18 mL) wurde bei Raumtemperatur eine Propin-Lösung (**152b**) (C_3H_4 , 1 M in THF, 13.7 mL, 13.7 mmol, 3 equiv), Triethylamin (Et_3N , $C_6H_{15}N$, 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 3.8 mL, 2774 mg, 27.41 mmol, 6.01 equiv) und Kupfer(I)iodid (CuI, Reinheit $\geq 99\%$, 190.45 g/mol, 87 mg, 0.46 mmol, 0.1 equiv) hinzugegeben. Anschließend wurde Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid ($PdCl_2[C_6H_5]_2$, 701.9 g/mol, 160 mg, 0.23 mmol, 0.05 equiv) hinzugegeben, sodass eine dunkelbraune Suspension entstand. Die Reaktionsmischung wurde für 50 min bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung und Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 0:1 zu 100:1) lieferten das alkinylierte Anilin **183o** ($C_{10}H_8F_3N$, 199.18 g/mol, 864 mg, 4.34 mmol, 95%) als braunes Öl. R_f 0.36 (Cyclohexan–Ethylacetat, 5:1); 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 2.13 (s, 3H), 4.48 (br. s, 2H), 6.70 (d, $J=8.3$ Hz, 1H), 7.30 (dd, $J=8.3, 2.0$ Hz, 1H), 7.50 (d, $J=2.0$ Hz, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) δ 4.7 (s, CH_3), 75.1 (s, C), 92.5 (s, C), 108.6 (s, C), 113.6 (s, CH), 119.8 (q, $J=33.0$ Hz, C), 123.2 (s, C), 125.9 (q, $J=3.7$ Hz, CH), 129.5 (q, $J=3.8$ Hz, CH), 150.3 (d, $J=1.5$ Hz, C); IR ν 3390 (w), 1620 (m), 1510 (w), 1430 (w), 1330 (s), 1240 (m), 1110 (s), 1070 (s), 990 (w), 900 (w), 630 (m) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z $[M+H]^+$ berechnet für $C_{10}H_9F_3N$: 200.06816; Gefunden: 200.06798.



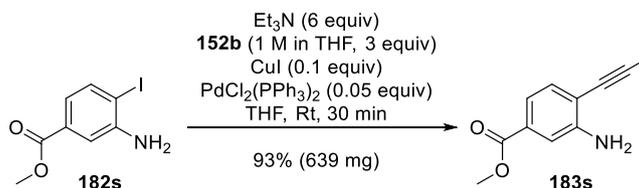
Anilin 183p. Es wurde die allgemeine Vorschrift I und Aufarbeitung 2 (siehe S. 129) verwendet. Zu einer gelben Lösung des Iodoanilins **182p** ($C_7H_5IN_2$, 244.04 g/mol, 1113 mg, 4.56 mmol, 1 equiv) in THF (18 mL) wurde bei Raumtemperatur eine Propin-Lösung (**152b**) (C_3H_4 , 1 M in THF, 13.7 mL, 13.7 mmol, 3 equiv), Triethylamin (Et_3N , $C_6H_{15}N$, 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 3.8 mL, 2774 mg, 27.41 mmol, 6.01 equiv) und Kupfer(I)iodid (CuI, Reinheit $\geq 99\%$, 190.45 g/mol, 87 mg, 0.46 mmol, 0.1 equiv) hinzugegeben. Anschließend wurde Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid ($PdCl_2[C_6H_5]_2$, 701.9 g/mol, 160 mg, 0.23 mmol, 0.05 equiv) hinzugegeben, sodass eine dunkelbraune Suspension entstand. Die Reaktionsmischung wurde für 19.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung und Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 50:1 zu 10:1) lieferten das alkinylierte Anilin **183p** ($C_{10}H_8N_2$, 156.19 g/mol, 690 mg, 4.42 mmol, 97%) als hellbraunen Feststoff. R_f 0.14 (Cyclohexan–Ethylacetat, 5:1); Smp. 63–65°C; 1H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ 2.13 (s, 3H), 4.68 (br. s, 2H), 6.66 (d, $J=8.5$ Hz, 1H), 7.32 (dd, $J=8.4, 1.7$ Hz, 1H), 7.50 (d, $J=1.5$ Hz, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 151 MHz) δ 4.7 (CH_3), 74.3 (C), 93.2 (C), 100.1 (C), 109.3 (C), 113.8 (CH), 119.7 (C), 132.7 (CH), 136.4 (CH), 151.2 (C); IR ν 3470 (m), 3370 (m), 2210 (s), 1620 (s), 1500 (s), 1330 (m), 1260 (w), 1150 (s), 910 (m), 600 (m) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z $[M+H]^+$ berechnet für $C_{10}H_9N_2$: 157.07602; Gefunden: 157.07575.



Anilin 183q. Es wurde die allgemeine Vorschrift I und Aufarbeitung 2 (siehe S. 129) verwendet. Zu einer gelben Lösung des Iodoanilins **182q** ($\text{C}_6\text{H}_5\text{IN}_2\text{O}_2$, 264.02 g/mol, 250 mg, 0.95 mmol, 1 equiv) in THF (4 mL) wurde bei Raumtemperatur eine Propin-Lösung (**152b**) (C_3H_4 , 1 M in THF, 3.8 mL, 3.8 mmol, 4 equiv), Triethylamin (Et_3N , $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 0.79 mL, 577 mg, 5.7 mmol, 6 equiv) und Kupfer(I)iodid (CuI , Reinheit $\geq 99\%$, 190.45 g/mol, 18 mg, 0.09 mmol, 0.09 equiv) hinzugegeben. Anschließend wurde Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid ($\text{PdCl}_2[\text{C}_6\text{H}_5]_2$, 701.9 g/mol, 33 mg, 0.05 mmol, 0.05 equiv) hinzugegeben, sodass eine braune Suspension entstand. Die Reaktionsmischung wurde für 35 min bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung und Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 0:1 zu 5:1) lieferten das alkinylierte Anilin **183q** ($\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2$, 176.18 g/mol, 146 mg, 0.83 mmol, 87%) als braunorangenen Feststoff. R_f 0.40 (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1); Smp. 64–66°C; ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ 2.14 (s, 3H), 4.90 (br. s, 2H), 6.65 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), 7.99 (dd, $J = 9.0, 2.5$ Hz, 1H), 8.17 (d, $J = 2.5$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 151 MHz) δ 4.7 (CH₃), 74.3 (C), 93.3 (C), 108.3 (C), 112.7 (CH), 125.5 (CH), 128.8 (CH), 138.6 (C), 153.1 (C); IR ν 3480 (m), 3370 (s), 1620 (s), 1490 (s), 1290 (s), 1150 (m), 1100 (m), 900 (w), 750 (m), 640 (m) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ berechnet für $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2$: 177.06585; Gefunden: 177.06572.

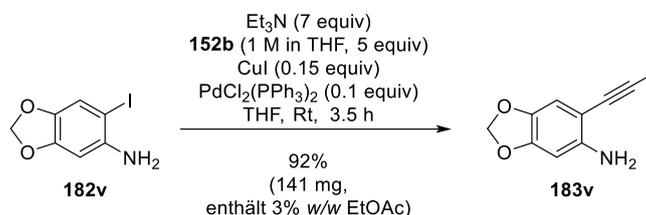


Anilin 183r. Es wurde die allgemeine Vorschrift I und Aufarbeitung 2 (siehe S. 129) verwendet. Zu einer gelben Lösung des Iodoanilins **182r** ($\text{C}_8\text{H}_8\text{INO}_2$, 277.06 g/mol, 1266 mg, 4.57 mmol, 1 equiv) in THF (18 mL) wurde bei Raumtemperatur eine Propin-Lösung (**152b**) (C_3H_4 , 1 M in THF, 13.7 mL, 13.7 mmol, 3 equiv), Triethylamin (Et_3N , $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 3.8 mL, 2774 mg, 27.41 mmol, 6 equiv) und Kupfer(I)iodid (CuI , Reinheit $\geq 99\%$, 190.45 g/mol, 88 mg, 0.46 mmol, 0.1 equiv) hinzugegeben. Anschließend wurde Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid ($\text{PdCl}_2[\text{C}_6\text{H}_5]_2$, 701.9 g/mol, 160 mg, 0.23 mmol, 0.05 equiv) hinzugegeben, sodass eine schwarze Suspension entstand. Die Reaktionsmischung wurde für 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung und Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 50:1 zu 10:1) lieferten das alkinylierte Anilin **183r** ($\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_2$, 189.21 g/mol, 837 mg laut ^1H NMR-Spektrum kontaminiert mit 5% *m/m* EtOAc, 4.2 mmol, 92%) als hellorangenen Feststoff. R_f 0.52 (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1); Smp. 63–65°C; ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ 2.12 (s, 3H), 3.85 (s, 3H), 4.60 (br. s, 2H), 6.65 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.76 (dd, $J = 8.5, 1.9$ Hz, 1H), 7.96 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 151 MHz) δ 4.7 (CH₃), 51.8 (CH₃), 75.4 (C), 91.8 (C), 108.2 (C), 113.2 (CH), 119.4 (C), 130.8 (CH), 134.4 (CH), 151.6 (C), 166.8 (C); IR ν 3490 (w), 3370 (m), 1670 (s), 1610 (s), 1440 (m), 1290 (s), 1230 (s), 1110 (m), 1010 (w), 830 (w), 770 (m), 640 (w) cm^{-1} ; LRMS (ESI): m/z $[\text{M} - \text{CH}_3 + 3\text{H}]^+$ berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_2$: 177.08; Gefunden: 176.99.

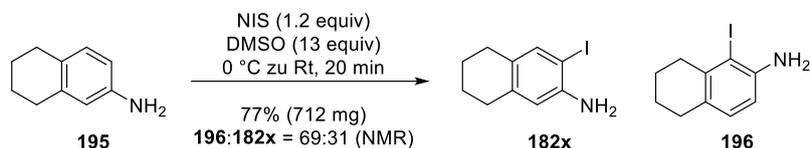


Anilin 183s. Es wurde die allgemeine Vorschrift I und Aufarbeitung 2 (siehe S. 129) verwendet. Zu einer gelben Lösung des Iodoanilins **182s** ($\text{C}_8\text{H}_8\text{INO}_2$, 277.06 g/mol, 1002 mg, 3.62 mmol, 1 equiv) in THF (14 mL) wurde bei Raumtemperatur eine Propin-Lösung (**152b**) (C_3H_4 , 1 M in THF, 10.9 mL, 10.9 mmol, 3.01 equiv), Triethylamin (Et_3N , $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 3 mL, 2190 mg, 21.64 mmol, 5.98 equiv) und Kupfer(I)iodid (CuI , Reinheit $\geq 99\%$, 190.45 g/mol, 69 mg, 0.36 mmol, 0.1 equiv) hinzugegeben. Anschließend wurde Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid ($\text{PdCl}_2[\text{C}_6\text{H}_5]_2$, 701.9 g/mol, 127 mg, 0.18 mmol, 0.05 equiv) hinzugegeben, sodass eine schwarze Suspension entstand. Die Reaktionsmischung

wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung und Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 100:1 zu 5:1) lieferten das alkylierte Anilin **183s** ($C_{11}H_{11}NO_2$, 189.21 g/mol, 639 mg, 3.38 mmol, 93%) als weißen Feststoff. R_f 0.22 (Cyclohexan–Ethylacetat, 5:1); Smp. 127–129°C; 1H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ 2.12 (s, 3H), 3.87 (s, 3H), 4.27 (br s, 2H), 7.25 (d, $J=2.9$ Hz, 1H), 7.31 (dd, $J=8.0, 1.5$ Hz, 1H), 7.35 (d, $J=1.4$ Hz, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 151 MHz) δ 4.8 (CH_3), 52.2 (CH_3), 76.0 (C), 94.1 (C), 113.5 (C), 115.0 (CH), 118.9 (CH), 130.2 (C), 132.1 (CH), 147.7 (C), 167.1 (C); IR v 3460 (m), 3360 (m), 1710 (s), 1630 (s), 1560 (m), 1440 (s), 1330 (s), 1240 (s), 1070 (m), 900 (m), 760 (s), 540 (m) cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet für $C_{11}H_{11}NO_2$: C, 69.8; H, 5.9; N, 7.4; Gefunden: C, 69.7; H, 5.9; N, 7.2.

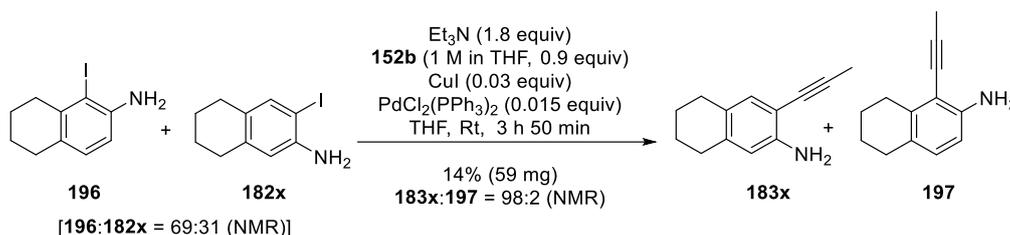


Anilin 183v. Es wurde die allgemeine Vorschrift I und Aufarbeitung 2 (siehe S. 129) verwendet. Zu einer braunen Lösung des Iodoanilins **182v** ($C_7H_6INO_2$, 263.03 g/mol, 223 mg, 0.85 mmol, 1 equiv) in THF (1 mL) wurde bei Raumtemperatur eine Propin-Lösung (**152b**) (C_3H_4 , 1 M in THF, 4.2 mL, 4.2 mmol, 4.94 equiv), Triethylamin (Et_3N , $C_6H_{15}N$, 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 0.82 mL, 599 mg, 5.92 mmol, 6.96 equiv) und Kupfer(I)iodid (CuI , Reinheit $\geq 99\%$, 190.45 g/mol, 24 mg, 0.13 mmol, 0.15 equiv) hinzugegeben. Anschließend wurde Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid ($PdCl_2[C_6H_5]_2$, 701.9 g/mol, 60 mg, 0.09 mmol, 0.1 equiv) hinzugegeben, sodass eine schwarze Suspension entstand. Die Reaktionsmischung wurde für 3.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung und Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 250:1 zu 20:1) lieferten das alkylierte Anilin **183v** ($C_{10}H_9NO_2$, 175.19 g/mol, 141 mg, enthält laut 1H NMR-Spektrum 3% *m/m* EtOAc, 137 mg reines **183v**, 0.78 mmol, 92%) als orangebraunen Feststoff. R_f 0.43 (Cyclohexan–Ethylacetat, 3:1); Smp. 96–98°C; 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 2.10 (s, 3H), 4.00 (br s, 2H), 5.85 (s, 2H), 6.27 (s, 1H), 6.70 (s, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) δ 4.7 (CH_3), 76.4 (C), 89.9 (C), 96.7 (CH), 100.6 (C), 101.0 (CH_2), 110.9 (C), 139.8 (C), 144.0 (C), 148.4 (C); IR v 3460 (m), 3360 (m), 1630 (m), 1610 (m), 1450 (s), 1280 (m), 1230 (m), 1190 (s), 1100 (w), 1030 (s), 830 (s), 690 (w) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z $[M + H]^+$ berechnet für $C_{10}H_{10}NO_2$: 176.07061; Gefunden: 176.07028.

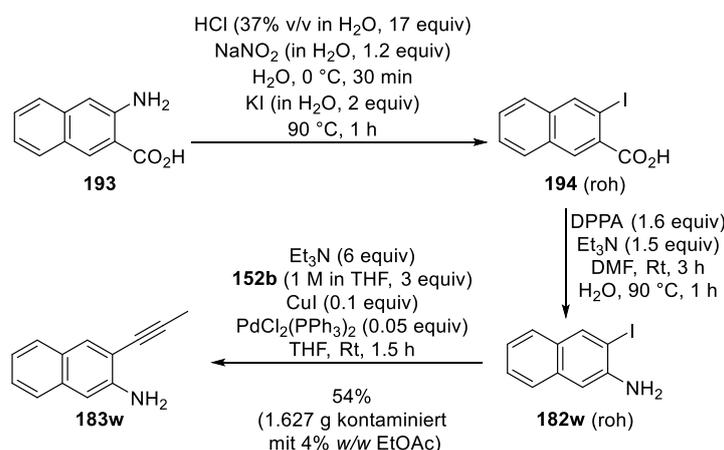


Tetralin 182x durch elektrophile aromatische Iodierung mit NIS. Diese Prozedur wurde nicht optimiert. Zu einer schwarzen Lösung von 2-Aminotetralin (**195**) ($C_{10}H_{13}N$, 147.22 g/mol, 498 mg, 3.38 mmol, 1 equiv) in DMSO (40 mL) wurde bei 0 °C *N*-Iodsuccinimid (NIS , $C_4H_4INO_2$, 224.98 g/mol, 1.176 g, 5.23 mmol, 1.2 equiv) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 20 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit gesättigter wässriger $Na_2S_2O_3$ -Lösung verdünnt. Die zweiphasige Mischung wurde mit CH_2Cl_2 in einen Scheidetrichter überführt und die organische Phase wurde abgetrennt. Anschließend wurde die wässrige Phase dreimal mit CH_2Cl_2 extrahiert und die vereinte organische Phase einmal mit einer gesättigten wässrigen $NaCl$ -Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Silikagel wurde hinzugegeben und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das resultierende rote Pulver wurde direkt auf eine Silikagel-Säule geladen. Die anschließende Reinigung durch Säulenchromatographie (Cyclohexan–Ethylacetat, 250:1 zu 100:1) lieferte eine Mischung (69:31 laut 1H NMR) der Konstitutionsisomere **196** und **182x** ($C_{10}H_{12}IN$, 273.12 g/mol, 712 mg, 2.61 mmol, 77%) als beigen Feststoff. Die Isomere wurden durch semipreparative HPLC getrennt: Lux* 5 μm Amylose-I; 250 \times 10 mm; *n*-Heptan–Isopropanol, 99:1; 2.6 mL/min; R_f **196** = 15 min und 59 s, R_f **182x** = 19 min und 28 s. **196**: beiger Feststoff; R_f 0.27 (Cyclohexan–Ethylacetat, 5:1); Smp. 43–45°C; 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 1.67–1.76 (m, 2H), 1.77–1.86 (m, 2H), 2.66 (d, $J=7.0$ Hz, 2H), 2.69 (d, $J=6.8$ Hz, 2H), 4.09 (br. s, 2H), 6.60 (d, $J=8.1$ Hz, 1H), 6.87 (d, $J=8.1$ Hz, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) δ 23.1 (CH_2), 24.4 (CH_2), 29.7 (CH_2), 37.0 (CH_2), 93.6 (C), 112.5 (CH), 129.0 (C), 129.9 (CH), 139.8 (C), 144.9 (C); IR v 3400 (w), 3180 (w), 2930 (m), 1620 (m), 1180 (m), 1000 (w), 830 (s), 670 (m), 570 (m), 530 (m) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z $[M + H]^+$ berechnet für $C_{10}H_{13}IN$: 274.00872; Gefunden: 274.00873. **182x**: beiger Feststoff; R_f 0.27 (Cyclohexan–Ethylacetat, 5:1); Smp. 74–76°C; 1H NMR ($CDCl_3$, 700 MHz) δ 1.68–1.79 (m, 4H), 2.59–2.68 (m, 4H), 3.85 (br. s, 2H), 6.50 (s, 1H), 7.36 (s, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 176 MHz) δ 23.2 (CH_2), 23.4 (CH_2), 28.2 (CH_2), 29.3 (CH_2), 81.5

(C), 115.1 (CH), 129.7 (C), 138.7 (C), 139.0 (CH), 144.3 (C); IR ν 3450 (w), 3360 (w), 2930 (s), 2850 (m), 2360 (w), 1440 (s), 1270 (m), 1150 (m), 820 (s), 730 (m), 430 (s) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z $[M + H]^+$ berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{IN}$: 274.00872; Gefunden: 274.00839.

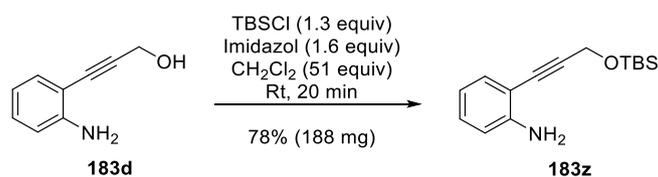


Tetralin 183x. *Dies Prozedur wurde nicht optimiert.* Es wurde die allgemeine Vorschrift I und Aufarbeitung 2 (siehe S. 129) verwendet. Zu einer braunen Lösung der Iodoteraline **182x** und **196** ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}$, 273.12 g/mol, 707 mg, 2.59 mmol, 1 equiv [69:31 laut ^1H NMR-Spektrum]) in THF (3 mL) wurde bei Raumtemperatur eine Propin-Lösung (**152b**) (C_3H_4 , 1 M in THF, 2.3 mL, 2.3 mmol, 0.9 equiv), Triethylamin (Et_3N , $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 0.65 mL, 475 mg, 4.69 mmol, 1.8 equiv) und Kupfer(I)iodid (CuI, Reinheit $\geq 99\%$, 190.45 g/mol, 16 mg, 0.08 mmol, 0.03 equiv) hinzugegeben. Anschließend wurde Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid ($\text{PdCl}_2[\text{C}_6\text{H}_5]_2$, 701.9 g/mol, 27 mg, 0.04 mmol, 0.015 equiv) hinzugegeben, sodass eine schwarze Suspension entstand. Die Reaktionsmischung wurde für 3 h und 50 min bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung und Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 50:1 zu 20:1) lieferten das alkylierte Tetralin **183x** ($\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}$, 185.27 g/mol, 59 mg, 0.32 mmol, 14%) als braunes Öl, das im ^1H NMR-Spektrum noch sichtbare Spuren von **197** enthielt. Desweiteren wurde eine Mischung der Startmaterialien **196** und **182x** ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}$, 273.12 g/mol, 587 mg, 2.15 mmol, 83% [78:22 laut ^1H NMR-Spektrum]) als brauner Feststoff reisoliert. Nach einer weiteren säulenchromatographischen Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 50:1) wurde **183x** als Reinstoff zur Analyse erhalten. R_f 0.29 (Cyclohexan–Ethylacetat, 5:1); ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 1.74 (ddd, $J=6.6, 3.7, 3.1$ Hz, 4H), 2.10 (s, 3H), 2.59–2.69 (m, 4H), 4.02 (br. s, 2H), 6.42 (s, 1H), 6.97 (s, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz) δ 4.7 (CH₃), 23.3 (CH₂), 23.6 (CH₂), 28.4 (CH₂), 29.6 (CH₂), 76.5 (C), 90.0 (C), 107.2 (C), 114.6 (CH), 127.0 (C), 132.3 (CH), 138.3 (C), 145.2 (C); IR ν 3370 (w), 2920 (m), 2850 (w), 1500 (s), 1320 (m); 1250 (m), 980 (m), 820 (m), 480 (w) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z $[M + H]^+$ berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}$: 186.12773; Gefunden: 186.12759.

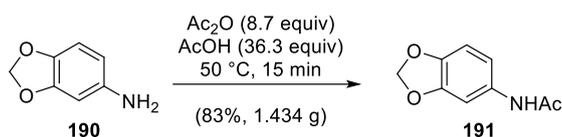


Anilin 183w durch eine Sequenz aus Sandmeyer Reaktion, Curtius Umlagerung und Sonogashira Kreuzkupplung.¹²⁵ Zu einer gelben Suspension von 3-Amino-2-naphthoesäure (**193**) ($\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_2$, 187.2 g/mol, 3 g, 16.03 mmol, 1 equiv) in H_2O (30 mL) wurde bei 0 °C vorsichtig Salzsäure (HCl , 36.46 g/mol, 1.19 g/mL, 37% v/v in H_2O , 22.7 mL, enthält 8.4 mL reine HCl , 10 g, 274.27 mmol, 17.1 equiv) und Natriumnitrit (NaNO_2 , 69 g/mol, 1.324 g, 19.19 mmol, 1.2 equiv) in H_2O (6 mL) hinzugegeben, sodass eine gelbe Suspension entstand. Nachdem die Reaktionsmischung für 30 min bei 0 °C gerührt wurde, wurde Kaliumiodid (KI , 166 g/mol, 5.32 g, 32.05 mmol, 2 equiv) in H_2O (12 mL) hinzugegeben, sodass die Suspension sich orange färbte. Die Reaktionsmischung wurde für 5 min bei 0 °C gerührt und anschließend in einem vorgeheizten Ölbad (90 °C) platziert [Vorsicht, Gasentwicklung]. Nachdem die Reaktionsmischung für 1 h bei 90 °C gerührt wurde, wurde die schwarze Suspension auf Raumtemperatur gekühlt und mit EtOAc in einen Scheidetrichter überführt. Anschließend wurde die wässrige Phase viermal mit EtOAc extrahiert und die vereinte organische Phase dreimal mit einer

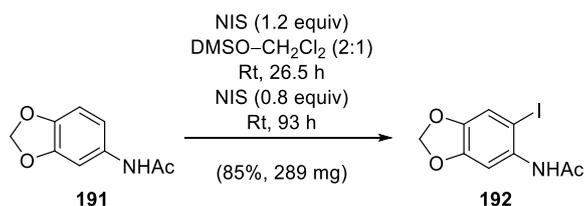
gesättigten wässrigen NaHSO_3 -Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt, sodass ein roter Feststoff (4.6 g) erhalten wurde. Der Feststoff wurde ohne Reinigung in der nächsten Reaktion eingesetzt. Die Daten des ^1H NMR-Spektrums waren in Übereinstimmung mit denen aus der Literatur.¹²⁵ Zu einer dunkelroten Lösung des rohen **194** ($\text{C}_{11}\text{H}_7\text{IO}_2$, 298.08 g/mol, 4.6 g, angenommen 15.43 mmol, 1 equiv) in DMF (128 mL) wurde bei Raumtemperatur vorsichtig Diphenylphosphorylazid (DPPA, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_3\text{P}$, 275.2 g/mol, 1.28 g/mL, 5.4 mL, 6.91 g, 25.11 mmol, 1.63 equiv) und Triethylamin (Et_3N , $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 3.3 mL, 2.41 g, 23.82 mmol, 1.54 equiv) hinzugegeben. Die dunkelrote Suspension wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt [Vorsicht, N_2 -Gasentwicklung]. H_2O (16 mL, entgast) wurde zur braunen Mischung hinzugegeben und für 1 h bei 90 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde abgekühlt und H_2O (150 mL) wurden hinzugefügt, sodass eine zwei phasige Mischung entstand. Diese Mischung wurde mit Et_2O in einen Scheidetrichter überführt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde fünfmal mit Et_2O extrahiert. Jeder Et_2O -Phase wurde anschließend einzeln mit einer gesättigten wässrigen NaHCO_3 -Lösung gewaschen. Anschließend wurde dies mit einer gesättigten wässrigen NaCl -Lösung zweimal wiederholt. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt, sodass ein brauner Feststoff (4.31 g) übrigblieb. Der Feststoff wurde ohne Reinigung in der nächsten Reaktion eingesetzt. Die Daten des ^1H NMR-Spektrums waren in Übereinstimmung mit dem aus der Literatur.¹²⁵ Die Sonogashira Kreuzkupplung wurde nach der allgemeinen Vorschrift I und Aufarbeitung 2 (siehe S. 129) durchgeführt. Zu einer dunkelbraunen Lösung des rohen 3-Iodnaphthalin-2-amins (**182w**) ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{IN}$, 269.09 g/mol, 4.31 g, angenommen 16.02 mmol, 1 equiv) in THF (64 mL) wurde bei Raumtemperatur eine Propin-Lösung (**152b**) (C_3H_4 , 1 M in THF, 48 mL, 48 mmol, 3 equiv), Triethylamin (Et_3N , $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 101.19 g/mol, 0.73 g/mL, 13.3 mL, 9.71 g, 95.96 mmol, 6 equiv) und Kupfer(I)iodid (CuI , Reinheit $\geq 99\%$, 190.45 g/mol, 0.308 g, 1.62 mmol, 0.1 equiv) hinzugegeben. Anschließend wurde Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid ($\text{PdCl}_2[\text{C}_6\text{H}_5]_2$, 701.9 g/mol, 0.563 g, 0.8 mmol, 0.05 equiv) hinzugegeben, sodass eine dunkelbraune Suspension entstand. Die Reaktionsmischung wurde für 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung und Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 100:1 zu 20:1) lieferten das alkylierte Anilin **183w** ($\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}$, 181.24 g/mol, 1.627 g enthält laut ^1H NMR-Spektrum 4% *m/m* EtOAc, 1.562 g reines **183w**, 8.62 mmol, 54% über 3 Stufen) als weißen Feststoff. R_f 0.28 (Cyclohexan–Ethylacetat, 5:1); Smp. 97–99°C; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ 2.17 (s, 3H), 4.32 (br. s, 2H), 7.00 (s, 1H), 7.21 (dd, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.35 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.55 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.64 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.82 (s, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 126 MHz) δ 4.8 (CH_3), 76.3 (C), 91.6 (C), 107.8 (CH), 112.4 (C), 122.7 (CH), 125.6 (CH), 126.8 (CH), 127.4 (C), 127.5 (CH), 132.2 (CH), 134.5 (C), 144.5 (C); IR ν 3480 (w), 3370 (w), 3050 (w), 2360 (m), 1630 (s), 1610 (s), 1500 (m), 1470 (m), 1260 (m), 1190 (m), 960 (w), 880 (s), 740 (s), 610 (w), 470 (w) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}$: 182.09643; Gefunden: 182.09611.



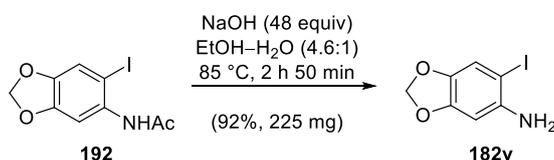
Anilin 183z durch Silylether-Bildung. Zu einer orangebraunen Lösung des Anilins **183d**¹⁷⁷ ($\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}$, 147.18 g/mol, 135 mg, 0.92 mmol, 1 equiv) in CH_2Cl_2 (3 mL) wurde bei Raumtemperatur Imidazol ($\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$, 68.08 g/mol, 100 mg, 1.47 mmol, 1.6 equiv) und *tert*-Butyldimethylsilylchlorid (TBSCl, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ClSi}$, 150.72 g/mol, 180 mg, 1.19 mmol, 1.29 equiv) hinzugegeben, sodass eine orangene Suspension entstand. Nachdem die Reaktionsmischung 20 min bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde die Suspension mit der gleichen Menge einer gesättigten wässrigen NH_4Cl -Lösung verdünnt. Das Zweiphasengemisch wurde mit CH_2Cl_2 in einen Scheidetrichter überführt und die organische Phase wurde dreimal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 500:1 zu 20:1) konnte das Anilin **183z** ($\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NOSi}$, 261.44 g/mol, 188 mg, 0.72 mmol, 78%) als orangenes Öl erhalten werden. R_f 0.32 (Cyclohexan–Ethylacetat, 5:1); ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 0.18 (s, 6H) 0.95 (s, 9H) 4.20 (br. s, 2H) 4.60 (s, 2H) 6.64–6.72 (m, 2H) 7.12 (dd, $J = 15.5, 1.5$ Hz, 1H) 7.25–7.31 (m, 1H [überlappt mit CHCl_3 -Signal]); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz) δ -4.9 (CH_3) 18.5 (C) 26.0 (CH_3) 52.5 (CH_2) 81.6 (C) 93.4 (C) 107.8 (C) 114.4 (CH) 118.0 (CH) 129.8 (CH) 132.5 (CH) 148.1 (C); IR ν 3460 (w), 3550 (w), 2930 (m), 2560 (m), 1620 (s), 1490 (s), 1360 (m), 1250 (s), 1050 (s), 830 (s), 660 (m), 550 (m) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NOSi}$: 262.16217; Gefunden: 262.16247.



Acetamid 191 durch Acetylierung.¹²⁴ Ein Druckgefäßrohr wurde bei Raumtemperatur mit einer hellbraunen Lösung des Anilins **190** ($\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$, 137.14 g/mol, 1320 g, 9.63 mmol, 1 equiv [zuvor durch Kugelrohrdestillation gereinigt]) in Essigsäure (AcOH , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, 60,05 g/mol, 1,05 g/mL, 20 mL, 21 g, 349.71 mmol, 36.3 equiv) befüllt. Anschließend wurde frisch destillierter Acetanhydrid (Ac_2O , $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$, 102.09 g/mol, 1,08 g/mL, 7,9 mL, 8.532 g, 83.57 mmol, 8.7 equiv) bei Raumtemperatur hinzugegeben, das Gefäß mit einem Teflonschraubverschluss verschlossen und in einem Ölbad (50°C) platziert. Die Lösung wurde für 15 min bei 50°C gerührt und anschließend wieder auf Raumtemperatur gekühlt. Die Lösung wurde mit gleicher Menge an CH_2Cl_2 verdünnt und in ein Becherglas mit gesättigter wässriger NaHCO_3 -Lösung [*Vorsicht, CO_2 entweicht!*] gegeben und für 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Die zweiphasige Mischung wurde mit CH_2Cl_2 in einen Scheidetrichter überführt und die wässrige Phase wurde viermal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der braune Rückstand wurde in EtOAc gelöst und mit EtOAc in einen Scheidetrichter überführt. Die organische Phase wurde dreimal mit einer gesättigten wässrigen K_2CO_3 -Lösung gewaschen und anschließend über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand wurde mit Et_2O aufgenommen. Die etherische Lösung wurde für 3 h im Kühlschrank (-26°C) gelagert. Der entstandene Feststoff wurde abgesaut, sodass **191** ($\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_3$, 179.18 g/mol, 1.434 g, 8 mmol, 83%) als weißer Feststoff erhalten werden konnte. $^1\text{H NMR}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 400 MHz) δ 1.99 (s, 3H), 5.96 (s, 2H), 6.82 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 6.92 (dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz, 1H), 7.28 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H), 9.83 (s, 1H). Das $^1\text{H NMR}$ -Spektrum stimmt mit den Daten von Patel *et al.* überein.¹²⁴



Iodid 192 durch elektrophile Iodidierung mit NIS. Ein Druckgefäßrohr wurde bei Raumtemperatur mit einer farblosen Lösung des Acetamids **191** ($\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_3$, 179.18 g/mol, 200 mg, 1.12 mmol, 1 equiv) in CH_2Cl_2 (2.5 mL) und DMSO (5 mL) befüllt. Bei Raumtemperatur wurde eine erste Portion *N*-Iodsuccinimid (NIS, $\text{C}_4\text{H}_4\text{INO}_2$, 224.98 g/mol, 301 mg, 1.34 mmol, 1.2 equiv) hinzugegeben, sodass eine gelbe Lösung entstand. Das Druckgefäß wurde verschlossen und bei Raumtemperatur für 26.5 h gerührt. Anschließend wurde eine zweite Portion *N*-Iodsuccinimid (NIS, $\text{C}_4\text{H}_4\text{INO}_2$, 224.98 g/mol, 201 mg, 0.89 mmol, 0.8 equiv) hinzugefügt und die Reaktionsmischung wurde für weitere 93 h bei Raumtemperatur gerührt [*Anmerkung: Die lange Reaktionszeit und das Zugeben des NIS in 2 Portionen wurde zuvor elaboriert und ist erforderlich für den vollständigen Umsatz*]. Die braune Lösung wurde mit einer gesättigten wässrigen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung verdünnt und die zweiphasige Mischung wurde mit CH_2Cl_2 in einen Scheidetrichter überführt. Die wässrige Phase wurde viermal mit CH_2Cl_2 extrahiert und die vereinigte organische Phase wurde anschließend zweimal mit einer gesättigten wässrigen NaCl -Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand wurde mit Et_2O aufgenommen. Der Kolben wurde für 45 min in einem Eisbad (0°C) platziert und der entstandene Feststoff wurde anschließend abgesaugt, sodass das Iodid **192** ($\text{C}_9\text{H}_8\text{INO}_3$, 305.07 g/mol, 289 mg, 0.95 mmol, 85%) als puderweißer Feststoff erhalten werden konnte. $^1\text{H NMR}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 600 MHz) δ 2.00 (s, 3H), 6.06 (s, 2H), 6.95 (s, 1H), 7.36 (s, 1H), 9.33 (s, 1H). Das $^1\text{H NMR}$ -Spektrum stimmt mit den Daten von Patel *et al.* überein.¹²⁴



Anilin 182v durch basische Acetamid-Hydrolyse.¹²⁴ Bei Raumtemperatur wurde Natriumhydroxid (NaOH, 40 g/mol, 1781 mg, 44.53 mmol, 47.88 equiv) in Wasser (8 mL) gelöst und eine leicht gelbe Lösung des Anilins **192** (C₉H₈INO₃, 305.07 g/mol, 283 mg, 0.93 mmol, 1 equiv) in EtOH (37 mL) hinzugegeben, sodass eine leicht gelbe Lösung entstand. Der Kolben wurde mit einem Rückflusskühler versehen und in einem vorgeheizten Ölbad (85 °C) platziert. Die Lösung wurde für 2 h und 50 min bei 85 °C gerührt und anschließend wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Lösung wurde mit einer gesättigten wässrigen NH₄Cl-Lösung verdünnt und die zweiphasige Mischung wurde mit CH₂Cl₂ in einen Scheidetrichter überführt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit CH₂Cl₂ extrahiert und die vereinigte organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet. Silikagel wurde hinzugeben und das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt. Das resultierende gelbe Pulver wurde direkt auf eine Silikagel-Säule geladen. Die anschließende Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat, 50:1) lieferte das Anilin **182v** (C₇H₆INO₂, 263.03 g/mol, 225 mg, 0.86 mmol, 92%) als grünlichen Feststoff. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 3.99 (br. s, 2H), 5.88 (s, 2H), 6.39 (s, 1H), 7.06 (s, 1H). Das ¹H NMR-Spektrum stimmt mit den Daten von Patel *et al.* überein.¹²⁴

6.3 Computerchemische Rechnungen

Alle DFT-Rechnungen¹⁸⁰ wurden mit dem Programm *Gaussian 16*¹⁸¹ auf einem B3LYP¹⁸²/def2-TZVP¹⁵² Theorielevel durchgeführt. Optimierte Grundzustandsstrukturen wurden durch Frequenzrechnungen und durch die resultierende Anzahl an imaginären Frequenzen überprüft. Im Falle keiner auftretenden imaginären Frequenz (NImag = 0) wurde davon ausgegangen, dass es sich bei der gefundenen optimierten Struktur um ein Minimum handelt. Die optimierten Grundzustandsstrukturen wurden anschließend zur Bestimmung von Anregungsenergien mit Hilfe von TD-DFT-Rechnungen genutzt. Dies erfolgte ebenfalls auf einem B3LYP/def2-TZVP Theorielevel. Die kalkulierten Daten wurden mit dem Programm *GaussView 6.0* ausgelesen.¹⁸³ Zur Visualisierung der optimierten Strukturen sowie der Molekülorbitale wurde das Programm *IboView*¹⁸⁴ verwendet (Threshold: 60; Resolution: 30 1/Å).

¹⁸⁰ Runge, E.; Gross, E. K. U. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 997–1000.

¹⁸¹ *Gaussian 16*, Revision C.01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. *Gaussian, Inc.*, Wallingford CT, 2016.

¹⁸² (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652. (b) Lee, C. T.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789. (c) Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200–206.

¹⁸³ *GaussView*, Version 6, Dennington, R.; Keith, T. A.; Millam, J. M. *Semichem Inc.*, Shawnee Mission, KS, 2016.

¹⁸⁴ (a) G. Knizia, <http://www.iboview.org/> (b) Knizia, G.; Klein, J. E. M. N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5518–5522.

Kapitel 6 – Anhang