

**A. Totalsynthese von Turrianen – Anwendung und
Vergleich von RCM und RCAM**

B. Metallkatalysierte Cycloisomerisierungen von Eninen

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

des Fachbereichs Chemie der Universität Dortmund

vorgelegt von

FRANK STELZER

aus Stuttgart

2002

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Alois Fürstner
2. Berichterstatter: Prof. Dr. Peter Eilbracht

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Juni 2002

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Alois Fürstner am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr, in der Zeit von Dezember 1998 bis März 2002.

Meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. Alois Fürstner, danke ich recht herzlich für die herausfordernde Themenstellung, die immerwährende Unterstützung, die stetige Diskussionsbereitschaft und den großzügig gewährten Freiraum bei der Ausführung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Peter Eilbracht, Universität Dortmund, danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Herzlich bedanken möchte ich mich bei Herrn Dr. A. Rumbo für die wichtigen Vorarbeiten auf dem Gebiet der Naturstoffsynthese. Bei Herrn Dr. O. R. Thiel bedanke ich mich für die Kooperation auf dem Gebiet der Ruthenium-katalysierten Enin-Metathese. Herrn Dr. H. Szillat möchte ich für seine Beiträge zu den Platin-katalysierten Cycloisomerisierungen danken.

Besonders hervorzuheben ist der hervorragende Einsatz der analytischen Abteilungen. Die NMR-Abteilung mit Herrn Dr. Mynott, Frau Gabor, Frau Wirtz, Frau Philipps, Herrn Ettl und Herrn Wisniewski stand immer mit Rat und Tat zur Seite und löste einige knifflige Probleme schnell und zuverlässig. Herrn Dr. Schrader und seiner MS-Abteilung, insbesondere Herrn Joppek, sei herzlichst für unzählige Messungen mit Auswertung gedankt. Die IR-Abteilung hat durch schnelle und zuverlässige Arbeit einen wichtigen Teil zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Mein besonderer Dank gilt hierbei Herrn Wassmuth. Der gesamten GC-Abteilung möchte ich meinen Dank aussprechen für zahlreiche Messungen. Last but not least geht ein herzliches Dankeschön an die LC-Abteilung mit Herrn Deege, Frau Hinrichs, Frau Leichtweiß, Frau Schröder und Herrn Breitenbruch. Durch ihren großartigen Einsatz wurde vieles machbar, was zunächst unmöglich erschien. Merci!

Vielen Dank allen Kollegen unserer Arbeitsgruppe, die mich im Rahmen dieser Arbeit begleitet haben. Vor allem möchte ich mich bei Arno Düffels, David Voigtländer, Maribel Matheu („Never too late for a good friend!“), Liliana Parra Rapado („Super-Liliana“), Dschun „Elevation“ Song, David „Der El“ El Tom, Fabrice „Fa“ Lacombe, Christof Brehm, Doris(le) Kremzow („Das ist lustig!“), Stefan „Pü(muckl)“ Prühs, Margarita Wuchrer, Daniel Maldonado, Antonio Rumbo, Jacques „The Meister“ Ragot, Caroline Chen („Keep in touch!“), Jarek Grabowski und Yolanda Cancho Grande bedanken, die nicht nur für eine schöne und angenehme Arbeitsatmosphäre, sondern auch außerhalb des Labors für ein tolles Teamwork gesorgt haben.

Herrn G. Seidel danke ich für die erstklassige Hilfe in technischen Fragen und die Bereitstellung von Chemikalien.

Bei Frau H. Krause bedanke ich mich für die ausgezeichnete Zusammenarbeit und die Durchführung der DNA-Spaltungsexperimente.

Bedanken möchte ich mich außerdem bei Herrn Daniel Laurich, der im Rahmen seiner Ausbildung zum Chemielaboranten von mir betreut wurde. Er leistete nicht nur hervorragende Arbeit, sondern trug auch durch seine nette Art einen großen Teil zur tollen Arbeitsatmosphäre in „Box 2“ bei.

Frau Lickfeld und Frau Feldhofe sei für ihre Hilfe in organisatorischen Angelegenheiten gedankt.

Ganz herzlichen Dank an unsere „Nachbarn“ aus der Arbeitsgruppe von Priv.-Doz. Dr. Leitner für die abwechslungsreichen Gespräche und die zahlreichen Kekse.

Allen Mitarbeitern, Kollegen, Institutsangehörigen, Bekannten und Freunden, die ihren Teil zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, sei herzlichst gedankt.

Den Herren D. Song und F. Glorius bin ich für die sorgfältige Korrektur des Manuskripts zu großem Dank verpflichtet.

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

Mein ganz besonderer Dank geht an viele Freunde aus Stuttgarter und Freiburger Zeiten, die mich während dieser Arbeit unterstützt haben.

Mein Studium wäre nicht möglich gewesen ohne die immerwährende Unterstützung meiner Eltern. Merci beaucoup für all das, was man nicht mit Worten beschreiben kann.

*Im Gedenken an meine
liebe Schwester Andrea †*

Meinen Eltern

ABENDSONNE

*Betrachte, wie in Abendsonne-Glut
Die grünumgebenen Hütten schimmern!
Sie rückt und weicht, der Tag ist überlebt,
Dort eilt sie hin und fördert neues Leben.
O! daß kein Flügel mich vom Boden hebt,
Ihr nach und immer nach zu streben!
Ich sah' im ew'gen Abendstrahl
Die stille Welt zu meinen Füßen,
Entzündet alle Höhn, beruhigt jedes Tal,
Den Silberbach in goldene Ströme fließen.
Nicht hemmte dann den göttergleichen Lauf
Der wilde Berg mit allen seinen Schluchten;
Schon tut das Meer sich mit erwärmten Buchten
Vor den erstaunten Augen auf.
Doch scheint die Göttin endlich wegzusinken;
Allein der neue Trieb erwacht,
Ich eile fort, ihr ew'ges Licht zu trinken,
Vor mir den Tag und hinter mir die Nacht,
Den Himmel über mir und unter mir die Wellen.
Ein schöner Traum, indessen sie entweicht!
Ach, zu des Geistes Flügeln wird so leicht
Kein körperlicher Flügel sich gesellen.
Doch ist es jedem eingeboren,
Daß sein Gefühl hinauf und vorwärts dringt,
Wenn über uns, im blauen Raum verloren,
Ihr schmetternd Lied die Lerche singt,
Wenn über schroffen Fichtenhöhen
Der Adler ausgebreitet schwebt
Und über Flächen, über Seen
Der Kranich nach der Heimat strebt.*

Johann Wolfgang von Goethe

(Faust I: 1790)

Inhaltsverzeichnis

1	Allgemeine Einleitung	1
2	Totalsynthese von Turrianen – Anwendung und Vergleich von RCM und RCAM	4
2.1	Olefinmetathese	4
2.2	Alkinmetathese	8
2.3	Turriane	11
2.4	Problemstellung	14
2.5	Ergebnisse und Diskussion	15
2.6	Biochemische Untersuchung der Turriane	57
3	Ruthenium-katalysierte Enin-Metathese	62
3.1	Einleitung	62
3.2	Problemstellung	64
3.3	Ergebnisse und Diskussion	65
4	Platin-katalysierte Cycloisomerisierungsreaktionen von Eninen	82
4.1	Einleitung	82
4.2	Problemstellung	87
4.3	Ergebnisse und Diskussion	87
5	Zusammenfassung	145
6	Experimenteller Teil	152
6.1	Allgemeine Hinweise	152
6.2	Analytische Methoden	152
6.3	Ausgangsmaterialien	154
6.4	Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)	156
6.5	Totalsynthese der Turriane 23 , 25 und 26	163
6.6	Biochemische Untersuchungen	229
6.7	Ruthenium-katalysierte Enin-Metathese – Herstellung der Substrate	231
6.8	Ruthenium-katalysierte Enin-Metathese	248
6.9	Platin-katalysierte Cycloisomerisierungen – Herstellung der Substrate	255
6.10	Platin-katalysierte Cycloisomerisierungen von Eninen	323
7	Literaturverzeichnis	358

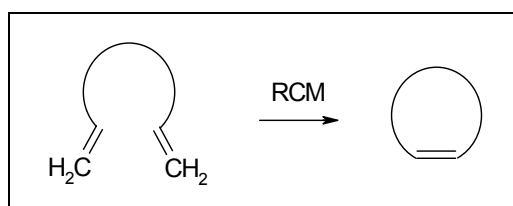
Abkürzungen

Abb.	Abbildung
Ac	Acetyl
ADM	Acetylendicarbonsäure-dimethylester
AIBN	α, α' -Azo-isobutyronitril (2,2'-Azobis-(2-methyl-propionitril))
Äq.	Äquivalent(e)
ber.	berechnet
Bn	Benzyl
bp	Basenpaare (DNA)
br.	breit
Bu	Butyl
CAN	Cerammoniumnitrat
CI	Chemische Ionisation
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett
δ	Chemische Verschiebung
DC	Dünnschichtchromatographie
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano- <i>p</i> -benzochinon
DEAD	Azodicarbonsäure-diethylester (Diethylazodicarboxylat)
DHP	3,4-Dihydro-2 <i>H</i> -pyran
DIBAL-H	Diisobutylaluminiumhydrid
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DMF	Dimethylformamid
EI	Elektronenstoß-Ionisation
ESI	Elektrospray-Ionisation
Et	Ethyl
GC	Gaschromatographie
gef.	gefunden
h	Stunde(n)
HMDS	Hexamethyldisilazan
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HR-MS	Hochauflösende Massenspektrometrie
Hz	Hertz
IR	Infrarot
<i>J</i>	Kopplungskonstante
kat.	katalytisch
KHMDS	Bis-(trimethylsilyl)-kaliumamid (Kalium-hexamethyldisilazid)
LC	Flüssigkeitschromatographie (Liquid Chromatography)

LDA	Lithiumdiisopropylamid
LHMDS	Bis-(trimethylsilyl)-lithiumamid (Lithium-hexamethyldisilazid)
m	Multipllett
m/z	Masse/Ladung
<i>m</i> -CPBA	3-Chlorperbenzoesäure
Me	Methyl
Mes	Mesityl
min	Minute(n)
MOM	Methoxymethyl
MS	Massenspektrometrie
Ms	Mesyl
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butyl-ether
NHC	<i>N</i> -Heterocyclisches Carben
NMR	Kernspinresonanz (Nuclear Magnetic Resonance)
Ph	Phenyl
PMB	<i>p</i> -Methoxybenzyl
ppm	parts per million
PPTS	Pyridinium-toluol-4-sulfonat
Pr	Propyl
PTSA	4-Toluolsulfonsäure
q	Quartett
quint	Quintett
R	Organischer Rest
RCAM	Ringschlußalkinmetathese (Ring Closing Alkyne Metathesis)
RCM	Ringschlußmetathese (Ring Closing Metathesis)
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
Schmp.	Schmelzpunkt
sext	Sextett
t	Triplett
<i>t, tert</i>	tertiär
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TBS	<i>tert</i> -Butyl-dimethylsilyl
TBDPS	<i>tert</i> -Butyl-diphenylsilyl
TFA	Trifluoressigsäure
TFAA	Trifluoressigsäureanhydrid
THF	Tetrahydrofuran
THP	Tetrahydropyranyl
TMS	Trimethylsilyl
Ts	Tosyl (4-Toluolsulfonyl)

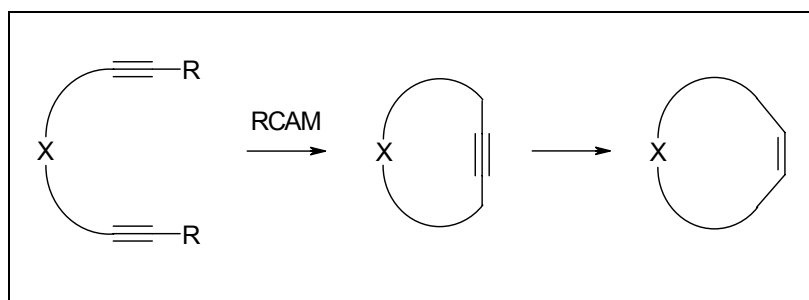
1 Allgemeine Einleitung

Die Anwendung von Übergangsmetallen in der Synthese von Feinchemikalien und komplexen Zielmolekülen stellt eine der Hauptentwicklungen der modernen organischen Chemie dar.¹ Eine zentrale Rolle nimmt dabei neben zahlreichen Palladium-katalysierten Methoden^{2,3} die Olefinmetathese⁴ ein. Insbesondere die Ringschlußolefinmetathese (Ring Closing Metathesis, RCM) wurde schon in vielen Naturstoffsynthesen als Schlüsselschritt eingesetzt.

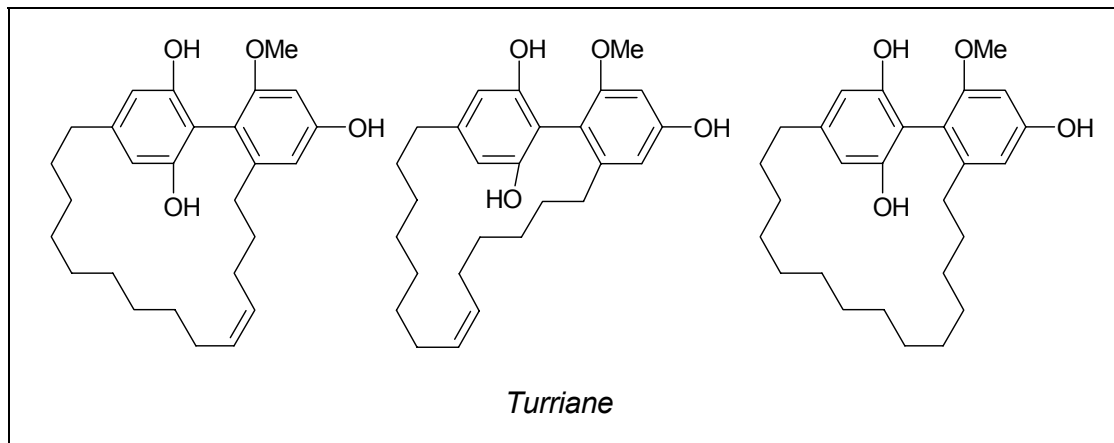


Die Voraussetzung dafür wurde mit der Entwicklung von neuen Katalysatoren geschaffen, welche eine effiziente Umsetzung von hochfunktionalisierten und sterisch anspruchsvollen Olefinen unter milden Reaktionsbedingungen ermöglichen.

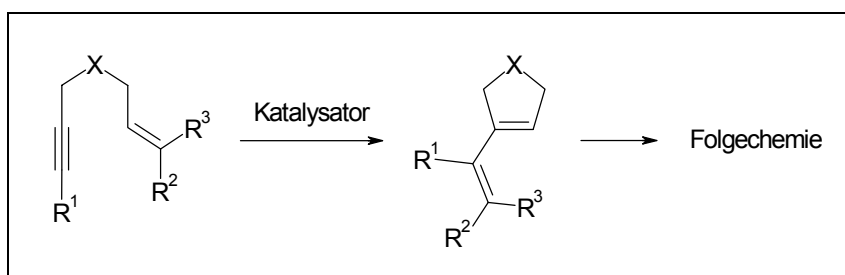
In den letzten Jahren hat sich auch die Ringschlußalkinmetathese (Ring Closing Alkyne Metathesis, RCAM) zu einem wichtigen Synthesewerkzeug in der organischen Chemie entwickelt. Im Rahmen dieser Arbeit finden sowohl RCM als auch RCAM Anwendung. Dabei wird erneut bewiesen werden, daß die Ringschlußolefinmetathese hervorragend zum Aufbau von Makrocyclen geeignet ist. Trotz des ausgezeichneten Anwendungsprofils kann die Stereochemie des bei Makrocyclisierungen entstehenden Alkens durch RCM allerdings zur Zeit nicht kontrolliert werden. Dieses grundlegende Problem kann durch eine Kombination aus Ringschlußalkinmetathese und nachfolgender stereoselektiver Hydrierung gelöst werden.



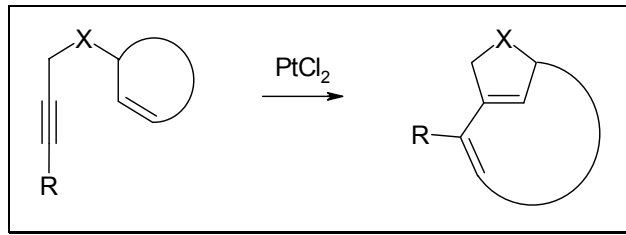
Bei der ersten Totalsynthese der Turriane – makrocyclische Naturstoffe mit hochsubstituierter Biaryleinheit – werden sowohl RCM als auch RCAM zum Ringschluß verwendet, was einen Vergleich der beiden Methoden möglich macht.



Im Anschluß daran wird gezeigt werden, daß auch Enine einer Metathesereaktion unterworfen werden können.⁵ Dies ist von besonderem Interesse, weil die Darstellung der Substrate relativ einfach ist und die bei der Cycloisomerisierung erhaltenen 1,3-Diene sehr nützliche Synthesebausteine darstellen. Durch die Anwendung eines neuen Katalysators auf Rutheniumbasis wird untersucht werden, inwiefern sich das Potential der Enin-Metathese erweitern läßt.



Im letzten Teil dieser Arbeit wird schließlich deutlich gemacht werden, daß nicht nur Metall-Carben-Komplexe in der Lage sind, Enine zu isomerisieren, sondern daß analoge Umlagerungen auch durch einfache Metallsalze wie PtCl_2 hervorgerufen werden können.



Untersuchungen von weiteren Platin-katalysierten Reaktionen lassen erkennen, daß Cycloisomerisierungen von Eninen nicht auf formale Metathesereaktionen beschränkt sind. Einige andere Umlagerungsreaktionen von Eninen werden vorgestellt, welche die breiten Anwendungsmöglichkeiten der Platinchemie veranschaulichen. Ein Schwerpunkt dieses Kapitels liegt auf Studien zum Mechanismus dieser ungewöhnlichen Cycloisomerisierungsreaktionen.

NON EST AD ASTRA MOLLIS E TERRIS VIA.

(Seneca Hercules 437)

2 Totalsynthese von Turrianen – Anwendung und Vergleich von RCM und RCAM

2.1 Olefinmetathese

In den letzten Jahren hat sich die Olefinmetathese, welche in der Patentliteratur im Jahre 1955⁶ erstmals beschrieben wurde, zu einer der Schlüsselreaktionen im Bereich der organischen Synthesechemie entwickelt. Bei dieser Reaktion findet ein wechselseitiger Austausch der Alkyldeneinheiten zweier Alkene in Gegenwart eines Katalysators statt (Abb. 1).



Abb. 1: Prinzip der Olefinmetathese.

Von industrieller Bedeutung ist neben der Kreuzmetathese (Cross Metathesis, CM)⁷ vor allem die Ringöffnungsmetathese-Polymerisation (Ring Opening Metathesis Polymerization, ROMP).⁸ Heterogene Mischkatalysatoren vom Ziegler-Typ bildeten die erste Generation von Metathesekatalysatoren.⁹ Diese zeigen zwar eine hohe Aktivität, weisen aber auch stark oxophile und alkylierende Eigenschaften auf, wodurch der Einsatz funktionalisierter Substrate verhindert wird.

Die Anwendung der Olefinmetathese in der präparativen organischen Chemie wurde erst mit der Entwicklung von definierten Einkomponentenkatalysatoren möglich. Es handelt sich hierbei um Metall-Alkyriden-Komplexe, welche sich nicht nur durch Stabilität und hohe Aktivität, sondern auch durch eine hervorragende Toleranz gegenüber polaren funktionellen Gruppen auszeichnen. Von SCHROCK wurde der Molybdän-Katalysator **1**¹⁰ entwickelt, GRUBBS schließlich stellte die Ruthenium-Carben-Komplexe **2**¹¹ und **3**¹² her (Abb. 2). Verbindung **1** ist sehr reaktiv, allerdings auch überaus empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit. Im Gegensatz dazu zeichnen sich **2** und **3** durch erhöhte Stabilität und bessere Kompatibilität gegenüber verschiedenen funktionellen Gruppen aus. Sie sind aber im Vergleich zu **1** weniger reaktiv.

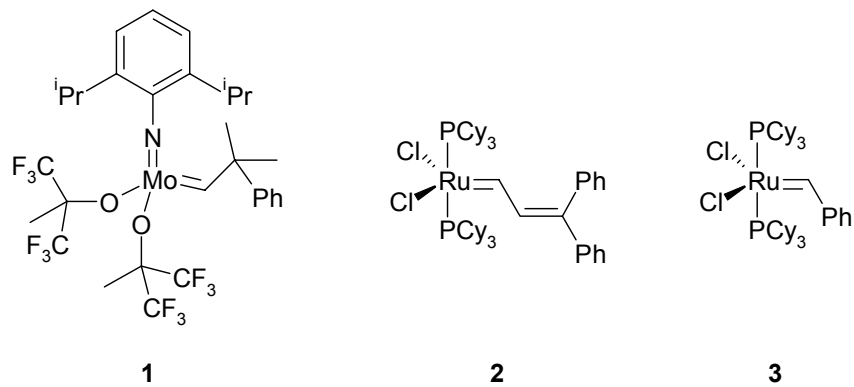


Abb. 2: Typische Metathesekatalysatoren.

Im Bereich der organischen Synthese nimmt die Ringschlußolefinmetathese⁴ eine herausragende Stellung ein. In einer Abfolge formaler [2+2]-Cycloadditions- bzw. Cycloreversionsschritte (CHAUVIN-Mechanismus)¹³ wird aus einem Dien ein Cycloalken gebildet, wobei alle Schritte prinzipiell reversibel sind. Die Reaktion wird entropisch zur Produktseite getrieben, da aus einem Substrat zwei Produktmoleküle geförmert werden, von denen eines (z. B. Ethen) leicht flüchtig ist und aus dem Reaktionsgemisch entweicht.

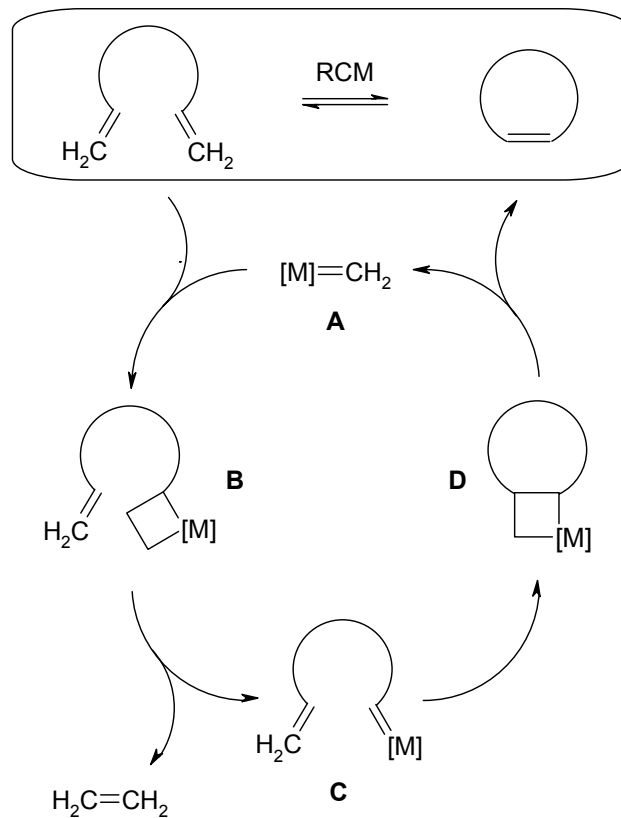


Abb. 3: Katalysecyclus der Ringschlußolefinmetathese.

Als Konkurrenzreaktion zur Ringschlußolefinmetathese tritt die intermolekulare Metathese der Diene (Acyclic Diene Metathesis, ADMET)^{8d} unter Bildung von Oligomeren oder Polymeren auf. Die Retroreaktion stellt die Ringöffnungsmetathese (Ring Opening Metathesis, ROM)⁸ dar, welche bei gespannten Cycloalkenen zu einem ROMP-Prozeß führen kann (Abb. 4).

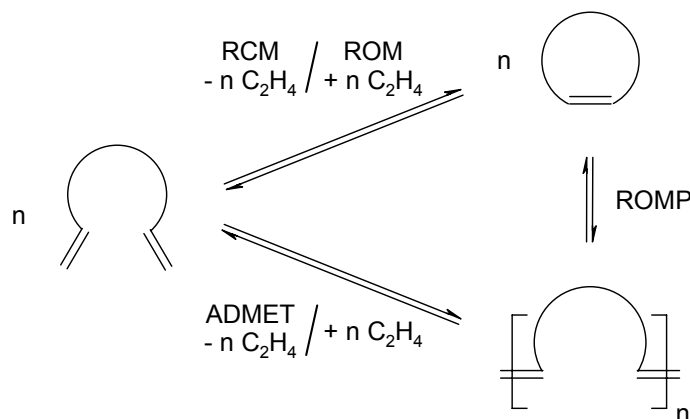


Abb. 4: Konkurrenzreaktionen zur RCM.

In den letzten Jahren fand die RCM breite Anwendung in zahlreichen Naturstoffsynthesen. Dabei können nicht nur fünf- bis siebengliedrige, sondern auch mittlere und große Ringe effizient aufgebaut werden. Exemplarisch sollen hier vier Naturstoffe aufgezeigt werden, die in eleganter Weise durch Olefinmetathese synthetisiert wurden (Abb. 5). Dactylol (**4**), das aus dem karibischen Weichtier *Aplysia dactylomela* isoliert wurde und sich biosynthetisch auf Humulen zurückführen läßt, hat aufgrund der ungewöhnlichen *trans*-Bicyclo[6.3.0]undecan-Struktur besondere Aufmerksamkeit hervorgerufen.¹⁴ Von FÜRSTNER konnte eine Synthese entwickelt werden, in welcher der mittelgroße Ring durch RCM aufgebaut wird.¹⁵ Die Antitumorwirkstoffe Epothilon A (**5**, R = H) und B (**5**, R = Me) weisen eine wesentlich höhere Aktivität als Taxol[®] auf und sind deshalb für die Krebstherapie von großem Interesse.^{16,17} Totalsynthesen dieser Substanzen unter Nutzung von RCM-Reaktionen wurden von DANISHEFSKY, NICOLAOU und SCHINZER entwickelt.¹⁸ Cyclononylprodigiosin (**6**)¹⁹ zeigt neben Anti-Malaria-Wirkung auch cytotoxische, antibiotische und anticancerogene Eigenschaften. Roseophilin (**7**)²⁰ ist ein strukturell überaus anspruchsvolles cytotoxisches Alkaloid marinen Ursprungs und zeigt Antitumoraktivität. Sowohl **6** als auch **7** konnten sehr effizient mittels RCM dargestellt werden.

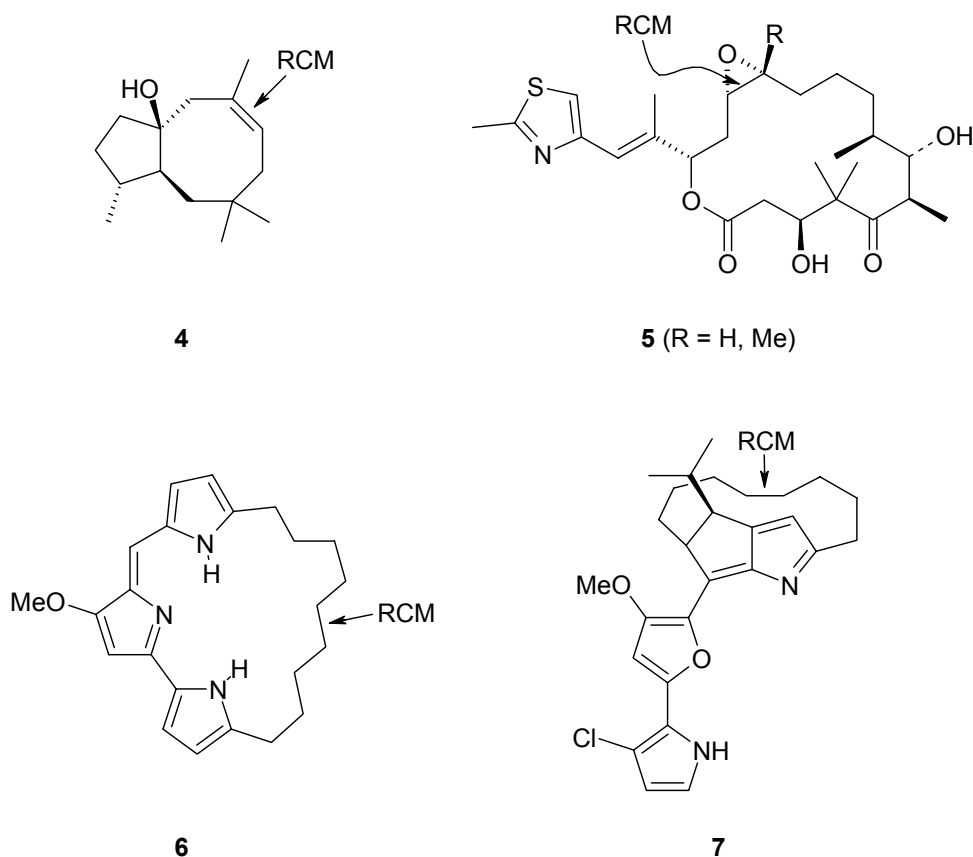


Abb. 5: Naturstoffe, die über RCM synthetisiert wurden.

Im Rahmen von weiterführenden Katalysatorentwicklungen wurde von FÜRSTNER und HILL eine Synthese für Ruthenium-Phenylindenylyden-Komplex **8** beschrieben, welcher den GRUBBS-Katalysatoren **2** und **3** vergleichbare Eigenschaften aufweist, diesen jedoch in manchen Fällen überlegen zu sein scheint (Abb. 6).²¹

Eine neue Generation von Metathesekatalysatoren stellen die Carbenkomplexe **9** und **10** dar, bei denen ein Phosphanligand durch ein *N*-Heterocyclisches Carben (NHC) ersetzt ist. Dieses Konzept wurde 1999 von HERRMANN,²² GRUBBS²³ und NOLAN²⁴ unabhängig voneinander entwickelt. Die heteroleptischen Rutheniumkomplexe sind ähnlich aktiv wie der Molybdän-Katalysator **1** und zeigen eine den Rutheniumkomplexen **2** und **3** vergleichbare Stabilität und Kompatibilität gegenüber funktionellen Gruppen. Daher haben **9** und **10** innerhalb kürzester Zeit breite Anwendung in der organischen Synthese^{25,26,27,28} und in der Polymerchemie²⁹ gefunden.

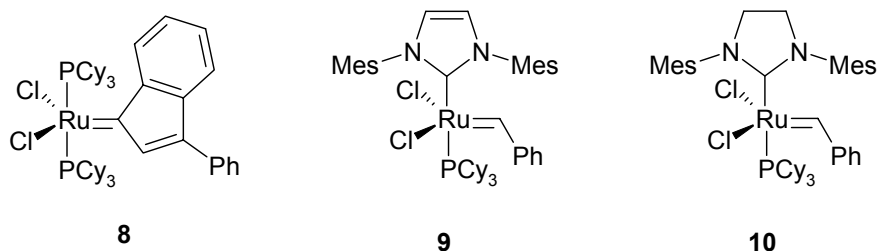


Abb. 6: Metathesekatalysatoren.

2.2 Alkinmetathese

Obwohl die RCM inzwischen sehr weit entwickelt worden ist und ein ausgezeichnetes Anwendungsprofil zeigt, stellt das Fehlen jeglicher Stereokontrolle über die Doppelbindungsgeometrie bei Makrocyclisierungen ein bis heute ungelöstes Problem dar. In der Regel fallen die Cycloalkene als Gemisch aus (*E*)- und (*Z*)-Isomer an, wobei das (*E*)-Isomer meistens überwiegt. Neben der Entwicklung eines stereoselektiven RCM-Katalysators kann man auch einen anderen Ansatz zur Lösung dieses Problems verfolgen. Die Reaktionssequenz aus Ringschlußalkinmetathese mit anschließender partieller Hydrierung des Cycloalkins ist eine Möglichkeit, stereoselektiv (*Z*)-Cycloalkene zu synthetisieren (Abb. 7).^{4a}

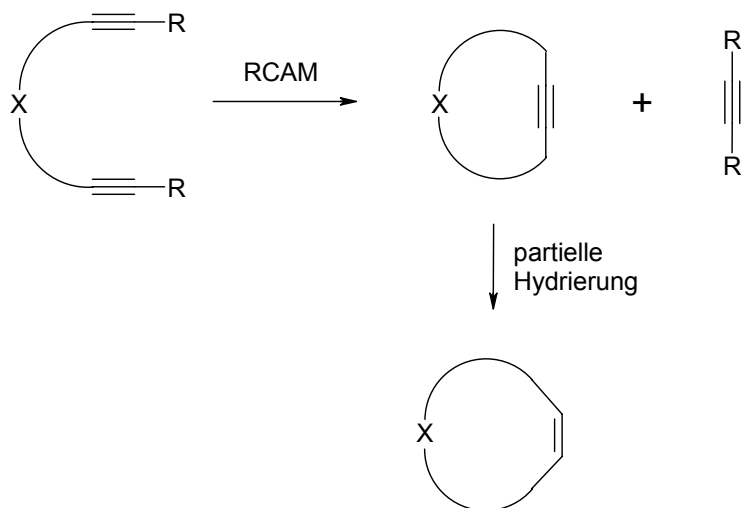
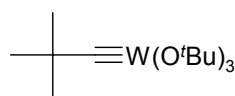


Abb. 7: Bildung stereochemisch definierter Cycloalkene.

Verschiedene Katalysatorsysteme für die Alkinmetathese sind bekannt. Von MORTREUX wurde bereits 1974 ein Mehrkomponentengemisch aus Mo(CO)₆ und phenolischen Additiven (4-Trifluormethylphenol, 4-Chlorphenol, usw.) beschrieben, aus dem *in situ* ein strukturell unbekannter Katalysator gebildet wird.³⁰ Allerdings entfaltet dieses System erst bei hohen Temperaturen katalytische Aktivität. Besonders attraktiv sind SCHROCK-Alkyldinkomplexe verschiedener Übergangsmetalle, da sie hohe Aktivität aufweisen, strukturell wohl definiert und mechanistisch gut untersucht worden sind.³¹ Darunter ist besonders auf den Wolfram-Alkyldin-Komplex **11** hinzuweisen (Abb. 8).³²



11

Abb. 8: Der von SCHROCK entwickelte Alkinmetathese-Katalysator **11**.

Der Mechanismus der durch Alkyldinkomplexe katalysierten Alkinmetathese ist vergleichbar mit dem oben diskutierten CHAUVIN-Mechanismus¹³ und schematisch in Abb. 9 gezeigt.^{32,33}

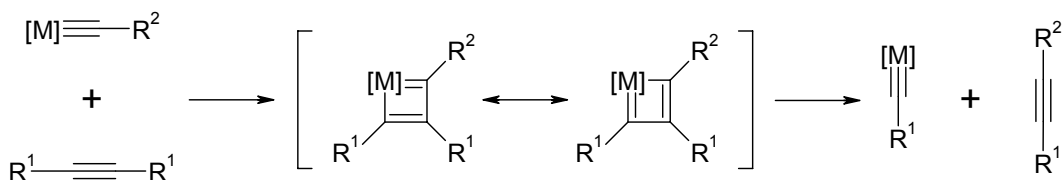


Abb. 9: Mechanismus der Alkinmetathese mit Metall-Alkyldin-Komplexen.

Die in der Literatur beschriebenen Anwendungen der Alkinmetathese³⁴ beschränkten sich lange Zeit auf die Synthese spezieller Polymere³⁵ und die Dimerisierung bzw. Kreuzmetathese einfacher Acetylderivate.³⁶ Erst 1998 wurde von FÜRSTNER die erste Anwendung dieser Reaktion als Ringschlußalkinmetathese zur Darstellung von Makrocyclen aufgezeigt.³⁷ Diese Strategie weist einen Weg zur stereoselektiven Herstellung von (*Z*)-Cycloalkenen, sofern man dem Ringschluß eine LINDLAR-Reduktion der Cycloalkine folgen läßt.³⁷ Nach der Durchführung von einigen grundlegenden Studien wurden auf diese Weise zahlreiche makrocyclische Naturstoffe mit (*Z*)-konfigurierter Doppelbindung hergestellt, die durch RCM nicht selektiv erhalten werden können (Abb. 10).^{37b,38} Das Azamakrolid Epilachnen (**12**) ist aufgrund seiner

insektiziden Wirkung von Interesse.^{37b,39} Motuporamin C (**13**) ist ein cytotoxisches marines Alkaloid.^{38b,40} PGE₂-1,15-lacton (**14**) zeigt als typischer Vertreter der Prostaglandine sowohl *in vitro* als auch *in vivo* hohe biologische Aktivität.^{38c,41} Darüber hinaus wird es durch verschiedene Esterasen zum physiologisch hochwirksamen PGE₂ hydrolysiert. **15** gehört zu den Sophorolipiden, die ausgezeichnete Emulgatoreigenschaften mit niedriger Micellenkonzentration besitzen und eine signifikante cytotoxische Wirkung aufweisen.^{38f,42} Zudem fungieren sie als Inhibitor der Phospholipid- und Ca²⁺-abhängigen Proteinkinase und können die Zelldifferenzierung der menschlichen Leukämiezelllinien HL 60 in Monocyten induzieren.

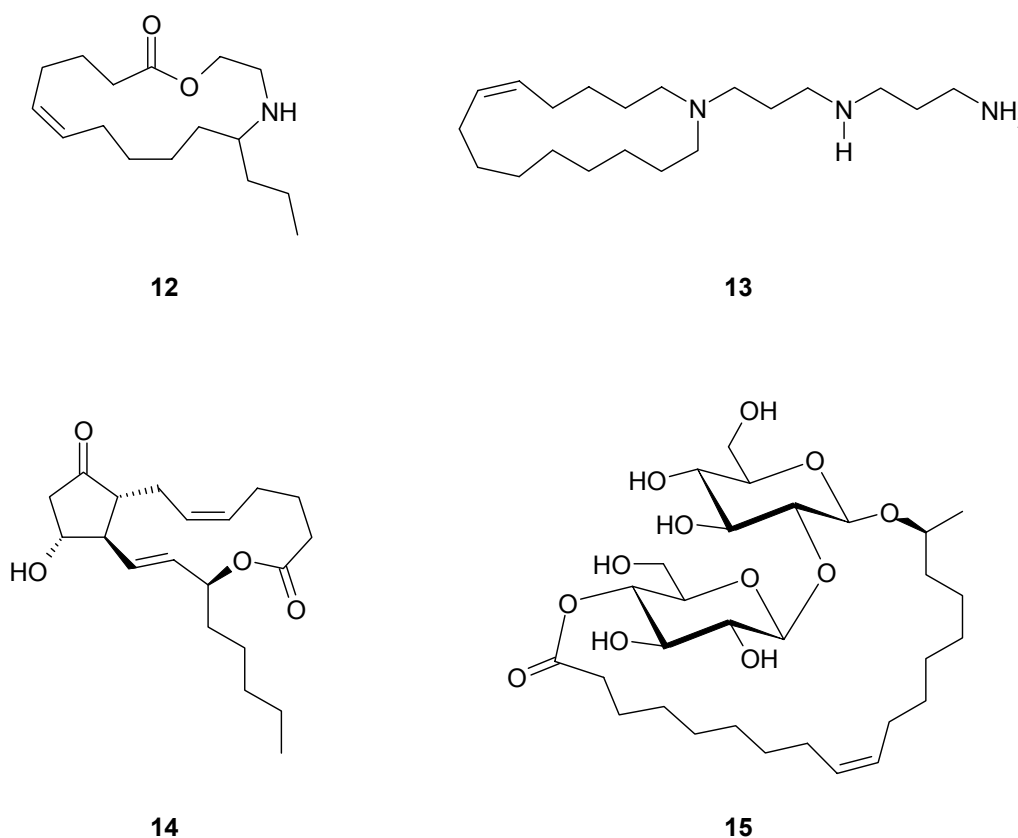


Abb. 10: Naturstoffe, die über RCAM/LINDLAR-Hydrierung dargestellt wurden.

Vor kurzem ist es schließlich gelungen, einen weiteren Katalysator für die Alkinmetathese zu entwickeln, der *in situ* aus dem Trisamido-Molybdän-Komplex **16** und einer „Halogenquelle“ wie CH₂Cl₂ oder TMSCl gebildet wird (Abb. 11).^{43,44} Bislang konnte allerdings nicht geklärt werden, wie der katalytisch relevante Komplex **17** mit Alkinen wechselwirkt und welche Struktur den entscheidenden Zwischenstufen der Reaktion zukommt.

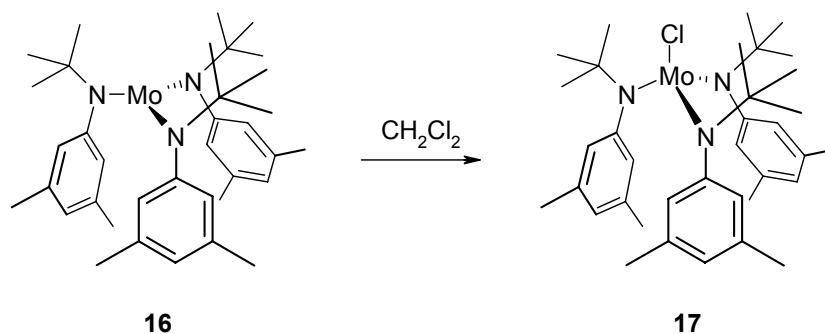


Abb. 11: Synthese des Alkinmetathese-Katalysators **17**.

Durch diesen neuartigen Katalysator wird die Anwendungsbreite der Alkinmetathese noch erheblich erweitert, da sich mit **17** auch Substrate umsetzen lassen, welche mit dem Wolfram-Alkyldin-Katalysator **11** inkompatibel sind (z. B. Thioether oder Pyridine).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Reaktionsfolge von RCAM und partieller Hydrierung inzwischen zu einer leistungsstarken Methode für die Darstellung von makrocyclischen Naturstoffen mit (*Z*)-konfiguriertem Olefin geworden ist.

2.3 Turriane

Viele Pflanzen der Gattungen *Proteaceae*, *Anacardiaceae*, *Gingkoaceae* und *Graminae* dienen als Quelle für 5-Alkylresorcinol-Derivate und verwandte nicht-isoprenoide Lipide.⁴⁵ Diese Stoffe zeigen eine vielfältige biologische Aktivität, so z. B. Inhibierung von diversen Enzymen und Cytotoxizität gegen zahlreiche Tumorzelllinien.⁴⁶

Kürzlich konnte gezeigt werden, daß die Resorcinole **18** - **22**, welche aus dem westaustralischen Busch *Hakea trifurcata* isoliert wurden, eine außergewöhnliche Wirksamkeit zur Spaltung von DNA unter oxidativen Bedingungen [O_2 , Cu(II)] aufweisen (Abb. 12).^{45,47}

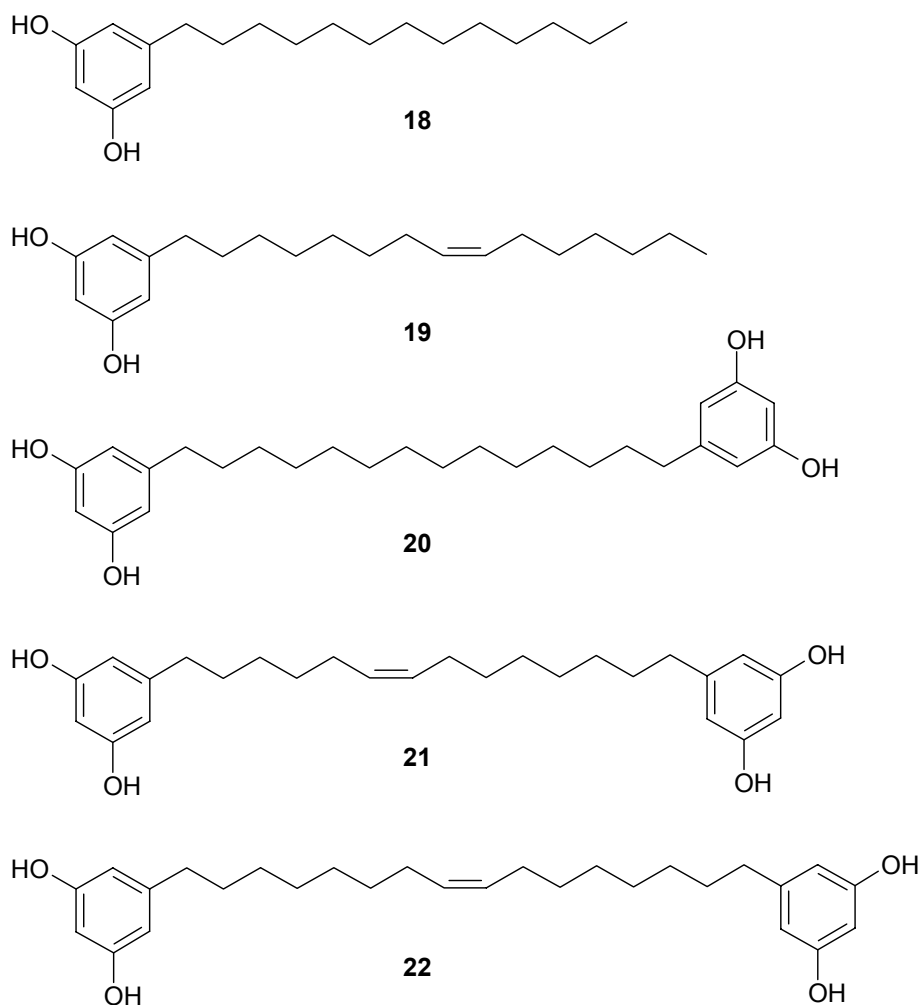


Abb. 12: 5-Alkylresorcinole **18** - **22**.

Intensive Studien von HECHT führten zum besseren mechanistischen Verständnis dieses Vorgangs.⁴⁷ Demnach wird die DNA-Spaltung wahrscheinlich durch eine kupferkatalysierte Oxygenierung der Benzolringe und Bildung von diffusionsfähigen Sauerstoffradikalen hervorgerufen, welche den Schnitt des Nukleinsäurestrangs bewirken.^{47,48} Allerdings blieb unklar, auf welche Weise die Substanzen an die DNA binden, da ihnen Strukturelemente fehlen, die auf Interkalation, kovalente oder nicht-kovalente Bindung oder elektrostatische Wechselwirkung schließen lassen. Es wurde beobachtet, daß die Länge der aliphatischen Kette mit der biologischen Wirkung korreliert, was im wesentlichen auf eine hydrophobe Wechselwirkung hindeutet.⁴⁷ Verschiedene strukturverwandte 3-Alk(en)ylcatechole weisen ähnliche DNA-spaltende Eigenschaften wie **18** - **22** auf.⁴⁹ Schließlich zeigen auch zahlreiche andere phenolische Lipide cytotoxische Aktivität.⁴⁶

Von FÜRSTNER wurde eine sehr elegante und effiziente Methodik für die Synthese der 5-Alkylresorcinole **18** - **22** (Abb. 12) und analoger Verbindungen entwickelt,⁵⁰ wodurch intensivere Studien in bezug auf ihr Struktur-Aktivitäts-Profil durchführbar sind.

Zwei weitere natürlich vorkommende Klassen von Resorcinolen weisen eine enge strukturelle Verwandtschaft zu **18** - **22** auf. Die formale oxidative C-C-Kupplungsreaktion der Phenolringe in **20** führt zu einer Cyclophanstruktur, die allen Substanzen der Turrianfamilie (z. B. **23**) gemein ist (Abb. 13). Dagegen führt eine formale oxidative C-O-Kupplung in **20** zum makrocyclischen Biarylether Robustol (**24**).⁵¹

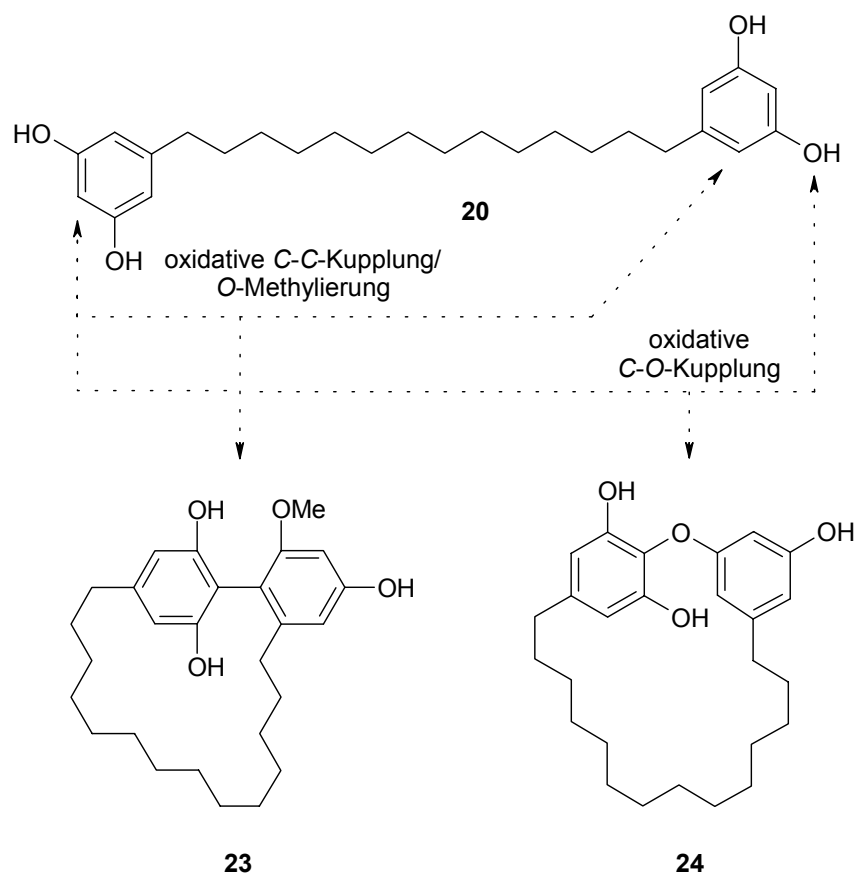


Abb. 13: Oxidative Kupplung von 5-Alkylresorcinol **20** zu Turrian **23** und Robustol (**24**).

Die Turriane **23** und **25** - **29**, eine Klasse von makrocyclischen Naturstoffen, wurden bereits 1968 aus dem Holz von *Grevillea striata* R. Br. isoliert (Abb. 14).⁵² Obwohl es nicht möglich war, die verschiedenen Stoffe voneinander zu trennen, konnten die Substanzen durch chemische Abbaureaktionen und spektroskopische Methoden charakterisiert werden.⁵³ Alle weisen ein makrocyclisches Grundgerüst mit hochsubstituierter Biaryleinheit auf. Vier der sechs dargestellten Strukturen beinhalten des weiteren eine (*Z*)-konfigurierte Doppelbindung in der

aliphatischen Kette. Über die physiologische Aktivität dieser Verbindungen ist in der Literatur bisher nichts bekannt. Die enge strukturelle Verwandtschaft der Turriane mit den gezeigten 5-Alkylresorcinolen läßt allerdings darauf hoffen, daß auch die Turriane interessante cytotoxische Eigenschaften aufweisen.

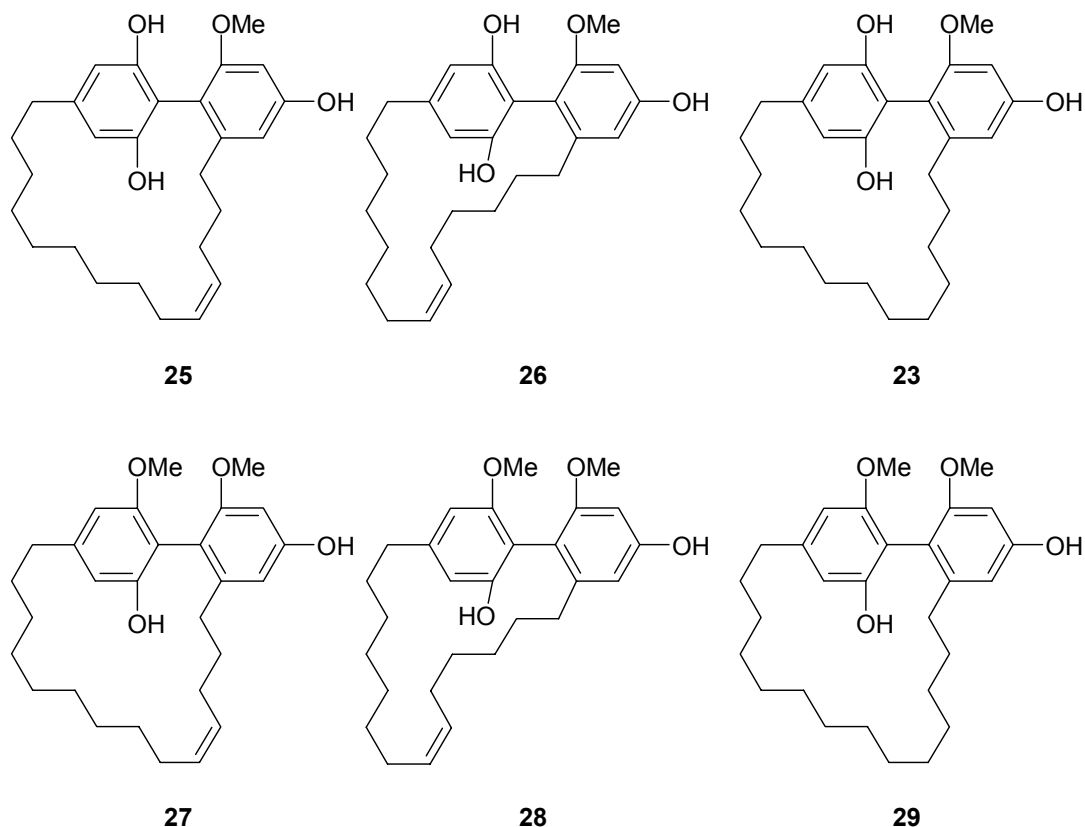


Abb. 14: Turriane **23** und **25** - **29**.

2.4 Problemstellung

Sowohl aufgrund der einzigartigen Struktur dieser Cyclophane als auch im Hinblick auf die Untersuchung ihrer physiologischen Eigenschaften sollte eine Synthese für die Turriane **23**, **25** und **26** entwickelt werden. Dabei sollte der Makrocyclus über Ringschlußmetathese aufgebaut werden. Während das gesättigte Derivat **23** über RCM erhältlich sein dürfte, sollte das (*Z*)-konfigurierte Olefin in **25** bzw. **26** mittels RCAM und stereoselektiver Hydrierung hergestellt werden. Schließlich sollten die beiden Methoden bezüglich der erzielten Stereoselektivität verglichen werden.

2.5 Ergebnisse und Diskussion

2.5.1 Retrosynthetische Betrachtung

Bisher sind nur Synthesen für die jeweiligen Permethylether von Turrian **23**⁵⁴ und Robustol (**24**)⁵⁵ bekannt, wohingegen die natürlich vorkommenden Substanzen noch nicht hergestellt worden sind. Die Gründe hierfür liegen zum einen in den schlechten Ausbeuten bei Versuchen, die Biaryl- (bzw. Biarylether-)struktur aufzubauen, zum anderen in der problematischen Suche nach einer geeigneten Schutzgruppenstrategie, welche die Synthese des sehr elektronenreichen und dadurch ziemlich oxidationsempfindlichen Biphenyls ermöglicht.⁵³ Da diverse Versuche, die Biaryleinheit der Turriane auf einem biomimetischen Weg über eine oxidative C-C-Kupplung der Phenole aufzubauen (Abb. 13), nicht zum Ziel führten, erschien eine solche Syntheseroute nicht sinnvoll.⁵³ Im Rahmen der vorliegenden Doktorarbeit versprach ein rein „chemischer“ Syntheseweg größere Erfolgsaussichten.

Eine retrosynthetische Betrachtung ist in Abb. 15 exemplarisch für Verbindung **25** gezeigt. Der Makrocyclus sollte über RCM oder die Kombination aus RCAM und nachfolgender partieller Hydrierung aufgebaut werden. Die Alkylketten könnten sich über Grignardreaktionen einführen lassen.

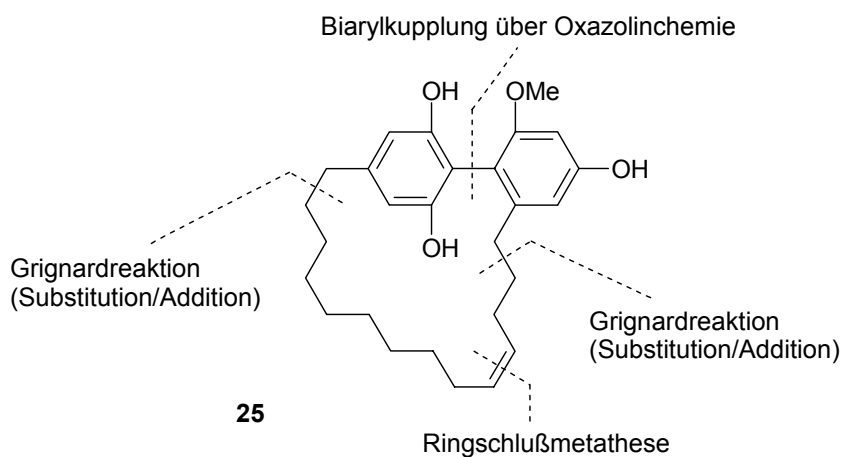


Abb. 15: Retrosynthetische Betrachtung an Turrian **25**.

Eine besondere Herausforderung stellt der Aufbau der 2,2',6,6'-tetrasubstituierten Biaryleinheit dar. Metallkatalysierte Kreuzkupplungsreaktionen konnten aufgrund des sterischen Anspruchs bislang nur selten erfolgreich bei der Herstellung von hochsubstituierten Biphenylbausteinen eingesetzt werden.^{56,57,58} In der Synthese des Permethylethers von Turrian **23**⁵⁴ wurde das hochsubstituierte Biarylgerüst sehr elegant über eine Biarylkupplung unter Verwendung eines

Oxazolins hergestellt. Diese von MEYERS⁵⁹ entwickelte Methodik sollte neben anderen Kupplungsreaktionen auch bei der Totalsynthese von **23**, **25** und **26** angewendet werden.

Führt man nun eine genauere retrosynthetische Betrachtung unter Berücksichtigung der oben angeführten Methoden durch (Abb. 16), so läßt sich **25** zunächst auf das Dien oder Diin **30** zurückführen, das als geeignetes Substrat für die Ringschlußolefinmetathese bzw. Ringschlußalkinmetathese erscheint. **30** müßte sich aus einem passend geschützten Benzylalkohol **31** herstellen lassen, welcher durch einige Transformationen aus einem hochsubstituierten biphenylischen Oxazolin **32** erhalten werden könnte. Schließlich sollte **32** durch Kupplung des Arylbromids **33** mit dem Oxazolin **34** zugänglich sein.

Bei der Synthese muß darauf geachtet werden, daß die Hydroxygruppen in geeigneter Weise geschützt und differenziert werden. Dabei liegt ein Hauptaugenmerk auf der Wahl der Schutzgruppen R¹ und R³ für die phenolischen OH-Funktionen. Da zwei der Zielmoleküle (**25** und **26**) eine Doppelbindung beinhalten, können die Schutzgruppen am Ende der Synthese nicht hydrogenolytisch abgespalten werden. Aufgrund der hohen Elektronendichte an den Aromaten erscheint auch eine oxidative Abspaltung ungünstig. Des weiteren ist beschrieben, daß die Turriane empfindlich gegenüber basischen Medien sind.⁵³ Schließlich muß beachtet werden, daß die phenolischen Schutzgruppen orthogonal zum Methylether sein müssen, daß Stabilität gegenüber metallorganischen Reagenzien gewährleistet ist, und daß der sterische Anspruch in der Umgebung der Biarylbindung nicht zu groß sein sollte. Als geeignete Schutzgruppen kommen folglich *p*-Methoxybenzylether (PMB-Ether) oder Methoxymethylether (MOM-Ether) in Frage.⁶⁰

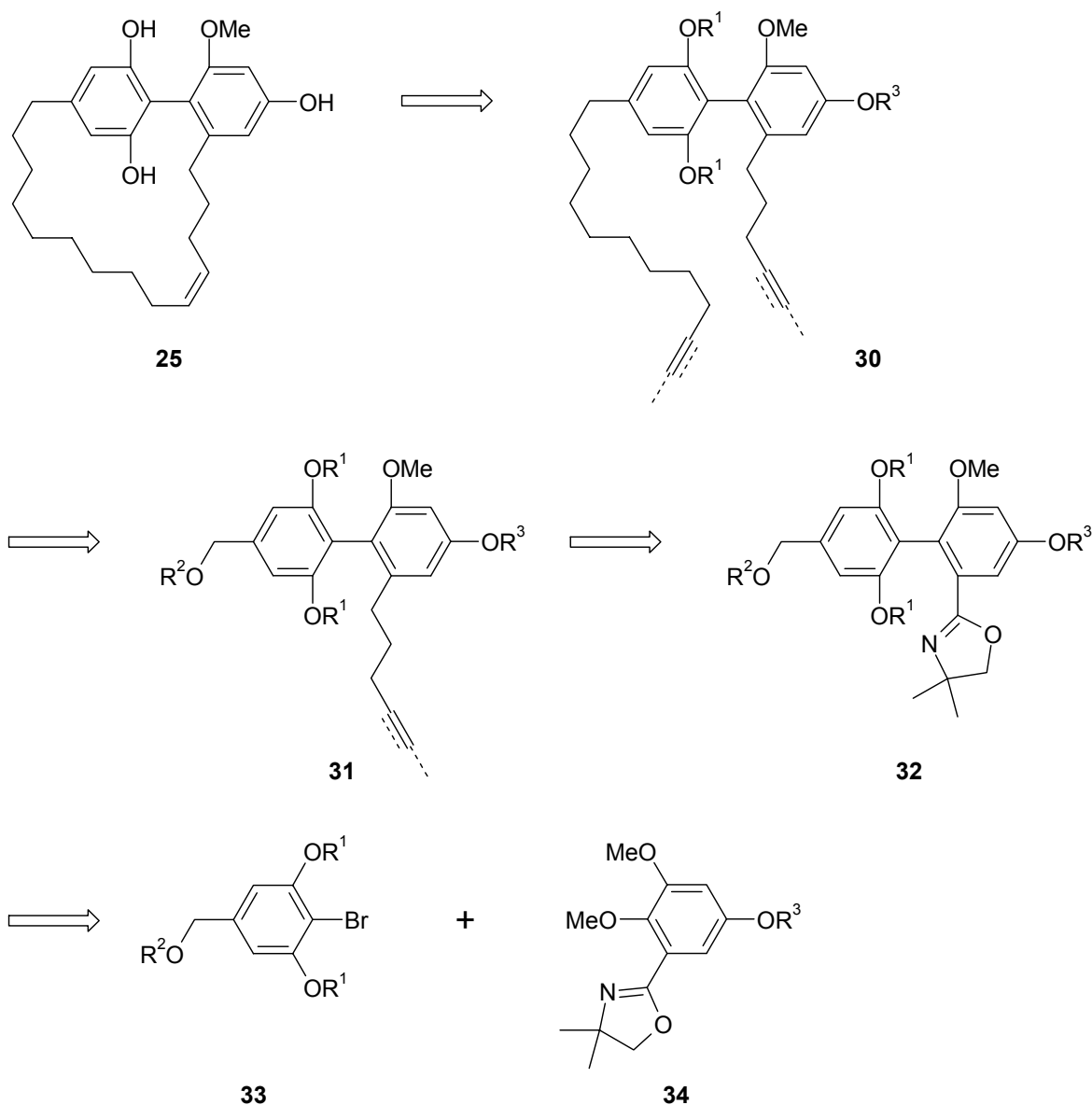


Abb. 16: Retrosynthese von **25**.

2.5.2 Untersuchungen zur Biarylkupplung

Bevor mit der eigentlichen Synthese begonnen wurde, standen zunächst Studien zur Biarylkupplung an. Es sollte untersucht werden, ob metallkatalysierte Kreuzkupplungsreaktionen bzw. oxidative Methoden zum erfolgreichen Aufbau der hochsubstituierten Biarylstruktur eingesetzt werden könnten (Abb. 17). In intensiven Studien wurde von A. RUMBO gezeigt, daß Reaktionen vom Ullman-Typ⁶¹ hierbei genausowenig zum Ziel führen wie Pd-katalysierte Kreuzkupplungen.^{56a} Schließlich erwiesen sich auch intramolekulare oxidative Kupplungsreaktionen, bei denen RuO₂⁶² oder VOF₃⁶³ als Oxidationsmittel eingesetzt wurde, als wenig

sinnvoll.⁶⁴ In keinem Fall konnte die gewünschte Biarylverbindung nachgewiesen werden, man erhielt entweder keinen Umsatz oder ein komplexes Gemisch von Reaktionsprodukten. In Anbetracht dieser negativen Resultate schien es erfolgversprechender, die eingangs erwähnte Oxazolinchemie von MEYERS zu nutzen.

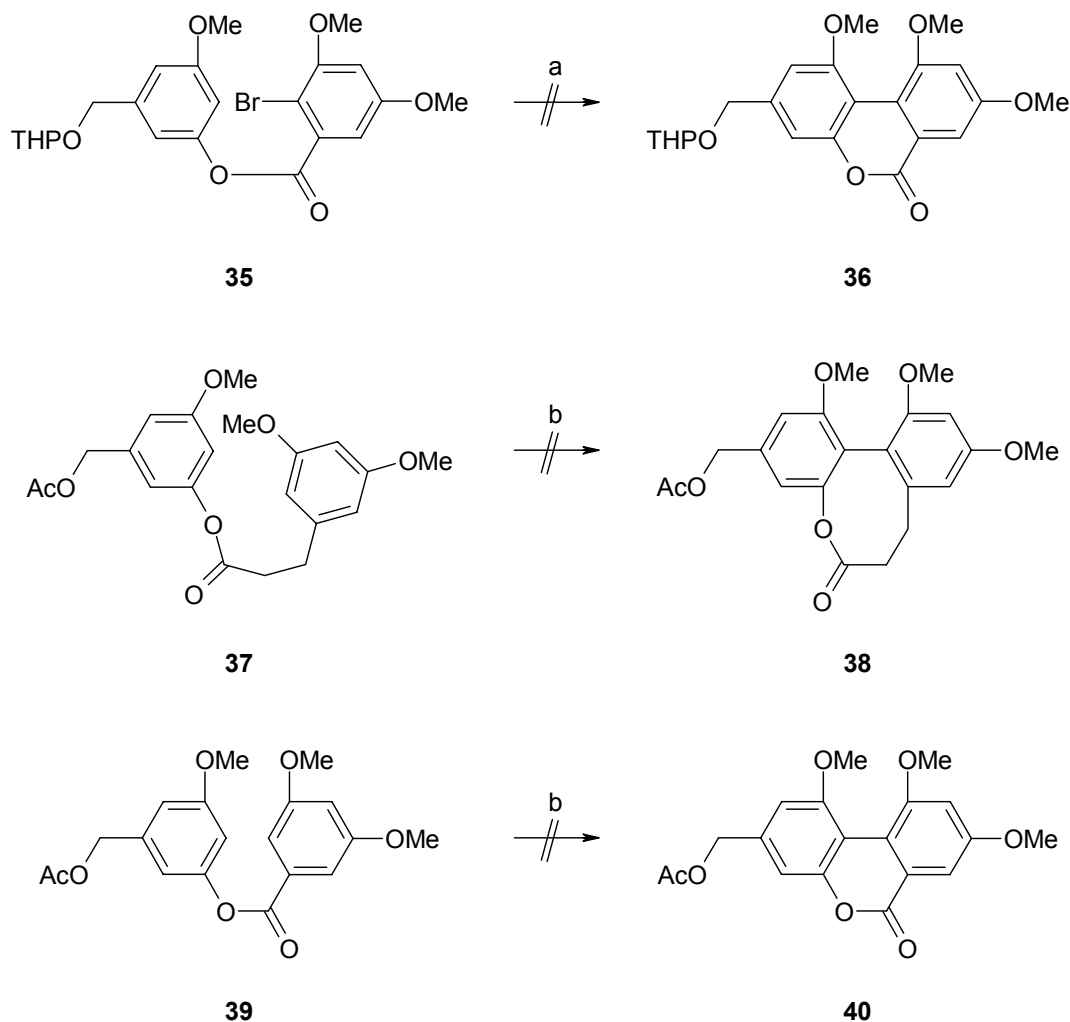


Abb. 17: Versuche zur Biarylkupplung. a) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (30 Mol-%), NaOAc, Dimethylacetamid, 130 °C, 72 h. b) RuO_2 , TFA, TFAA, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, CH_2Cl_2 , RT, 12 h.

2.5.3 Synthese der Arylbromide 49 - 52

Die Synthese der Arylbromide **49** - **52** ging von der kommerziell erhältlichen 4-Brom-3,5-dihydroxybenzoesäure (**41**) aus (Abb. 18).

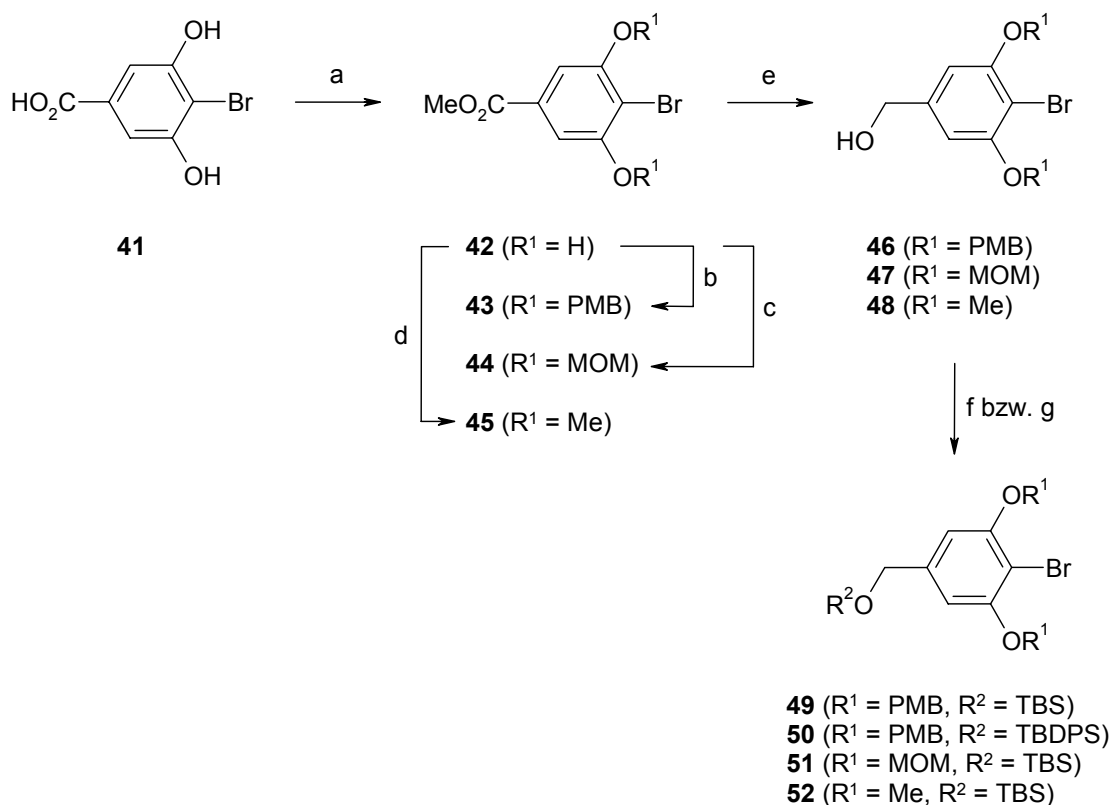


Abb. 18: Herstellung der Arylbromide **49** - **52**. a) SOCl₂, MeOH, 0 °C, 1 h → Rückfluß, 2 h, 96 %. b) PMBCl, K₂CO₃, ⁿBu₄NI, DMF, 80 °C, 12 h, 84 %. c) MOMCl, ⁱPr₂EtN, CH₂Cl₂, RT, 12 h, 91 %. d) MeI, K₂CO₃, DMF, RT, 12 h, 99 %. e) LiBH₄, MeOH, THF, 0 °C, 30 min → Rückfluß, 3 h bzw. 4 h, 98 % (**46**), 93 % (**47**), 92 % (**48**). f) (R² = TBS): TBSCl, Imidazol, DMF, RT, 12 h, 94 % (**49**), 95 % (**51**), 95 % (**52**). g) (R² = TBDPS): TBDPSCl, Imidazol, DMF, RT, 12 h, 82 % (**50**).

Diese wurde mit Thionylchlorid in Methanol zum Methyl ester **42**⁶⁵ umgesetzt. Anschließend wurden die phenolischen OH-Funktionen verschiedenartig geschützt, um in den später anstehenden Versuchen zur Biarylkupplung mehrere Substrate zur Verfügung zu haben. Vor diesem Hintergrund wurde **42** unter Standardbedingungen in den PMB-Ether **43**, den MOM-Ether **44** und den Methylether **45** überführt. Reduktion der Esterfunktion mit Lithiumborhydrid führte zu den benzylicchen Alkoholen **46** - **48**, deren freie OH-Gruppe als TBS-⁶⁶ bzw. TBDPS-Ether⁶⁷ geschützt wurde. Alle Umsetzungen verlaufen in sehr guten Ausbeuten, so daß die Arylbromide **49** - **52** im Multigramm-Maßstab zugänglich sind.

2.5.4 Herstellung der Oxazoline **63** und **64**

Vanillin (**53**) diente als Startmaterial für die Synthese der Oxazoline **63** und **64** (Abb. 19). Selektive Monobromierung in 5-Position lieferte **54**⁶⁸ in fast quantitativer Ausbeute; das zweifach bromierte Produkt entstand nur in Spuren (ca. 1 %). Die phenolische *OH*-Gruppe wurde durch Umsetzung mit Kaliumcarbonat und Methyljodid in DMF in den Methylether **55**⁶⁹ überführt und der Aldehyd in einer BAEYER-VILLIGER-Oxidation mit *m*-CPBA zum entsprechenden Phenol **56**⁷⁰ umgesetzt. Die Hydrolyse des zunächst entstehenden Esters konnte hierbei entweder mit Kaliumhydroxid oder mit HCl durchgeführt werden, wobei die Reaktion unter sauren Bedingungen sauberer verlief und **56** in etwas höherer Ausbeute erhalten wurde. Das Bromid wurde dann unter Verwendung von Kupfer(I)-cyanid in DMF unter Rückfluß gegen ein Cyanid ausgetauscht.⁷¹ Trotz der hohen Reaktionstemperatur isolierte man das Nitril **57** in 89 % Ausbeute. Die phenolische Hydroxyfunktion wurde unter Standardbedingungen als PMB-Ether oder MOM-Ether geschützt. Das Nitril wurde mit Lithiumhydroxid in Methanol/Wasser zur Carbonsäure verseift. Die Reaktion verlief sehr langsam, so daß man erst nach drei Tagen unter Rückfluß vollständigen Umsatz beobachtete. Die Benzoesäuren **60** und **61** wurden dennoch in exzellenten Ausbeuten erhalten. Die anschließende Umwandlung von **60** und **61** zu den jeweiligen Oxazolinen **63** und **64** nach der Methode von VORBRÜGGEN⁷² erwies sich als sehr schwierig. Da bei RT keine vollständige Bildung der Oxazoline erreicht werden konnte, mußten die Reaktionsbedingungen modifiziert werden. Unter Verwendung von Aminoalkohol **62** und eines großen Überschusses (5 Äq.) an Triphenylphosphin, Hünigbase und Tetrachlorkohlenstoff in Pyridin/Acetonitril erhielt man nach 16 h bei 80 °C die Verbindungen **63** und **64** in 78 % bzw. 82 % Ausbeute (über zwei Stufen). Durch diese Reaktionssequenz können die gewünschten Oxazoline **63** und **64** ausgehend von Vanillin (**53**) über sieben Stufen in sehr guter Gesamtausbeute hergestellt werden. Dabei sind alle Umsetzungen im Multigramm-Maßstab durchführbar.

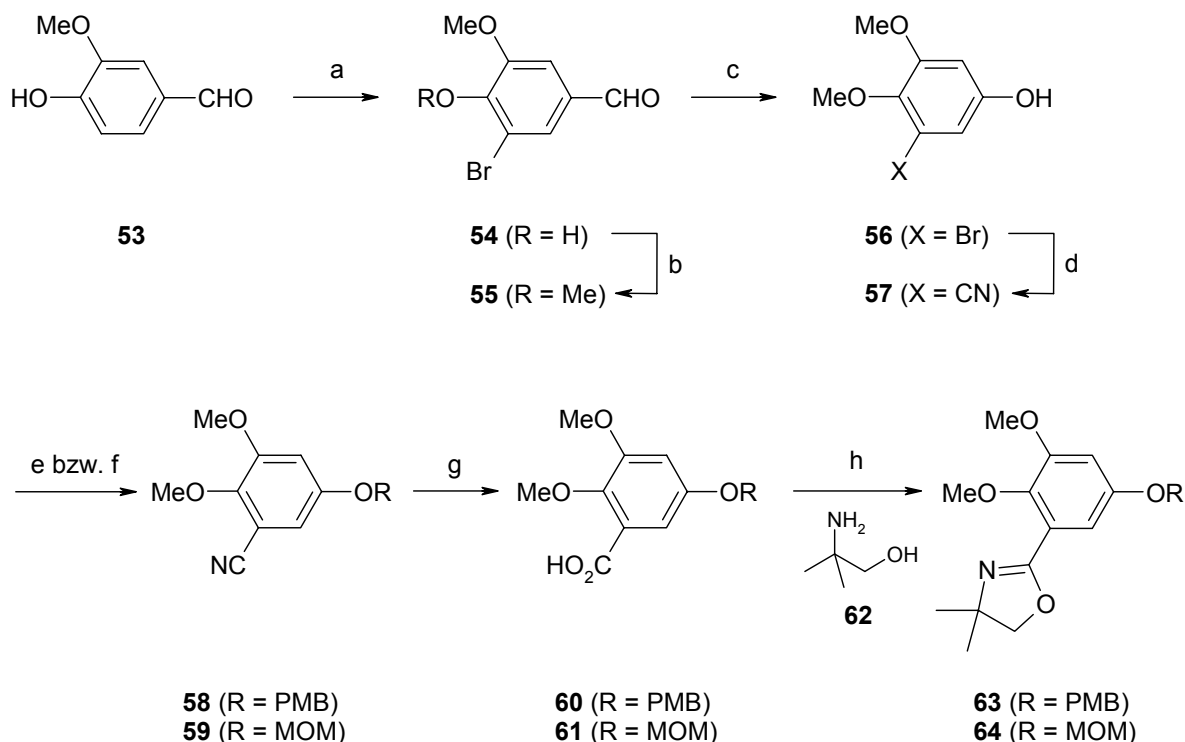
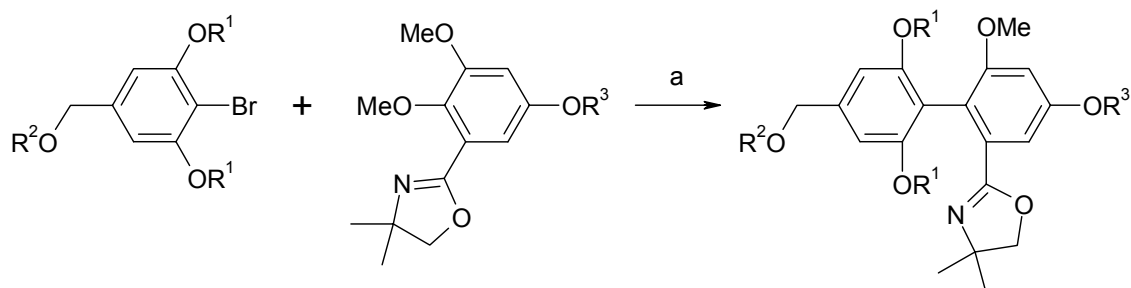


Abb. 19: Herstellung der Oxazoline **63** und **64**. a) Br₂, MeOH, 0 °C, 2.5 h → RT, 1 h, 95 %. b) MeI, K₂CO₃, DMF, RT, 24 h, 97 %. c) (i) *m*-CPBA, CH₂Cl₂, Rückfluß, 16 h; (ii) HCl, H₂O, MeOH, RT, 30 min, 70 % oder KOH, MeOH, RT, 30 min, 66 %. d) CuCN, DMF, Rückfluß, 12 h, 89 %. e) (R = PMB): PMBCl, K₂CO₃, ⁿBu₄NI, DMF, 80 °C, 12 h, 82 % (**58**). f) (R = MOM): MOMCl, ^tPr₂EtN, CH₂Cl₂, RT, 12 h, 85 % (**59**). g) LiOH, MeOH/H₂O, Rückfluß, 72 h. h) **62**, PPh₃, ^tPr₂EtN, CCl₄, Pyridin/Acetonitril, 80 °C, 16 h, 78 % (**63**), 82 % (**64**) (über zwei Stufen).

2.5.5 Biarylkupplung

Einer der entscheidenden Schritte in der Totalsynthese der Turriane **23**, **25** und **26** ist der Aufbau der 2,2',6,6'-substituierten Biarylstruktur. Mit den Arylbromiden **49** - **52** und den Oxazolinen **63** und **64** standen geeignete Substrate für die Untersuchung der Biarylkupplung zur Verfügung. Wie oben ausgeführt war die Nutzung der Oxazolinchemie von MEYERS⁵⁹ geplant. Dazu wurde das Arylbromid mit Magnesium unter Zusatz von 1,2-Dibromethan (THF, Rückfluß) in die Grignardverbindung überführt, welche mit dem Aryloxazolin umgesetzt wurde. Durch eine Präkoordination der Grignardverbindung an den Stickstoff des Oxazolins wird selektiv die der Oxazolinfunktion benachbarte Methoxygruppe durch den Arylrest unter Bildung der Biarylachse nucleophil substituiert. Die Ausbeuten an Kupplungsprodukt erwiesen sich allerdings als stark abhängig vom Schutzgruppenmuster an den phenolischen OH-Gruppen. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse findet sich in Abb. 20 und Tabelle 1. Setzte man **50** mit **63** um, so erhielt man

nach zwei Tagen unter Rückfluß 84 % des Biaryls **65** (Tabelle 1, Eintrag 1). Wurde die TBDPS- gegen eine TBS-Schutzgruppe (Arylbromid **49**) ausgetauscht, so ließ sich **66** bei gleicher Reaktionsdauer in ähnlich guter Ausbeute isolieren (Tabelle 1, Eintrag 2). Ersetzte man das PMB-geschützte Phenol **63** durch den MOM-Ether **64**, so sank die Ausbeute beträchtlich. **67** konnte nur noch in 65 % Ausbeute isoliert werden, wobei die Reaktionsdauer fünf Tage betrug (Tabelle 1, Eintrag 3). Zum Vergleich wurde auch der Methylether **52** eingesetzt. Obwohl man davon ausgehen sollte, daß Methylether unter den gewählten Reaktionsbedingungen eine PMB-Ethern vergleichbare Stabilität aufweisen, erhielt man bei Umsetzung von **52** mit MOM-Ether **64** nur 45 % des Kupplungsprodukts **68** (Tabelle 1, Eintrag 4). Bei Verwendung des zweifach MOM-geschützten Arylbromids **51** fand kaum noch Biarylkupplung statt. Während **69** in 8 % Ausbeute isoliert werden konnte, ließ sich das mit drei MOM-Gruppen versehene Derivat **70** überhaupt nicht nachweisen (Tabelle 1, Eintrag 5 und 6). MOM-Gruppen waren unter den gewählten Reaktionsbedingungen instabil, PMB-Ether dagegen erwiesen sich als sehr stabil. In Anbetracht der Resultate bei der Biarylkupplung erschien für die weitere Synthese folglich nur die Verwendung der Biaryle **65** und **66** sinnvoll, bei denen die phenolischen Hydroxygruppen als PMB-Ether geschützt sind. Als Testsubstrat wurde zusätzlich noch **67** eingesetzt.



49 (R¹ = PMB, R² = TBS)

50 (R¹ = PMB, R² = TBDPS)

51 (R¹ = MOM, R² = TBS)

52 (R¹ = Me, R² = TBS)

63 (R³ = PMB)

64 (R³ = MOM)

65 (R¹ = PMB, R² = TBDPS, R³ = PMB)

66 (R¹ = PMB, R² = TBS, R³ = PMB)

67 (R¹ = PMB, R² = TBS, R³ = MOM)

68 (R¹ = Me, R² = TBS, R³ = MOM)

69 (R¹ = MOM, R² = TBS, R³ = PMB)

70 (R¹ = MOM, R² = TBS, R³ = MOM)

Abb. 20: Biarylkupplung. a) (i) Mg, 1,2-Dibromethan, THF, Rückfluß, 2 h; (ii) Zugabe von **63** bzw. **64**, Rückfluß, 48 - 120 h, siehe Tabelle 1.

Tabelle 1: Resultate der Biarylkupplungsversuche.

Eintrag	R ¹	R ²	R ³	t [h]	Produkt	Ausbeute [%]
1	PMB	TBDPS	PMB	48	65	84
2	PMB	TBS	PMB	48	66	80
3	PMB	TBS	MOM	120	67	65
4	Me	TBS	MOM	120	68	45
5	MOM	TBS	PMB	96	69	8
6	MOM	TBS	MOM	120	70	0

2.5.6 Oxazolinspaltung

Als nächstes standen methodische Studien zur Einführung der ersten Alkylkette an. Dazu war es nötig, das Oxazolin in eine Aldehyd- oder Alkoholfunktion umzuwandeln (Abb. 21). Ausgehend von **32** sollte es möglich sein, entweder direkt oder über die zwischenzeitliche Isolierung des Aldehyds **71** den benzylichen Alkohol **72** herzustellen. Die *OH*-Funktion könnte dann in eine gute Abgangsgruppe wie z. B. ein Bromid, Iodid, Mesylat oder Tosylat (\rightarrow **73**) umgewandelt werden. Durch eine nucleophile Substitutionsreaktion mittels eines Metallorganyls müßte sich dann eine Alkylkette einführen lassen (\rightarrow **74**).

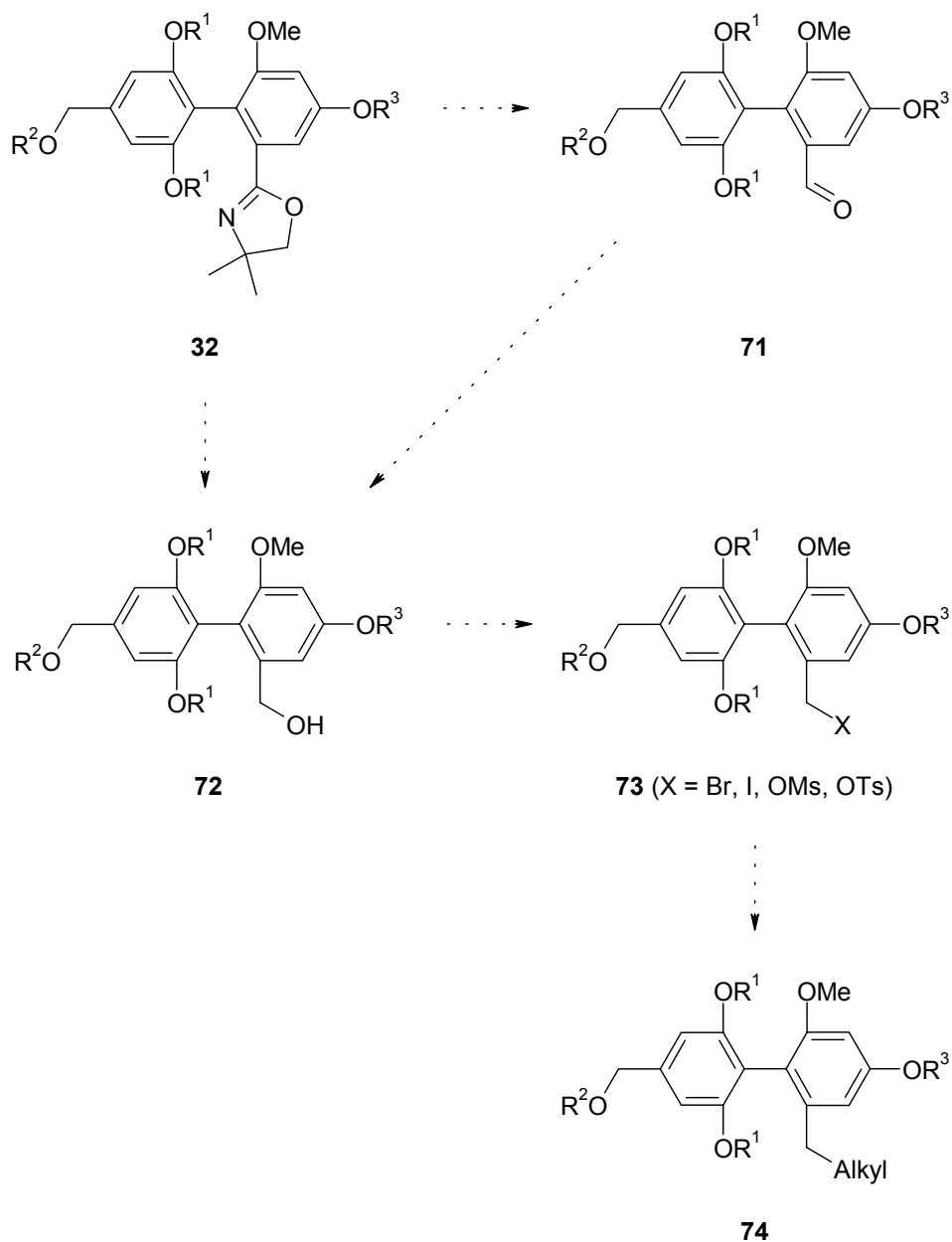


Abb. 21: Mögliche Reaktionswege ausgehend von Biarylverbindung **32**.

Zunächst wurde die Umsetzung des Oxazolins zum Aldehyd untersucht. Dazu wird der Stickstoff des Oxazolins unter Verwendung von Trifluormethansulfonsäure-methylester⁷³ oder Methyljodid⁷⁴ als Alkylierungsmittel methyliert, dann wird mit Natriumborhydrid zum Oxazolidin reduziert, das man schließlich sauer hydrolysiert.

Bei der Umsetzung von **66** bzw. **67** mit Methyljodid in Aceton oder Nitromethan wurde nur wenig Umsatz und teilweise Zersetzung beobachtet. Viel selektiver verlief die Reaktion mit Trifluormethansulfonsäure-methylester als Alkylierungsmittel. Nach Literaturvorschrift wurden **65**, **66** und **67** bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ mit Trifluormethansulfonsäure-methylester in CH_2Cl_2 umgesetzt.

Sobald vollständige *N*-Alkylierung des Oxazolins erreicht war, wurde mit Natriumborhydrid zum entsprechenden Oxazolidin reduziert. Diese Umsetzung verlief nur dann problemlos, wenn das Reduktionsmittel portionsweise in fester Form zugegeben wurde. Tropfte man dagegen eine Lösung von Natriumborhydrid in Methanol/THF zu, so erhielt man nur wenig Umsatz. Das Rohprodukt wurde unter sauren Bedingungen (Oxalsäure, THF/H₂O) zum Aldehyd hydrolysiert. Die besten Resultate erhielt man für die Spaltung von **65**. Aldehyd **75** konnte in 61 - 70 % Ausbeute isoliert werden (Abb. 22). Dagegen lagen die Ausbeuten an **76** bei 53 - 70 %, was sich vermutlich durch die im Vergleich zur TBDPS-Gruppe geringere Stabilität der TBS-Gruppe unter den sauren Reaktionsbedingungen im letzten Reaktionsschritt erklären läßt. Bei Austausch einer PMB-Gruppe gegen eine MOM-Gruppe fielen die Ergebnisse wiederum etwas schlechter aus, so daß **77** nur noch in 46 - 65 % Ausbeute isoliert werden konnte.

Die direkte Umsetzung von **67** zum Alkohol **78** verlief erfolglos (Abb. 23). Nach Literaturvorschrift⁷⁵ wurde das Oxazolin mit MOMCl in Gegenwart von Hünigbase alkyliert. Anschließende Reduktion mit DIBAL-H lieferte ein komplexes Gemisch, in dem neben anderen Komponenten nicht umgesetztes Oxazolin **67**, Aldehyd **77** und Alkohol **78** nachgewiesen werden konnten. Folglich mußte der gewünschte Alkohol in zwei Schritten über die zwischenzeitliche Isolierung des Aldehyds gewonnen werden (Abb. 24). Durch Reduktion von **76** bzw. **77** mit Natriumborhydrid in Methanol erhielt man die benzylicischen Alkohole **79** und **78** in hervorragender Ausbeute.⁷⁶

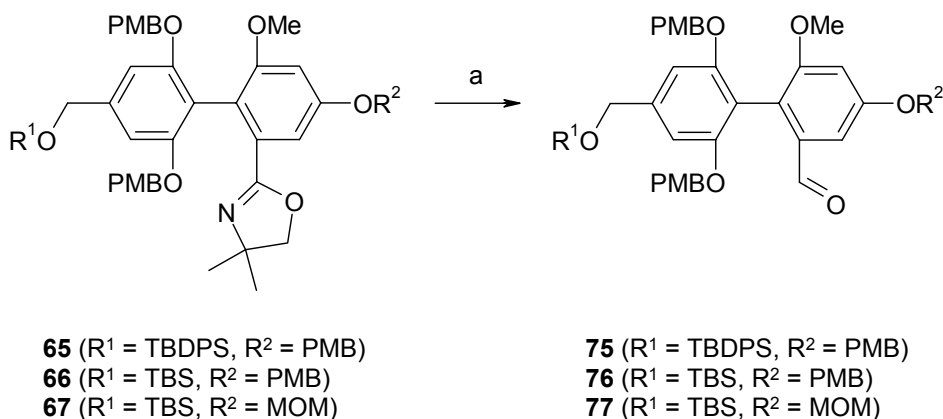


Abb. 22: Spaltung des Oxazolins zum Aldehyd. a) (i) CF₃SO₃Me, CH₂Cl₂, -10 °C → 0 °C, 2 h; (ii) NaBH₄, MeOH/THF 4:1, 0 °C → RT, 3 h; (iii) Oxalsäure, THF/H₂O 4:1, 12 h, 61 - 70 % (**75**), 53 - 70 % (**76**), 46 - 65 % (**77**).

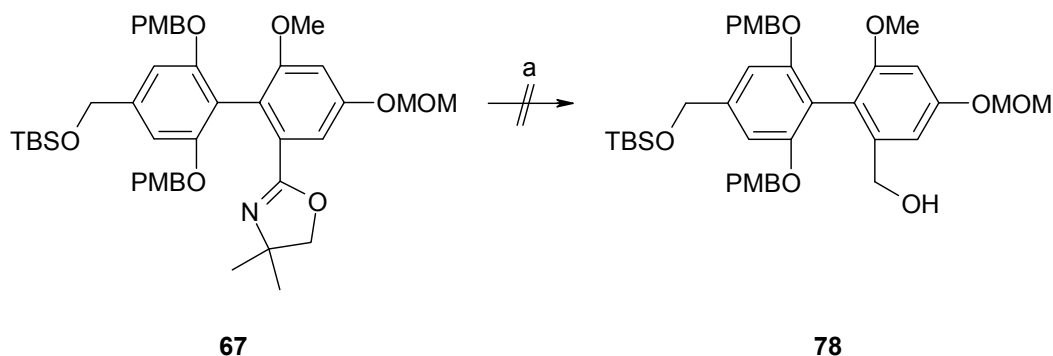


Abb. 23: Versuch zur direkten Darstellung von **78**. a) (i) MOMCl, i Pr₂EtN, CH₂Cl₂, RT, 12 h; (ii) DIBAL-H, THF, -78 °C → RT, 3 h.

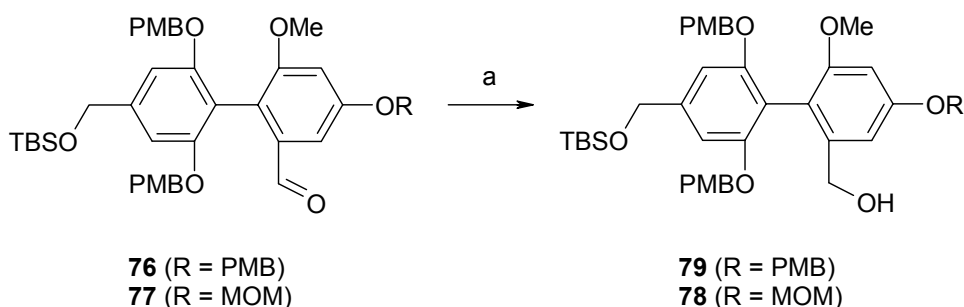


Abb. 24: Reduktion der Aldehydfunktion. a) NaBH₄, MeOH, RT, 2 h, 95 % (**79**), 95 % (**78**).

2.5.7 Herstellung der benzylichen Mesylate und Halogenide

Viel schwieriger als erwartet gestaltete sich die Darstellung der Benzylhalogenide aus den entsprechenden Alkoholen (Abb. 25). Alle direkten Methoden ((a) PPh₃, CBr₄, CH₂Cl₂ oder THF nach APPEL;⁷⁷ (b) LiBr, MsCl, 2,6-Lutidin, THF)⁷⁸ zur Überführung von **79** bzw. **78** in das jeweilige Bromid scheiterten. Die Reaktionen verliefen sehr unselektiv, und es wurde überwiegend Zersetzung des Startmaterials beobachtet. Schließlich wurden zunächst unter Standardbedingungen die Mesylate **80** und **81** hergestellt. Substrat **80** konnte danach mit Lithiumbromid in THF problemlos in das Bromid **82** überführt werden.⁷⁹ Umsetzung von **81** mit Natriumiodid in Aceton führte zum Iodid **83**.⁸⁰ Da dieses sowohl in Lösung als auch an Kieselgel instabil ist, fiel die Ausbeute relativ gering aus. Versuche, **79** oder **78** in ein Tosylat (→ keine Reaktion) oder Triflat (→ totale Zersetzung) umzuwandeln, verliefen ohne Erfolg.

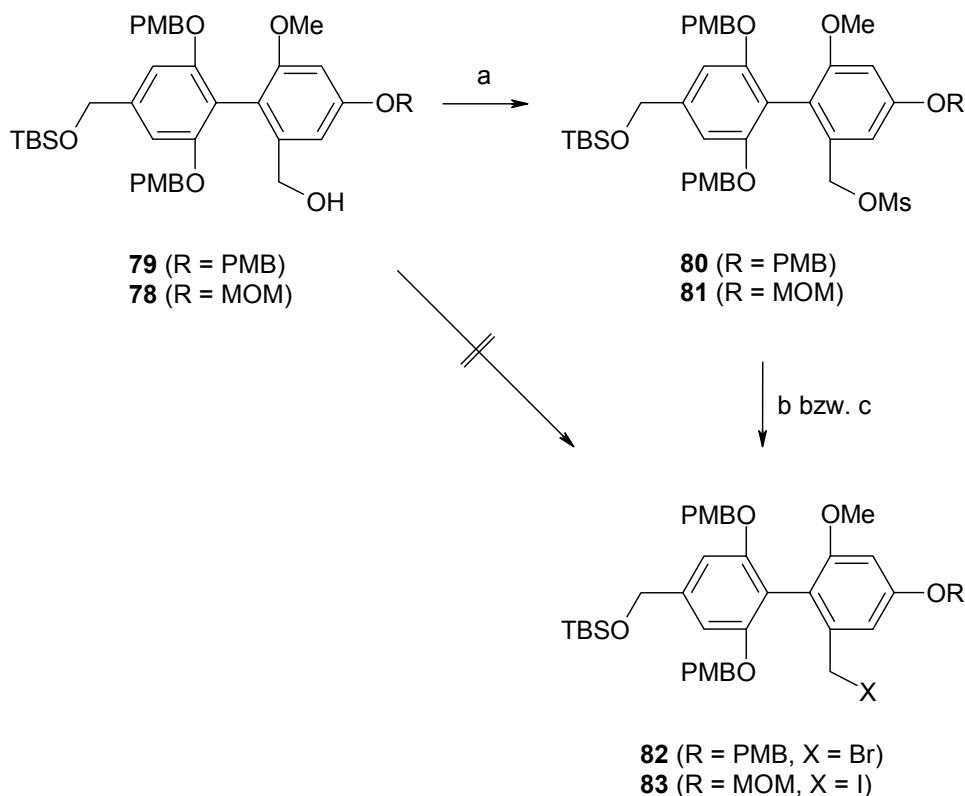


Abb. 25: Herstellung der Halogenide **82** und **83**. a) MsCl, Et₃N, CH₂Cl₂, 0 °C → RT, 2 h, 98 % (**80**), 96 % (**81**). b) **80**, LiBr, THF, 60 °C, 12 h, 93 % (**82**). c) **81**, NaI, Aceton, RT, 12 h, 39 % (**83**).

2.5.8 Versuche zur Einführung der ersten Alkylkette

Im nächsten Schritt sollte in benzylicher Position eine Alkylkette eingeführt werden. Mit den Mesylaten **80** und **81** und den Benzylhalogeniden **82** und **83** standen geeignete Substrate für nucleophile Substitutionsreaktionen zur Verfügung. Unter verschiedenen Reaktionsbedingungen wurden Mesylat **80**, Bromid **82** und Iodid **83** mit Organolithium- oder Grignardverbindungen umgesetzt. Die Ergebnisse sind in Abb. 26 und Tabelle 2 zusammengefaßt.

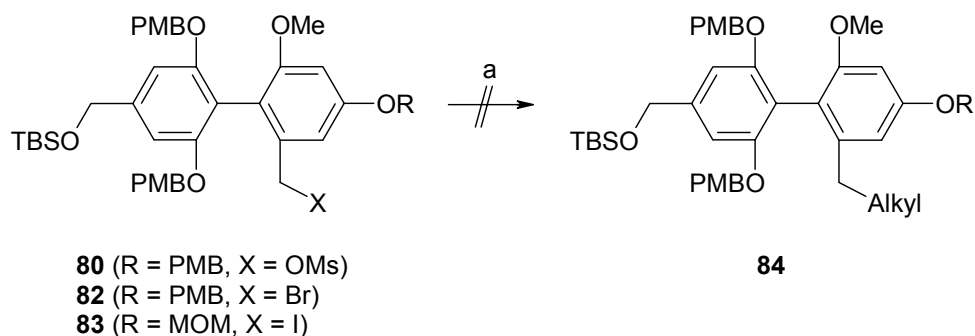


Abb. 26: Versuche zur nucleophilen Einführung der Alkylkette. a) siehe Tabelle 2.

Bei RT erhielt man bei der Reaktion von Mesylat **80** mit Ethylmagnesiumbromid keinen Umsatz, unter Rückfluß wurde Abspaltung der Mesylgruppe beobachtet (Tabelle 2, Eintrag 1 und 2). Unter Zusatz von Cer(III)-chlorid bzw. unter Li_2CuCl_4 -Katalyse trat bei RT kaum Reaktion ein (Tabelle 2, Eintrag 3 und 4), wohingegen bei erhöhter Temperatur das Mesylat durch ein Bromid substituiert wurde (Tabelle 2, Eintrag 5). Umsetzung von **80** mit n -Butyllithium führte zu einer unselektiven Reaktion (Tabelle 2, Eintrag 6). Ähnliche Ergebnisse wurden bei Verwendung des Bromids **82** beobachtet. Behandeln mit Ethylmagnesiumbromid oder n -Butyllithium führte entweder zu keiner bzw. unselektiver Reaktion oder zu vollständiger Zersetzung (Tabelle 2, Eintrag 7 - 13). Auch ein Cuprat reagierte nicht mit dem benzylichen Bromid (Tabelle 2, Eintrag 12). Experimente unter Pd-Katalyse mit (Phenylsulfonyl)-essigsäuremethylester als Alkylierungsmittel (Tabelle 2, Eintrag 14) scheiterten genauso wie alle Versuche, das Bromid **82** selbst in eine Grignardverbindung oder eine Organolithiumverbindung zu überführen (Tabelle 2, Eintrag 15 und 16). Überraschenderweise konnte auch Iodid **83** keiner Substitutionsreaktion unterworfen werden (Tabelle 2, Eintrag 17). Zusammenfassend bleibt festzuhalten, daß in keinem Fall eine Substitutionsreaktion beobachtet wurde. Die Begründung liegt sicherlich in der hohen Elektronendichte an den Aromaten, wodurch der Angriff eines externen Nucleophils in benzylicher Position erschwert ist. Zusätzlich ist die benzyliche Position sowohl durch die orthogonale Anordnung der Phenyleinheiten als auch durch die PMB-Schutzgruppen so stark abgeschirmt, daß ein nucleophiler Angriff verhindert wird (Abb. 27).

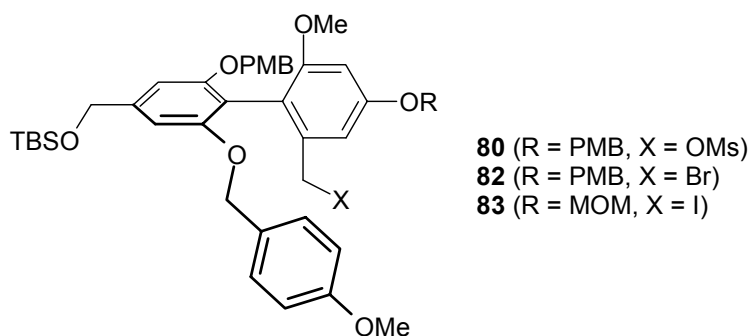


Abb. 27: Sterische Abschirmung der benzylichen Position.

Tabelle 2: Experimente zur Einführung der Alkylkette.

Eintrag	Substrat	Reaktionsbedingungen	Resultat
1	80	EtMgBr (2 Äq.), THF, RT, 2 h	kein Umsatz
2	80	EtMgBr (2 Äq.), THF, Rückfluß, 16 h	Alkohol 79
3	80	EtMgBr (1.5 Äq.), CeCl ₃ (2 Äq.), THF, RT, 16 h	wenig Umsatz
4	80	EtMgBr (1.2 Äq.), Li ₂ CuCl ₄ (5 Mol-%), THF, RT, 16 h	wenig Umsatz
5	80	EtMgBr (2.4 Äq.), Li ₂ CuCl ₄ (5 Mol-%), THF, 60 °C, 16 h	Bromid 82
6	80	ⁿ BuLi (1.5 Äq.), THF, – 40 °C, 1 h → RT, 16 h	wenig Umsatz (unselektiv)
7	82	EtMgBr (2 Äq.), THF, RT, 2 h	kein Umsatz
8	82	EtMgBr (2 Äq.), THF, Rückfluß, 16 h	Zersetzung, teilweise 82
9	82	EtMgBr (1.5 Äq.), CeCl ₃ (2 Äq.), THF, RT, 16 h	wenig Umsatz
10	82	EtMgBr (1.2 Äq.), Li ₂ CuCl ₄ (5 Mol-%), THF, RT, 16 h	wenig Umsatz (unselektiv)
11	82	ⁿ BuLi (3 Äq.), THF, Rückfluß, 16 h	Zersetzung
12	82	ⁿ BuLi (2.4 Äq.), CuI (1.2 Äq.), THF, – 50 °C, 1 h → RT, 1 h	kein Umsatz
13	82	(i) AgSbF ₆ (3 Äq.), THF, RT, 10 min; (ii) ⁿ BuLi (2 Äq.), THF, – 30 °C, 30 min	Zersetzung
14	82	(i) PhSO ₂ CH ₂ CO ₂ Me (1.5 Äq.), NaH (1.5 Äq.), THF, RT, 10 min; (ii) 82 , Pd(PPh ₃) (10 Mol-%), THF, 50 °C, 24 h	wenig Umsatz
15	82	(i) Mg (1.5 Äq.), THF, Rückfluß, 3 h; (ii) 5-Iod-pent-2-in (1.5 Äq.), Li ₂ CuCl ₄ (1.5 Äq.), RT, 12 h → Rückfluß, 6 h	kein Umsatz
16	82	(i) ^t BuLi (2.4 Äq.), THF, – 78 °C, 2 h; (ii) 5-Iod-pent-2-in (5 Äq.), – 78 °C, 1 h → RT, 4 h	kein Umsatz
17	83	EtMgBr (1 Äq.), Li ₂ CuCl ₄ (10 Mol-%), THF, – 40 °C, 1 h → – 10 °C, 2 h	kein Umsatz

Um zu überprüfen, ob mit anderen *C*-Nucleophilen eine Substitution erreicht werden kann, wurden Mesylat **80** und Bromid **82** mit Natriumcyanid in DMF bzw. DMSO umgesetzt (Abb. 28).⁸¹ Im Gegensatz zu den vergeblichen Versuchen mit diversen Metallorganyleen erhielt man das Nitril **85** jeweils in sehr guter Ausbeute.

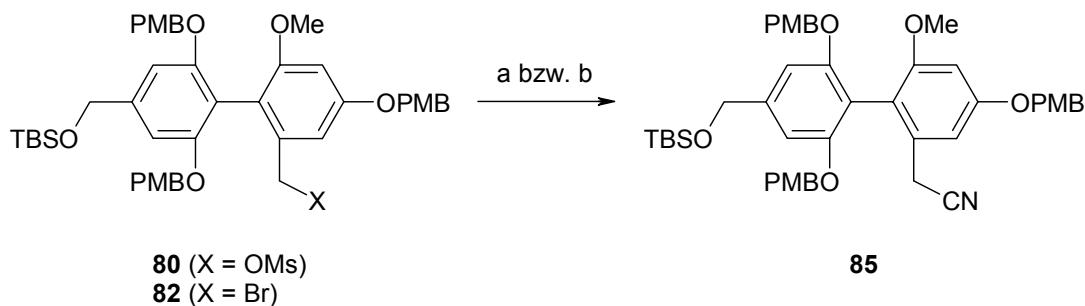


Abb. 28: Darstellung des Nitrils **85**. a) **80**, NaCN, DMF, 70 °C, 5 h, 80 %. b) **82**, NaCN, DMSO, 80 °C, 24 h, 90 %.

Wie allerdings Abb. 29 zeigt, konnte Nitril **85** nicht für die nachfolgende Synthese verwendet werden. Sowohl die Umsetzung mit metallorganischen Reagenzien (→ kein Umsatz) als auch der Versuch, das Nitril mit Lithiumhydroxid zur Carbonsäure zu verseifen⁸² (→ Abspaltung der TBS-Schutzgruppe) oder mit DIBAL-H zum Aldehyd zu reduzieren⁸³ (→ unselektiv), erbrachten keinen Erfolg.

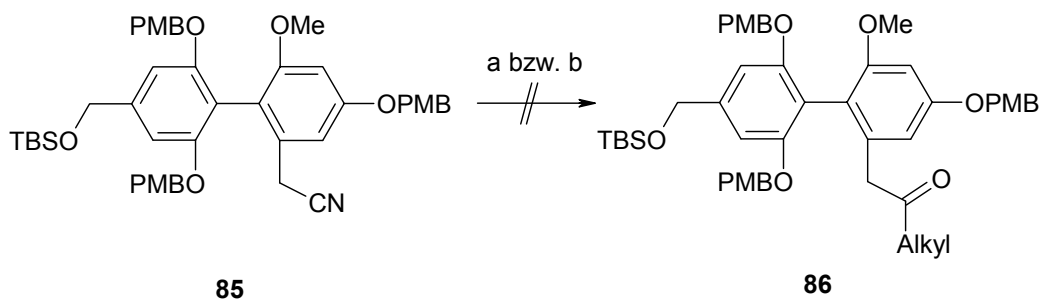


Abb. 29: Versuche, Nitril **85** nucleophil anzugreifen. a) EtMgBr, THF, Rückfluß. b) ^tBuLi, THF, Rückfluß.

Da alle Versuche, die Alkylkette über nucleophile Substitution eines Halogenids oder Mesylats einzuführen, erfolglos verliefen, wurden nun Additionsreaktionen an die Aldehyde **75** bzw. **76** untersucht. Deren benzyliche Position sollte elektrophiler sein als in den oben beschriebenen Benzylhalogeniden oder -mesylaten, was den Angriff eines Nucleophils erleichtern müßte.

Tatsächlich ließen sich **75** und **76** mit Ethylmagnesiumbromid in guten Ausbeuten zu den sekundären Alkoholen **87** und **88** umsetzen (Abb. 30).

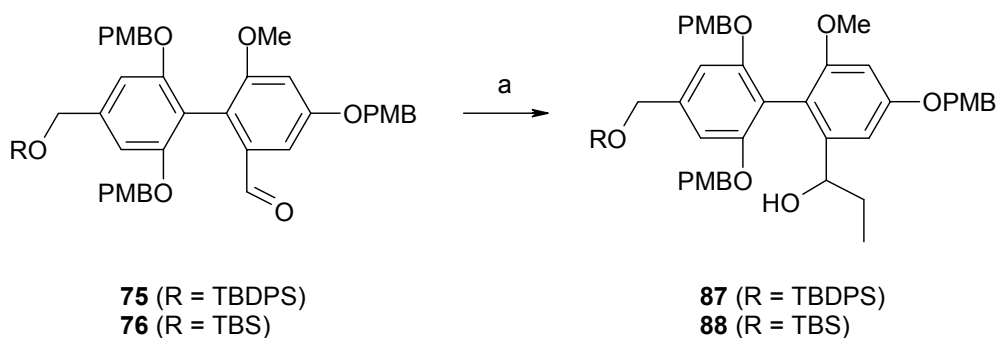


Abb. 30: Additionsreaktion an **75** bzw. **76**. a) EtMgBr, THF, 0 °C, 1 h, 78 % (**87**), 82 % (**88**).

Als weiteres Problem erwies sich der Abbau der so erzeugten *OH*-Funktion (Abb. 31 und Tabelle 3). Eine Umwandlung in eine gute Abgangsgruppe gelang nicht. Alle Versuche, aus **88** das Mesylat **89** oder das Bromid **90** herzustellen, führten zu komplexen Gemischen (Tabelle 3, Eintrag 1 und 2). Es ist anzunehmen, daß **89** und **90** instabil sind und leicht eliminieren, was eine Isolierung praktisch unmöglich macht. Deshalb wurde versucht, ein *in situ* gebildetes Mesylat ohne Aufarbeitung weiter umzusetzen. Es ist bekannt, daß sich sowohl primäre als auch sekundäre Mesylate mit Lithiumaluminiumhydrid⁸⁴ oder Lithium-triethylborhydrid (Super-Hydride[®])⁸⁵ in guten Ausbeuten zu den entsprechenden Alkanen reduzieren lassen. Allerdings verlief im Falle von **88** die Reaktionssequenz aus Mesylierung und Reduktion mit Super-Hydride[®] unselektiv (Tabelle 3, Eintrag 3). Die analoge Umsetzung des primären Mesylats **80** mit Super-Hydride[®] führte dagegen in guter Ausbeute zum Methylderivat **92** (Abb. 32). Schließlich lieferten auch alle Experimente, die benzyliche Alkoholfunktion in **88** direkt mit Natriumborhydrid oder Lithiumaluminiumhydrid zum Alkan zu reduzieren, nicht das gewünschte Produkt **91** (Tabelle 3, Eintrag 4 und 5).

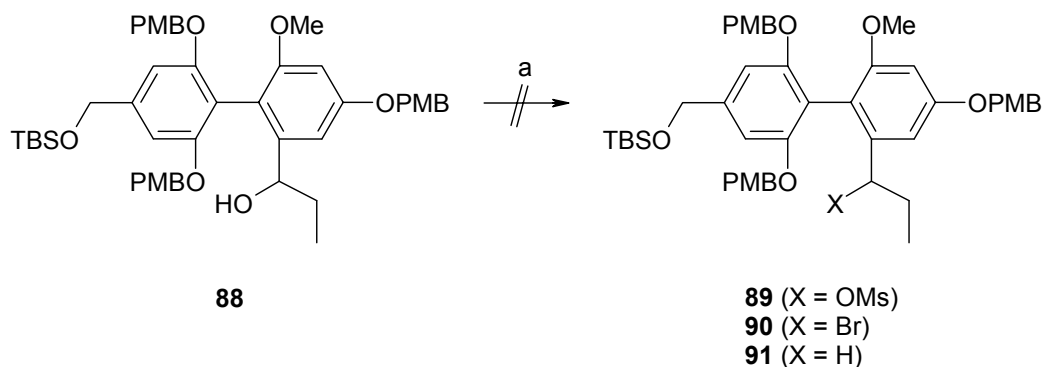


Abb. 31: Umsetzungen an **88**. a) siehe Tabelle 3.

Tabelle 3: Versuche zur weiteren Umsetzung von **88**.

Eintrag	Reaktionsbedingungen	Resultat
1	MsCl (3 Äq.), Et ₃ N (3 Äq.), CH ₂ Cl ₂ , 0 °C → RT, 16 h	unselektiv
2	LiBr (3 Äq.), Ms ₂ O (1.3 Äq.), 2,6-Lutidin (2 Äq.), THF, 0 °C → RT, 48 h	wenig Umsatz (unselektiv)
3	(i) MsCl (4.5 Äq.), Et ₃ N (4.5 Äq.), Et ₂ O, 0 °C → RT, 18 h; (ii) LiBEt ₃ H (10 Äq.), THF, RT, 48 h	unselektiv
4	LiAlH ₄ (3 Äq.), THF, Rückfluß, 12 h	TBS-Abspaltung
5	NaBH ₄ (3 Äq.), <i>i</i> -Propanol, Rückfluß, 48 h	kein Umsatz

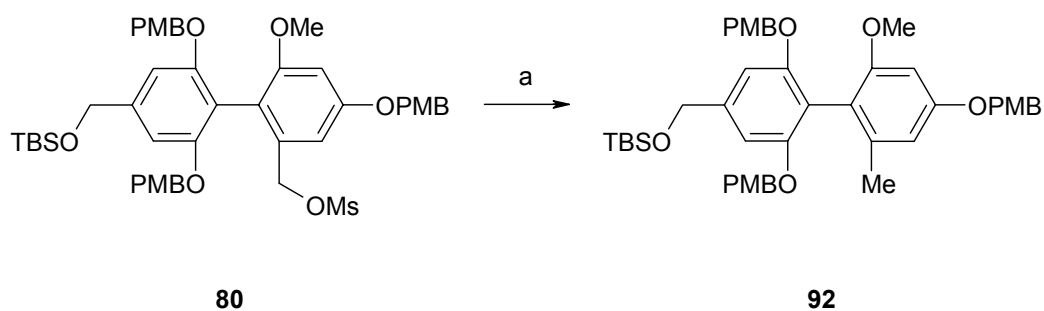


Abb. 32: Reduktion von **80** mit Super-Hydride[®]. a) LiBEt₃H, THF, 0 °C → RT, 16 h, 69 %.

Eine weitere Möglichkeit zum Abbau der Hydroxyfunktion ist die radikalische Deoxygenierung eines Thiocarbonats (Abb. 33).⁸⁶ Dazu wurde **88** zunächst unter Standardbedingungen in Thiocarbonat **93** überführt, welches dann mit Tributylzinnhydrid und AIBN als Radikalstarter zum propylsubstituierten Biarylderivat **91** umgesetzt wurde.

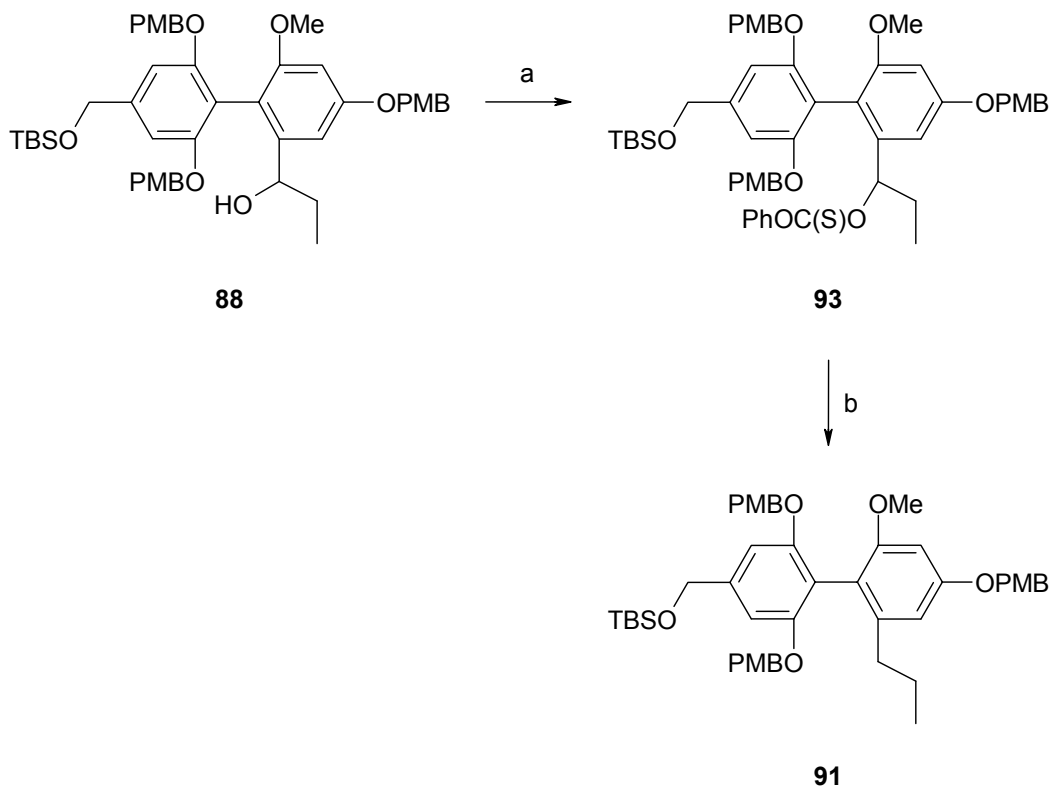


Abb. 33: Abbau der *OH*-Funktion in **88**. a) PhOC(S)Cl, Pyridin, CH₂Cl₂, – 20 °C, 1 h → RT, 12 h, 94 %. b) ^tBu₃SnH, AIBN, Toluol, 75 °C, 12 h, 82 %.

2.5.9 Synthese der Alkine 109 und 110

Um diese Strategie auf die Totalsynthese der Turriane zu übertragen, sind folgende Punkte zu beachten: da die benötigten Substrate eine Alken- oder Alkinfunktion beinhalten, könnte es beim radikalischen Abbau des Thiocarbonats neben der Deoxygenierung zu unerwünschten Neben- oder Folgereaktionen kommen (Abb. 34). Es kann darüber spekuliert werden, ob das zwischenzeitlich gebildete benzyliche Radikal intramolekular unter Cyclisierung mit der Doppel- oder Dreifachbindung reagiert. Des Weiteren besteht die Gefahr, daß das Alkin vom Tributylzinnhydrid radikalisch angegriffen und dadurch hydrostannyliert wird. Diese Problematik wird in der Literatur mehrfach beschrieben.⁸⁷

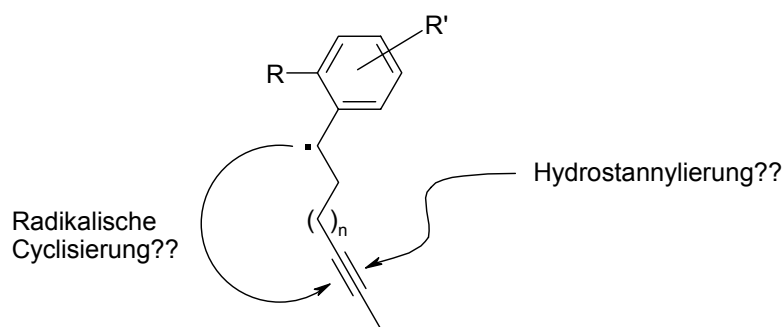


Abb. 34: Problematik beim radikalischen Thiocarbonatabbau.

Folglich wurden im weiteren Verlauf der Synthese mehrere Strategien parallel verfolgt. Um die Problematik beim Thiocarbonatabbau zu umgehen, sollte das Alkin erst nach der Radikalreaktion generiert werden. Dazu sollte bei der Addition an den Aldehyd **75** zunächst eine geschützte Aldehyd- oder Alkoholfunktion eingeführt werden. Nach der radikalischen Deoxygenierung könnte diese dann in ein Alkin umgewandelt werden.

Addition der aus **94** gewonnenen Grignardverbindung an den Aldehyd **75** lieferte **95** in 92 % Ausbeute (Abb. 35).⁸⁸ Der Alkohol wurde zum Thiocarbonat **96** umgesetzt, radikalische Deoxygenierung mit Tributylzinnhydrid und AIBN führte zum gewünschten Acetal **97**. Zwecks Erzeugung der Alkinfunktion mußte das Acetal zum Aldehyd **98** entschützt werden. Diese im Prinzip triviale Umwandlung gelang allerdings nicht, obwohl die Reaktion unter zahlreichen Bedingungen⁶⁰ durchgeführt wurde (Abb. 36 und Tabelle 4). Unter sauren Bedingungen bildete sich in einigen Fällen das Dihydronaphthalin **99**, das durch intramolekulare FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion mit anschließender Eliminierung von Wasser entsteht (Tabelle 4, Eintrag 1 - 3). Bei Verwendung von $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ als Katalysator erhielt man keinen Umsatz (Tabelle 4, Eintrag 4). Überraschenderweise bildete sich auch unter neutralen Bedingungen (CBr_4 , PPh_3) das Friedel-Crafts-Produkt **99** (Tabelle 4, Eintrag 5). Umsetzung von **97** mit Montmorillonit K-10 in CH_2Cl_2 führte ebenso zu Zersetzung wie Erhitzen in $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$ (Tabelle 4, Eintrag 6 und 7). Schließlich erhielt man auch bei der Reaktion mit Cerammoniumnitrat in schwach basischem Milieu nicht die angestrebte Entschützung zum Aldehyd **98** (Tabelle 4, Eintrag 8 und 9).

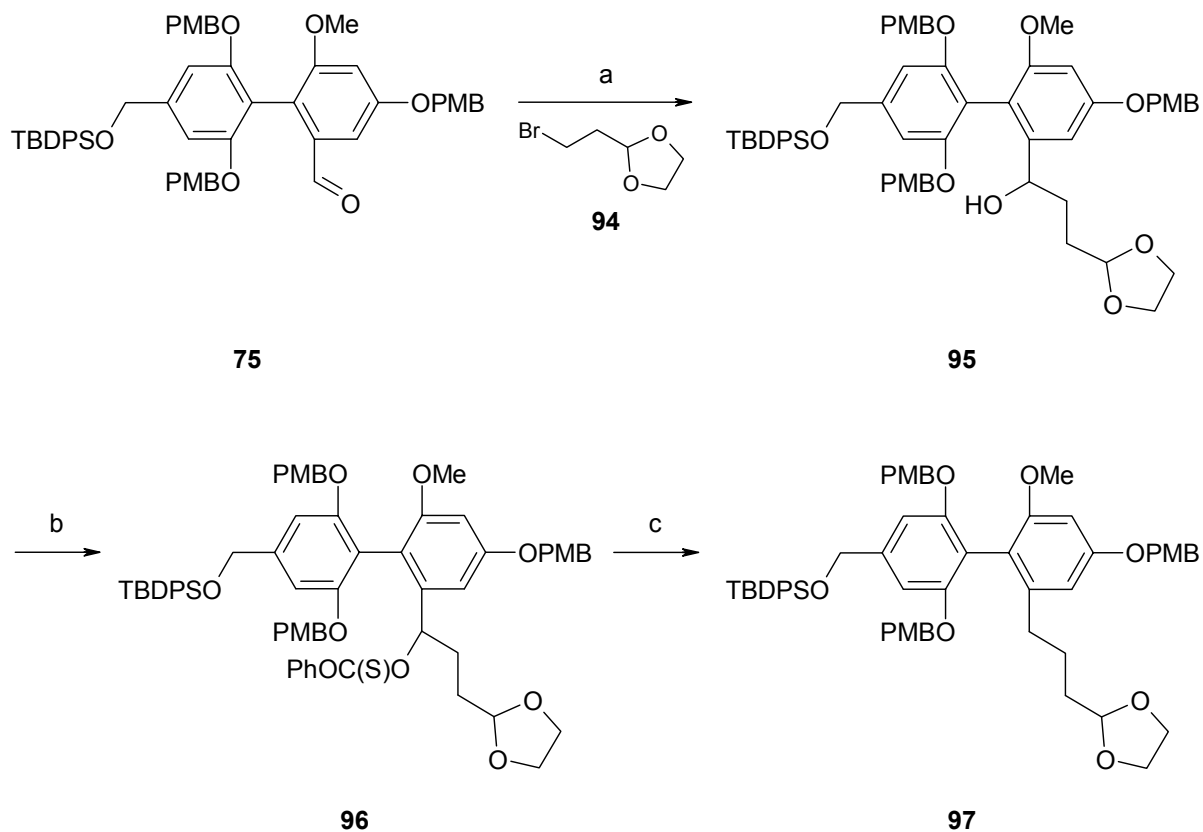


Abb. 35: Herstellung des Acetals **97**. a) (i) **94**, Mg, THF, 35 °C, 1.5 h; (ii) **75**, THF, RT, 30 min, 92 %. b) PhOC(S)Cl, Pyridin, CH₂Cl₂, -20 °C, 1 h → RT, 12 h, 96 %. c) ⁿBu₃SnH, AIBN, Toluol, 75 °C, 12 h, 94 %.

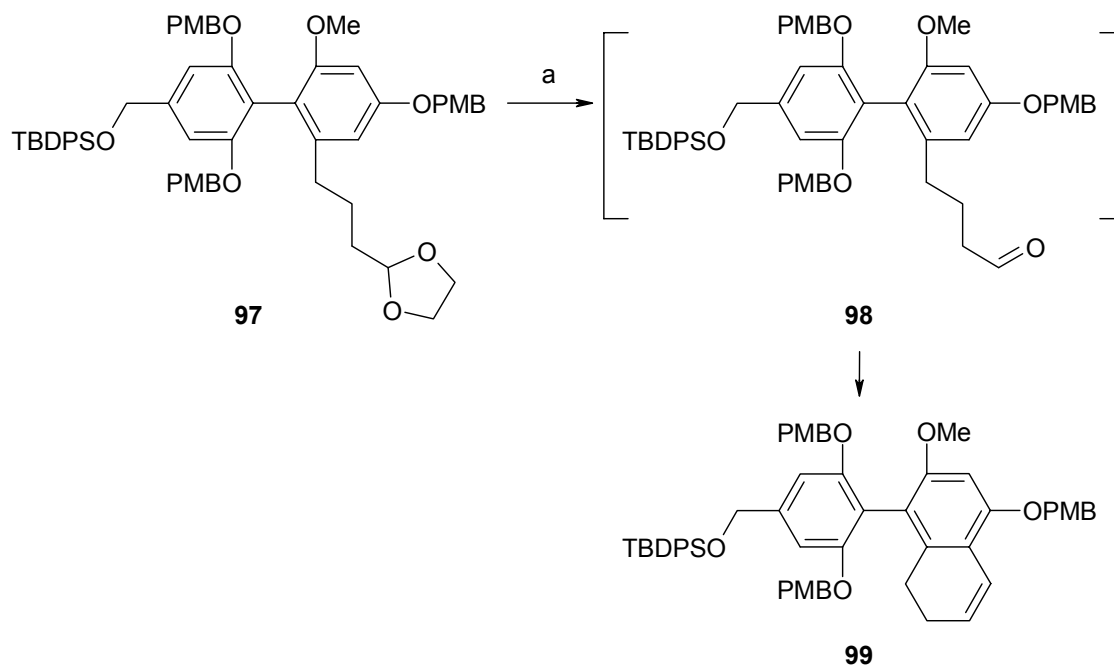


Abb. 36: Entschützung mit nachfolgender FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion. a) siehe Tabelle 4.

Tabelle 4: Experimente zur Hydrolyse des Acetals **97**.

Eintrag	Reaktionsbedingungen	Resultat
1	PPTS (0.2 Äq.), Aceton/H ₂ O, Rückfluß, 16 h ⁸⁹	97 und 99
2	PTSA (0.4 Äq.), Aceton/H ₂ O, Rückfluß, 12 h ⁹⁰	99 (> 90 %)
3	1 N HCl, THF, RT, 12 h → 40 °C, 12 h ⁹¹	99 (97 %)
4	PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂ (0.1 Äq.), Aceton/H ₂ O 5:1, RT, 18 h ⁹²	kein Umsatz
5	CBr ₄ (2 Äq.), PPh ₃ (2 Äq.), Aceton, 0 °C, 1 h → RT, 30 min ⁹³	97 und 99
6	DMSO, H ₂ O, 180 °C, 12 h ⁹⁴	Zersetzung
7	Montmorillonit K-10, CH ₂ Cl ₂ , RT, 30 min	97 und Zersetzung
8	CAN (5 Mol-%), CH ₃ CN, pH 8-Puffer, 60 °C, 3 h ⁹⁵	kein Umsatz
9	CAN (2.5 Äq.), CH ₃ CN, pH 8-Puffer, 65 °C, 5 min ⁹⁵	Zersetzung

Da die Entschützung des Aldehyds nicht möglich war, wurde im folgenden eine Alkylkette mit THP-geschützter Alkoholfunktion eingeführt (Abb. 37). Addition der Grignardreagenzien, die aus den Bromiden **100** (n = 1 bzw. 2)^{96,97} gewonnen wurden, an Aldehyd **75** lieferte die benzylicischen Alkohole **101** bzw. **102** in guten Ausbeuten. Auch die Bildung der Thiocarbonate **103** und **104** verlief problemlos. Der Thiocarbonatabbau mit Tributylzinnhydrid und AIBN bereitete allerdings überraschend große Schwierigkeiten. Weder **103** noch **104** wurden vollständig umgesetzt, die Radikalreaktion kam nach teilweise Umsatz zum Erliegen. Diese Inhibierung konnte auch durch nochmalige Zugabe von Tributylzinnhydrid und Radikalstarter nicht überwunden werden. Nach Optimierung erhielt man **105** und **106** in 63 bzw. 64 % Ausbeute. Die Entschützung des THP-Ethers **105** unter Standardbedingungen (PTSA, MeOH)⁹⁸ führte in mäßiger Ausbeute zum freien Alkohol **107**. Durch breite Variation der Reaktionsbedingungen (u. a. Amberlyst H-15, MeOH oder MgBr₂, Diethylether)⁹⁹ konnte dieses Resultat nicht verbessert werden, die Umsetzungen erfolgten zumeist unselektiv und führten zu komplexen Gemischen.

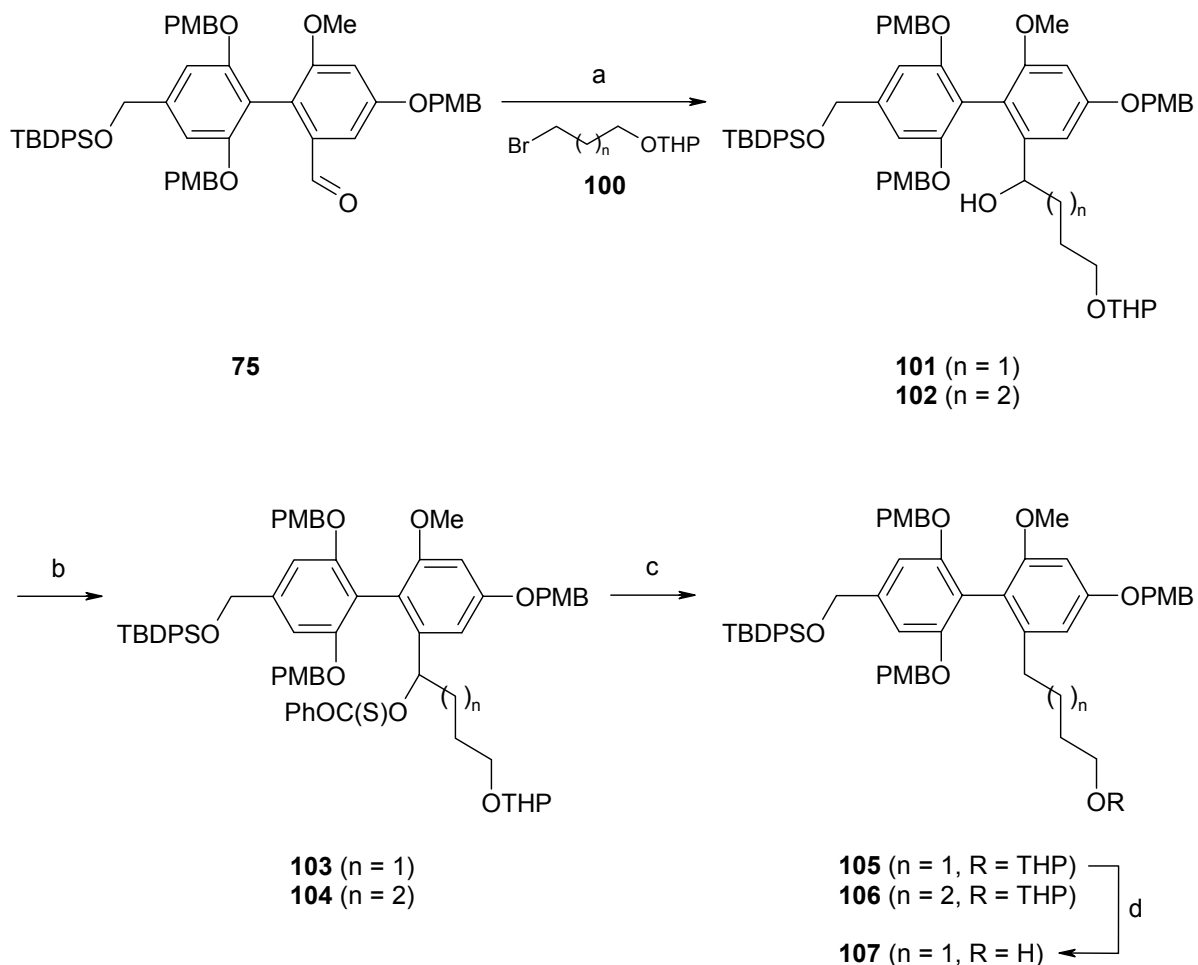


Abb. 37: Synthese der geschützten Alkohole **105** und **106**. a) (i) **100**, Mg, THF, 30 °C, 2 h (n = 1) bzw. 40 °C, 3 h (n = 2); (ii) **75**, THF, RT, 3 h, 79 % (**101**), 89 % (**102**). b) PhOC(S)Cl, Pyridin, CH₂Cl₂, –20 °C, 1 h → RT, 12 h, 88 % (**103**), 94 % (**104**). c) ⁿBu₃SnH, AIBN, Toluol, 75 °C, 12 h, 64 % (**105**), 63 % (**106**); d) **105**, PTSA, MeOH, RT, 12 h, 57 %.

Aufgrund der relativ niedrigen Ausbeuten sowohl bei der radikalischen Deoxygenierung als auch bei der Entschützung der *OH*-Funktion wurde diese Strategie nicht weiter verfolgt. Prinzipiell steht hiermit aber ein Syntheseweg zu den Alkinen **109** und **110** offen (Abb. 38). Diese sollten aus den Alkoholen über einfache Transformationen erhältlich sein. So könnte **107** zum Aldehyd oxidiert werden und dann nach der COREY-FUCHS-Methode¹⁰⁰ in das Alkin **109** umgewandelt werden. **110** dagegen könnte aus **108** durch Überführung in das Bromid und nucleophile Substitution mit Propynyllithium gewonnen werden.

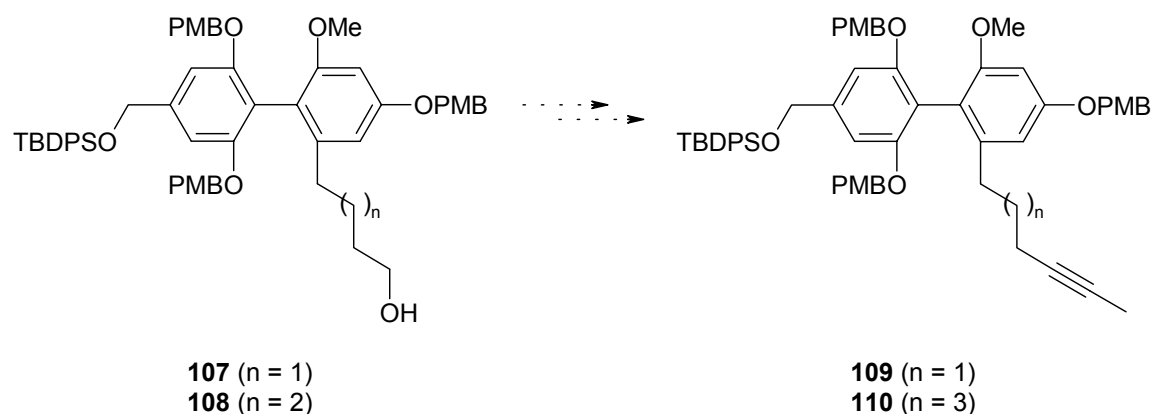


Abb. 38: Weitere Planung zur Synthese der Alkine **109** und **110**.

Die dritte Strategie, die zur Herstellung der Alkine in Angriff genommen wurde, war die direkte Einführung der Alkinketten trotz der möglichen Problematik beim Thiocarbonatabbau. Addition von Pent-3-ynylmagnesiumbromid (**111**, $n = 1$) an Aldehyd **75** lieferte Benzylalkohol **112** in sehr guter Ausbeute, die analoge Umsetzung mit Hept-5-ynylmagnesiumbromid (**111**, $n = 3$) führte zu **113** (Abb. 39). Beide Additionsprodukte wurden unter Standardbedingungen in die Thiocarbonate **114** und **115** überführt. Der Thiocarbonatabbau im folgenden Schritt erwies sich zunächst als überaus schwierig. Um Hydrostannylierung der Dreifachbindung zu unterdrücken, setzte man **114** zunächst mit nur 1.4 Äquivalenten Tributylzinnhydrid und 0.2 Äquivalenten AIBN in Toluol bei 75 °C um, wobei man in ziemlich unselektiver Reaktion und unvollständigem Umsatz ca. 30 % des erwünschten Alkins **109** erhielt. Modifizierung der Reaktionsbedingungen führte zu leicht erhöhten Ausbeuten bei allerdings immer noch unvollständigem Umsatz. Schließlich konnte **109** bei Verwendung von 2.0 Äquivalenten Tributylzinnhydrid und 1.0 Äquivalenten AIBN in überraschend hoher Ausbeute von 83 % isoliert werden, wobei weder intramolekulare Addition des intermediär auftretenden Benzylradikals an das Alkin noch Hydrostannylierung der Dreifachbindung beobachtet wurde. Auch in der entsprechenden Umsetzung von **115** erhielt man unter den gleichen Bedingungen das deoxygenierte Produkt **110** in 76 % Ausbeute.

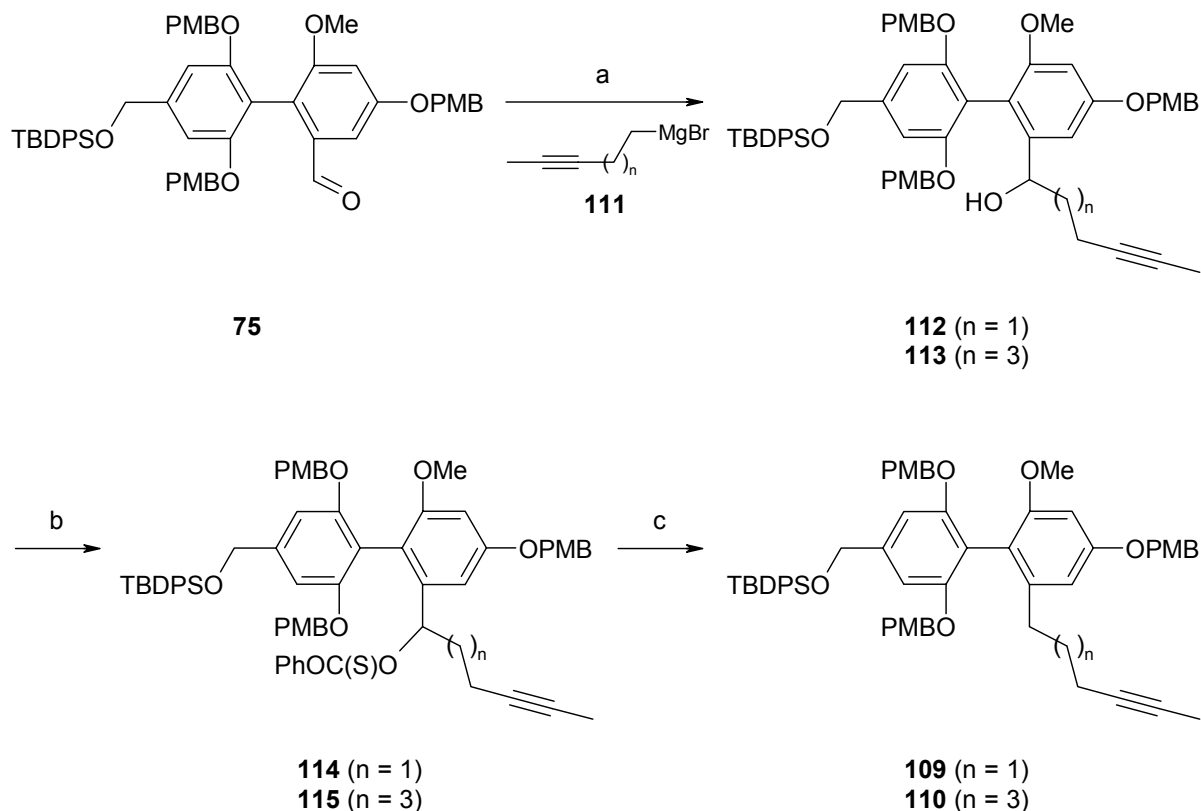


Abb. 39: Reaktionssequenz zur Darstellung der Alkine **109** und **110**. a) **111**, THF, 0 °C, 2 h, 87 % (**112**), 66 % (**113**). b) PhOC(S)Cl, Pyridin, CH₂Cl₂, – 20 °C, 1 h → RT, 12 h, 94 % (**114**), 90 % (**115**). c) ⁿBu₃SnH, AIBN, Toluol, 75 °C, 12 h, 83 % (**109**), 76 % (**110**).

2.5.10 Einführung der zweiten Alkylkette

Nach Entwicklung einer effizienten Synthese für die Alkine **109** und **110** wurden nun Untersuchungen zur Einführung der zweiten Alkylkette in Angriff genommen. Dazu wurde als Testsubstrat Benzylbromid **116** verwendet, welches aus Benzylalkohol **46** in einer Eintopfreaktion unter Verwendung von Lithiumbromid, Methansulfonsäureanhydrid und 2,6-Lutidin in THF erhältlich ist (Abb. 40).^{78,101}

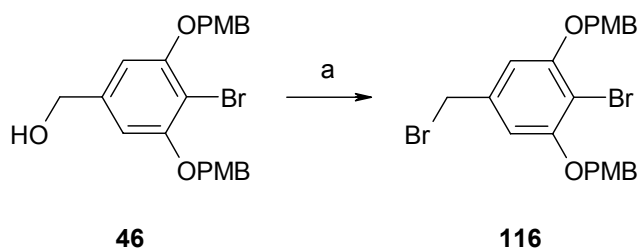


Abb. 40: Herstellung des benzylichen Bromids **116**. a) LiBr, Ms_2O , 2,6-Lutidin, THF, $0\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, 48 h, 77 %.

Das benzyliche Bromid sollte durch ein geeignetes C-Nucleophil substituiert werden. Im Gegensatz zum Mesylat **80** oder den Benzylhalogeniden **82** und **83** müßte **116** reaktiver sein, weil die anzugreifende benzyliche Position in **116** sterisch für jedes Nucleophil gut zugänglich ist. In zahlreichen Versuchen wurde Testsubstrat **116** nun unter verschiedenen Bedingungen mit Grignardverbindungen oder Cupraten umgesetzt. Die Ergebnisse sind in Abb. 41 und Tabelle 5 zusammengefaßt.

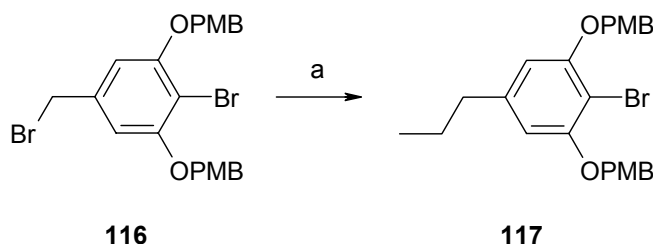


Abb. 41: Nucleophile Substitutionsreaktion an **116**. a) siehe Tabelle 5.

Versetzte man eine Lösung von **116** in THF mit Ethylmagnesiumbromid, so erhielt man eine unselektive Reaktion (Tabelle 5, Eintrag 1).¹⁰² Reaktion mit Ethylcuprat führte in THF in mäßiger Ausbeute zum gewünschten Substitutionsprodukt **117**, während in Diethylether kaum Umsatz zu beobachten war (Tabelle 5, Eintrag 2 und 3).¹⁰³ Bei Verwendung von Ethylmagnesiumbromid und Li_2CuCl_4 als Katalysator konnten schließlich gute Ergebnisse erzielt werden (Tabelle 5, Eintrag 4 - 8).¹⁰⁴ In Abhängigkeit von der Temperatur wurde **117** in Ausbeuten zwischen 45 und 70 % erhalten, wobei die besten Resultate bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht wurden. Reaktion von **116** mit einem aus ⁿButyllithium und Kupfer(I)-iodid hergestellten Cuprat (R_2CuLi) führte zu einem komplexen Gemisch (Tabelle 5, Eintrag 9).¹⁰⁵

Tabelle 5: Nucleophile Substitution an **116**.

Eintrag	Reaktionsbedingungen	Resultat
1	EtMgBr (1 Äq.), THF, 0 °C → RT, 16 h	unselektiv
2	EtMgBr (1 Äq.), CuI (1 Äq.), Et ₂ O, – 40 °C, 1 h → RT, 16 h	wenig Umsatz
3	EtMgBr (3 Äq.), CuI (1.5 Äq.), THF, – 40 °C, 1 h → RT, 12 h	117 (50 %)
4	EtMgBr (1 Äq.), Li ₂ CuCl ₄ (5 Mol-%), THF, RT, 16 h	117 (45 %)
5	EtMgBr (1 Äq.), Li ₂ CuCl ₄ (5 Mol-%), THF, – 20 °C → RT, 12 h	117 (55 %)
6	EtMgBr (1 Äq.), Li ₂ CuCl ₄ (5 Mol-%), THF, – 30 °C → – 10 °C, 3 h	117 (70 %)
7	EtMgBr (1 Äq.), Li ₂ CuCl ₄ (5 Mol-%), THF, – 40 °C → – 10 °C, 3 h	117 (69 %)
8	EtMgBr (1 Äq.), Li ₂ CuCl ₄ (5 Mol-%), THF, – 65 °C → RT, 12 h	kein Umsatz
9	ⁿ BuLi (2.2 Äq.), CuI (1.1 Äq.), THF, – 50 °C, 1 h → RT, 12 h	Zersetzung

Nachdem eine geeignete Methode zur Einführung der zweiten Alkylkette gefunden worden war, konnte mit der eigentlichen Synthese vorangeschritten werden. Dazu mußten zunächst die Benzylbromide **120** und **121** hergestellt werden. Entschützung des Silylethers in **109** bzw. **110** mit Tetrabutylammoniumfluorid in THF führte in fast quantitativer Ausbeute zu den Alkoholen **118** und **119** (Abb. 42). Direkte Methoden zur Darstellung der Bromide aus den Alkoholen lieferten niedrige Ausbeuten bei unselektivem Reaktionsverlauf. Umsetzung mit Triphenylphosphin und Tetrabromkohlenstoff in CH₂Cl₂ führte überwiegend zur Zersetzung des Startmaterials, und auch die zur Darstellung von **116** erfolgreich angewendete Eintopfreaktion (LiBr, Ms₂O, 2,6-Lutidin, THF) lieferte die gewünschten Produkte in enttäuschenden Ausbeuten. Schließlich wurden die Alkohole in die jeweiligen Mesylate überführt, welche ohne weitere Reinigung mit Lithiumbromid in THF bei 60 °C substituiert wurden.^{79,106} Mit dieser Reaktionssequenz wurden die Bromide **120** und **121** in sehr guten Ausbeuten erhalten.

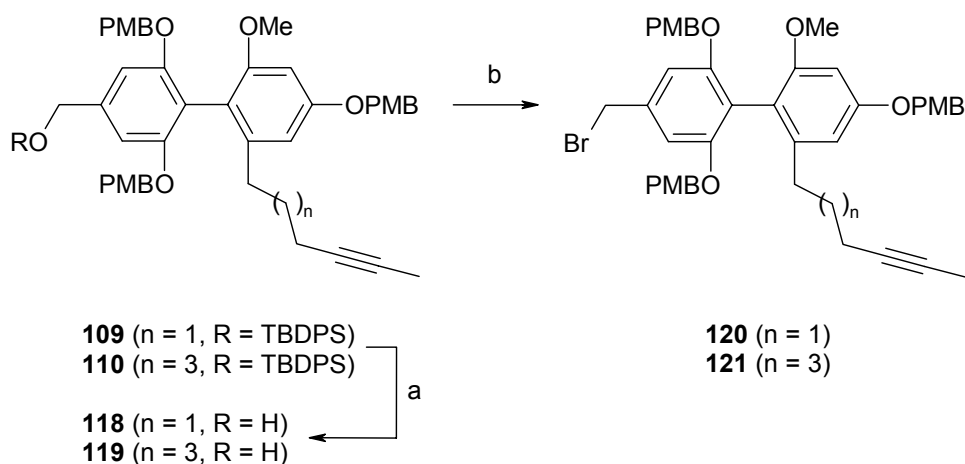


Abb. 42: Herstellung der Bromide **120** und **121**. a) TBAF, THF, RT, 2 h, 99 % (**118**), 96 % (**119**). b) (i) Ms_2O , Et_3N , CH_2Cl_2 , 0 °C, 30 min; (ii) LiBr, THF, 60 °C, 2 h, 76 % (**120**), 81 % (**121**).

Die Herstellung der Diene erfolgte analog zur Bildung von **117**. Die Benzylbromide **120** und **121** wurden in THF bei -20 °C unter Li_2CuCl_4 -Katalyse mit Undec-9-ynyl- bzw. Non-7-ynylmagnesiumbromid (**122**, $m = 3$ bzw. 1) umgesetzt (Abb. 43). Obwohl neben der gewünschten Substitution in geringem Maße Nebenreaktionen auftraten, erhielt man die Bisalkyne **123** und **124** in hohen Ausbeuten. Mit der Etablierung dieses Schrittes war es gelungen, ausgehend von Aldehyd **75** in sieben Schritten und sehr guter Gesamtausbeute die für die Totalsynthese wichtigen Vorläuferverbindungen **123** und **124** herzustellen.

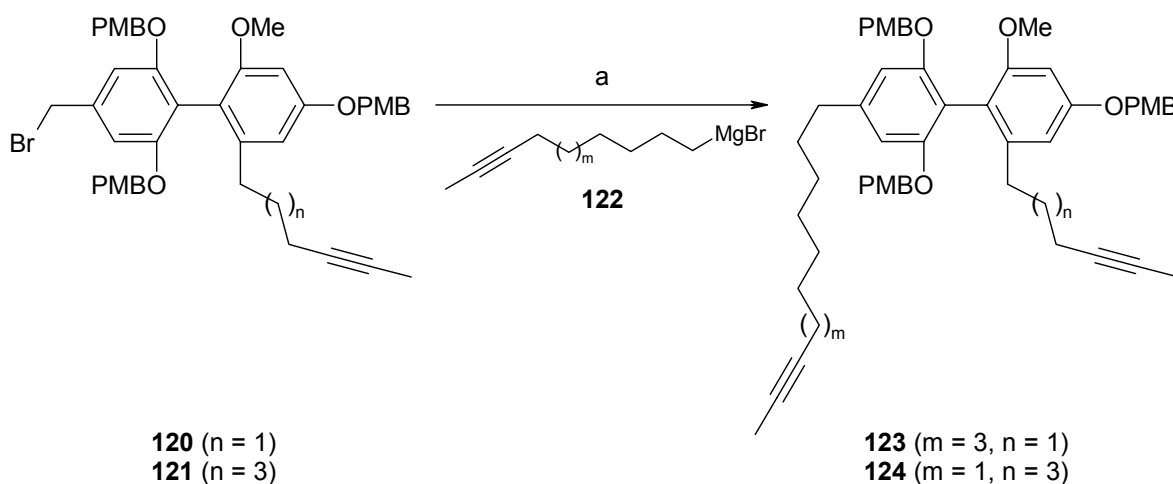


Abb. 43: Einführung der zweiten Alkylkette. a) **122**, Li_2CuCl_4 , THF, -20 °C, 1 h, 80 % (**123**), 73 % (**124**).

2.5.11 Herstellung der Diene **137** und **138**

Dieselbe Strategie konnte auch für die Synthese der analogen Diene **137** und **138** angewendet werden. Ausgangspunkt war wiederum Aldehyd **75**, welcher durch Umsetzung mit But-3-enyl- bzw. Hex-5-enylmagnesiumbromid (**125**, $n = 1$ bzw. 3) in guten Ausbeuten zu den benzyllischen Alkoholen **126** und **127** transformiert werden konnte (Abb. 44). Diese wurden in die jeweiligen Thiocarbonate **128** und **129** überführt, deren Abbau mit Tributylzinnhydrid und AIBN in Toluol bei $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ die Alkene **130** und **131** in exzellenten Ausbeuten lieferte. Analog zu den entsprechenden Reaktionen in der Synthese der Diene **123** und **124** wurde auch in diesen radikalischen Umsetzungen keine intramolekulare Addition des zwischenzeitlich auftretenden Benzylradikals an die Doppelbindung beobachtet. Der Silylether wurde mit Tetrabutylammoniumfluorid entfernt, wobei die freien Alkohole **132** bzw. **133** in hervorragenden Ausbeuten isoliert werden konnten. Umsetzung mit Methansulfonsäureanhydrid und Triethylamin in CH_2Cl_2 führte zu den Mesylaten, die sofort mit Lithiumbromid in THF in die Benzylbromide **134** und **135** überführt wurden. Deren Bromid wurde dann durch die zweite Alkylkette ersetzt. Dazu wurde eine Lösung von **134** bzw. **135** und katalytischen Mengen an Li_2CuCl_4 in THF bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Dec-9-enyl- bzw. Oct-7-enylmagnesiumbromid (**136**, $m = 3$ bzw. 1) versetzt, was zur Bildung der gewünschten Diene **137** und **138** führte.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, daß mit dieser Synthesestrategie ein geeigneter Zugang sowohl für die Diene **137** und **138** als auch für die Bisalkine **123** und **124** gefunden werden konnte. Im Anschluß sollte nun zum einen die Ringschlußmetathese der Diene und zum anderen die Ringschlußalkinmetathese der Diene untersucht werden.

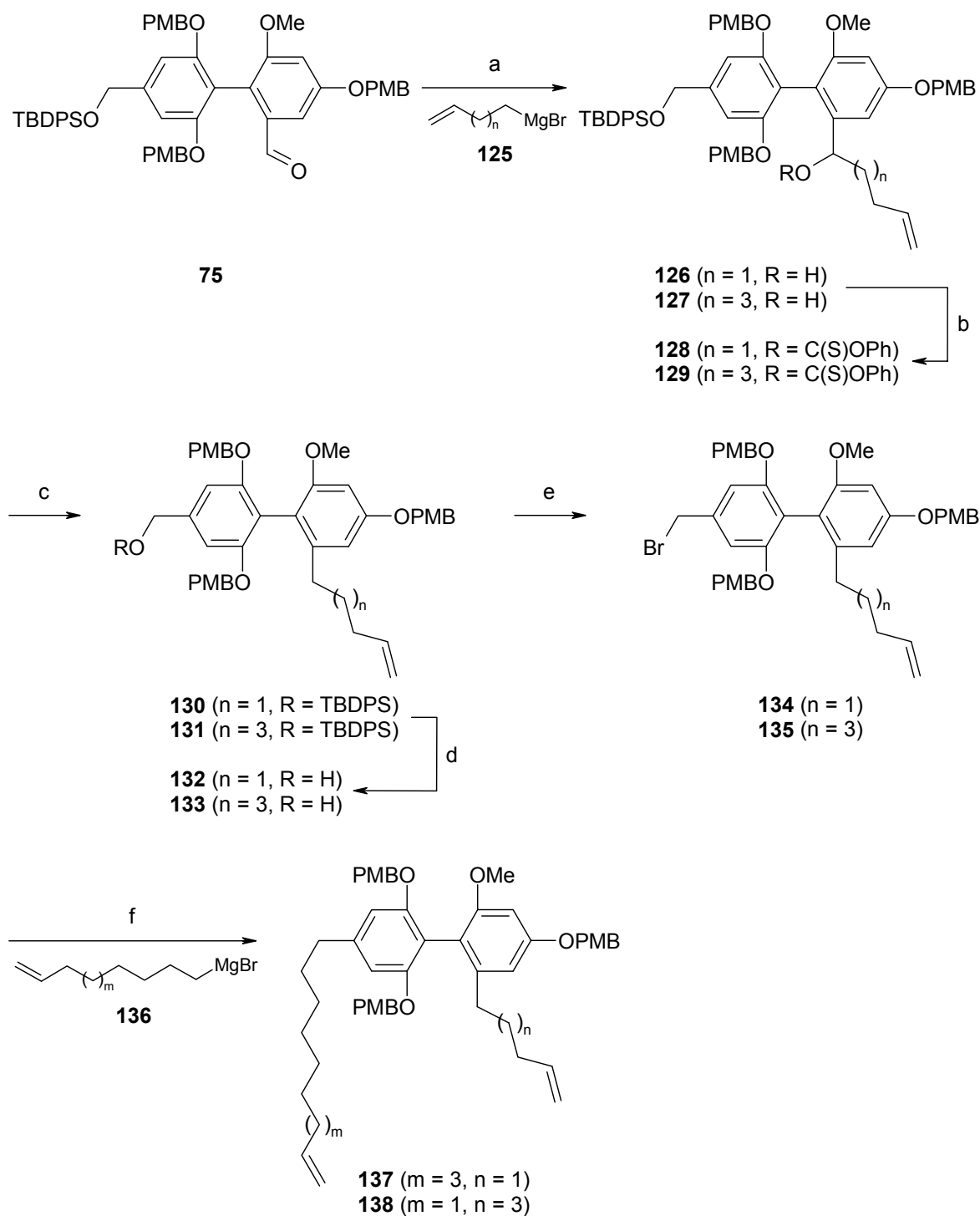


Abb. 44: Synthese der Diene **137** und **138**. a) **125**, THF, 0 °C, 1 h, 82 % (**126**), 79% (**127**). b) PhOC(S)Cl, Pyridin, CH₂Cl₂, – 20 °C, 1 h → RT, 12 h, 94 % (**128**), 78 % (**129**). c) ⁿBu₃SnH, AIBN, Toluol, 75 °C, 12 h, 97 % (**130**), 82 % (**131**). d) TBAF, THF, RT, 2 h, 99 % (**132**), 95 % (**133**). e) Ms₂O, Et₃N, CH₂Cl₂, 0 °C, 30 min; (ii) LiBr, THF, 60 °C, 2 h, 73 % (**134**), 77 % (**135**). f) **136**, Li₂CuCl₄, THF, – 20 °C, 1 h, 65 % (**137**), 66 % (**138**).

2.5.12 Ringschlußolefinmetathese der Diene **137** und **138**

Im allgemeinen liefert die Ringschlußolefinmetathese beim Aufbau von Makrocyclen Gemische der (*E*)- und (*Z*)-Cycloalkene, wobei in den meisten Fällen das (*E*)-Isomer überwiegt.^{4a,107} Für die Totalsynthese der Turriane **25** und **26** wurde allerdings das (*Z*)-Isomer benötigt. Bei der Synthese des vollständig gesättigten Turrianderivats **23** spielt das (*E/Z*)-Verhältnis keine entscheidende Rolle, da im Endprodukt keine Doppelbindung mehr vorliegt. In den Experimenten zur RCM wurden der von GRUBBS entwickelte Ruthenium-Benzyliden-Komplex **3**¹² und der von FÜRSTNER und HILL entwickelte Ruthenium-Phenylindenyliden-Komplex **8** eingesetzt (Abb. 45).²¹

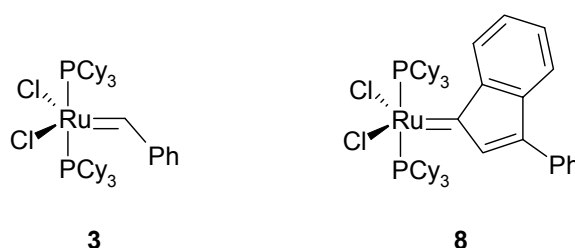


Abb. 45: Metathesekatalysatoren **3** und **8**.

Bei der Umsetzung der Diene **137** und **138** mit katalytischen Mengen von **3** bzw. **8** in CH₂Cl₂ unter Rückfluß erhielt man in guten Ausbeuten die makrocyclischen Alkene **139** und **140** (Abb. 46 und Tabelle 6). Wie erwartet wurden die Produkte jeweils als (*E/Z*)-Gemisch gebildet. Im Fall von **137** zeigte sich weder mit Rutheniumkomplex **3** noch mit Ruthenium-Katalysator **8** eine besondere Selektivität zugunsten eines Isomers (Tabelle 6, Eintrag 1 und 2). Im Vergleich dazu erhielt man bei der Umsetzung von **138** eine signifikante Änderung der Selektivität zugunsten des (*E*)-Isomers (Tabelle 6, Eintrag 3 und 4). Dieses Ergebnis war zwar im Prinzip nicht überraschend, dennoch ist erstaunlich, wie stark sich das (*E/Z*)-Verhältnis bei der RCM ändert, wenn die Stelle, an welcher der Makrocyclus geschlossen wird, um lediglich zwei Kohlenstoffatome verschoben wird.¹⁰⁸ Sowohl per Flashchromatographie als auch mittels präparativer HPLC gelang es nicht, die Isomere voneinander zu trennen.

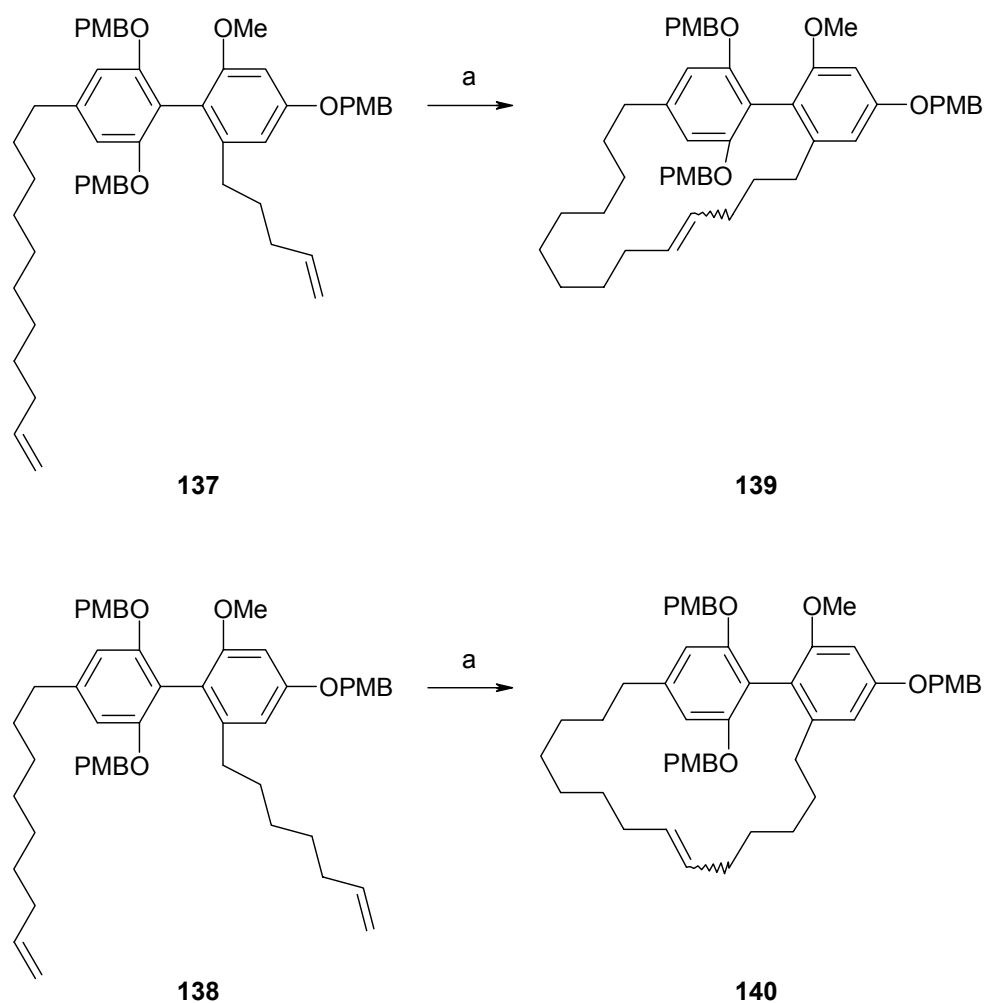


Abb. 46: RCM von **137** und **138**. a) siehe Tabelle 6.

Tabelle 6: RCM von **137** und **138**.

Eintrag	Substrat	Produkt	t [h]	Ausbeute [%]	<i>E:Z</i>
1	137	139	4	78 ^[a]	1.2:1
2	137	139	1	76 ^[b]	1:1.1
3	138	140	2	73 ^[a]	5.8:1
4	138	140	3	84 ^[b]	6.9:1

^[a] **3** (5 Mol-%), CH₂Cl₂, Rückfluß; ^[b] **8** (5 Mol-%), CH₂Cl₂, Rückfluß.

Somit ist die Ringschlußolefinmetathese nur für die Darstellung des gesättigten Turrians **23** von Nutzen, weil die entstehende Doppelbindung im nächsten Schritt hydriert wird. Um die Turriane **25** und **26**, die jeweils ein (*Z*)-Olefin im Cyclus beinhalten, zu synthetisieren, wurden im

folgenden Untersuchungen bezüglich der Ringschlußalkinmetathese mit den Bisalkinen **123** und **124** durchgeführt.

Es bleibt festzuhalten, daß mit dem gegenwärtigen Wissen über die Ringschlußmetathese im voraus keine verlässlichen Aussagen bezüglich der (*E/Z*)-Selektivität bei Makrocyclisierungen gemacht werden können.

2.5.13 Ringschlußalkinmetathese der Diene **123** und **124**

Um die Problematik der (*E/Z*)-Selektivität bei der RCM zu umgehen, sollte nun die Reaktionssequenz aus RCAM und stereoselektiver Hydrierung studiert werden. Für die Alkinmetathese wurden bisher überwiegend drei verschiedene Katalysatorsysteme entwickelt.^{4a} In Rahmen unsererer Studien wurden zwei davon zur Anwendung gebracht, zum einen der von SCHROCK entwickelte Wolfram-Alkylidin-Komplex **11**^{31,32} und zum anderen das von MORTREUX etablierte *in situ*-System aus Mo(CO)₆ und einem Phenoladditiv.³⁰ Alle Umsetzungen der Diene **123** und **124** in der RCAM lieferten die entsprechenden Cycloalkine **141** und **142** in guten bis hervorragenden Ausbeuten (Abb. 47 und Tabelle 7). Zunächst wurden die Diene mit katalytischen Mengen von **11** in Toluol bei 80 °C umgesetzt. In Ausbeuten von 64 bzw. 61 % wurden die Cycloalkine **141** und **142** erhalten, wobei der Umsatz allerdings auch nach 16 h nicht vollständig war (Tabelle 7, Eintrag 1 und 4). Aufgrund der geringen Unterschiede in der Polarität von Ausgangsverbindungen und Produkten war die Isolierung per Chromatographie relativ aufwendig. Bei Verwendung von Mo(CO)₆ als Katalysator und 4-Trifluormethylphenol als Additiv beobachtete man sowohl für **123** als auch für **124** vollständigen Umsatz. In beiden Fällen konnten die Reaktionszeiten verkürzt und die Ausbeuten gesteigert werden, so daß man **141** in 83 % und **142** in 76 % erhielt (Tabelle 7, Eintrag 2 und 5). Obwohl diese Reaktionen in Chlorbenzol unter Rückfluß durchgeführt wurden, zeigten sie einen sehr sauberen Verlauf, was für eine hohe Stabilität der Substrate spricht. Schließlich wurden die gleichen Experimente unter Mikrowellenbestrahlung durchgeführt (Tabelle 7, Eintrag 3 und 6). Dazu wurden **123** bzw. **124** wiederum in Chlorbenzol gelöst und nach Zusatz von Mo(CO)₆ und 4-Trifluormethylphenol in der Mikrowelle auf 150 °C erhitzt. Nach nur 5 min konnte schon vollständiger Umsatz beobachtet werden. Die Ausbeuten lagen jeweils im Bereich von 70 %. Da die Reaktionszeiten in der Mikrowelle extrem verkürzt werden, kann man darauf hoffen, daß auch weniger stabile Substrate mit dem hier verwendeten Katalysatorsystem Mo(CO)₆/Phenoladditiv in einer RCAM-Reaktion umgesetzt werden können. Um allgemeinere Aussagen auf diesem Gebiet machen zu können, sind weitere Untersuchungen notwendig.

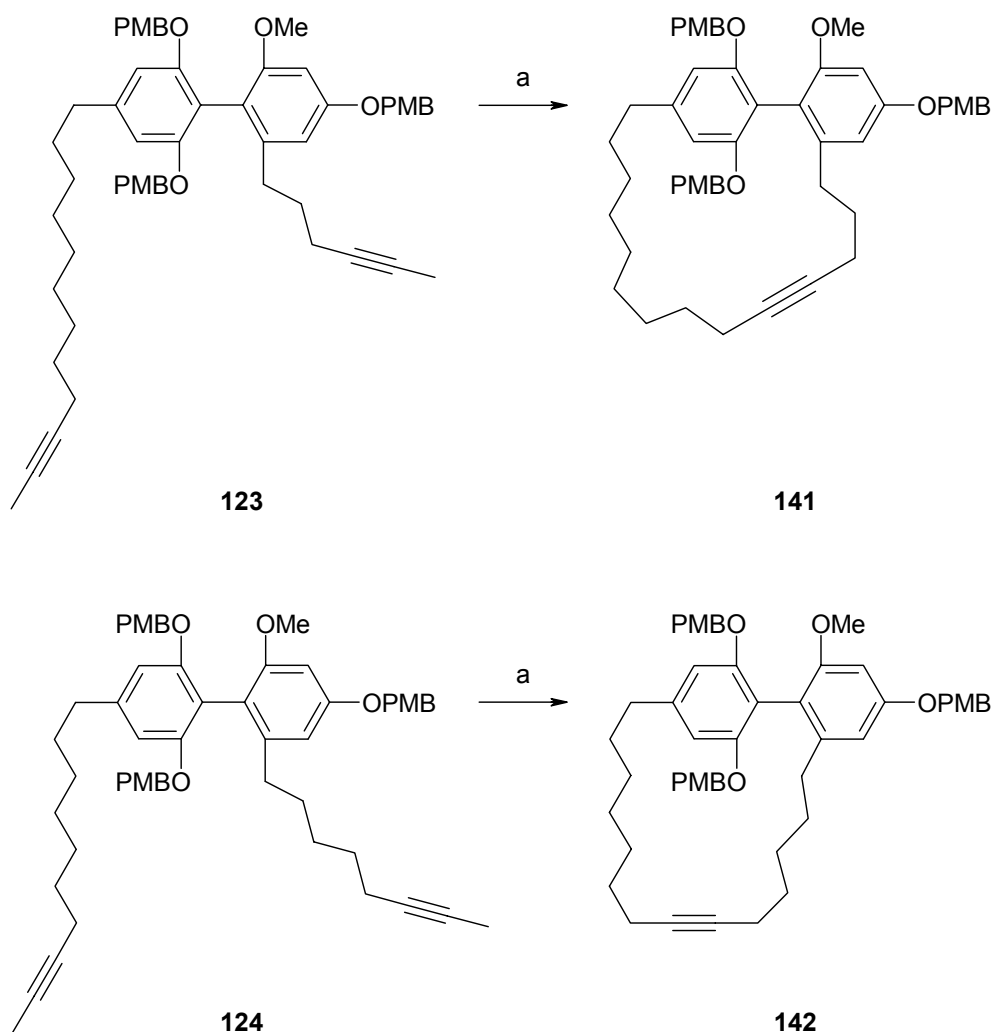


Abb. 47: RCAM der Diene **123** und **124**. a) siehe Tabelle 7.

Tabelle 7: RCAM der Diene **123** und **124**.

Eintrag	Substrat	Produkt	t	Ausbeute [%]
1	123	141	16 h	64 ^[a]
2	123	141	4 h	83 ^[b]
3	123	141	5 min	69 ^[c]
4	124	142	16 h	61 ^[a]
5	124	142	6 h	76 ^[b]
6	124	142	5 min	71 ^[c]

^[a] **11** (10 Mol-%), Toluol, 80 °C; ^[b] Mo(CO)₆ (10 Mol-%), 4-Trifluormethylphenol (1 Äq.), Chlorbenzol, Rückfluß; ^[c] Mo(CO)₆ (10 Mol-%), 4-Trifluormethylphenol (1 Äq.), Chlorbenzol, Mikrowelle, 150 °C.

2.5.14 LINDLAR-Hydrierung und Abspaltung der Schutzgruppen

Um die Synthese der Turriane **25** und **26** zum Abschluß zu bringen, mußten die Alkingruppen stereoselektiv zum (*Z*)-Olefin hydriert und die PMB-Schutzgruppen abgespalten werden.¹⁰⁹ Wegen der Oxidationsempfindlichkeit der freien Phenole wurde beschlossen, zunächst zu hydrieren und die PMB-Gruppen erst auf der letzten Stufe zu entfernen. Zur selektiven Bildung der (*Z*)-Doppelbindung wurden **141** und **142** mit Wasserstoff unter Zusatz von LINDLAR-Katalysator und Chinolin reduziert (Abb. 48). Sowohl (*Z*)-**139** als auch (*Z*)-**140** wurden in fast quantitativer Ausbeute erhalten. Es konnte somit gezeigt werden, daß die Reaktionssequenz aus RCAM und LINDLAR-Hydrierung im Gegensatz zur RCM geeignet ist, um stereoselektiv die gewünschten (*Z*)-Olefine zu erhalten.

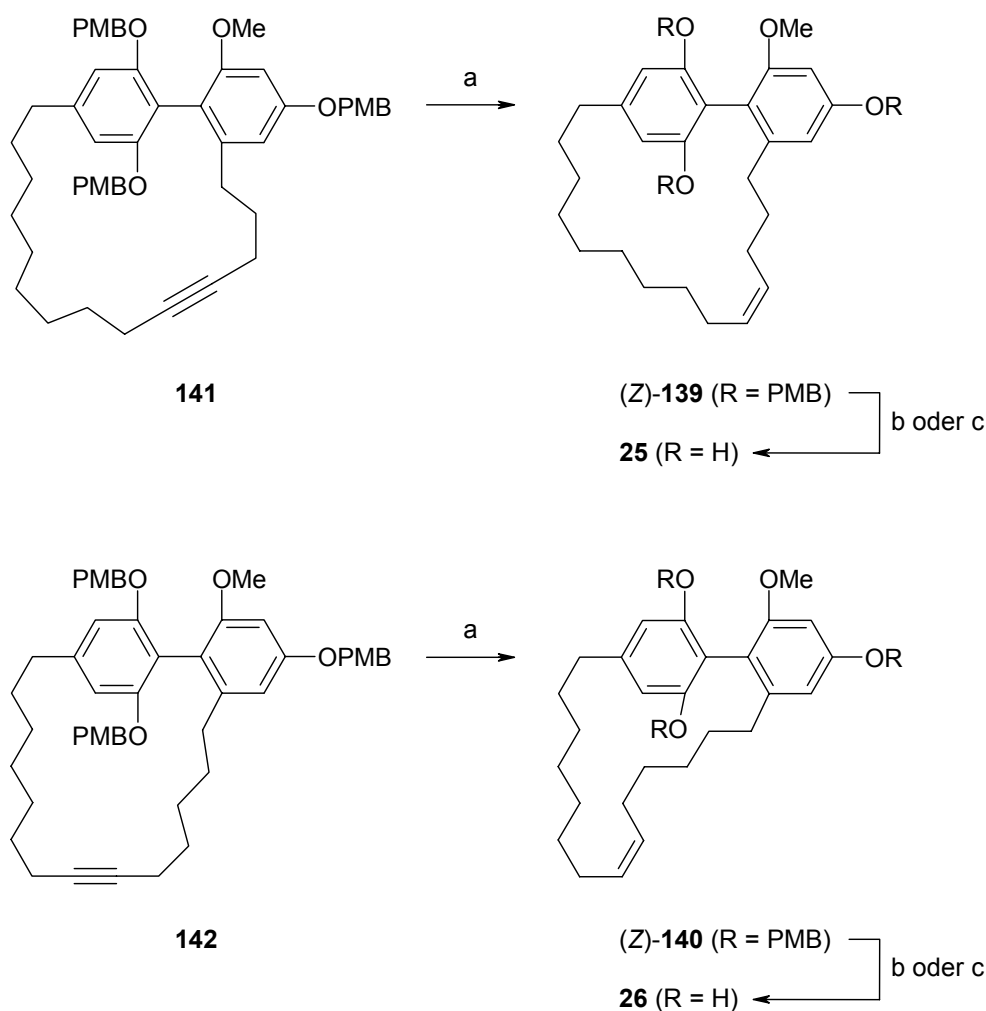


Abb. 48: LINDLAR-Hydrierung und Abspaltung der Schutzgruppen. a) H₂ (1 atm), LINDLAR-Kat, Chinolin, EE bzw. EE/MeOH, RT, 6 h bzw. 2 h, 97 % ((*Z*)-**139**), 96 % ((*Z*)-**140**). b) TMSCl, SnCl₂, 1,3,5-Trimethoxybenzol, 70 °C, 30 min, 39 % (**25**), 46 % (**26**). c) BF₃·OEt₂, EtSH, -20 °C → RT, 16 h, 50 % (**25**), 54 % (**26**).

Die Abspaltung der Schutzgruppen gestaltete sich schwieriger als erwartet. Bis zu dieser Stufe erwiesen sich die PMB-Ether während der Synthese als geeignete Schutzgruppen. Für ihre Abspaltung sind mehrere Methoden beschrieben, von denen einige als sehr mild gelten.⁶⁰

Obwohl sich Testversuche mit diversen Vorläuferverbindungen (wie z. B. **43** und **49**) als vielversprechend erwiesen, konnte zunächst keine selektive Entschützung des Alkens (*Z*)-**139** erreicht werden. Weder unter Standardbedingungen (TFA, CH₂Cl₂) noch mit Essigsäure gelang die gezielte Schutzgruppenabspaltung.¹¹⁰ Auch eine als extrem mild beschriebene Methode, bei der CBr₄ in Methanol verwendet wird, führte nicht zum Erfolg.¹¹¹ Ferner war es nicht möglich, die PMB-Gruppen direkt gegen Silylgruppen auszutauschen und diese dann zu entfernen.¹¹² Es konnte in keinem Fall eine selektive Bildung von **25** beobachtet werden. Zumeist wurde ein komplexes Gemisch gebildet, welches das gewünschte Produkt nur in Spuren enthielt (NMR und LC-MS). Als Nebenreaktion trat stets eine intramolekulare FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion auf, bei der die PMB-Gruppen in einer C-Alkylierung auf die elektronenreichen Phenole übertragen wurden. Um diese Alkylierungsreaktionen zu unterdrücken, mußten die intermediär auftretenden PMB-Kationen abgefangen werden. Umsetzung unter reduktiven Bedingungen mit NaCNBH₃ und BF₃·OEt₂ brachte überwiegend Zersetzungsprodukte bei geringem Umsatz.¹¹³ Verwendung von Cer(III)-chlorid und Natriumiodid in Acetonitril führte ebenfalls nicht zum Erfolg.¹¹⁴ Schließlich lieferten auch alle Versuche unter Zusatz eines großen Überschusses von verschiedenen Abfangreagenzien (ca. 10 Äq. Ethanthiol, *p*-MeSC₆H₄OMe, Anisol oder 1,3,5-Trimethoxybenzol) nicht das gewünschte Produkt.¹¹⁵

Zur Erhöhung der Wahrscheinlichkeit, die intramolekulare C-Alkylierung zu unterdrücken, wurde schließlich das Abfangreagenz als Lösungsmittel verwendet. Allerdings entstanden auch bei der Reaktion von (*Z*)-**139** mit TMSCl/SnCl₂ als LEWIS-Säure und Anisol als Lösungsmittel überwiegend Alkylierungsprodukte. Erst als die Reaktion mit TMSCl (10 Äq.)/SnCl₂ (1 Äq.) in geschmolzenem 1,3,5-Trimethoxybenzol als Lösungsmittel bei 70 °C durchgeführt wurde, erhielt man das Turrian **25** als Hauptprodukt (Abb. 48). Nach präparativer HPLC wurden 39 % des freien Phenols isoliert. Unter denselben Bedingungen erhielt man ausgehend von (*Z*)-**140** das analoge Turrian **26** in 46 % Ausbeute. Bei Verwendung von Ethanthiol als Lösungsmittel und BF₃·OEt₂ als LEWIS-Säure wurden die Ergebnisse bei der Entschützung schließlich noch verbessert. Unter diesen Bedingungen erhielt man **25** in 50 % und **26** in 54 % Ausbeute.¹¹⁶

Damit konnten die Totalsynthesen der beiden Turriane mit (*Z*)-konfigurierter Alkeneinheit zu einem erfolgreichen Abschluß gebracht werden. Ausgehend von Vanillin (**53**) und 4-Brom-3,5-dihydroxybenzoesäure (**41**) konnten **25** und **26** in 19 Stufen und sehr guten Gesamtausbeuten hergestellt werden.

2.5.15 Alternative Synthesestrategie

Bevor auf den Abschluß der Synthese des gesättigten Derivats **23** näher eingegangen werden soll, wird zunächst eine alternative Synthesestrategie aufgezeigt, welche ebenso zu den Cycloalkenen **139** und **140** führt. Oxidation der benzylichen Alkohole **132** und **133** mit Mangandioxid in CH_2Cl_2 lieferte die Aldehyde **143** bzw. **144** in praktisch quantitativen Ausbeuten (Abb. 49). Die zweite Alkylkette wurde jetzt über eine einfache Grignard-Additionsreaktion eingeführt. Dazu wurden **143** bzw. **144** in THF bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ mit den jeweiligen Grignardverbindungen **136** umgesetzt. In den erwarteten guten Ausbeuten konnten so die sekundären Alkohole **145** und **146** isoliert werden.

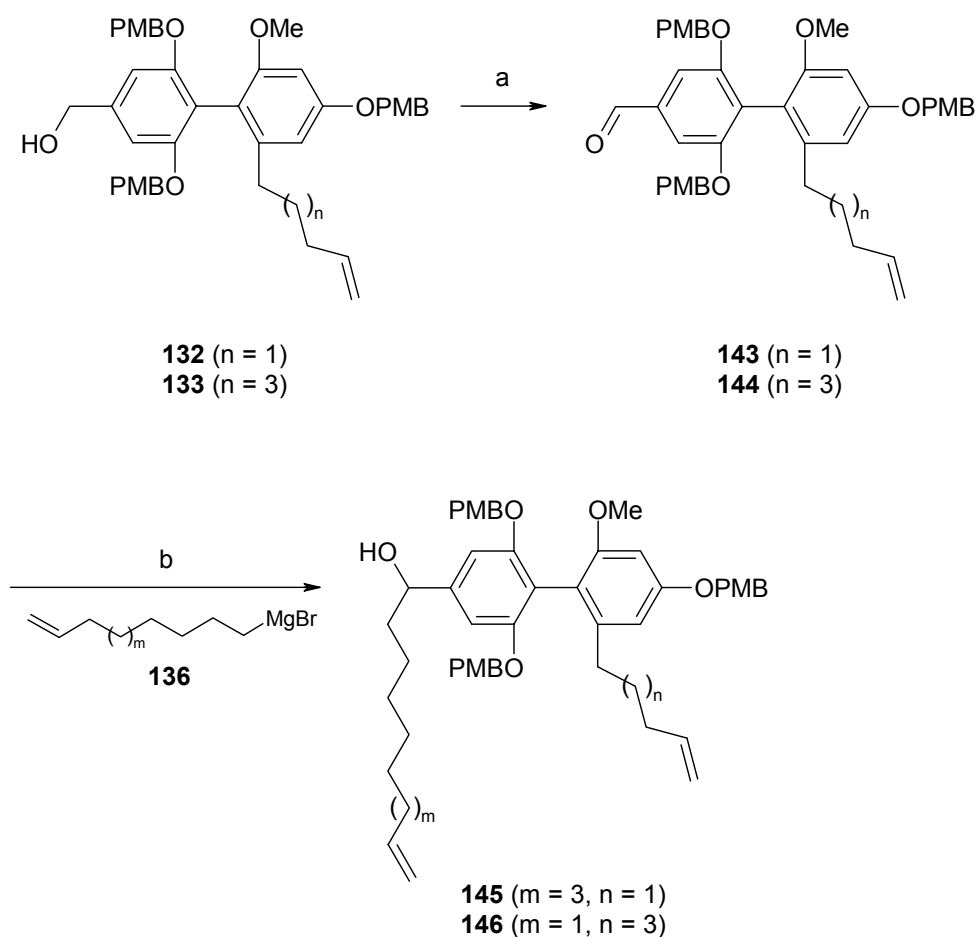


Abb. 49: Alternative Synthesestrategie. a) MnO_2 , CH_2Cl_2 , RT, 16 h, 94 % (**143**), 98 % (**144**). b) **136**, THF, $0\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h \rightarrow RT, 3 h, 85 % (**145**), 74 % (**146**).

Von **145** und **146** ausgehend sind nun zwei verschiedene Wege denkbar, um zu den makrocyclischen Alkenen **139** und **140** zu kommen (Abb. 50). Die erste Möglichkeit besteht darin, zuerst über RCM zu cyclisieren und im Anschluß daran die freie *OH*-Funktion abzubauen

(Weg **a** → **b**). Alternativ dazu könnten diese Schritte in der umgekehrten Reihenfolge durchgeführt werden (Weg **c** → **d**). Es erschien sinnvoller, zunächst die Metathesereaktion durchzuführen. Aus den bisherigen Resultaten war bekannt, daß der Schritt **d** überwiegend zu den unerwünschten (*E*)-Alkenen führt. Da sich bezüglich der Stereokontrolle der Doppelbindung im Schritt **a** keine Voraussagen machen ließen, wurde untersucht, ob in diesem Fall ein größerer Anteil des (*Z*)-Olefins erhalten wird.

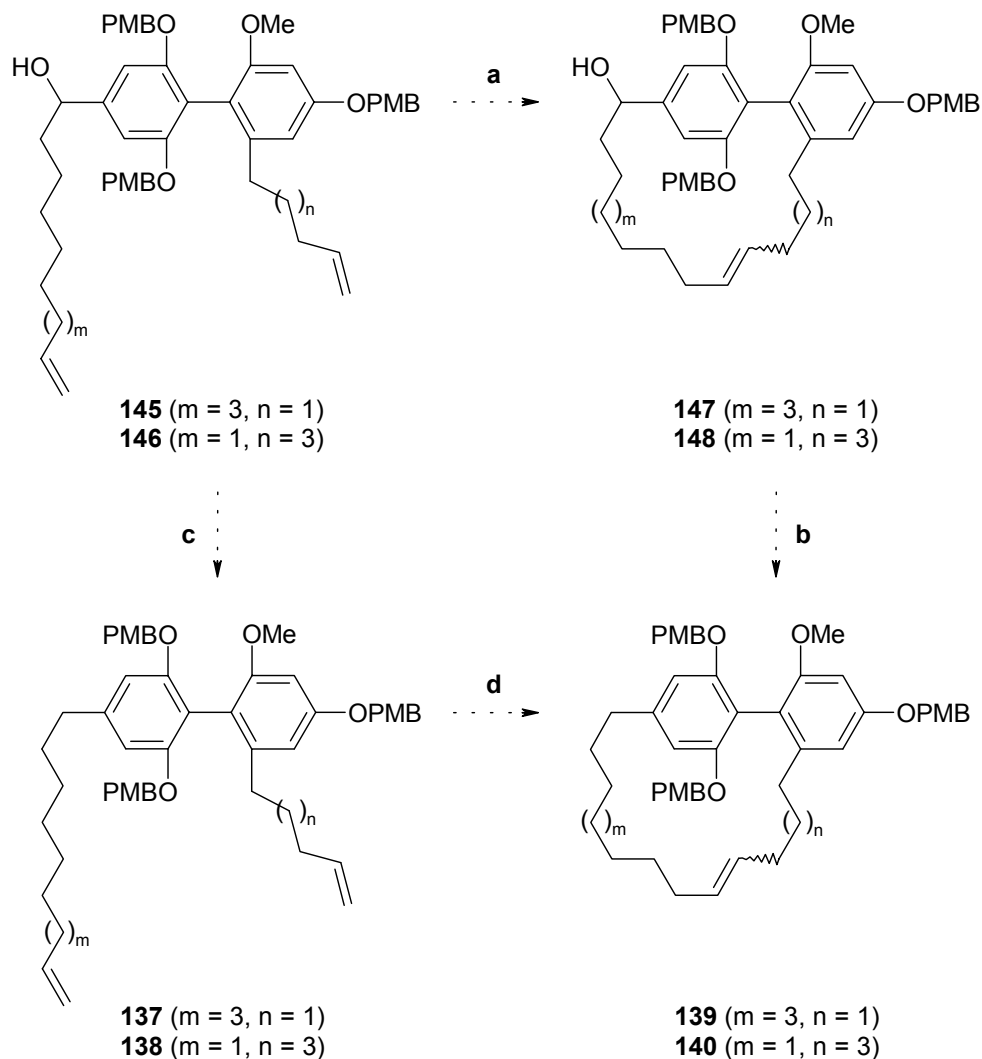


Abb. 50: Synthesemöglichkeiten ausgehend von **145** und **146**.

Analog zu den oben beschriebenen RCM-Reaktionen wurden auch die Diene **145** und **146** mit den beiden Ruthenium-Katalysatoren **3** und **8** in CH_2Cl_2 unter Rückfluß zur Reaktion gebracht (Abb. 51 und Tabelle 8). Mit dem GRUBBS-Carben **3** erhielt man ausgehend von **145** das Cycloalken **147** in 86 % Ausbeute mit einem (*E/Z*)-Verhältnis von 1:1. Vergleichbare Resultate

wurden mit Katalysator **8** erreicht (Tabelle 8, Eintrag 1 und 2). **146** cyclisierte mit beiden Katalysatoren in sehr guten Ausbeuten zum Makrocyclus **148**, allerdings erhielt man überwiegend das unerwünschte (*E*)-Isomer (Tabelle 8, Eintrag 3 und 4).

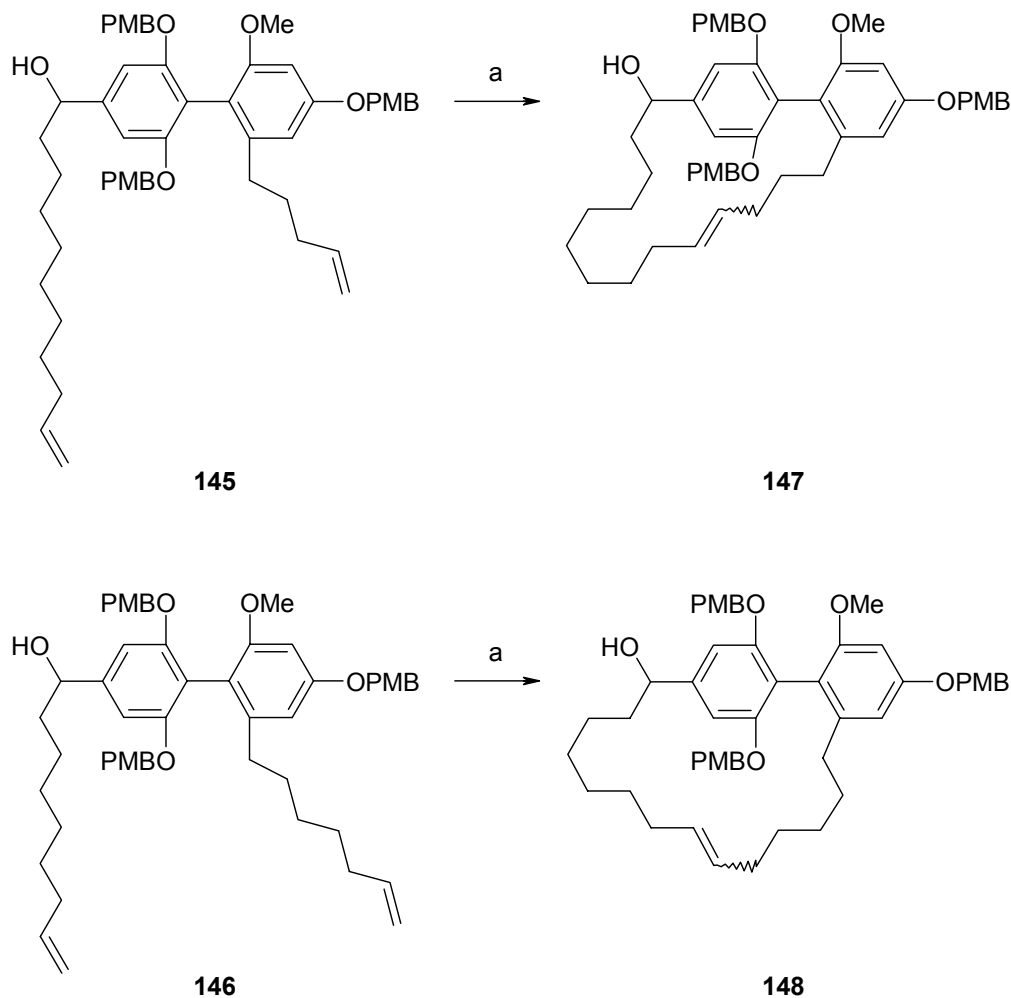


Abb. 51: RCM der Diene **145** und **146**. a) siehe Tabelle 8.

Tabelle 8: RCM der Diene **145** und **146**.

Eintrag	Substrat	Produkt	t [h]	Ausbeute [%]	<i>E</i> : <i>Z</i>
1	145	147	2	86 ^[a]	1:1
2	145	147	2	79 ^[b]	1:1
3	146	148	2	90 ^[a]	3.5:1
4	146	148	1	87 ^[b]	3.6:1

^[a] **3** (5 Mol-%), CH₂Cl₂, Rückfluß; ^[b] **8** (5 Mol-%), CH₂Cl₂, Rückfluß.

Die erzielten Ergebnisse entsprachen sowohl in bezug auf Ausbeuten als auch in Hinblick auf die Stereochemie der Produkte tendenziell den Resultaten, welche bereits bei der RCM der Diene **137** und **138** erhalten wurden. Insgesamt konnte eine (*E*)-Selektivität bei der Cyclisierung festgestellt werden. Zur Vervollständigung der Synthese wurde die schon mehrfach erfolgreich eingesetzte Methodik angewendet. Die Alkohole **147** und **148** wurden jeweils in die Thiocarbonate überführt und diese anschließend unter radikalischen Bedingungen mit Tributylzinnhydrid und AIBN in Toluol abgebaut (Abb. 52). Über zwei Stufen konnte man (*E/Z*)-**139** bzw. (*E/Z*)-**140** in guten Ausbeuten isolieren, wobei das Isomerenverhältnis unverändert blieb.

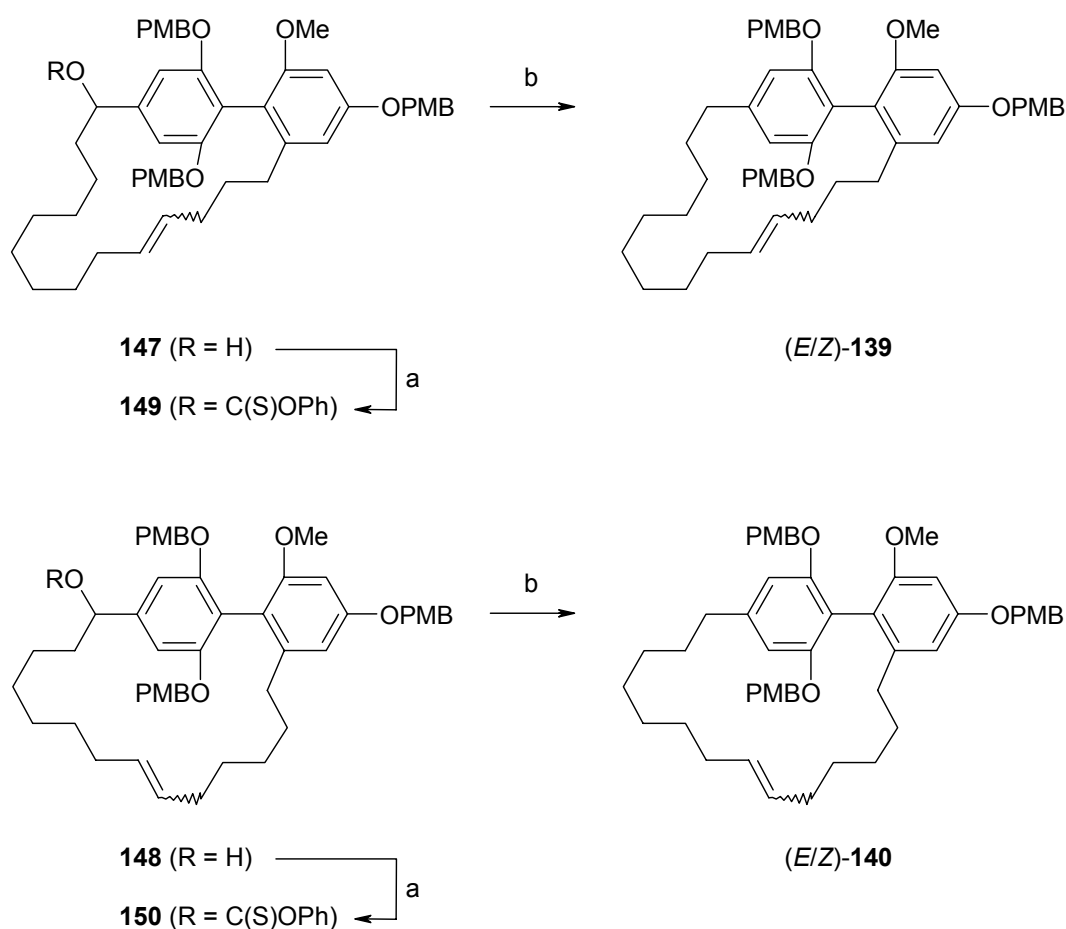


Abb. 52: Abbau der *OH*-Funktion in **147** und **148**. a) PhOC(S)Cl, Pyridin, CH₂Cl₂, – 20 °C, 1 h → RT, 12 h. b) ⁿBu₃SnH, AIBN, Toluol, 75 °C, 12 h, 58 % ((*E/Z*)-**139**), 59 % ((*E/Z*)-**140**) (jeweils über zwei Stufen).

2.5.16 Hydrierung zum gesättigten Turrian **23**

Um die bei der RCM entstandenen Olefine in das vollständig gesättigte Turrian **23** umzuwandeln, mußten die PMB-Schutzgruppen entfernt und die Alkenfunktion zum Alkan reduziert werden. Mittels Hydrierung sollte dies in einem Schritt möglich sein. Dazu wurde (*E/Z*)-**140** in Ethylacetat/Ethanol mit Wasserstoff (1 atm) unter Zusatz von Palladium auf Aktivkohle umgesetzt (Abb. 53). Tatsächlich wurden alle drei PMB-Gruppen abgespalten und zusätzlich das Olefin reduziert. Nach 24 h erhielt man **23** in 87 % Ausbeute. Des weiteren konnte man auch (*E/Z*)-**147** zum Zielprodukt umsetzen. Hydrierung mit Wasserstoff (1 atm) und Pd(OH)₂ auf Kohle als Katalysator lieferte in einem Gemisch von Essigsäure und Ethylacetat als Lösungsmittel das Turrian **23** in 73 % Ausbeute. Dabei wurden in einem Schritt die benzyliche OH-Funktion entfernt, die PMB-Gruppen abgespalten und das Olefin zum Alkan reduziert.

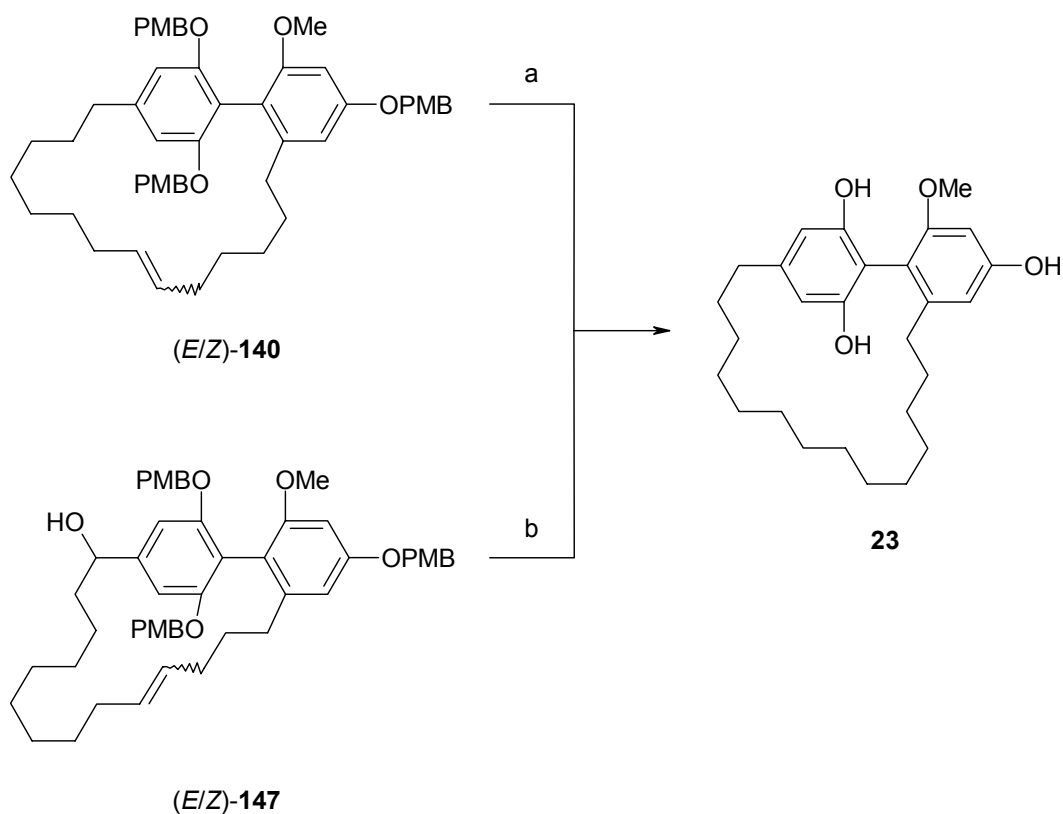


Abb. 53: Hydrierung zum gesättigten Turrian **23**. a) H₂ (1 atm), Pd/C, EE/EtOH, RT, 24 h, 87 %. b) H₂ (1 atm), Pd(OH)₂/C, HOAc/EE, RT, 48 h, 73 %.

Damit konnte auch die Synthese des gesättigten Turrians **23** zum erfolgreichen Abschluß gebracht werden. Es wurde gezeigt, daß die Olefinmetathese sehr gut zum Aufbau des Makrocyclus geeignet ist und dadurch ein effizienter Zugang zu **23** gegeben ist.

2.5.17 Weitere Variation der Synthesestrategie

Eine abschließende Überlegung soll eine weitere Variationsmöglichkeit in der Synthese näher beleuchten. Prinzipiell könnte man die Synthese der Diene (bzw. Diene) dahingehend verändern, daß eine der beiden benötigten Alkylketten schon vor der Biarylkupplung eingeführt wird. Mit dieser Strategie wäre es nicht mehr nötig, die benzyliche *OH*-Funktion zwischenzeitlich zu schützen, wodurch die gesamte Synthese verkürzt werden könnte. Um diesen alternativen Weg zu untersuchen, wurden ausgehend vom benzylichen Bromid **116** die Synthesebausteine **151** und **152** hergestellt (Abb. 54). Anschließend wurde versucht, diese Arylbromide in Biarylkupplungsreaktionen einzusetzen. Leider war es nicht möglich, **151** bzw. **152** mit den entsprechenden Oxazolinen (**63** oder **64**) zu kuppeln. Die Grignardverbindung konnte zwar gebildet werden, dennoch wurde keine Umsetzung zur Biarylverbindung beobachtet. Die Gründe hierfür sind zur Zeit noch nicht geklärt. Mit diesem unerwarteten Ergebnis wird deutlich, daß die Synthesestrategie nur dann erfolgreich ist, wenn die Alkylketten erst nach der Biarylbildung eingeführt werden.

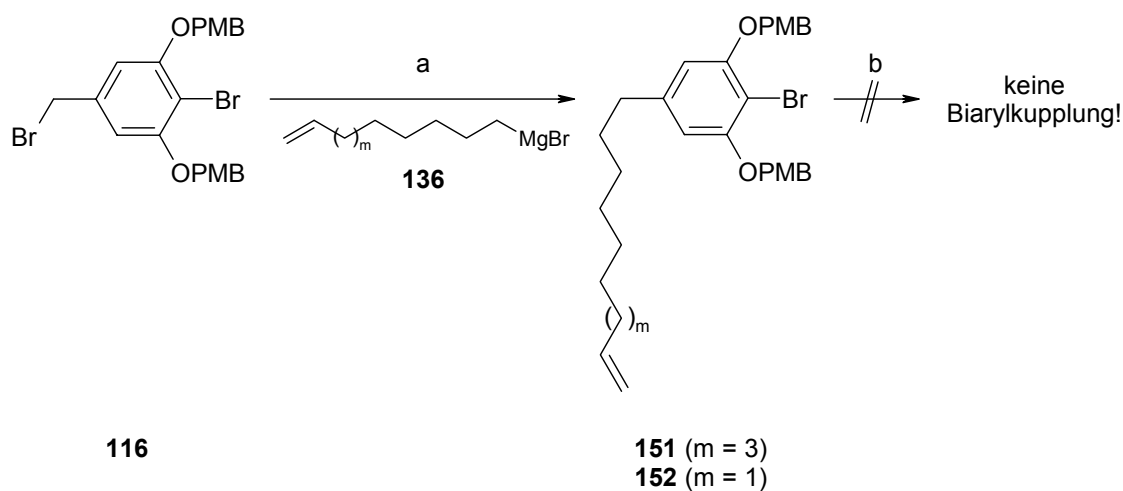


Abb. 54: Alternative Synthesemöglichkeit. a) **136**, Li_2CuCl_4 , THF, $-30\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow -10\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h, 72 % (**151**), 64 % (**152**). b) siehe Text.

2.6 Biochemische Untersuchung der Turriane

Die von uns synthetisierten Turriane wurden anschließend biochemischen Tests unterzogen. Dabei wurde die Strangspaltungsaktivität gegenüber doppelsträngiger Plasmid-DNA studiert.¹¹⁷

Wie eingangs erörtert könnten die Turriane biogenetisch mit den 5-Alkylresorcinolen verwandt sein, von denen bekannt ist, daß sie in der Gegenwart von Cu(II) unter oxidativen Bedingungen DNA spalten.⁴⁷ Deshalb sollte untersucht werden, ob die Turriane ähnliche Aktivität zeigen.

Unsere Studien wurden an einer doppelsträngigen Plasmid-DNA des Bakteriophagen Φ X174 durchgeführt. Die Sequenz (5386 bp) dieser DNA wurde schon 1977 von SANGER aufgeklärt.¹¹⁸

Plasmide sind eigenständige, ringförmige DNA-Moleküle der Bakterienzelle. Sie beinhalten Gene, welche für eine bestimmte Eigenschaft der jeweiligen Zelle verantwortlich sind. Zu den wichtigsten gehören dabei die Antibiotikaresistenzen, die im Labor als Marker dienen, um bestimmte Bakterienkolonien in einer antibiotikahaltigen Kultur zu isolieren.¹¹⁹

Als analytisches Verfahren zur Untersuchung von DNA wird die Elektrophorese-Technik eingesetzt. Mittels dieses häufig in der Biochemie, Biologie und Medizin verwendeten Verfahrens können geladene Teilchen wie DNA-Moleküle oder Proteine voneinander getrennt werden. Aufgrund ihrer negativen Ladungen wandern die DNA-Moleküle im elektrischen Feld zum positiven Pol (Anaphorese). Dabei hängt die Geschwindigkeit der Wanderung hauptsächlich von der Ladung und der Größe, aber auch von der Gestalt ab. In einem Gel, welches normalerweise aus Agarose (Agargel-Elektrophorese) oder Polyacrylamid (Polyacrylamidgel-Elektrophorese, PAGE) besteht, ist ein kompliziertes Porensystem enthalten, das die DNA-Moleküle passieren müssen. Je kleiner die Fragmente sind, desto schneller wandern sie durch das Gel. Aufgrund dieses elektrokinetischen Effekts können DNA-Moleküle nach unterschiedlicher Größe oder Topologie aufgetrennt werden.

Die Plasmid-DNA (Φ X174 RF1 DNA) kommt in drei verschiedenen Formen vor, welche im Elektropherogramm charakteristische Banden bilden (Abb. 55, Position 2):

- Supercoiled DNA (Bande I): die ringförmige Doppelhelix zeigt zusätzliche Twistungen in der Struktur.
- Nicked DNA (Bande II): ein Strang der Doppelhelix ist getrennt.
- Concatemere DNA (Bande III, sehr schwach): kommt durch Oligomerisation der DNA zustande.

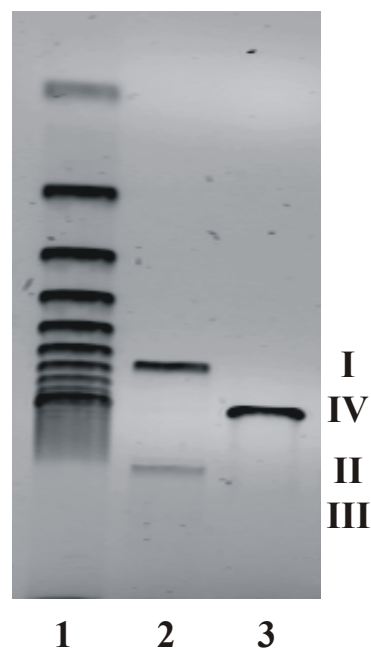


Abb. 55: Elektropherogramm. Position (1): Molekularmarker (500 bp), (2): Plasmid-DNA, (3): lineare DNA.

Zusätzlich zu den drei Banden der Plasmid-DNA in Position 2 des abgebildeten Elektropherogramms ist in Position 3 die Bande der linearen DNA (IV) gezeigt. Diese wurde aus dem Plasmid gewonnen, indem mit Hilfe eines DNA-spaltenden Enzyms (Restriktionsendonuclease Xho I) ein einziger Schnitt in der ringförmigen Plasmid-DNA erzeugt wurde.

In Position 1 befinden sich die Banden eines Molekularmarkers. Dieser stellt eine wichtige Orientierungshilfe beim Bestimmen der Größe von linearen DNA-Fragmenten dar. Der benutzte Marker zeigt ganz oben ein DNA-Bruchstück von 1000 bp an. Die weiter unten liegenden Fragmente sind jeweils um 500 bp größer. Durch Vergleich mit dem Marker stellt man fest, daß die Bande des linearen DNA-Fragments in Position 3 zwischen 5000 und 5500 bp aufweist und folglich dem erwarteten 5368 bp großen DNA-Bruchstück entspricht.

Es ist bekannt, daß Phenole von O_2 in der Gegenwart von Kupfer-Amin-Komplexen als Katalysatoren regioselektiv oxidiert werden.¹²⁰ Die entstehenden Catechole werden weiter zu *o*-Chinonen und deren Derivaten oxidiert. Während dieses Autooxidationsprozesses wird H_2O_2 produziert, das sofort Kupfer-katalysiert zu diffusionsfähigen Sauerstoffradikalen (höchstwahrscheinlich $HO\bullet$) gespalten wird, welche ernste DNA-Schäden hervorrufen können.^{120,47} Ferner wurde beobachtet, daß die katalytische Aktivität von Kupfer in diesem Prozeß bemerkenswert spezifisch ist. Kupfer kann nicht durch andere Metalle ersetzt werden, die ebenfalls die Zersetzung von H_2O_2 bewirken.¹²⁰

In Übereinstimmung damit zeigt das Agarosegel in Abb. 56, daß Turrian **23** in Gegenwart von n Butylamin und $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ gereinigte doppelsträngige Plasmid-DNA des Bakteriophagen ΦX174 spaltet (Position 11). Die Bande der supercoiled DNA (I) wurde nach 1.5 h Inkubationszeit bei 37 °C vollständig abgebaut. Die Intensität der nicked DNA-Bande (II) nahm stark zu, und auch die Bande der linearen DNA (IV) konnte beobachtet werden. Fast alle anderen getesteten Übergangsmetallsalze (Position 5, 7 - 10, 12) zeigten keine Aktivität. Geringe Aktivität konnte nur für Mn(II) (Position 6) beobachtet werden.

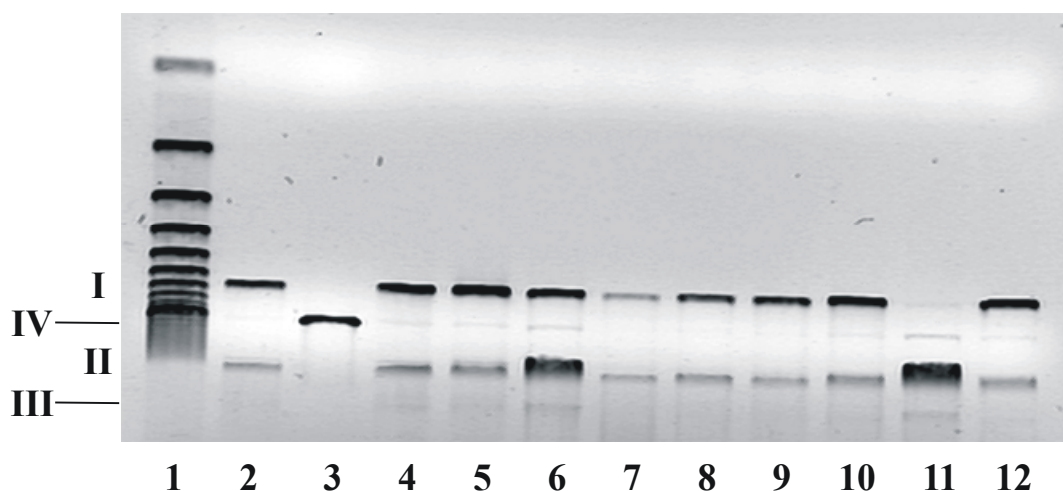


Abb. 56: Elektropherogramm. DNA-Spaltung, die von Turrian **23** in der Gegenwart von n Butylamin und verschiedenen Metallsalzen nach 1.5 h Inkubationszeit bei 37 °C hervorgerufen wurde. Position (1): Molekularmarker (500 bp), (2): Blindprobe (nur DNA), (3): lineare DNA, (4) DNA + **23** + n BuNH₂, (5) DNA + **23** + n BuNH₂ + Cr(III), (6) DNA + **23** + n BuNH₂ + Mn (II), (7) DNA + **23** + n BuNH₂ + Fe (III), (8) DNA + **23** + n BuNH₂ + Fe(II), (9) DNA + **23** + n BuNH₂ + Co(II), (10) DNA + **23** + n BuNH₂ + Ni(II), (11) DNA + **23** + n BuNH₂ + Cu(II), (12) DNA + **23** + n BuNH₂ + Zn(II).

Der Einfluß von Cu(II) wurde anschließend im Detail untersucht. Das Agarosegel in Abb. 57 macht deutlich, daß weder $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ + n Butylamin allein (Position 4) noch Turrian **23** selbst (Position 5) noch **23** + $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ in Abwesenheit von Base (Position 6) in der Lage sind, doppelsträngige DNA (scDNA) zu spalten. Nach 90 min Inkubationszeit bei 37 °C war keine Spaltungsaktivität zu erkennen. Dagegen ist eine Kombination aus **23**, $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ und n Butylamin sehr effektiv (Position 7 - 11). Sogar nach nur 10 min Inkubationszeit fand eine beträchtliche Einzelstrangspaltung statt, was aus der Intensitätsvergrößerung der nicked Form (Band II) der DNA geschlossen werden konnte. Nach 90 min war die doppelsträngige DNA (Band I) fast völlig verschwunden, und nur die nicked (Band II), concatemere (Band III) und sogar die lineare Form (Band IV) der DNA wurden detektiert.

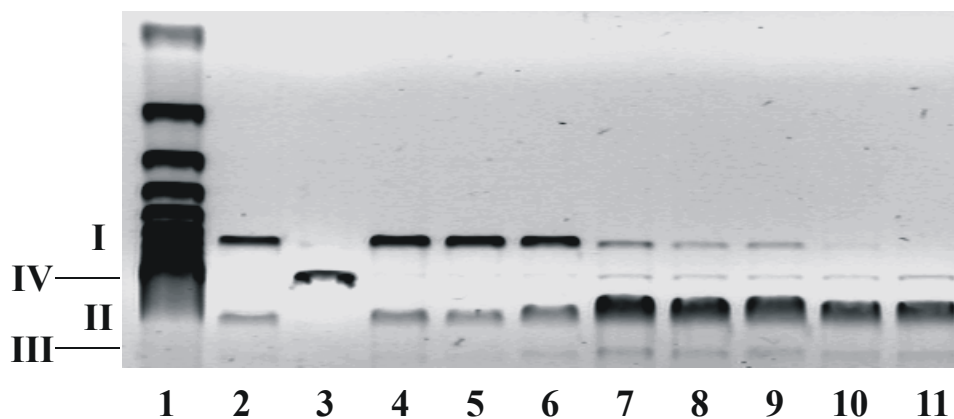


Abb. 57: Elektropherogramm. Von Turrian **23** in der Gegenwart von n -Butylamin und $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ produzierte DNA-Spaltung in Abhängigkeit von der Inkubationszeit bei $37\text{ }^\circ\text{C}$. Position (1): DNA-Marker (500 bp), (2): Blindprobe (nur DNA), (3): lineare DNA, (4): DNA + $\text{Cu}(\text{II})$ + n -BuNH $_2$, (5): DNA + **23** + n -BuNH $_2$, (6): DNA + **23** + $\text{Cu}(\text{II})$, (7) - (11): DNA + **23** + n -BuNH $_2$ + $\text{Cu}(\text{II})$ nach den folgenden Inkubationszeiten: 10 min (7), 30 min (8), 60 min (9), 90 min (10), 120 min (11).

Schließlich konnte gezeigt werden, daß sich alle drei dargestellten Turriane ähnlich verhalten (Abb. 58). Die Doppelstrangspaltung ist bei den ungesättigten Derivaten **25** (Position 5) und **26** (Position 6) im Vergleich zu **23** (Position 4) etwas stärker ausgeprägt, was an der intensiveren Bande der linearen DNA (IV) zu erkennen ist.

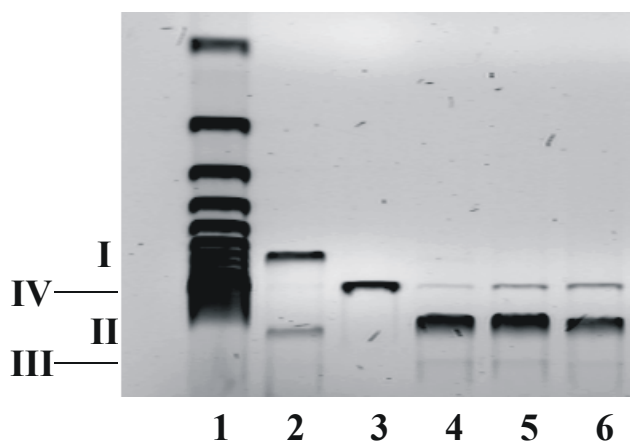


Abb. 58: Elektropherogramm. DNA-Spaltung, die von den Turriane **23**, **25** und **26** in der Gegenwart von n -BuNH $_2$ und $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ nach 1.5 h Inkubationszeit bei $37\text{ }^\circ\text{C}$ hervorgerufen wurde. Position (1): DNA-Marker (500 bp), (2): Blindprobe (nur DNA), (3): lineare DNA, (4): DNA + **23** + $\text{Cu}(\text{II})$ + n -BuNH $_2$, (5): DNA + **25** + $\text{Cu}(\text{II})$ + n -BuNH $_2$, (6): DNA + **26** + $\text{Cu}(\text{II})$ + n -BuNH $_2$.

Die erhaltenen Daten bestätigen auf anschauliche Weise die Ergebnisse, welche von HECHT für einfache 5-Alkylresorcinole wie **18** oder **20** erhalten wurden.⁴⁷ Sie lassen vermuten, daß die

DNA-Spaltungsaktivität eine allgemeine Eigenschaft von natürlich vorkommenden elektronenreichen Phenolen sein könnte.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die ersten Totalsynthesen der drei Turriane **23**, **25** und **26** entwickelt werden konnten. Dabei wurde die Biarylachse auf effiziente Weise mittels Grignardreaktion unter Verwendung einer Oxazolineinheit aufgebaut. Für die Synthese des gesättigten Vertreters **23** wurde die Ringschlußolefinmetathese als Methode zur Makrocyclisierung angewendet. Die Kombination aus Ringschlußalkinmetathese und stereoselektiver Hydrierung erwies sich als optimal bei der Herstellung der Turriane **25** und **26** mit (*Z*)-konfigurierter Olefineinheit. Der Vergleich von RCM und RCAM/LINDLAR-Hydrierung im Hinblick auf Stereoselektivität fiel klar zugunsten der letzteren Methode aus, durch die eine selektive Darstellung der makrocyclischen (*Z*)-Olefine ermöglicht wurde. Bei der RCM dagegen entstanden die Alkene als (*E/Z*)-Gemisch, wobei das ungewünschte (*E*)-Isomer bevorzugt gebildet wurde. Somit konnte erneut gezeigt werden, daß sich die RCAM als wertvolle Methode in der Naturstoffsynthese einsetzen läßt und das Potential der Metathesereaktionen erweitert. Die im Anschluß an die Totalsynthese durchgeführten biochemischen Tests verliefen überaus erfolgreich. Es konnte gezeigt werden, daß die Turriane **23**, **25** und **26** in der Lage sind, in Gegenwart von Cu(II) unter oxidativen Bedingungen doppelsträngige Plasmid-DNA zu spalten, und damit ähnliche Aktivität aufweisen wie einige 5-Alkylresorcinolderivate.¹²¹

SAT CELERITER FIT, QUIDQUID FIT SATIS BENE.

(Suet. Aug. 25)

3 Ruthenium-katalysierte Enin-Metathese

3.1 Einleitung

Neben der Olefinmetathese und der Alkinmetathese stellt die Enin-Metathese ein weiteres Anwendungsgebiet der Metathesereaktionen dar.⁵ Dabei wird ein Enin in einer metallkatalysierten Reaktion atomökonomisch zu einem Vinylcycloalken (1,3-Dien) umgelagert (Abb. 59).

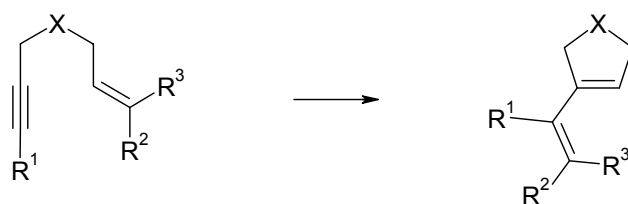


Abb. 59: Enin-Metathese.

Erstmals wurde diese Cycloisomerisierung 1985 von KATZ beschrieben.¹²² Weitere Arbeiten auf diesem Themengebiet wurden von HOYE¹²³ und von MORI¹²⁴ durchgeführt. Als Katalysatoren wurden dabei FISCHER-Carben-Komplexe (**153**) des Wolframs, Molybdäns oder Chrms verwendet (Abb. 60).

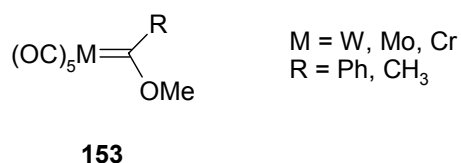


Abb. 60: FISCHER-Carben-Komplexe.

Auch die Rutheniumkomplexe **2** und **3** haben schon mehrfach Anwendung in der Enin-Metathese gefunden, wobei die wegweisenden Arbeiten von GRUBBS¹²⁵ und von MORI¹²⁶ stammen. Zeitgleich mit den hier beschriebenen Untersuchungen wurden von anderen Gruppen ebenfalls die Rutheniumkomplexe mit NHC-Liganden, **9** und **10**, in der Enin-Metathese eingesetzt.¹²⁷ Im Rahmen des nächsten Kapitels wird schließlich gezeigt werden, daß neben Metall-Carben-Komplexen auch andere Katalysatoren wie Palladiumkomplexe, PtCl₂ oder [RuCl₂(CO)₃]₂ verwendet werden können.

Bei der Metall-Carben-katalysierten Enin-Metathese werden zwei unterschiedliche Reaktionswege diskutiert, der In-En-Mechanismus und der En-In-Mechanismus (Abb. 61).^{126a,128} Im ersteren kommt es zunächst zu einem Angriff des Metallcarbens an das Alkin des Substrats **E** unter Ausbildung des Metallacyclobutens **F**. Cycloreversion und intramolekulare [2+2]-Cycloaddition führen über **G** zum Metallacyclobutan **H**, welches unter Freiwerden des Metallcarbens das Metatheseprodukt **I** liefert. Beim En-In-Mechanismus geht man davon aus, daß der erste Angriff am Olefin erfolgt. Über eine Abfolge formaler [2+2]-Cycloadditions- bzw. Cycloreversionsschritte wird schließlich das Metallcarben **M** geformt, welches mit dem nächsten Substratmolekül **E** zu Carbenkomplex **K** und Produkt **I** reagiert.

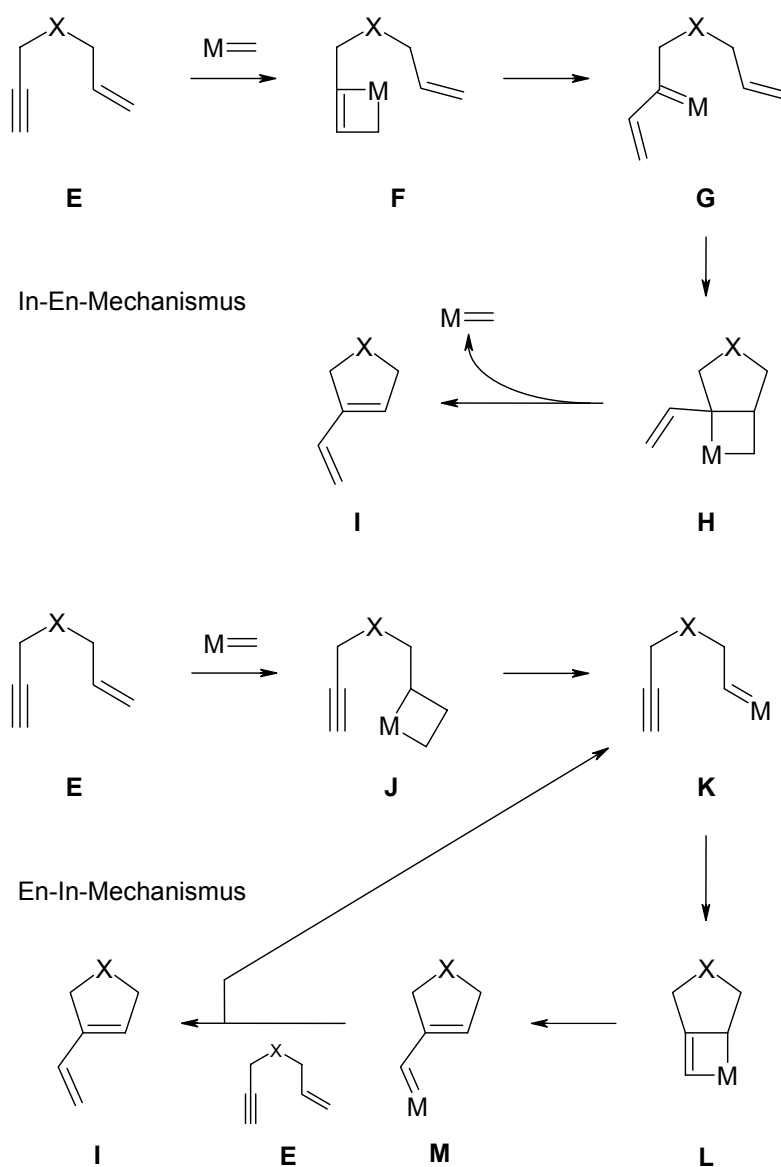


Abb. 61: Mögliche Reaktionswege bei der Enin-Metathese.

Von GRUBBS wurde über eine elegante Metathese von Dieninen berichtet.^{125,129} Intermolekulare Metathesereaktionen zwischen Alkinen und Alkenen wurden von BLECHERT eingehend untersucht.^{127a,130,131} MORI und DIVER nutzten das gleiche Prinzip zur Ethenolyse von Alkinen unter Bildung von 1,3-Dienen.^{127c,132} Wiederum von MORI stammt auch das erste Beispiel einer Ruthenium-katalysierten Ringöffnungs- und Ringschluß-Enin-Metathese.¹³³ In einigen Fällen wurde die Enin-Metathese mit einer DIELS-ALDER-Reaktion des entstandenen Diens kombiniert.^{130c,d,134} Des weiteren wurde die Enin-Metathese nicht nur zum Aufbau von verschiedenen Ringsystemen,^{126c,d,135} sondern auch in den Synthesen der Naturstoffe (-)-Stemoamid (**156**)¹³⁶ und Differolid (**159**)¹²⁸ eingesetzt (Abb. 62).

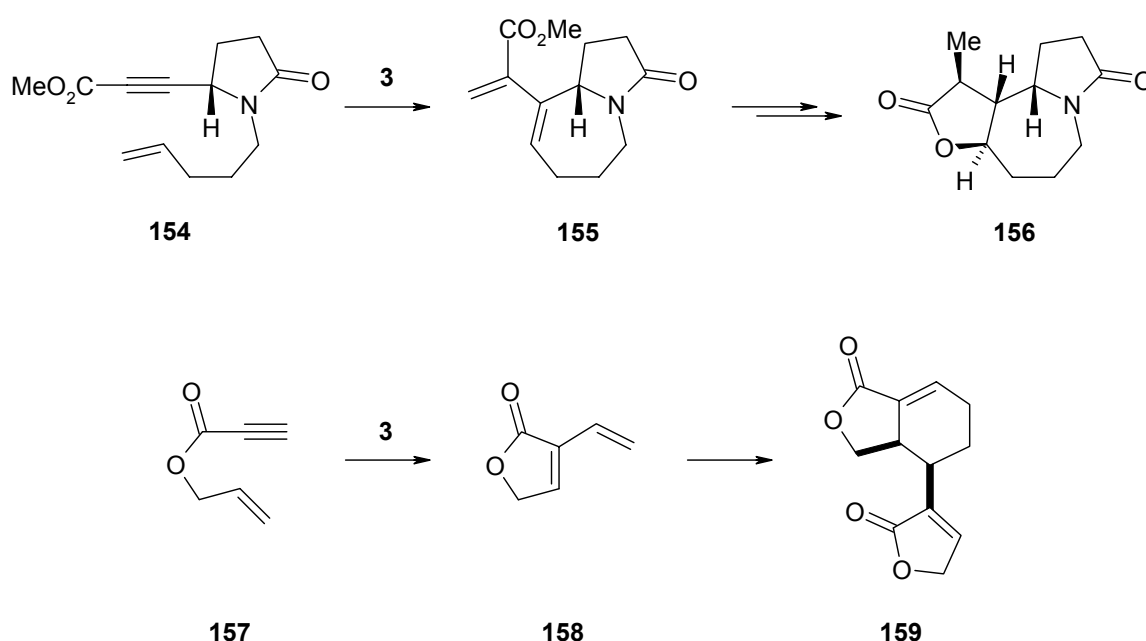


Abb. 62: Synthesen der Naturstoffe (-)-Stemoamid (**156**) und Differolid (**159**).

3.2 Problemstellung

Die Enin-Metathese hat sich in den letzten Jahren durch zahlreiche methodische Studien und einige Anwendungen in der organischen Synthese etabliert. Von hohem aktuellen Interesse sind vor allem Untersuchungen bezüglich der Einsatzmöglichkeiten der neuen Ruthenium-Katalysatoren mit NHC-Liganden. Im Rahmen dieser Arbeit sollte das Potential des Katalysators **9** in der Enin-Metathese untersucht werden. Zu diesem Zweck wurden Substrate mit unterschiedlichem Substitutionsmuster eingesetzt.

3.3 Ergebnisse und Diskussion

3.3.1 Herstellung der Substrate

Zunächst wird die Synthese der verwendeten Enine beschrieben. Alle Substrate wurden in zumeist relativ einfachen Umsetzungen in guten Ausbeuten über wenige Stufen erhalten.

Ausgehend von 2-Allyl-malonsäure-diethylester (**160**) wurden durch Alkylierung die Enine **161**¹³⁷ und **162** hergestellt (Abb. 63). In analoger Weise erhielt man aus **163**¹³⁸ durch Reaktion mit (*E*)-1,4-Dibrom-but-2-en (**164**) das Substrat **165**, welches in allylischer Position einen Bromsubstituenten trägt.

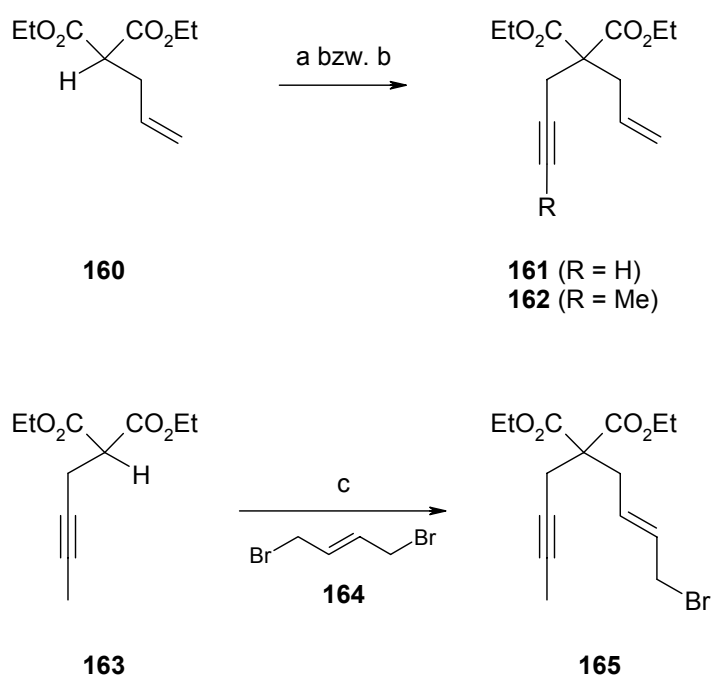


Abb. 63: Herstellung der Malonesterderivate **161**, **162** und **165**. a) (i) NaH, THF, 0 °C → RT, 30 min; (ii) Propargylbromid, THF, RT, 36 h, 94 % (**161**). b) NaH, DMF, 0 °C → RT, 30 min; (ii) 1-Brom-but-2-in, DMF, RT, 12 h, 83 % (**162**). c) (i) NaH, THF, 0 °C → RT, 30 min; (ii) **164**, THF, RT, 48 h, 61 %.

Die Enine **167**¹³⁹ und **168** wurden in guten Ausbeuten durch *N*-Alkylierung von *N*-Allyl-acetamid (**166**)¹⁴⁰ gewonnen (Abb. 64).

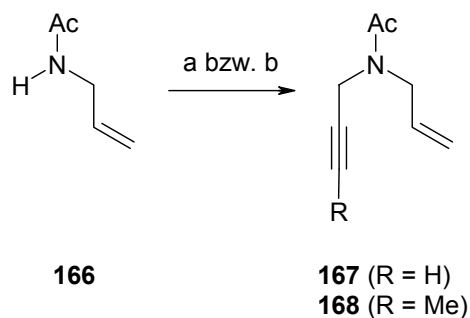


Abb. 64: Synthese der Acetamide **167** und **168**. a) (i) NaH, THF, 0 °C → RT, 30 min; (ii) Propargylbromid, THF, 10 h, 77 % (**167**). b) (i) NaH, DMF, 0 °C → RT, 30 min; (ii) 1-Brom-but-2-in, DMF, 10 h, 70 % (**168**).

Verbindung **169**,¹⁴¹ die aus Allylamin hergestellt wurde, diente als Ausgangsmaterial für die Synthese von mehreren Eninen, welche sich nur durch den Substituenten am Alkin unterscheiden (Abb. 65). Das endständige Alkin **170**¹⁴² und das methylsubstituierte Alkin **171** wurden aus **169** durch nucleophile Substitution der entsprechenden Bromide in exzellenten Ausbeuten erhalten. Mittels palladiumkatalysierter Sonogashira-Reaktion¹⁴³ können endständige Alkine in Substrate mit aromatischen Substituenten an der Alkineinheit überführt werden. Aus **170** wurden auf diese Weise die Substrate **172** und **173** dargestellt. Schließlich wurde aus **170** durch Umsetzung mit ^tButyllithium und Chlorameisensäuremethylester das elektronenarme Enin **174** synthetisiert.^{144,145} Sowohl die sterischen als auch die elektronischen Eigenschaften der Enine **170** - **174** unterscheiden sich aufgrund des Substitutionsmusters am Alkin. Dies sollte sich auch auf die Reaktivität bei der Enin-Metathese auswirken.

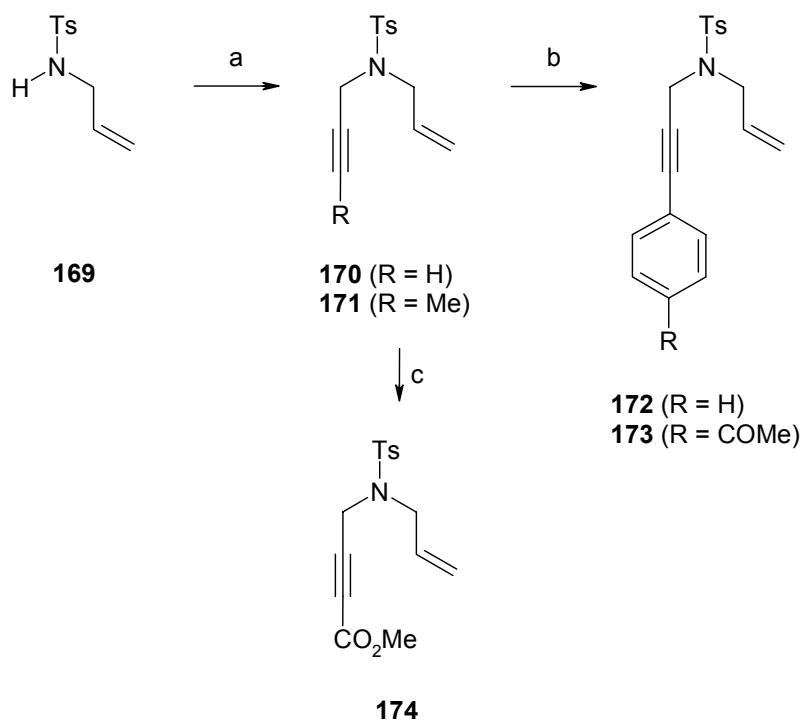


Abb. 65: Herstellung einiger Tosylamide. a) (i) NaH, DMF, 0 °C → RT, 30 min; (ii) Propargylbromid bzw. 1-Brom-but-2-in, DMF, 12 h, 93 % (**170**), 95 % (**171**). b) **170**, Iodbenzol bzw. 4-Iodacetophenon, Pd(PPh₃)₄, CuI, Pyrrolidin, 0 °C, 15 min → RT, 6 h, 99 % (**172**), 38 % (**173**). c) (i) **170**, ⁿBuLi, THF, -78 °C, 1 h; (ii) ClCO₂Me, THF, -35 °C, 2 h → RT, 2 h, 82 %.

Das aus Propargylamin erhältliche Tosylamid **175**¹⁴⁶ wurde als Ausgangsmaterial für eine ganze Reihe von Verbindungen gewählt (Abb. 66). Durch Alkylierungsreaktion mit Bromalkenen unterschiedlicher Kettenlänge wurden zunächst die unsubstituierten Enine **177**, **178** und **179** in sehr guten Ausbeuten hergestellt. Bei Verwendung des Dibromderivats **164** als Alkylierungsmittel erhielt man das allylische Bromid **180** in moderater Ausbeute. Durch nucleophile Substitutionsreaktionen mit diversen Allylbromiden wurden die Enine **181**, **182** und **183** synthetisiert, welche sich nur durch das Substitutionsmuster am Olefin unterscheiden. Die endständigen Alkine **181** - **183** wurden wiederum durch Reaktion mit ⁿButyllithium und Chlorameisensäuremethylester in die entsprechenden Esterderivate **184** - **186** überführt.

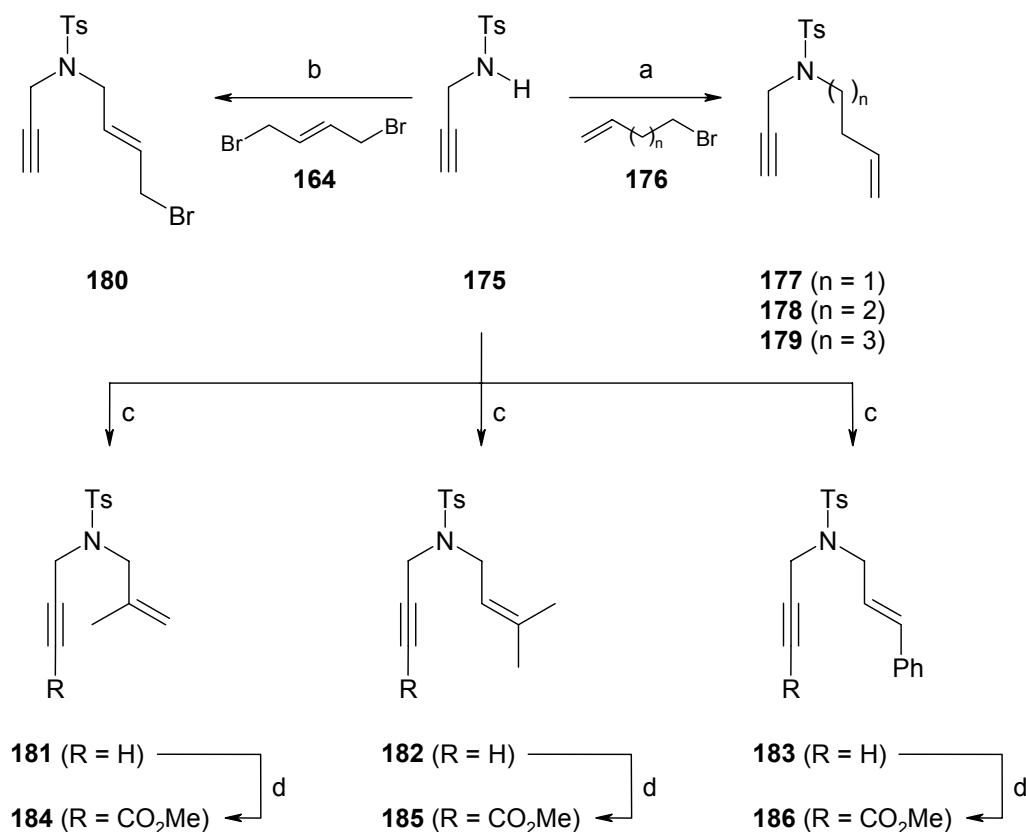


Abb. 66: Darstellung von unterschiedlich substituierten Eninen. a) (i) NaH, DMF, 0 °C → RT, 30 min; (ii) **176**, DMF, RT, 12 h, 92 % (**177**), 93 % (**178**), 93 % (**179**). b) (i) NaH, THF, 0 °C → RT, 30 min; (ii) **164**, THF, RT, 12 h, 45 %. c) (i) NaH, DMF, 0 °C → RT, 30 min; (ii) entsprechendes Alkylbromid, DMF, RT, 12 h bzw. 6 h, 95 % (**181**), 95 % (**182**), 94 % (**183**). d) (i) n BuLi, THF, – 78 °C, 1 h; (ii) ClCO₂Me, THF, – 35 °C, 2 h → RT, 2 h, 84 % (**184**), 84 % (**185**), 78 % (**186**).

Die Synthese der Enine **188** - **194**, die an der Alkineinheit eine zusätzliche Methylgruppe tragen, verlief analog zur Darstellung der Enine **177** - **183** (Abb. 67). Aus But-2-ynylamin¹⁴⁷ wurde Tosylamid **187** hergestellt, welches als Startmaterial diente. Über nucleophile Substitutionsreaktionen der jeweiligen Bromalkene wurden die Substrate **188**, **189** und **190** in hervorragenden Ausbeuten erhalten. Das Bromderivat **191** bildete sich ähnlich wie **180** nur in mäßiger Ausbeute. Die Enine **192** - **194**, welche alle an der Olefineinheit di- bzw. trisubstituiert sind, konnten ebenfalls durch Alkylierung des Tosylamids **187** dargestellt werden. **192** ist auch aus **182** über Methylierung der terminalen Alkinfunktion zugänglich. Mit diesen Substraten stand nun eine Palette von unterschiedlich substituierten Eninen für Studien im Bereich der Enin-Metathese zur Verfügung.

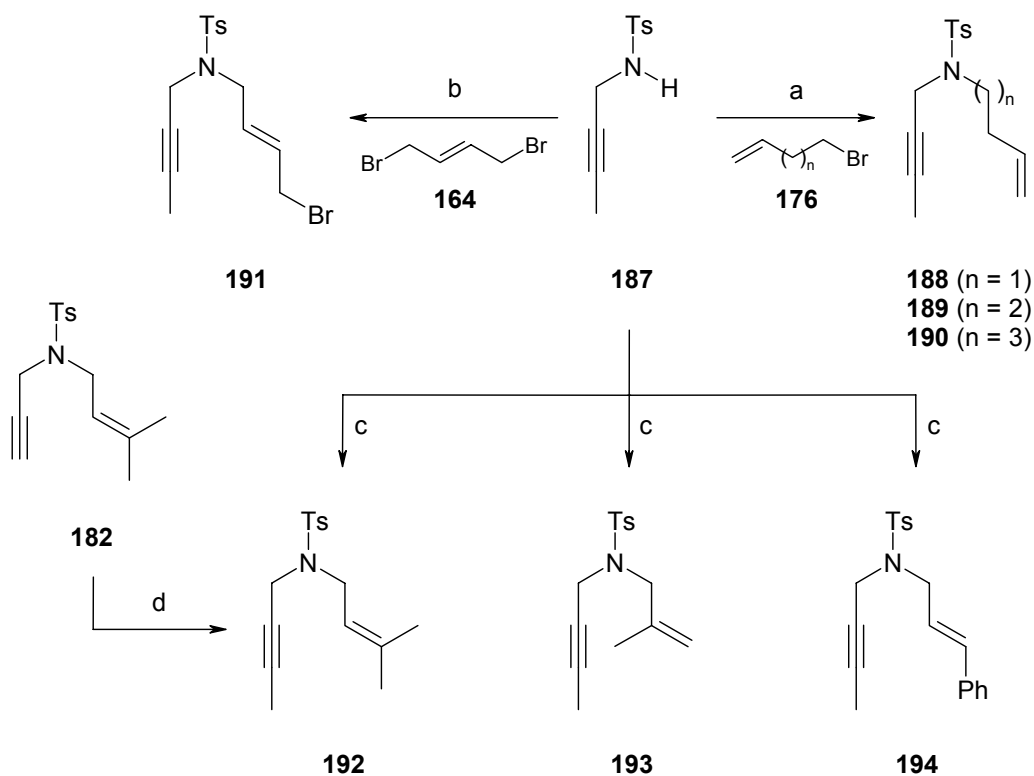


Abb. 67: Synthese unterschiedlich substituierter Enine. a) (i) NaH, DMF, 0 °C → RT, 30 min; (ii) **176**, DMF, RT, 6 h bzw. 12 h, 89 % (**188**), 93 % (**189**), 92 % (**190**). b) (i) NaH, THF, 0 °C → RT, 30 min; (ii) **164**, THF, RT, 12 h, 48 %. c) (i) NaH, DMF, 0 °C → RT, 30 min; (ii) entsprechendes Alkylbromid, DMF, RT, 12 h bzw. 6 h, 92 % (**192**), 96 % (**193**), 82 % (**194**). d) (i) ⁿBuLi, THF, -78 °C, 1 h; (ii) MeI, -78 °C, 1 h → RT, 12 h, 87 %.

Neben Eninen mit Amid- bzw. Sulfonamidfunktion in der Brücke sind für die nachfolgenden Untersuchungen Substrate mit Ethereinheit von Interesse. So wurde Pent-3-in-1-ol (**195**) mit Natriumhydrid und Allylbromiden in THF zu den Etherderivaten **196** - **198** umgesetzt (Abb. 68). Ein Nachteil dieser gut zugänglichen Substrate ist ihre Flüchtigkeit, wodurch die Isolierung erschwert wird.

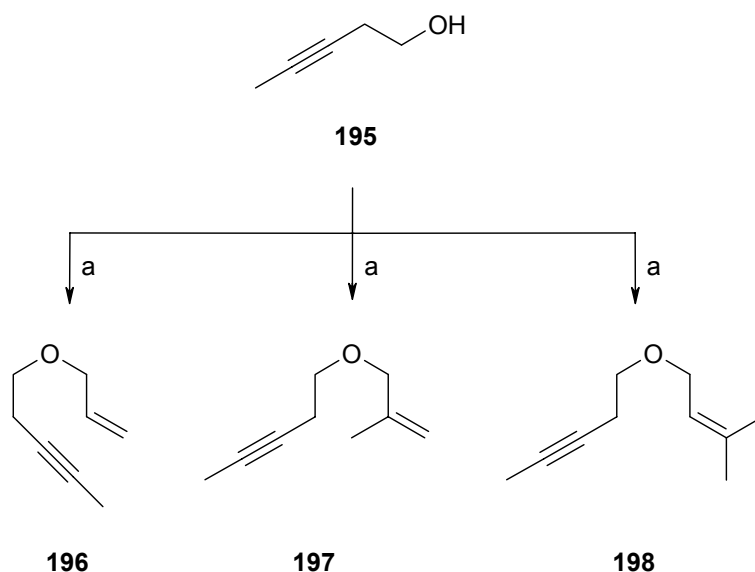


Abb. 68: Darstellung diverser Etherderivate. a) NaH, THF, 0 °C → RT, 30 min; (ii) Allylbromid bzw. 3-Brom-2-methyl-propen bzw. 1-Brom-3-methyl-but-2-en, THF, RT, 12 h, 78 % (**196**), 72 % (**197**), 73 % (**198**).

Schließlich wurden noch mehrere Etherderivate mit elektronenarmen Alkinen hergestellt. Dazu wurden an den endständigen Alkinseinheiten elektronenziehende Reste wie Ester- oder Nitrilfunktionen eingeführt (Abb. 69). Das Enin **199**,¹⁴⁸ das man aus But-3-in-1-ol und Allylbromid erhielt, wurde zum Esterderivat **200** umgesetzt. Aus Pent-4-in-1-ol wurde der Ether **201** gewonnen.^{148a,149} Reaktion von **201** mit ⁿButyllithium und Tosylcyanid lieferte das Nitril **202**.¹⁵⁰ Des weiteren wurden noch die durch eine Estergruppierung substituierten Enine **204** und **205** synthetisiert, die aus 2-Iodbenzylalkohol (**203**) in vier Stufen erhalten werden konnten. Auf die einzelnen Schritte soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden, die Synthese wird im nächsten Kapitel genauer beschrieben.

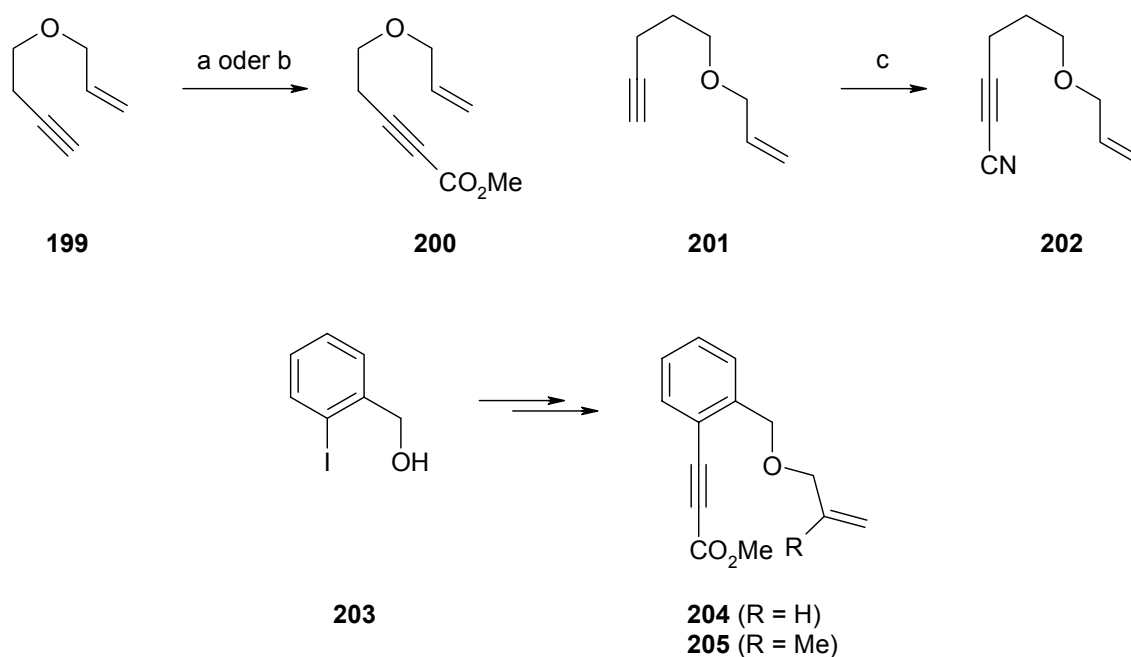


Abb. 69: Herstellung von elektronenarmen Eninen. a) (i) $n\text{BuLi}$, THF, $-78\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h; (ii) ClCO_2Me , THF, $-35\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h \rightarrow RT, 2 h, 86 %. b) (i) KHMDS, THF, $-78\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h; (ii) ClCO_2Me , THF, $-50\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h \rightarrow RT, 12 h, 72 %. c) (i) $n\text{BuLi}$, THF, $-78\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h; (ii) Tosylcyanid, THF, $-78\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h \rightarrow RT, 4 h, 52 %.

3.3.2 Enin-Metathesereaktionen¹⁵¹

Mit den oben beschriebenen Eninen stand eine ganze Reihe von unterschiedlichen Substraten für Untersuchungen der Metathesereaktion mit dem Ruthenium-Katalysator **9** zur Verfügung (Abb. 70).

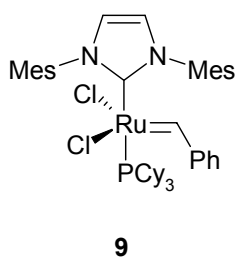
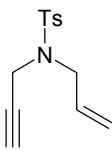
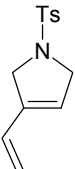
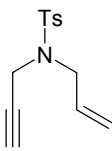
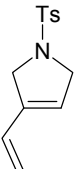
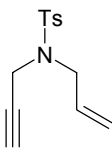
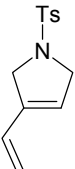
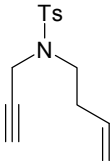
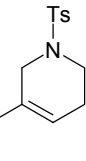
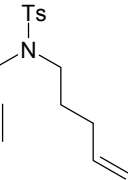
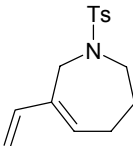
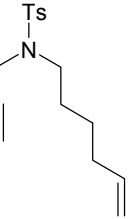
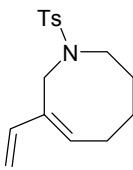
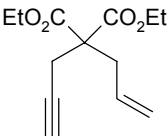
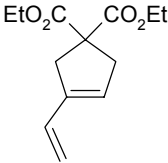
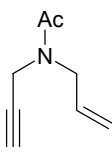
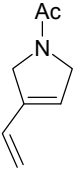


Abb. 70: NHC-substituierter Rutheniumkomplex **9**.

Alle Substrate wurden mit **9** in Toluol oder CH_2Cl_2 umgesetzt. Erste Studien wurden mit den Eninen durchgeführt, welche eine terminale Alkin- und eine unsubstituierte Olefineinheit aufweisen (Tabelle 9). Die erzielten Ausbeuten waren in allen Fällen niedrig.

Tabelle 9: Enin-Metathese mit terminalen Alkinen und unsubstituierten Alkenen.^[a]

Eintrag	Substrat	Produkt	t [h]	Ausbeute [%]
1			15	19
2			6	37 ^[b]
3			14	91 ^[c]
4			16	21 ^[d]
5			1	15
6			24	(14) ^[e]
7			2.5	39
8			16	(8) ^[f]

^[a] **9** (5 Mol-%), Toluol, 80 °C. ^[b] **9** (1 Mol-%), Toluol, 80 °C, Ethylen-Atmosphäre. ^[c] **3** (1 Mol-%), CH₂Cl₂, Rückfluß, Ethylen-Atmosphäre. ^[d] **9** (1 Mol-%), Toluol, 80 °C. ^[e] Reaktion unselektiv. ^[f] Produkt instabil.

Es wurde bereits früher in der Literatur beschrieben, daß unsubstituierte Enine bei der Metathese mit den GRUBBS-Katalysatoren **2** und **3** schlechte Ausbeuten bei unvollständigem Umsatz ergeben.^{126b} Als Begründung wurde eine Inhibierung des Katalysators durch die Bildung von

stabilen Komplexen mit den Reaktionsprodukten angeführt. Diese Inhibierung kann durch Umsetzung unter Ethylen-Atmosphäre verhindert werden.^{126b} Wurde die Reaktion des Tosylamids **170** mit Katalysator **3** unter Ethylen-Atmosphäre durchgeführt, erhielt man **206** in fast quantitativer Ausbeute (Tabelle 9, Eintrag 3). Unter Nutzung des Rutheniumkomplexes **9** erhielt man unter Ethylen-Atmosphäre zwar verbesserte Ausbeuten, die aber bei weitem nicht an die mit **3** erzielten Ausbeuten heranreichten (Tabelle 9, Eintrag 2). Eine mögliche Erklärung hierfür wäre eine Desaktivierung von **9** durch eine kompetitive Insertion des Imidazolylden-Liganden in die *C-H*-Bindung des Alkins.¹⁵²

Ein weiteres Problem bei der Verwendung von unsubstituierten Eninen stellt die Instabilität der entstehenden Produkte dar. So wurde **211** zwar gebildet, ließ sich aber aufgrund von Zersetzungsreaktionen nicht in reiner Form isolieren (Tabelle 9, Eintrag 8). Wahrscheinlich findet hier teilweise Dimerisierung durch DIELS-ALDER-Reaktion statt. Ein weiteres Beispiel ist in Abb. 71 gezeigt. Cycloisomerisierung von **199** lieferte das instabile 1,3-Dien **212**, das sich sehr schnell zersetzte. Durch Zusatz von Acetylendicarbonsäure-dimethylester als Dienophil konnte ein kleiner Teil des Diens als DIELS-ALDER-Addukt **213** abgefangen werden.

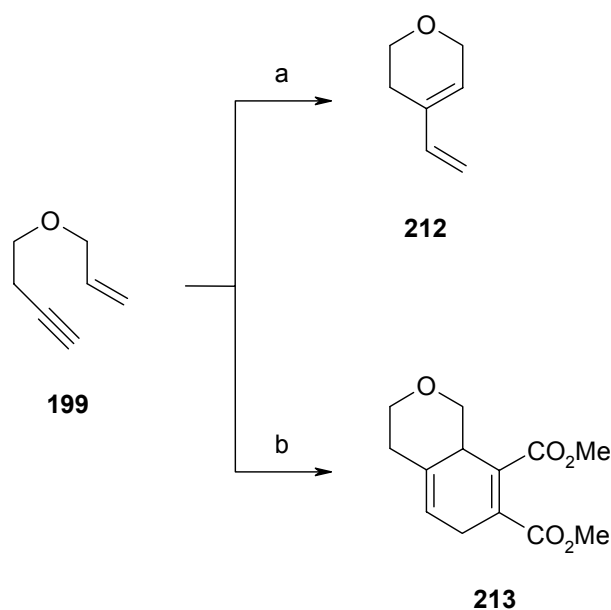
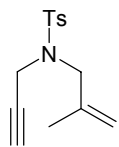
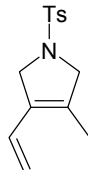
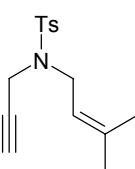
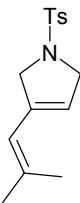
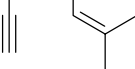

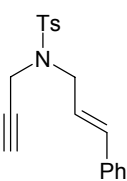
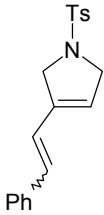


Abb. 71: Enin-Metathese und DIELS-ALDER-Reaktion. a) **9** (1 Mol-%), Toluol, 80 °C, 45 min. b) (i) **9** (1 Mol-%), Toluol, 80 °C, 45 min; (ii) ADM, Rückfluß, 4.5 h, 8 %.

Als nächstes wurden Substrate mit terminalem Alkin und substituiertem Alken untersucht (Tabelle 10). Tosylamid **181** zeigte eine unselektive Umsetzung (Tabelle 10, Eintrag 1). Dagegen erhielt man mit dem dimethylsubstituierten Enin **182** hervorragende Ergebnisse. Unter

Standardbedingungen wurde **215** nach 30 min in 89 % Ausbeute isoliert (Tabelle 10, Eintrag 2). Bei Verwendung von nur 1 Mol-% Katalysator konnte bei verlängerter Reaktionsdauer eine etwas niedrigere Ausbeute erzielt werden (Tabelle 10, Eintrag 3). Im Vergleich zu den in Tabelle 9 gezeigten Substraten macht die trisubstituierte Doppelbindung in **215** eine Produktinhibierung unmöglich. Zusätzlich ist das entstehende Produkt stabil gegenüber Dimerisierung oder anderen Folgereaktionen. Ausgehend von **183** erhielt man das Cycloisomerisierungsprodukt **216** in ebenfalls sehr guter Ausbeute (Tabelle 10, Eintrag 4). Auch in diesem Fall wird das entstandene 1,3-Dien nicht mehr vom Katalysator komplexiert, so daß eine vollständige und saubere Umsetzung möglich ist. Während mit den Ruthenium-Carben-Katalysatoren **2** und **3** bisher nur Substrate mit terminalem Olefin erfolgreich umgesetzt werden konnten, sind mit Katalysator **9** nun erstmals auch Ruthenium-Carben-katalysierte Metathesereaktionen von Eninen mit di- bzw. trisubstituiertem Alken möglich.

Tabelle 10: Enin-Metathese mit terminalen Alkinen und substituierten Alkenen.^[a]

Eintrag	Substrat	Produkt	t [h]	Ausbeute [%]
1			14	unselektiv
2			0.5	89
3			5	79 ^[b]
4			0.5	81 ^[c]

^[a] **9** (5 Mol-%), Toluol, 80 °C. ^[b] **9** (1 Mol-%), Toluol, 80 °C. ^[c] *E:Z* = 3.4:1.

Die Umsetzung von Eninen mit methylsubstituierter Alkin-Funktion und unsubstituierter Doppelbindung verlief in fast allen Fällen sehr gut (Tabelle 11). So konnten die fünf- bis siebengliedrigen Ringsysteme **217**, **218** und **219** in guten bis exzellenten Ausbeuten erhalten

werden (Tabelle 11, Eintrag 1 - 4). Hingegen setzte sich **190**, dessen Cycloisomerisierung den Achtring **220** liefern würde, unter Standardbedingungen nicht um (Tabelle 11, Eintrag 5). Bei Verwendung von nur 1 Mol-% Katalysator wurden in kurzen Reaktionszeiten sowohl Acetamid **221** als auch Malonester **222** in sehr guten Ausbeuten gebildet (Tabelle 11, Eintrag 6 und 7).

Tabelle 11: Enin-Metathese mit methylsubstituierten Alkinen und unsubstituierten Alkenen.^[a]

Eintrag	Substrat	Produkt	t [h]	Ausbeute [%]
1			0.5	97
2	171	217	5	62 ^[b]
3			14	66
4			1.5	80
5			12	-
6			0.5	82 ^[b]
7			1.5	89 ^[b]

^[a] **9** (5 Mol-%), Toluol, 80 °C. ^[b] **9** (1 Mol-%), Toluol, 80 °C.

Ausgehend von Etherderivat **196** wurde Dien **223** in 81 % Ausbeute erhalten (Abb. 72). Das Produkt ist instabil und leicht flüchtig. Zur weiteren Charakterisierung wurde deshalb die Enin-Metathese mit einer DIELS-ALDER-Reaktion mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester kombiniert, wobei Addukt **224** in 76 % Ausbeute erhalten wurde. Im Vergleich zu Substrat **199** weist **196** nur eine Methylgruppe mehr auf. Dieser Unterschied im Substitutionsmuster bewirkt allerdings einen viel selektiveren Reaktionsverlauf und eine damit verbundene Steigerung der Ausbeute an DIELS-ALDER-Produkt von 8 auf 76 %.

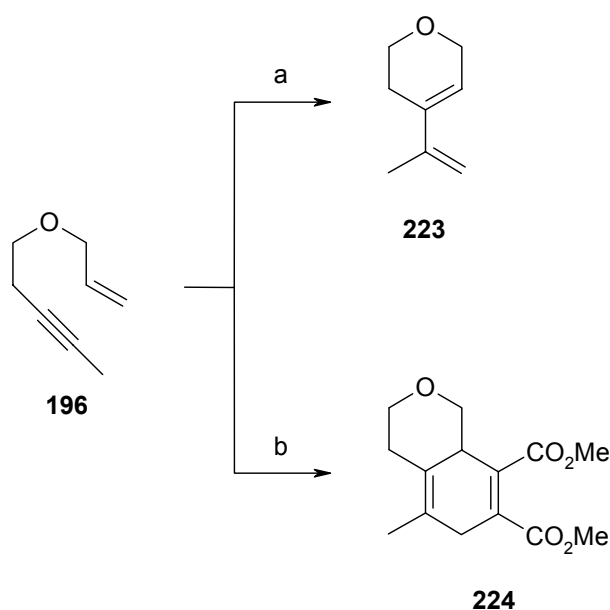
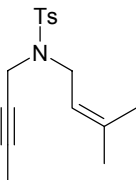
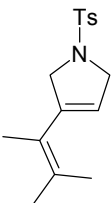
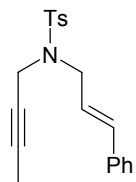
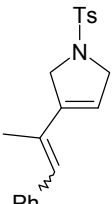
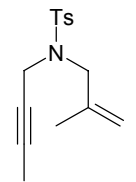
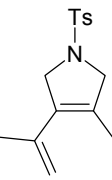
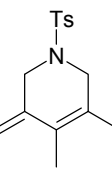
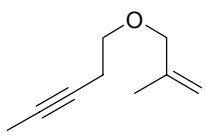
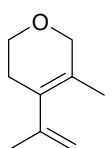
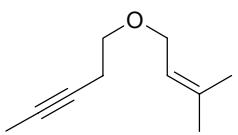
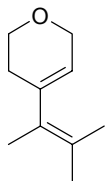


Abb. 72: Enin-Metathese und DIELS-ALDER-Reaktion mit ADM. a) **9** (1 Mol-%), CH₂Cl₂, Rückfluß, 1 h, 81 %. b) (i) **9** (1 Mol-%), Toluol, 80 °C, 1 h; (ii) ADM, Rückfluß, 4 h, 76 %.

Im folgenden wurden Substrate untersucht, welche sowohl an der Alkineinheit als auch am Olefin weitere Substituenten tragen (Tabelle 12). Während das durch drei Methylgruppen substituierte Enin **192** unselektiv reagierte, lieferte Enin **194** das gewünschte Metathese-Produkt **226** in guter Ausbeute (Tabelle 12, Eintrag 1 und 2). Ähnlich wie bei der Umsetzung von **182** zu **215** entsteht auch hier ein Dien mit trisubstituierter Doppelbindung, was eine Produktinhibierung durch Komplexierung des Rutheniumkomplexes unwahrscheinlich macht. Bei der Umsetzung von **193** erhielt man ein untrennbares Gemisch von zwei Isomeren (Tabelle 12, Eintrag 3). Von MORI wurde in einer analogen Reaktion mit dem gleichen Enin vor kurzem demonstriert, daß es sich dabei um die Diene **227** und **228** handelt.^{127b} Die Etherderivate **197** und **198** konnten nicht zu den entsprechenden Cycloisomerisierungsprodukten umgelagert werden (Tabelle 12, Eintrag 4 und 5).

Tabelle 12: Enin-Metathese mit methylsubstituierten Alkinen und substituierten Alkenen.^[a]

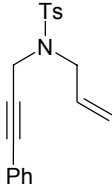
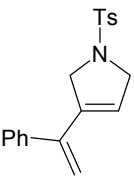
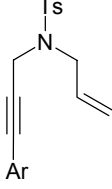
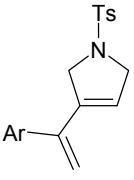
Eintrag	Substrat	Produkt	t [h]	Ausbeute [%]	
1			225	24	unselektiv
2			226	12	67 ^[b]
3			227	14	65 ^[c,d]
			228		
4			229	24	_ ^[c]
5			230	12	_ ^[c]

^[a] **9** (5 Mol-%), Toluol, 80 °C. ^[b] *E:Z* = 2:1. ^[c] **9** (1 Mol-%), Toluol, 80 °C. ^[d] Isomerenverhältnis **227:228** ≈ 1.1:1.

Substrate, bei denen die Dreifachbindung durch eine aromatische Gruppe substituiert ist, ließen sich mit Katalysator **9** ohne Probleme zu den jeweiligen Metatheseprodukten umsetzen (Tabelle 13). Unter Standardbedingungen konnten die 1,3-Diene **231** und **232** in hohen Ausbeuten isoliert werden. Es konnte somit gezeigt werden, daß auch aromatische Substituenten

am Alkin toleriert werden. Substrate dieser Art wurden bisher in Enin-Metathesereaktionen, welche durch Ruthenium-Carben-Komplexe katalysiert werden, nicht eingesetzt.

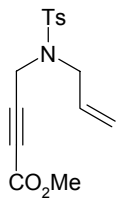
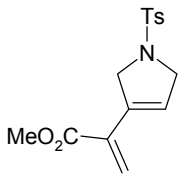
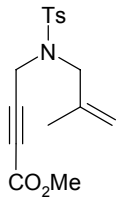
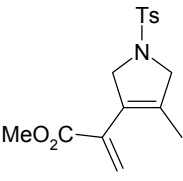
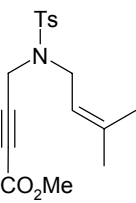
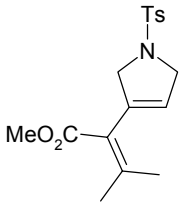
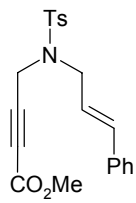
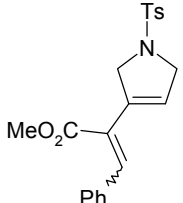
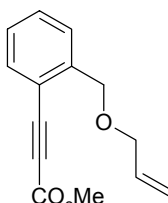
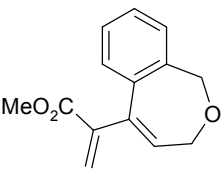
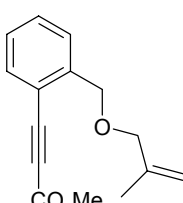
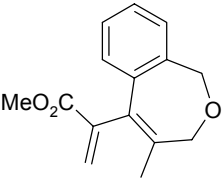
Tabelle 13: Enin-Metathese mit phenylsubstituierten Alkinen.^[a]

Eintrag	Substrat	Produkt	t [h]	Ausbeute [%]
1			1	98
2 ^[b]			1	89

^[a] **9** (5 Mol-%), Toluol, 80 °C. ^[b] Ar = *p*-C₆H₄COCH₃.

In weiteren Studien wurden schließlich Enine mit elektronenziehender Gruppe am Alkin betrachtet (Tabelle 14). Insgesamt waren die Resultate hierbei enttäuschend. Bei der Reaktion von Tosylamid **174** mit Rutheniumkomplex **9** konnte unvollständiger Umsatz zum Metatheseprodukt **233** beobachtet werden (Tabelle 14, Eintrag 1). Alle Versuche, das Produkt zu isolieren, führten jedoch überwiegend zu Zersetzungsreaktionen. Während mit **184** und **186** keine bzw. unselektive Reaktion auftrat, isomerisierte **185** bei unvollständigem Umsatz zum Dien **235** (Tabelle 14, Eintrag 2 - 4). **235** trägt an der nicht im Ring lokalisierten Doppelbindung drei Alkylgruppen und eine Methylesterfunktion. Obwohl nur eine geringe Ausbeute erreicht werden konnte, bleibt festzuhalten, daß dies unseres Wissens nach die erste Enin-Metathesereaktion unter Bildung eines solchen tetrasubstituierten Olefins ist. Bei **204** ist das Alkin nicht nur elektronenarm, sondern zusätzlich in Konjugation zum Phenylring. Auch Substrate dieses Typs wurden bisher nicht in Metathesereaktionen eingesetzt. Unter Standardbedingungen erhielt man **237** in mäßiger Ausbeute (Tabelle 14, Eintrag 5). Das methylsubstituierte Derivat **205** dagegen ging keine Reaktion ein (Tabelle 14, Eintrag 6).

Tabelle 14: Enin-Metathese mit elektronenarmen Alkinen.^[a]

Eintrag	Substrat	Produkt	t [h]	Ausbeute [%]
1			1	(20) ^[b,c]
2			30	- ^[b]
3			16	20 ^[b]
4			12	unselektiv
5			4	42
6			6	-

^[a] **9** (5 Mol-%), Toluol, 80 °C. ^[b] **9** (1 Mol-%), Toluol, 80 °C. ^[c] Produkt instabil.

Ein weiteres interessantes Beispiel ist in Abb. 73 gezeigt. Das elektronenarme Enin **200** wurde in guter Ausbeute zum Metatheseprodukt **239** umgesetzt. Eine vollständige Charakterisierung war

allerdings nicht möglich, weil nach der Isolierung Dimerisierung und Zersetzung auftraten. Erneut wurde versucht, das entstandene Dien durch Zusatz eines Dienophils in einer DIELS-ALDER-Reaktion abzufangen; die erreichten Ausbeuten an **240** blieben dabei aber mäßig.

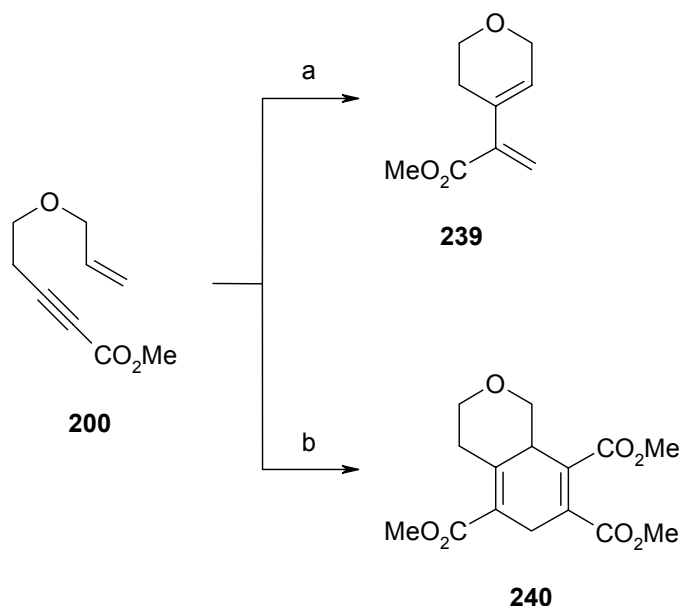


Abb. 73: Enin-Metathese und DIELS-ALDER-Reaktion von **200**. a) **9** (5 Mol-%), Toluol, 80 °C, 15 min, 79 %. b) (i) **9** (1 Mol-%), Toluol, 80 °C, 2 h; (ii) ADM, Rückfluß, 5 h, 28 %.

Bei der Umsetzung des Nitril-substituierten Enins **202** beobachtete man keine Enin-Metathesereaktion, sondern eine intermolekulare Olefinmetathese unter Bildung von Produkt **241** (Abb. 74).

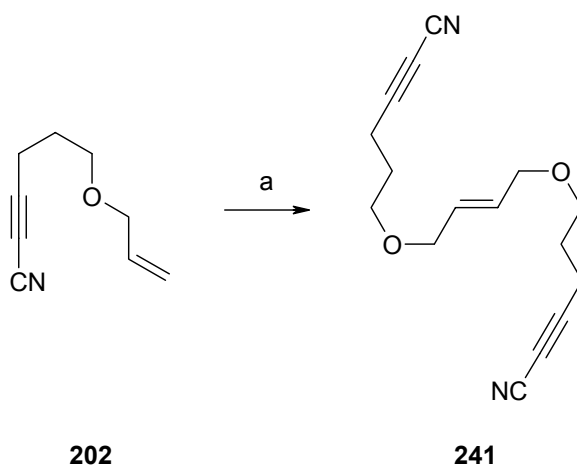


Abb. 74: Intermolekulare Olefinmetathese von **202**. a) **9** (1 Mol-%), Toluol, 80 °C, 12 h, 28 %.

Abschließend wurden die allylischen Bromide **165**, **180** und **191** mit dem Rutheniumkomplex **9** zur Reaktion gebracht. Während in den beiden ersten Fällen keine bzw. unselektive Umsetzung beobachtet werden konnte, wurde aus **191** in guter Ausbeute 1,4-Dien **242** gebildet (Abb. 75). Diese Cyclisierung läßt sich vermutlich über einen radikalischen Mechanismus erklären. Hinweise auf radikalische Zwischenstufen bei Verwendung von Ruthenium-Carben-Komplexen werden in der Literatur bei der Kharasch-Addition¹⁵³ und der kontrollierten radikalischen Polymerisation (Atom Transfer Radical Polymerisation, ATRP)¹⁵⁴ beschrieben.

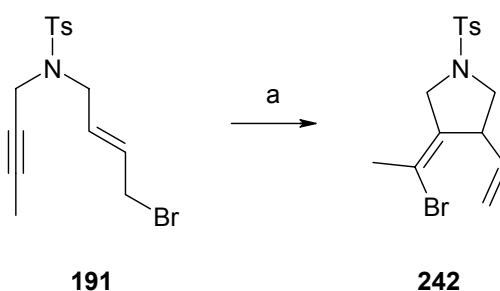


Abb. 75: Radikalische Cyclisierung von **191**. a) **9** (1 Mol-%), Toluol, 80 °C, 40 h, 64 %.

Es bleibt festzuhalten, daß durch die Nutzung des NHC-substituierten Katalysators **9** das Potential der Enin-Metathese erweitert wird. So können auch Substrate zur Reaktion gebracht werden, die sich mit den Komplexen **2** und **3** nicht umsetzen. Dazu zählen Enine mit terminal substituiertem Olefin und Substrate mit aromatisch substituiertem Alkin. Schließlich wurden auch die ersten Beispiele für Ruthenium-Carben-katalysierte Metathesereaktionen von elektronenarmen Eninen aufgezeigt.¹⁵⁵

SAPIENTIA EST OMNIUM BONARUM ARTIUM MATER.

4 Platin-katalysierte Cycloisomerisierungsreaktionen von Eninen

4.1 Einleitung

Chemische Reaktionen, bei denen vollständiger Massentransfer von den Substraten zu den Produkten stattfindet, sind von besonderem Interesse. Von TROST wurde in diesem Zusammenhang der Begriff „Atomökonomie“ geprägt.¹⁵⁶ Damit eine atomökonomische Transformation von praktischem Nutzen ist, sollten zum einen die Substrate relativ einfach zugänglich sein und zum anderen die strukturelle Komplexität im Molekül durch die Reaktion signifikant vergrößert werden. Des Weiteren sollte die Umsetzung katalytisch verlaufen und benutzerfreundlich sein, so daß auch eine Durchführung in größerem Maßstab möglich ist. Metallkatalysierte Cycloisomerisierungsreaktionen von Eninen erfüllen diese Voraussetzungen sehr gut. Dabei spielt die schon im vorigen Kapitel beschriebene Enin-Metathese eine wichtige Rolle.^{5,157} Hier wurden als Katalysatoren Metall-Carben-Komplexe eingesetzt. Obwohl die Enin-Metathesereaktion in vielen Fällen hervorragend verläuft, ist sie auf Enine mit acyclischem Olefin beschränkt. Werden cyclische Alkene eingesetzt, so kommt es überwiegend zur Bildung von Oligomeren und Polymeren (Abb. 76).¹³³

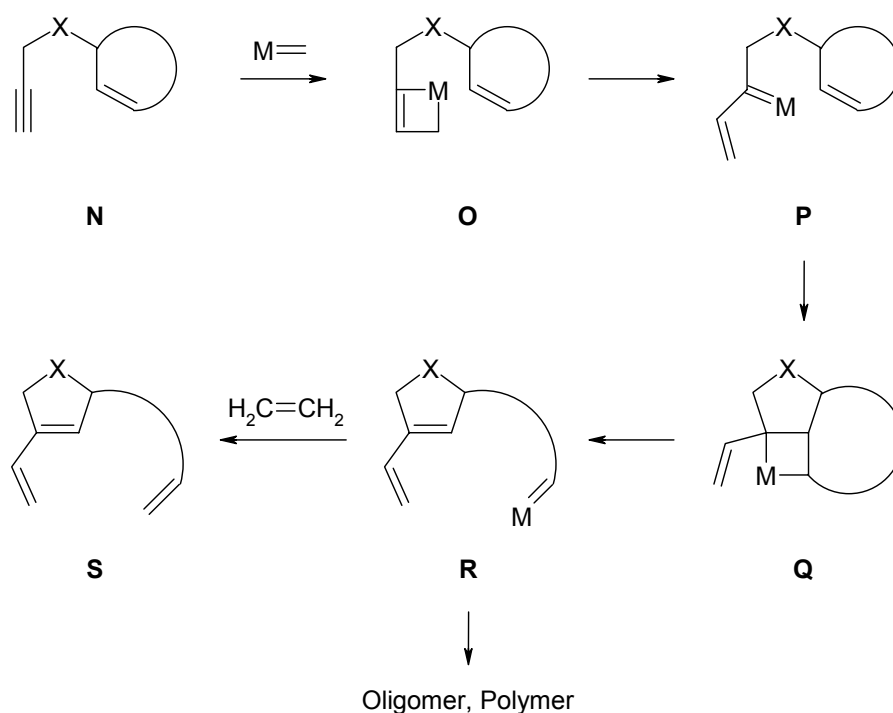


Abb. 76: Metall-Carben-katalysierte Metathese von Eninen mit cyclischer Alkenkomponente.

Ausgehend von Enin **N** bildet sich durch Cycloaddition mit dem Metall-Carben-Komplex das Metallacyclobuten **O**, welches nach Ringöffnung und intramolekularer Cycloaddition in **Q** übergeht. Cycloreversion liefert Carbenkomplex **R**, der mit dem nächsten Substratmolekül eine intermolekulare Metathesereaktion eingeht. Diese Abfolge führt letztlich zur Bildung von Oligomeren und Polymeren. Wird die Reaktion unter Ethylen-Atmosphäre durchgeführt, reagiert **R** bevorzugt mit Ethylen unter Bildung des Triens **S**.¹³³

Gerade aber mit cyclischen Alkenen wird die Enin-Metathese besonders interessant (Abb. 77). Die Komplexität der Struktur wird stark vergrößert, indem ein bicyclisches System mit einer 1,3-Dien-Einheit gebildet wird, wobei ein Brückenkopfalken vorliegt. Zusätzlich wird das im Substrat befindliche Ringsystem durch die Transformation um 2 C-Atome erweitert.

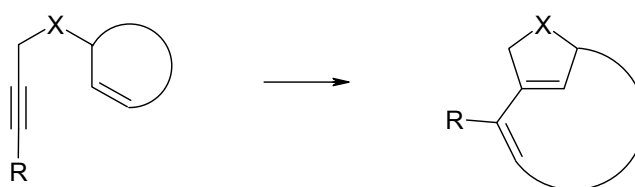


Abb. 77: Enin-Metathese mit cyclischer Olefinkomponente.

Von TROST wurde ein Katalysatorsystem entwickelt, mit dem nicht nur Enine mit acyclischer Olefineinheit, sondern auch Substrate mit Cycloalken erfolgreich cycloisomerisiert werden können (Abb. 78).¹⁵⁸ Es besteht aus einem Palladiumcyclopentadien-Komplex unter Zusatz von Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM) und Tris-*o*-tolylphosphit in 1,2-Dichlorethan als Lösungsmittel. MURAI konnte zeigen, daß $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$ ebenfalls die Enin-Metathese katalysiert, wobei die Reaktionen unter CO-Atmosphäre durchgeführt werden müssen.¹⁵⁹ In weiterführenden Studien fand MURAI schließlich, daß sogar PtCl_2 als Katalysator geeignet ist.¹⁶⁰ Viele Enine werden dabei in guten bis sehr guten Ausbeuten zu den Metatheseprodukten umgelagert, wodurch der Nutzen dieser Methode deutlich wird (Abb. 79).

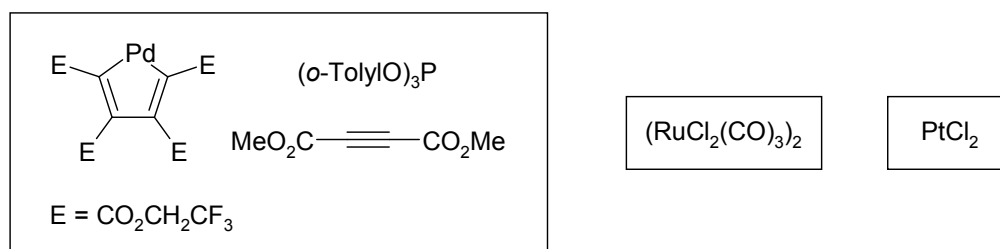


Abb. 78: Katalysatorsysteme für die Enin-Metathese mit cyclischen Olefinen.

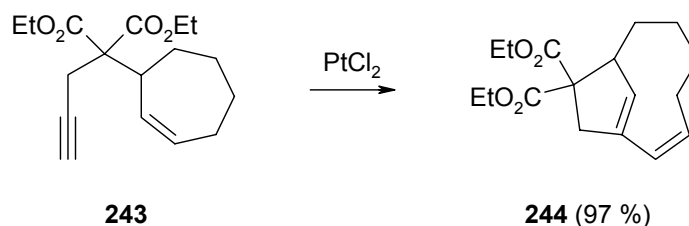


Abb. 79: Beispiel einer Enin-Metathese nach MURAI.

PtCl_2 ist im Vergleich zu den anderen Katalysatoren sowohl in Hinblick auf Benutzerfreundlichkeit und Anwendungsbreite als auch in bezug auf Atomökonomie von Vorteil. In der Folge wurden weitere Isomerisierungsreaktionen von Eninen entdeckt, welche ebenfalls von PtCl_2 katalysiert werden (Abb. 80). Neben der formalen Enin-Metathese unter Bildung von 1,3-Dienen (Gl. 1)¹⁶⁰ wurde von MURAI auch die Umsetzung von mehrfach ungesättigten Verbindungen zu polycyclischen Strukturen untersucht (Gl. 2).¹⁶¹ Zeitgleich zu unseren Arbeiten entwickelte ECHAVARREN kürzlich die Umlagerung von Eninen mit Allylsilan- oder Allylstannan-Einheit zu 1,4-Dienen (Gl. 3),¹⁶² die PtCl_2 -katalysierte Alkoxy- und Hydroxycyclisierung von Eninen (Gl. 4)¹⁶³ und die intramolekulare Reaktion von Furanen mit Alkinen.¹⁶⁴

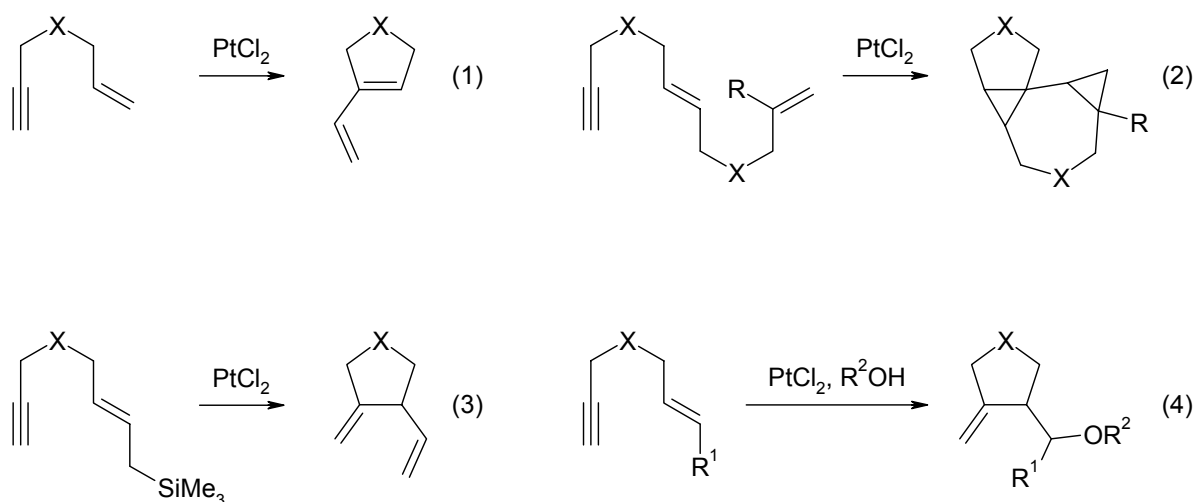


Abb. 80: PtCl_2 -katalysierte Cycloisomerisierungsreaktionen von Eninen.

Des Weiteren werden in der Literatur viele vergleichbare Umsetzungen beschrieben, bei denen Enine unter Metallkatalyse selektiv cycloisomerisiert werden.¹⁶⁵ Meist handelt es sich dabei um Umlagerungen im Sinne einer ALDER-En-Reaktion.

Metallkatalysierte Umlagerungen von Eninen wurden von mehreren Arbeitsgruppen untersucht und weiterentwickelt. OI¹⁶⁶ verwendete kationische Platinkomplexe als Katalysatoren für die Enin-Metathese, während MURAI¹⁶⁷ zeigte, daß auch Iridiumkomplexe eingesetzt werden können. Schließlich dehnte MURAI dieses Konzept auf die Cycloisomerisierung von ω -Aryl-1-alkinen aus.¹⁶⁸ FÜRSTNER wandte die PtCl₂-katalysierte Enin-Metathese erstmals in der Naturstoffsynthese an. Bei den Synthesen von Streptorubin B (**247**) und Metacycloprodigosin wird der Azabicyclus durch eine Cycloisomerisierungsreaktion aufgebaut (Abb. 81).¹⁶⁹ Später nutzte TROST die PtCl₂-katalysierte Enin-Metathese in der Synthese von Roseophilin (**7**).^{170,20}

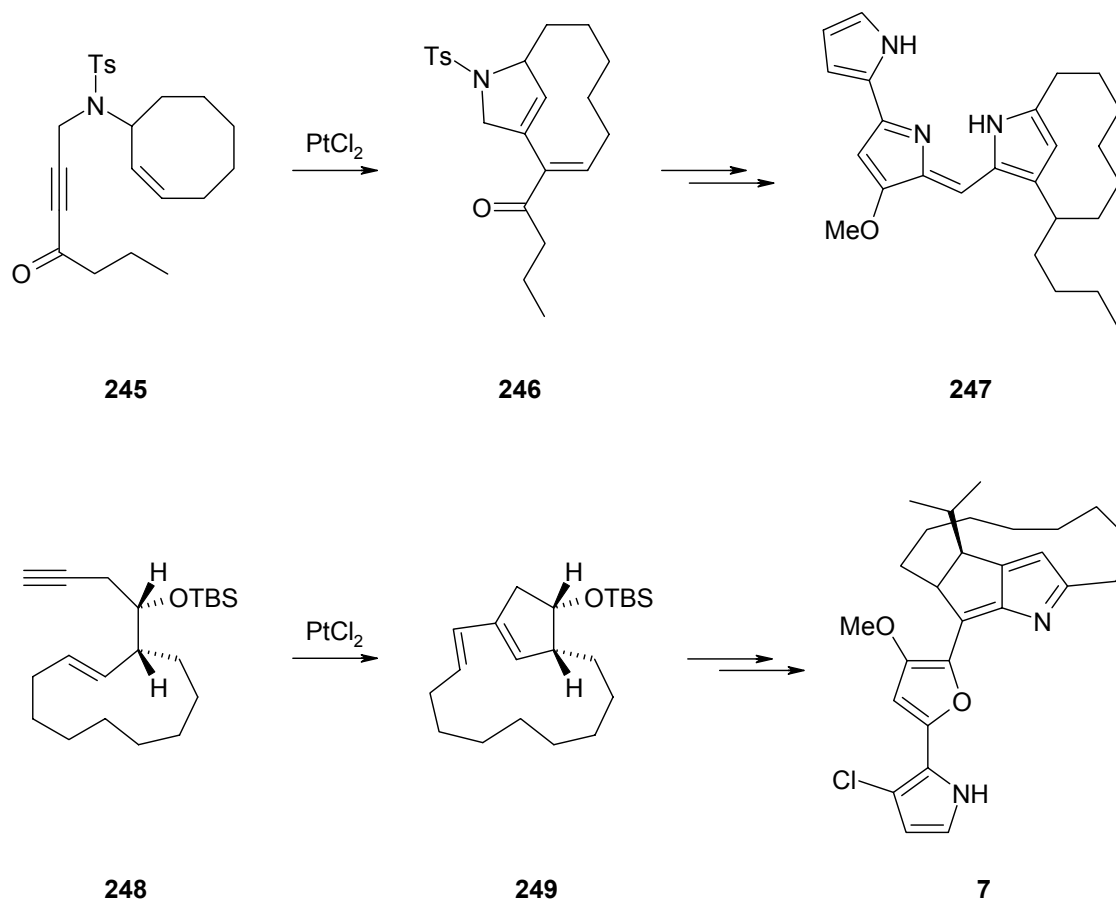


Abb. 81: Naturstoffsynthesen mit PtCl₂-katalysierter Enin-Metathese als Schlüsselschritt.

Für den Verlauf der Enin-Metathese wurden unterschiedliche Mechanismen vorgeschlagen. TROST postulierte für die von ihm entwickelte Cycloisomerisierung, welche durch elektrophile Palladiumkomplexe katalysiert wird, einen rein metallorganischen Reaktionsweg (Abb. 82).¹⁵⁸ Durch oxidative Cyclisierung wird Palladacyclopenten **T** geformt, anschließende reduktive Eliminierung liefert Cyclobuten **U**. Dekomplexierung und electrocyclische Ringöffnung führt

zum Endprodukt **V** und regeneriert den Katalysator. Der experimentelle Befund, daß in mehreren Fällen ein Cyclobutenderivat isoliert werden konnte, unterstützt dieses mechanistische Postulat.^{158e,f}

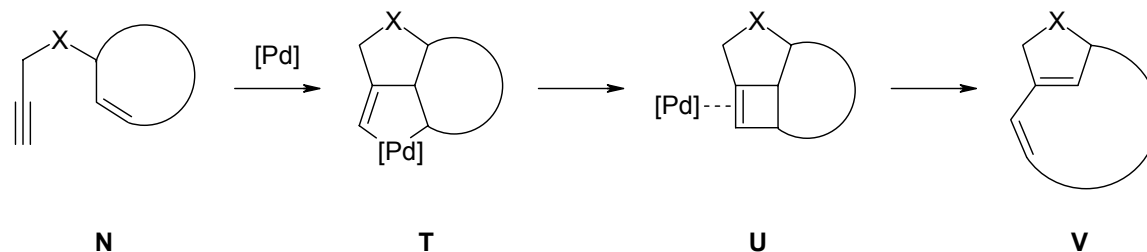


Abb. 82: Mechanismus der Pd-katalysierten Enin-Metathese nach TROST.

Die Platin-katalysierte Enin-Metathese scheint nach einem anderen Reaktionsweg zu verlaufen. Von FÜRSTNER wurde ein kationischer Mechanismus vorgeschlagen.^{169,171} Demnach wird durch die Koordination des Übergangsmetalls an die Dreifachbindung des Enins zunächst ein π -Komplex gebildet. Es ist bekannt, daß Platin(II)-Alkin-Komplexe sehr elektrophil sind und von einer Reihe von Nucleophilen angegriffen werden.^{172,173} Durch einen intramolekularen Angriff des Olefins auf das Alkin und nachfolgende Umlagerungen wird schließlich das Endprodukt gebildet. Als reaktive Zwischenstufen werden „nichtklassische“ Carbokationen angenommen. Diverse experimentelle Resultate unterstützen diesen Mechanismus. So wurden bei der Cycloisomerisierung von **245** mit katalytischen Mengen an PtCl_2 neben dem gewünschten Metatheseprodukt **246** mehrere Nebenprodukte (u. a. **250**) in geringen Mengen isoliert (Abb. 83).¹⁶⁹ Die Bildung dieser Komponenten konnte mit dem postulierten kationischen Mechanismus hervorragend in Einklang gebracht werden.

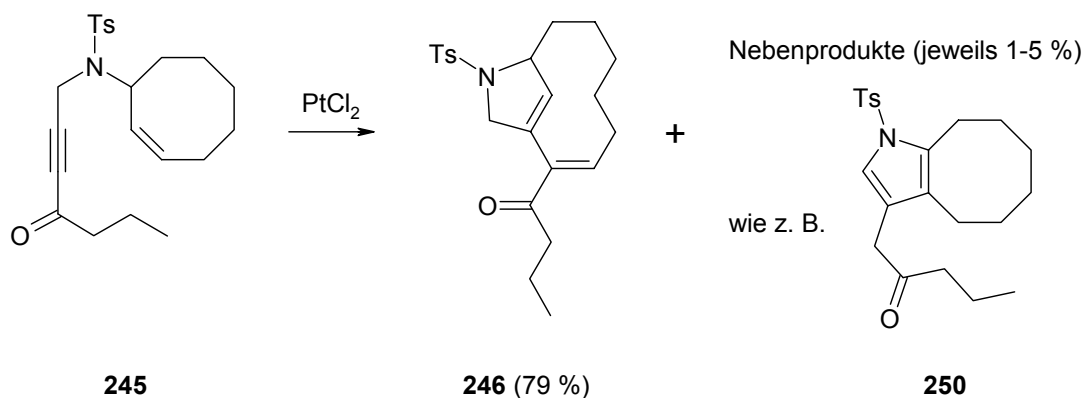


Abb. 83: Umsetzung von Enin **245** mit PtCl_2 .

Allerdings scheiterten alle Versuche, mittels spektroskopischen Methoden weiteren Einblick in den Reaktionsmechanismus zu erhalten. Auch bei Verwendung von äquimolaren Mengen an PtCl_2 gelang es nicht, per NMR irgendwelche Intermediate zu beobachten.

4.2 Problemstellung

PtCl_2 hat sich als effizienter Katalysator für eine Reihe von Cycloisomerisierungsreaktionen von Eninen erwiesen. Im Rahmen dieser Arbeit sollte zunächst das Potential der Enin-Metathese näher untersucht werden, wobei der Schwerpunkt auf die Umsetzung von Substraten mit cyclischer Olefinkomponente gelegt wurde. Von besonderem Interesse sind weitergehende Studien hinsichtlich der Aufklärung des zugrundeliegenden Mechanismus dieser Reaktion. Schließlich sollte erforscht werden, ob PtCl_2 auch andere, bisher unbekannte Umlagerungsreaktionen von Eninen katalysiert. Die Entwicklung einer neuen selektiven Cycloisomerisierungsreaktion könnte durch eine systematische Umsetzung einer Palette von Substraten mit unterschiedlichem Substitutionsmuster erreicht werden. Im Hinblick auf ein besseres Verständnis des mechanistischen Ablaufs der PtCl_2 -katalysierten Umlagerungen von Eninen sollten auch hierbei mechanistische Betrachtungen angestellt werden.

4.3 Ergebnisse und Diskussion

4.3.1 Herstellung der Substrate

Im vorigen Kapitel wurde schon die Synthese zahlreicher Enine beschrieben. Teilweise wurden diese auch in den Platin-katalysierten Reaktionen eingesetzt. Die Darstellung zahlreicher weiterer acyclischer Substrate und einiger Enine mit cyclischer Olefineinheit ist im folgenden zusammengefaßt.

Ausgehend von Cyclopenten (**251**) wurde nach Literaturvorschrift¹⁷⁴ der Propargylether **252** hergestellt, welcher durch Reaktion mit *n*-Butyllithium und Chlorameisensäuremethylester in guter Ausbeute zum Ester **253** umgesetzt wurde (Abb. 84).^{144,145} Auf analoge Weise erhielt man aus **255** das entsprechende Cyclohexenderivat **256**. **255** wurde durch Alkylierung von Cyclohex-2-enol (**254**) mit Propargylbromid gewonnen.¹⁷⁵

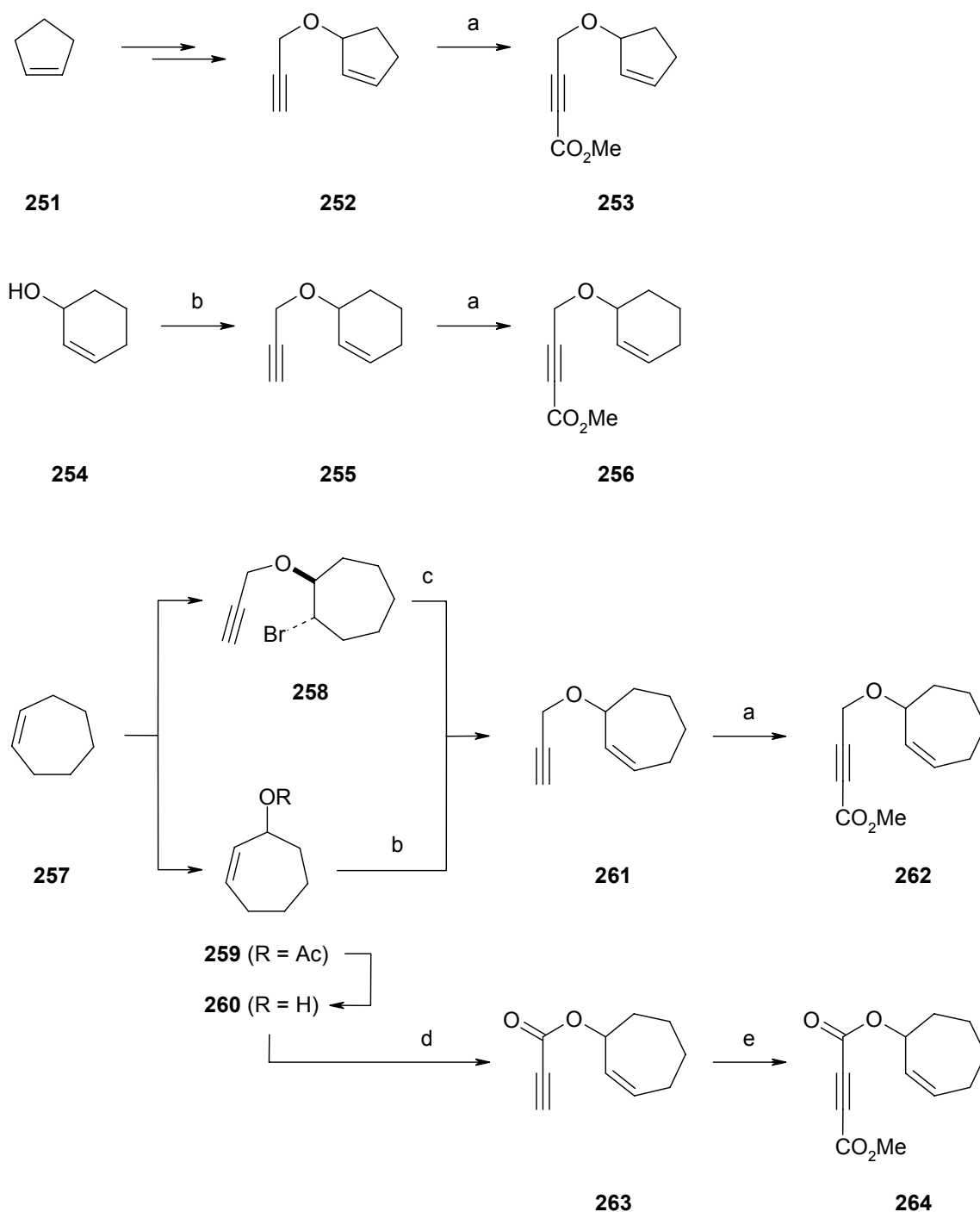


Abb. 84: Herstellung diverser Enine mit cyclischem Alkenteil. a) (i) $n\text{BuLi}$, THF, $-78\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h; (ii) ClCO_2Me , THF, $-35\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h \rightarrow RT, 2 h, 73 % (**253**), 64 % (**256**), 62 % (**262**). b) (i) $n\text{BuLi}$, DMSO/Toluol, $0\text{ }^\circ\text{C}$, 15 min; (ii) Propargylbromid, $0 - 5\text{ }^\circ\text{C}$, 15 min \rightarrow RT, 16 h, 61 % (**255**), 58 % (**261**). c) DBU, $110\text{ }^\circ\text{C}$, 5 h, 86 %. d) Propinsäure, DCC, DMAP, Et_2O , $-30\text{ }^\circ\text{C}$ \rightarrow RT, 48 h, 48 %. e) (i) $n\text{BuLi}$, HMDS, THF, $-78\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h; (ii) **263**, THF, $-78\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h; (iii) ClCO_2Me , THF, $-78\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h \rightarrow RT, 12 h, 49 %.

Bromverbindung **258**¹⁷⁴ und Cyclohept-2-enol (**260**)^{176,177} sind literaturbekannt und können aus Cyclohepten (**257**) hergestellt werden. Enin **261**¹⁷⁴ wurde dann entweder aus **258** durch HBr-Eliminierung mit DBU oder aus Alkohol **260** durch Alkylierungsreaktion mit Propargylbromid im Zweiphasensystem DMSO/Toluol mit *n*-Butyllithium als Base erhalten. Die Überführung in das elektronenarme Substrat **262** erfolgte wiederum nach Standardvorschrift. Cyclohept-2-enol (**260**) diente auch als Startmaterial für die Herstellung des Propinsäureesters **263**, der nach einem Literaturprotokoll durch Veresterung mit Propinsäure unter Verwendung von DCC und DMAP in Diethylether gewonnen werden konnte.¹⁷⁸ Anschließend erfolgte die Reaktion zum Diester **264**, welche sich als überaus problematisch erwies. Deprotonierung des terminalen Alkins mit LHMDs bei – 78 °C und Versetzen mit Chlorameisensäuremethylester führte nach Optimierung in mäßiger Ausbeute zum gewünschten Produkt.¹⁷⁹ Cyclooct-2-enol (**265**)¹⁸⁰ diente als Ausgangsverbindung zur Darstellung weiterer cyclischer Enine. Veresterung mit Propinsäure und Umsetzung mit Chlorameisensäuremethylester lieferte den gemischten Diester **267** (Abb. 85).

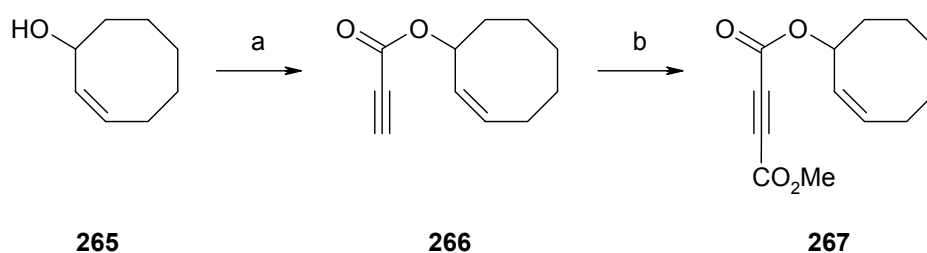


Abb. 85: Synthese der Substrate **266** und **267**. a) Propinsäure, DCC, DMAP, Et₂O, – 30 °C → RT, 48 h, 46 %. b) (i) *n*BuLi, HMDS, THF, – 78 °C, 1 h; (ii) **263**, THF, – 78 °C, 2 h; (iii) ClCO₂Me, THF, – 78 °C, 1 h → RT, 12 h, 49 %.

Neben den bisher zur Verfügung stehenden Eninen wurden auch Substrate mit größerer Cycloalkeneinheit synthetisiert. So wurde aus Cyclododeca-1,5,9-trien (**268**) in zwei Stufen der allylische Alkohol **270** hergestellt (Abb. 86).^{176,177} Propargylether **271** konnte aus **270** entweder durch Reaktion mit *n*-Butyllithium/Propargylbromid in DMSO/Toluol oder durch Verwendung von NaOH/Propargylbromid in Wasser unter Zusatz des Phasenvermittlers *n*Bu₄NHSO₄ erhalten werden.¹⁸¹ Die Einführung der Estereinheit erfolgte nach Standardvorschrift und ergab **272** in 72 % Ausbeute. Veresterung von **270** mit Propinsäure lieferte Substrat **273**, aus dem im nächsten Schritt Diester **274** gebildet wurde.

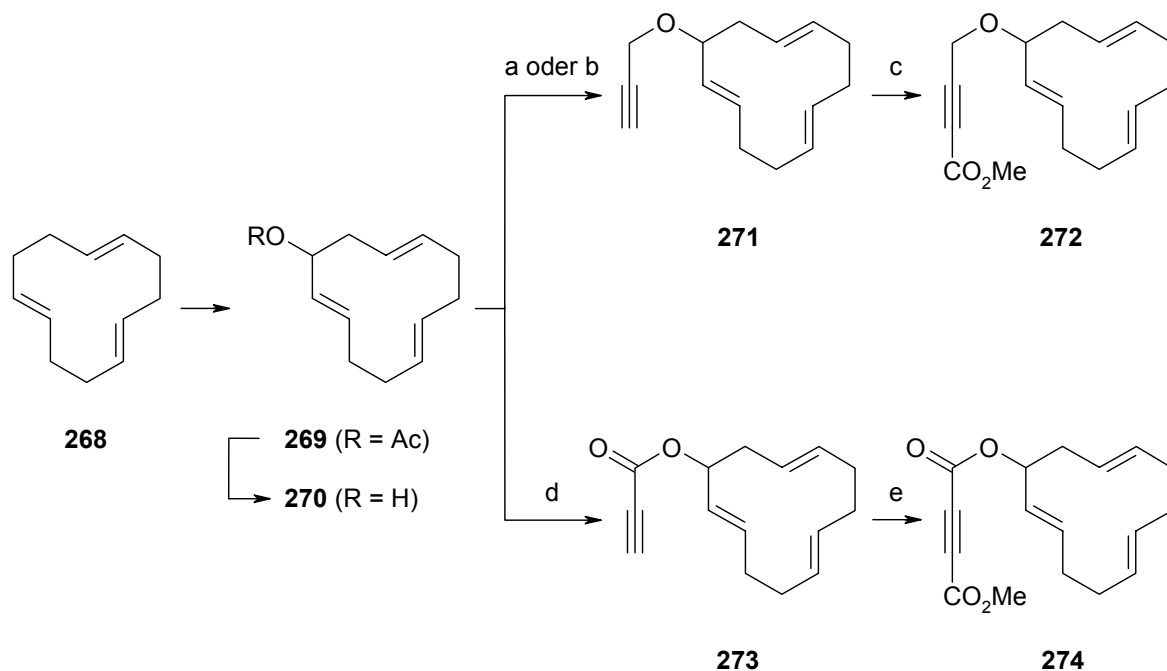


Abb. 86: Darstellung von Eninen ausgehend von **268**. a) (i) $n\text{BuLi}$, DMSO/Toluol, $0\text{ }^\circ\text{C}$, 15 min; (ii) Propargylbromid, $0 - 5\text{ }^\circ\text{C}$, 15 min \rightarrow RT, 16 h, 66 %. b) (i) NaOH, $n\text{Bu}_4\text{NHSO}_4$, H_2O , Propargylbromid, RT, 16 h, 60 %. c) (i) $n\text{BuLi}$, THF, $-78\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h; (ii) ClCO_2Me , THF, $-35\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h \rightarrow RT, 2 h, 72 %. d) Propionsäure, DCC, DMAP, Et_2O , $-30\text{ }^\circ\text{C}$ \rightarrow RT, 48 h, 41 %. e) (i) $n\text{BuLi}$, HMDS, THF, $-78\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h; (ii) **273**, THF, $-78\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h; (iii) ClCO_2Me , THF, $-78\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h \rightarrow RT, 12 h, 52 %.

Allylkohl **277** ist in zwei Stufen aus Cyclododecen (**275**) zugänglich (Abb. 87).^{176,177} An **277** waren nun die gleichen Transformationen wie an der mehrfach ungesättigten Verbindung **270** möglich. Durch Veretherung mit Propargylbromid wurde zunächst Enin **278** gebildet, das weiter zum elektronenarmen Substrat **279** umgesetzt wurde.

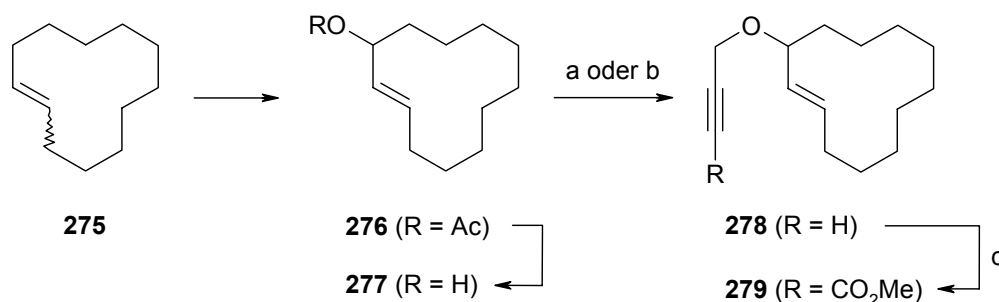


Abb. 87: Herstellung der Substrate **278** und **279**. a) (i) $n\text{BuLi}$, DMSO/Toluol, $0\text{ }^\circ\text{C}$, 15 min; (ii) Propargylbromid, $0 - 5\text{ }^\circ\text{C}$, 15 min \rightarrow RT, 16 h, 61 %. b) (i) NaOH, $n\text{Bu}_4\text{NHSO}_4$, H_2O , Propargylbromid, RT, 16 h, 50 %. c) (i) $n\text{BuLi}$, THF, $-78\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h; (ii) ClCO_2Me , THF, $-35\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h \rightarrow RT, 2 h, 67 %.

Neben den Verbindungen mit Ethereinheit wurden auch Substrate mit Tosylamideinheit dargestellt. Mit Chloramin T und Selen in CH_2Cl_2 überführte man **268** und **275** in die Sulfonamide **280** bzw. **283** (Abb. 88).¹⁸² Nachfolgend wurden die sekundären Amide mit Natriumhydrid und Propargylbromid in THF in guten Ausbeuten zu den Eninen **281** und **284** umgesetzt. Reaktion mit ⁿButyllithium und Chlorameisensäuremethylester lieferte die elektronenarmen Alkine **282** und **285**.

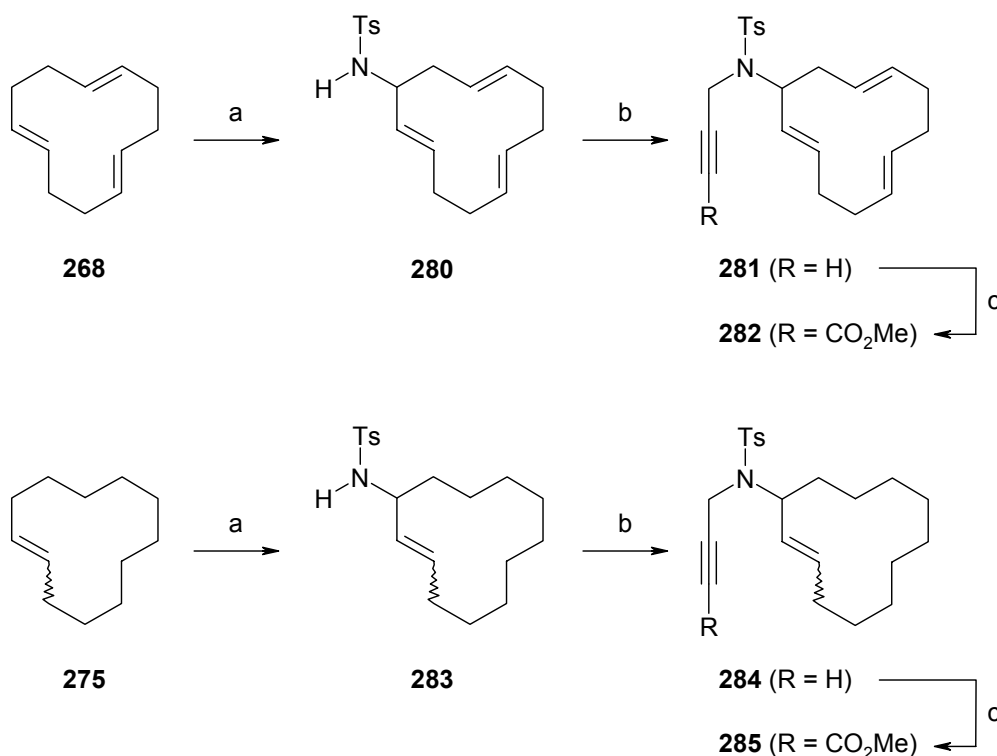


Abb. 88: Synthese verschiedener Tosylamide. a) (i) Chloramin T, Selen, CH_2Cl_2 , RT, 24 h; (ii) **268** bzw. **275**, CH_2Cl_2 , RT, 48 h, 40 % (**280**), 66 % (**283**). b) (i) NaH, THF, 0 °C → RT, 30 min; (ii) Propargylbromid, THF, 60 °C, 48 h, 71 % (**281**), 72 % (**284**). c) (i) ⁿBuLi, THF, – 78 °C, 1 h; (ii) ClCO_2Me , THF, – 35 °C, 2 h → RT, 2 h, 67 % (**282**), 68 % (**285**).

Zur Synthese von unterschiedlich substituierten Eninen mit Tosylamid- oder Malonestereinheit wurde die Kreuzmetathese angewendet (Abb. 89).^{4c,183} Amid **169** und Allyl-trimethylsilan (**286**) wurden mit katalytischen Mengen des GRUBBS-Carbens **3** oder des SCHROCK-Katalysators **1** zur Reaktion gebracht. Mit **1** war die Ausbeute an **287** doppelt so hoch wie bei Verwendung von **3**. In beiden Fällen erhielt man das Olefin als Gemisch von (*E*)- und (*Z*)-Isomer, wobei das (*E*)-Isomer erwartungsgemäß überwog. Das (*E*/*Z*)-Verhältnis stellte sich dabei als stark abhängig vom Katalysator heraus. Durch nachfolgende Alkylierungsreaktionen von **287** mit unterschiedlichen Propargylbromiden **288** wurden die Enine **289**, **290** und **291** gebildet. Die analoge

Metathesereaktion von Malonester **160** mit **286** lieferte das Kreuzprodukt **292** erneut als (*E/Z*)-Gemisch, wobei auch in diesem Fall bevorzugt das thermodynamisch stabilere (*E*)-Alken erhalten wurde. Bei Verwendung des Rutheniumkomplexes **3** lag die Ausbeute nur bei mäßigen 45 %. Mit dem Molybdän-Katalysator **1** konnte **292** in hervorragender Ausbeute von 80 % isoliert werden. **292** diente als Ausgangsmaterial zur Herstellung der unterschiedlich substituierten Enine **293**, **294** und **295**.

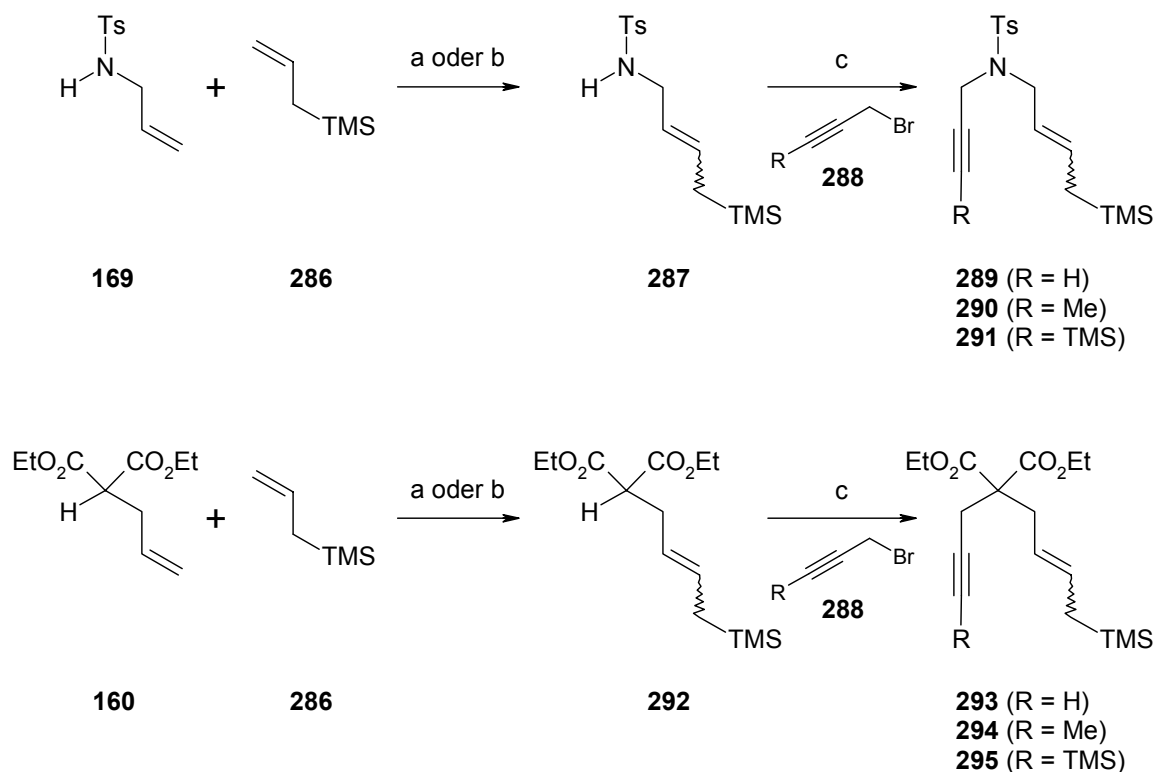


Abb. 89: Synthese von substituierten Eninen mittels Kreuzmetathese. a) **3** (5 Mol-%), CH₂Cl₂, Rückfluß, 48 h, 35 % (**287**, *E:Z* = 8.5:1), 45 % (**292**, *E:Z* = 1.2:1). b) **1** (5 Mol-%), CH₂Cl₂, Rückfluß, 48 h, 71 % (**287**, *E:Z* = 3.7:1), 80 % (**292**, *E:Z* = 2.8:1). c) (i) NaH, THF, 0 °C → RT, 30 min; (ii) **288**, THF, RT, 12 h bzw. 24 h, 90 % (**289**), 96 % (**290**), 77 % (**291**), 97 % (**293**), 87 % (**294**), 84 % (**295**).

Bei den bisher beschriebenen Eninen mit Tosylamideinheit handelte es sich ausschließlich um Substrate, welche das Heteroatom in propargylierischer Position tragen. Um Enine mit variabler Kettenlänge zur Verfügung zu haben, bei denen der Abstand zwischen Alkineinheit und Heteroatom vergrößert ist, wurden im folgenden die Amide **296** und **297** hergestellt (Abb. 90). Während **296** aus **169** durch Alkylierung fast quantitativ erhalten werden konnte, bildete sich **297** nur in geringer Ausbeute, was sich durch die ausgeprägte Eliminierungstendenz des in der Reaktion eingesetzten Iodids erklären läßt. Für Kontrollexperimente wurde aus **169** zusätzlich

das Nitril **298** hergestellt. Des weiteren erhielt man aus Tosylamid **175** das Cyclopropan **299** und aus Malonester **160** das Nitril **300** in exzellenten Ausbeuten.

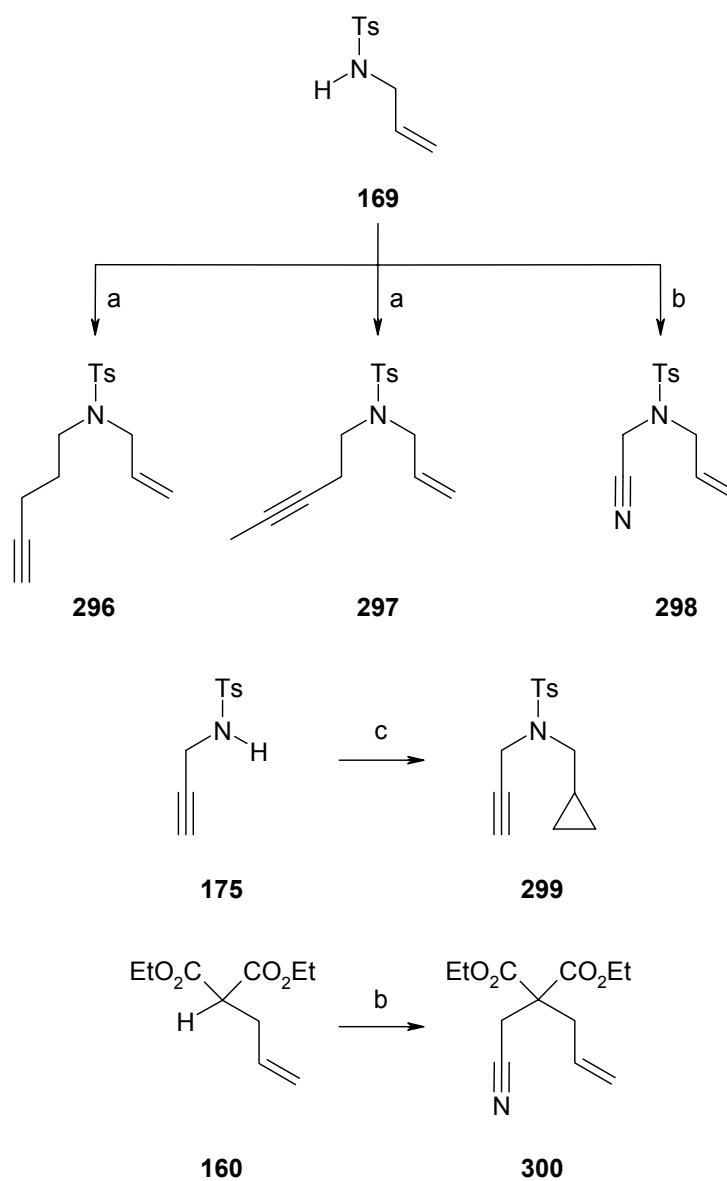


Abb. 90: Herstellung von Eninen und verwandten Substraten. a) (i) NaH, DMF, 0 °C → RT, 30 min; (ii) 5-Iod-pent-1-in bzw. 5-Iod-pent-2-in, DMF, RT, 6 h bzw. 12 h, 96 % (**296**), 6 % (**297**). b) (i) NaH, DMF, 0 °C → RT, 30 min; (ii) Bromacetonitril, DMF, RT, 12 h, 83 % (**298**), 96 % (**300**). c) (i) NaH, DMF, 0 °C → RT, 30 min; (ii) (Brommethyl)-cyclopropan, DMF, RT, 4 h, 85 %.

Schließlich wurden noch Enine mit Amineinheit hergestellt. Die Synthese ging von dem einfach zugänglichen Allyl-benzylamin (**301**)¹⁸⁴ aus. Versetzen mit Natriumhydrid und Propargylbromid bzw. 1-Brom-but-2-in in THF führte in guten Ausbeuten zu den tertiären Aminen **302** bzw. **303** (Abb. 91).

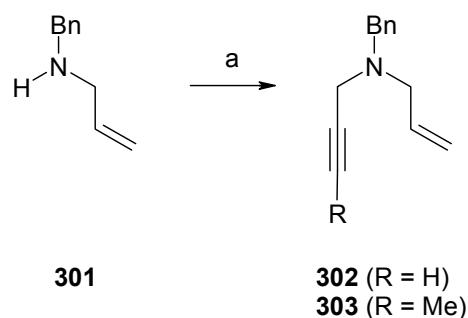


Abb. 91: Herstellung von Eninen mit tertiärer Aminstruktur. a) (i) NaH, THF, 0 °C → RT, 30 min; (ii) Propargylbromid bzw. 1-Brom-but-2-in, THF, 12 h, 74 % (**302**), 74 % (**303**).

Mit Cyclohexen (**304**) bzw. Cyclohepten (**257**) startete die Synthese der elektronenarmen Enine **308** und **310** (Abb. 92). Reaktion mit NBS und But-3-in-1-ol führte zu den *trans*-1-Brom-2-alkoxy-cycloalkanen **305** und **306**.¹⁷⁴ Aus diesen wurden die Enine **307** bzw. **309** gebildet, indem durch Umsetzung mit DBU bei 110 °C HBr eliminiert wurde.¹⁷⁴ Die Überführung in die Esterverbindungen **308** und **310** gelang erneut in guten Ausbeuten nach Standardvorschrift mit ⁿButyllithium und Chlorameisensäuremethylester.

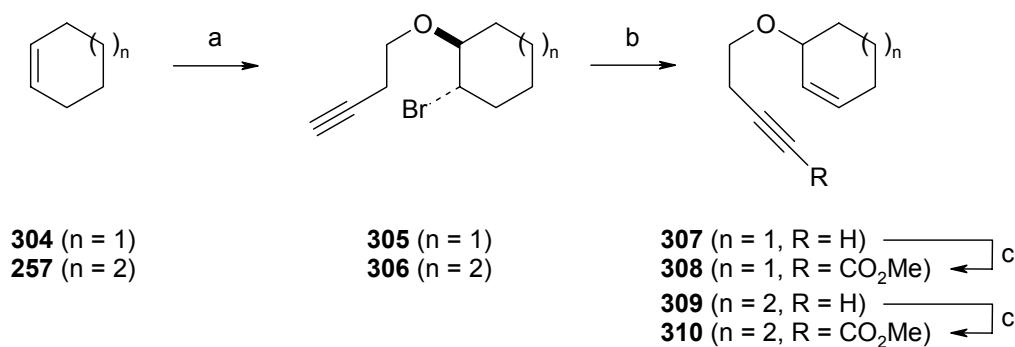


Abb. 92: Synthese der elektronenarmen Enine **308** und **310**. a) But-3-in-1-ol, NBS, CH₂Cl₂, – 25 °C, 2 h → RT, 15 h, 41 % (**305**), 49 % (**306**). b) DBU, 110 °C, 5 h, 91 % (**307**), 81 % (**309**). c) (i) ⁿBuLi, THF, – 78 °C, 1 h; (ii) ClCO₂Me, THF, – 35 °C, 2 h → RT, 2 h, 67 % (**308**), 81 % (**310**).

In analoger Weise waren die höheren Homologen **314** und **316** erhältlich, die im Vergleich zu **308** bzw. **310** eine CH₂-Gruppe mehr in der Kette tragen (Abb. 93). Über die 1-Brom-2-alkoxy-cycloalkane **311** und **312** wurden zunächst die Enine **313** und **315** gewonnen, welche sich in die Ester **314** und **316** umwandeln ließen. Weitere elektronenarme Alkine wurden über Acylierung von **315** gebildet. Für diese Umsetzungen wurde das mit ⁿButyllithium gebildete Lithiumorganyl zunächst in das weniger reaktive Zinkorganyl überführt und dann mit Acetylchlorid bzw.

Buttersäurechlorid versetzt.^{144,185} Die α,β -ungesättigten Ketone **317** und **318** wurden in sehr guten Ausbeuten isoliert. Der zu **314** und **316** analoge Achtring (**320**) ist von Cyclooct-2-enol (**265**) ausgehend zugänglich. Nach Alkylierung mit 5-Iod-pent-1-in wurde nach Standardvorschrift die Esterfunktion eingeführt.

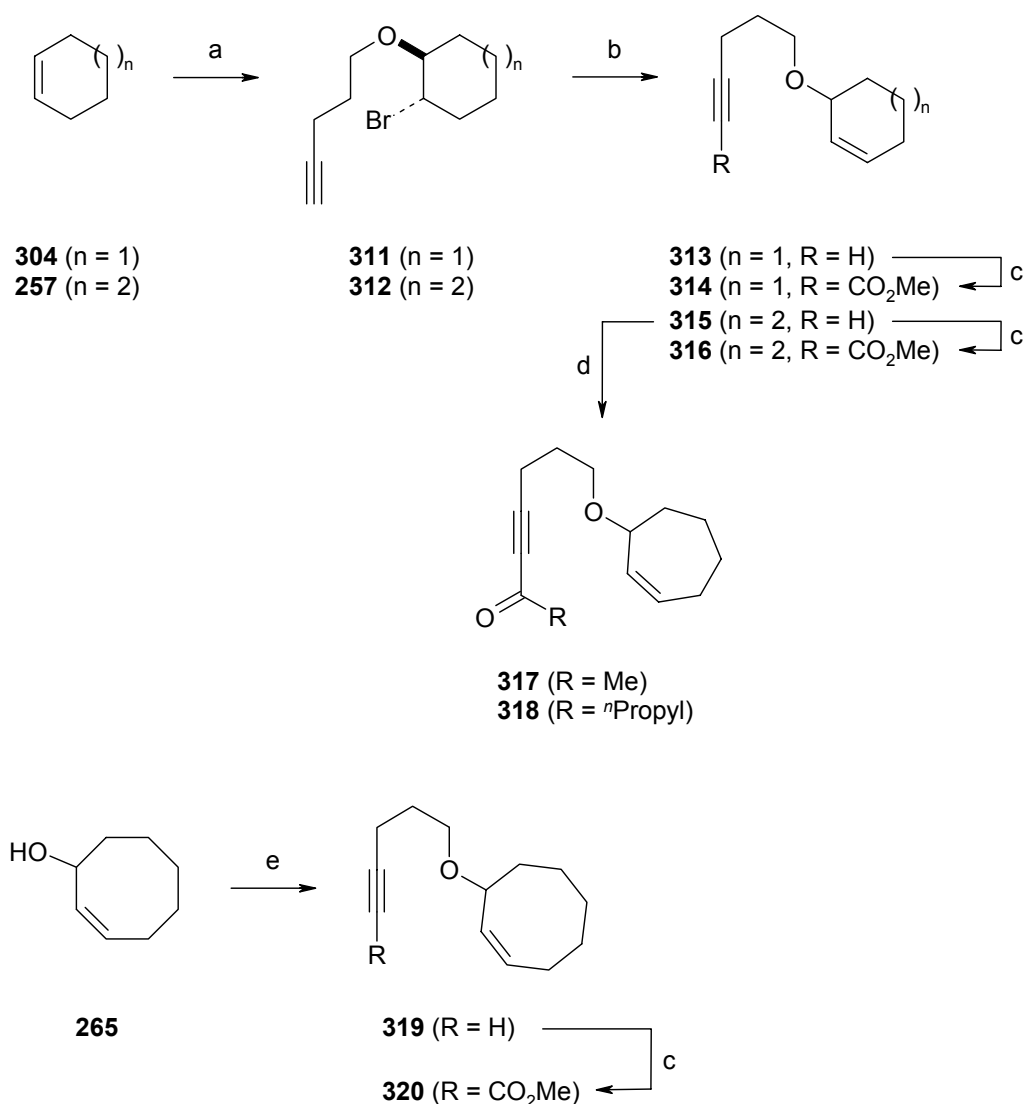


Abb. 93: Herstellung von 1,8-Eninen ausgehend von cyclischen Olefinen. a) Pent-4-in-1-ol, NBS, CH_2Cl_2 , $-25\text{ }^\circ C$, 2 h \rightarrow RT, 15 h, 74 % (**311**), 73 % (**312**). b) DBU, $110\text{ }^\circ C$, 5 h, 98 % (**313**), 92 % (**315**). c) (i) $n\text{-BuLi}$, THF, $-78\text{ }^\circ C$, 1 h; (ii) $ClCO_2Me$, THF, $-35\text{ }^\circ C$, 2 h \rightarrow RT, 2 h, 70 % (**314**), 88 % (**316**), 71 % (**320**). d) (i) $n\text{-BuLi}$, THF, $-78\text{ }^\circ C$, 30 min; (ii) $ZnCl_2$, THF, $-30\text{ }^\circ C$, 10 min; (iii) Acetylchlorid bzw. Buttersäurechlorid, $-10\text{ }^\circ C$ \rightarrow RT, 12 h, 87 % (**317**), 78 % (**318**). e) (i) $n\text{-BuLi}$, DMSO/Toluol, $0\text{ }^\circ C$, 15 min; (ii) 5-Iod-pent-1-in, $0 - 5\text{ }^\circ C$, 5 min \rightarrow RT, 12 h, 28 %.

Aus den Tosylamiden **321**¹⁸² und **280** wurden durch Alkylierung die Enine **322** und **324** gewonnen (Abb. 94). Die terminalen Alkine wurden mittels ⁿButyllithium und Chlorameisensäuremethylester in die Ester **323** und **325** transformiert.

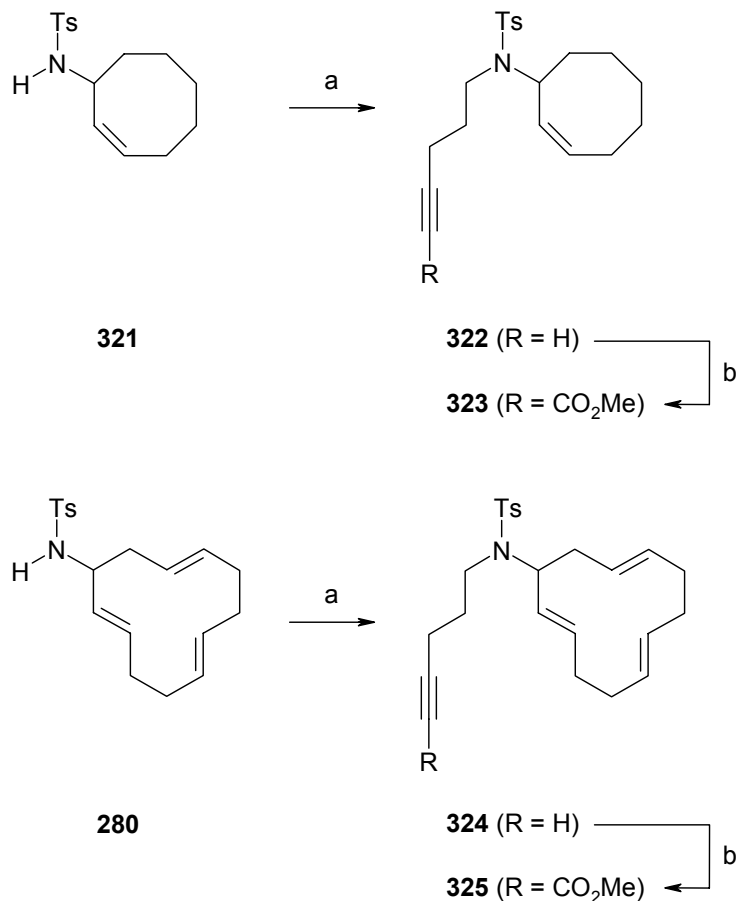


Abb. 94: Synthese der Tosylamide **323** und **325**. a) NaH, DMF, 0 °C → RT, 30 min; (ii) 5-Iod-pent-1-in, DMF, 12 h, 99 % (**322**), 89 % (**324**). b) (i) ⁿBuLi, THF, – 78 °C, 1 h; (ii) ClCO₂Me, THF, – 35 °C, 2 h → RT, 2 h, 80 % (**323**), 76 % (**325**).

Verlängert man den Abstand zwischen Heteroatom und Dreifachbindung um eine weitere CH₂-Einheit, so kommt man zu Substraten wie z. B. **328** (Abb. 95). Dieses konnte aus Cyclohepten (**257**) analog zu den oben beschriebenen Umsetzungen in drei Schritten erhalten werden.

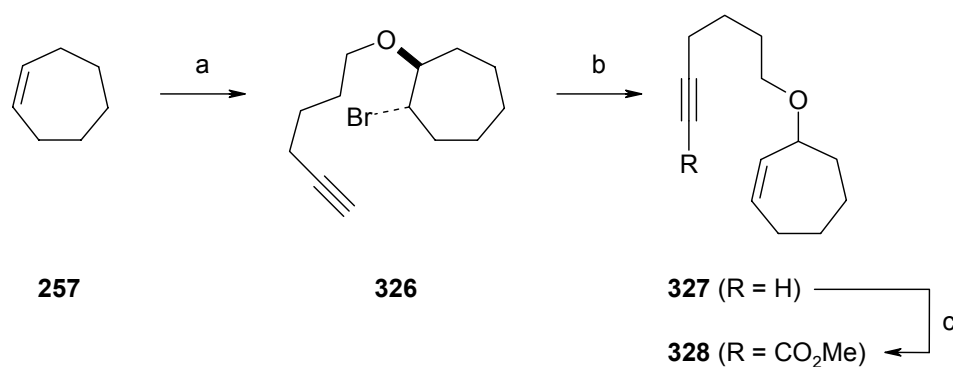


Abb. 95: Darstellung des kettenverlängerten Analogons **328**. a) Hex-5-in-1-ol, NBS, CH₂Cl₂, - 25 °C, 2 h → RT, 15 h, 52 %. b) DBU, 110 °C, 5 h, 92 %. c) (i) ⁿBuLi, THF, - 78 °C, 1 h; (ii) ClCO₂Me, THF, - 35 °C, 2 h → RT, 2 h, 87 %.

Die Synthese einer ganzen Palette von acyclischen Etherderivaten ist in Abb. 96 zusammengefaßt. Ausgangspunkt war jeweils Pent-4-in-1-ol (**329**), das in Alkylierungsreaktionen mit diversen Alkylbromiden umgesetzt wurde. Neben den unterschiedlich substituierten allylischen Ethern **201**, **330**, **331** und **332** wurden Benzylether **333**,¹⁸⁶ But-2-inylether **334** und Cyclopropanverbindung **335** dargestellt. Der tritylgeschützte Alkohol **336** wurde nach Standardvorschrift durch Umsetzung mit Tritylchlorid, Triethylamin und DMAP in DMF erhalten.¹⁸⁷ Alle hergestellten Alkine wurden im folgenden mit ⁿButyllithium und Chlorameisensäuremethylster in die entsprechenden Esterderivate **337** - **344** umgewandelt. Zusätzlich wurden die Substrate **201** und **330** in die α,β -ungesättigten Aldehyde **345** bzw. **346** überführt. Dazu wurden die terminalen Alkine bei tiefer Temperatur mit ⁿButyllithium deprotoniert und mit DMF gequencht.¹⁸⁸ Nach wäßriger Aufarbeitung konnte man die gewünschten Produkte in sehr guten Ausbeuten isolieren. Somit standen zahlreiche weitere Substrate mit unterschiedlichem Substitutionsmuster für die anstehenden Platin-katalysierten Isomerisierungsreaktionen zur Verfügung.

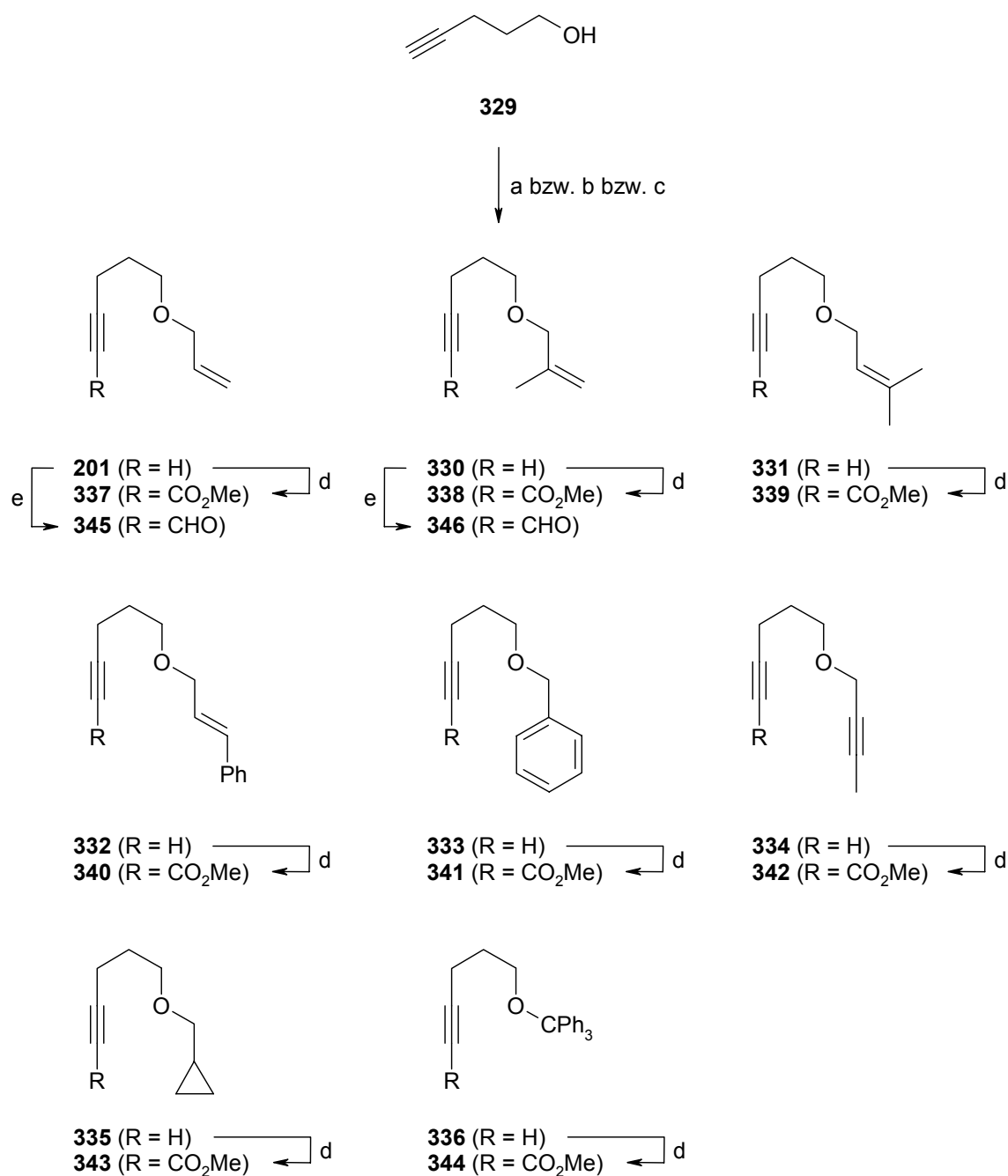


Abb. 96: 1,8-Enine und verwandte Substrate ausgehend von Pent-4-in-1-ol (**329**). a) NaH, THF, 0 °C → RT, 30 min; (ii) entsprechendes Alkylbromid, THF, RT, 12 h, 86 % (**201**), 95 % (**330**), 87 % (**331**), 75 % (**333**), 71 % (**334**). b) NaH, DMF, 0 °C → RT, 30 min; (ii) Cinnamylbromid bzw. (Brommethyl)-cyclopropan, DMF, RT, 4 h bzw. 12 h, 73 % (**332**), 74 % (**335**). c) Tritylchlorid, Et₃N, DMAP, DMF, RT, 12 h, 82 % (**336**). d) (i) ⁿBuLi, THF, – 78 °C, 1 h; (ii) ClCO₂Me, THF, – 35 °C, 2 h → RT, 2 h bzw. – 78 °C, 1 h → RT, 4 h, 64 % (**337**), 81 % (**338**), 78 % (**339**), 83 % (**340**), 95 % (**341**), 70 % (**342**), 84 % (**343**), 95 % (**344**). e) (i) ⁿBuLi, THF, – 50 °C, 15 min; (ii) DMF, – 50 °C → RT, 30 min; (iii) NaH₂PO₄, H₂O, MTBE, 5 °C, 79 % (**345**), 82 % (**346**).

Ein weiteres Substrat wurde aus Divinylcarbinol (**347**) synthetisiert (Abb. 97). Alkylierung mit 5-Iod-pent-1-in führte zum Dienin **348**, aus dem das elektronenarme Derivat **349** gebildet wurde.

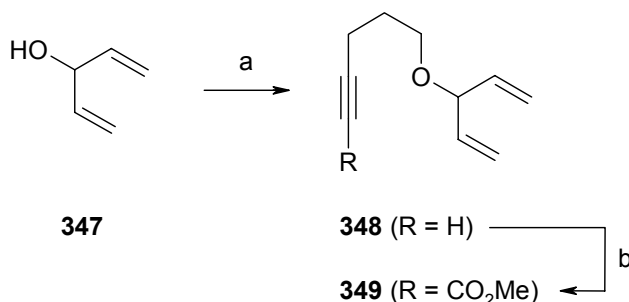


Abb. 97: Synthese des estersubstituierten Dienins **349**. a) NaH, DMF, 0 °C → RT, 15 min; (ii) 5-Iod-pent-1-in, RT, 4 h, 40 %. b) (i) ⁿBuLi, THF, – 78 °C, 1 h; (ii) ClCO₂Me, THF, – 35 °C, 2 h → RT, 2 h, 68 %.

Die Herstellung von benzannellierten Substraten ging von 2-Iodbenzylalkohol (**203**) aus (Abb. 98). Umsetzung mit Natriumhydrid und allylischen Bromiden in THF oder DMF lieferte die Ether **350** - **352** in sehr guten Ausbeuten. Mittels SONOGASHIRA-Reaktion ließ sich auf einfache Weise die Alkinfunktion einführen.^{143,189} Dazu wurden die Aryliodide in Gegenwart von katalytischen Mengen PdCl₂(PPh₃)₂ und Kupfer(I)-iodid mit Trimethylsilylacetylen umgesetzt. Die nachfolgende Abspaltung der TMS-Gruppe gelang entweder durch Versetzen mit KOH in Methanol/Wasser^{189c,d} oder mit Tetrabutylammoniumfluorid in THF¹⁹⁰ in sehr guten Ausbeuten. Im letzten Schritt wurde die Methylsterereinheit eingeführt, wodurch die Enine **204**, **205** und **359** in hohen Ausbeuten isoliert werden konnten.

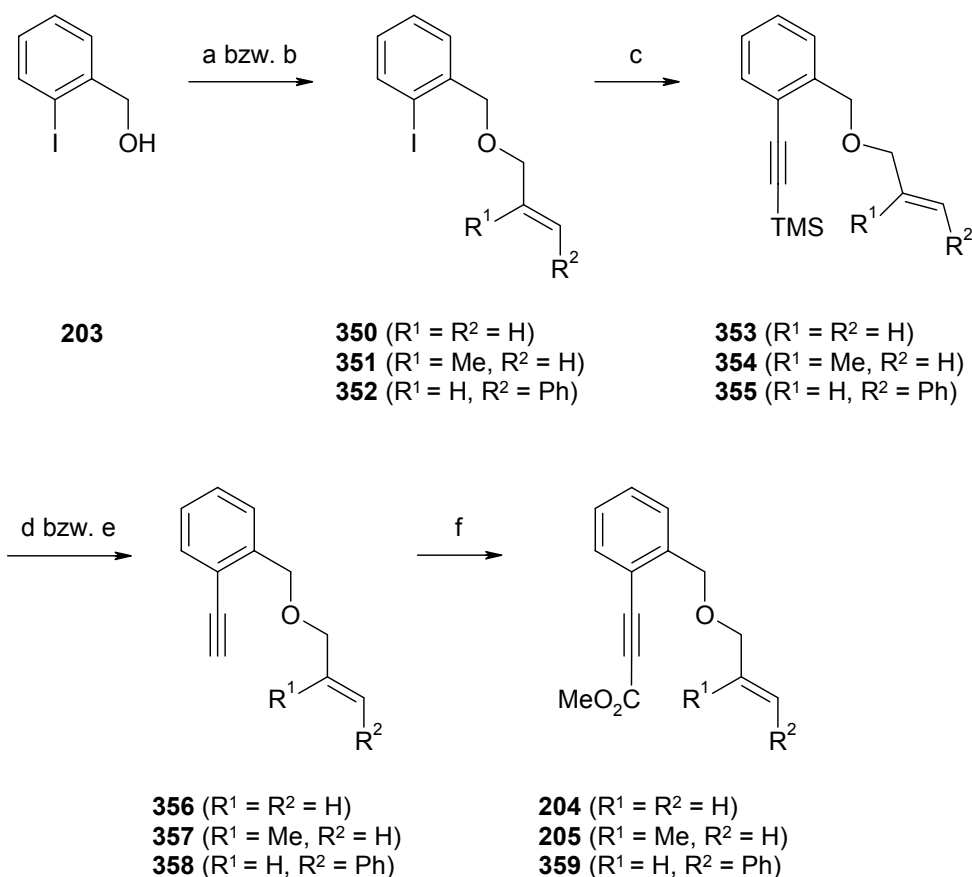


Abb. 98: Herstellung der benzannellierten Enine **204**, **205** und **359**. a) (i) NaH, THF, 0 °C → RT, 30 min; (ii) Allylbromid bzw. 3-Brom-2-methyl-propen, THF, RT, 4 h, 93 % (**350**), 96 % (**351**). b) (i) NaH, DMF, 0 °C → RT, 30 min; (ii) Cinnamylbromid, DMF, RT, 4 h, 75 % (**352**). c) Trimethylsilylacetylen, PdCl₂(PPh₃)₂ (1 Mol-%), CuI (1 Mol-%), Et₃N, RT, 4 h, 83 % (**353**), 94 % (**354**), 79 % (**355**). d) KOH, MeOH, H₂O, RT, 2 h, 81 % (**356**), 90 % (**357**). e) TBAF, THF, RT, 30 min, 84 % (**358**). f) (i) ^tBuLi, THF, – 78 °C, 1 h; (ii) ClCO₂Me, THF, – 78 °C, 1 h → RT, 4 h, 91 % (**204**), 82 % (**205**), 76 % (**359**).

Weitere Substrate wurden ausgehend von 2-Bromphenol (**360**) hergestellt (Abb. 99). Dieses wurde mit Natriumhydrid und Allylbromid bzw. 3-Brom-2-methyl-propen versetzt, wobei die Ether **361**¹⁹¹ und **362**¹⁹² in quantitativen Ausbeuten erhalten werden konnten. Die Arylbromide wurden in die jeweiligen Grignardverbindungen überführt, welche dann mit 3-(Trimethylsilyl)-propargylbromid zur Reaktion gebracht wurden.¹⁹³ Da die silyl-geschützten Alkine sich nicht in reiner Form isolieren ließen, wurde ohne weitere Reinigung die TMS-Gruppe abgespalten. Die Standardmethoden zur Entschützung von Alkinen (KOH oder TBAF) würden in diesem Fall überwiegend zur Bildung von Allenen führen, welche aufgrund der Konjugation zum Phenylring besonders stabil sind. Deshalb wurde eine andere literaturbeschriebene Methode gewählt.¹⁹³ Versetzen mit Silbernitrat und Kaliumcyanid in einem Gemisch aus Ethanol und Wasser führte

zur selektiven Bildung der gewünschten Enine **363** und **364**, wobei die Ausbeuten über zwei Stufen 50 % bzw. 66 % betragen. Schließlich wurden die beiden Substrate zu den Esterderivaten **365** bzw. **366** umgesetzt.

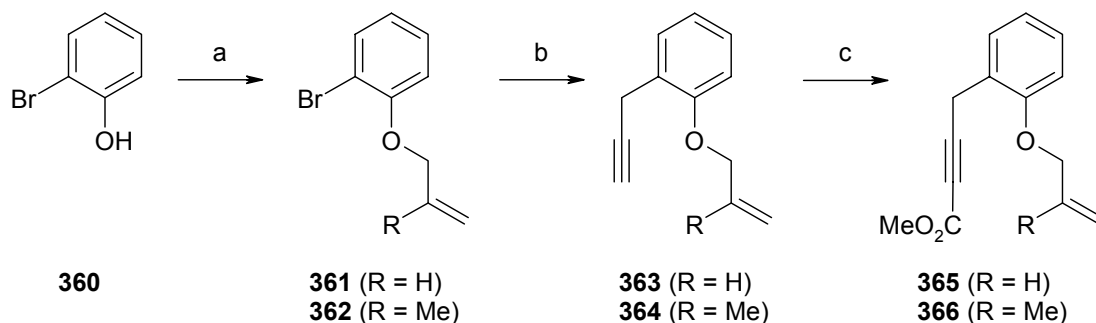


Abb. 99: Synthese von Substraten ausgehend von 2-Bromphenol (**360**). a) (i) NaH, DMF, 0 °C → RT, 30 min; (ii) Allylbromid bzw. 3-Brom-2-methyl-propen, DMF, RT, 4 h, 98 % (**361**), 98 % (**362**). b) (i) Mg, THF, Rückfluß, 3 h; (ii) 3-(Trimethylsilyl)-propargylbromid, Rückfluß, 12 h; (iii) AgNO₃, KCN, EtOH, H₂O, RT, 12 h, 50 % (**363**), 66 % (**364**). c) (i) ⁿBuLi, THF, – 78 °C, 1 h; (ii) ClCO₂Me, THF, – 78 °C, 1 h → RT, 4 h, 62 % (**365**), 65 % (**366**).

Im folgenden wurden zu **365** und **366** analoge Enine dargestellt, bei denen die Aryleinheit durch eine Cyclohexylgruppe ersetzt ist. Epoxidöffnung an Cyclohexenoxid (**367**) mit der aus 3-(Trimethylsilyl)-propargylbromid gebildeten Grignardverbindung und Abspaltung der Silylgruppe mit TBAF lieferte den Alkohol **369** über zwei Schritte in sehr guter Ausbeute (Abb. 100). Durch Alkylierung mit allylischen Bromiden und Umsetzung mit Chlorameisensäuremethylester wurden die Enine **373 - 375** erhalten.

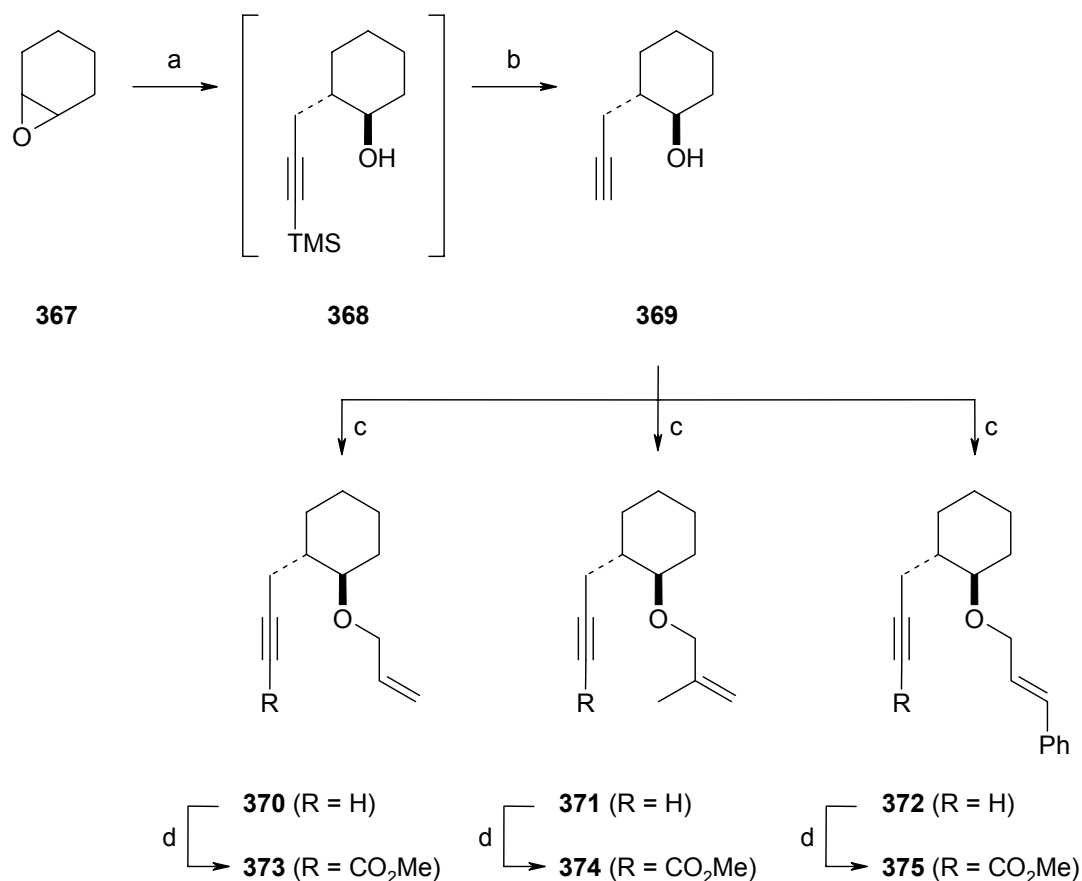


Abb. 100: Synthese von Eninen ausgehend von Cyclohexenoxid (**367**). a) (i) 3-(Trimethylsilyl)propargylbromid, Mg, Et₂O, RT, 1 h; (ii) **367**, Et₂O, RT, 2 h. b) TBAF, THF, RT, 30 min, 64 % (**369**) (über zwei Stufen). c) (i) NaH, DMF, 0 °C → RT, 30 min; (ii) entsprechendes Alkylbromid, DMF, RT, 4 h bzw. 12 h, 87 % (**370**), 83 % (**371**), 73 % (**372**). d) (i) ⁿBuLi, THF, – 78 °C, 1 h; (ii) ClCO₂Me, THF, – 78 °C, 1 h → RT, 4 h, 78 % (**373**), 82 % (**374**), 83 % (**375**).

In den meisten bisherigen Substraten wurde als elektronenziehende Gruppe am Alkin eine Estereinheit gewählt. Nachfolgend ist die Synthese einiger elektronenarmer Enine zusammengefaßt, bei welchen anstelle der Estergruppe eine Nitrilfunktion vorliegt (Abb. 101). Durch Umsetzung mit ⁿButyllithium bei – 78 °C und Zugabe von Tosylcyanid können aus endständigen Alkinen die jeweiligen α,β -ungesättigten Nitrile hergestellt werden.¹⁵⁰ Während die Cyanogruppe im allgemeinen als Nucleophil auftritt, wird sie in diesem Fall elektrophil eingeführt. Abb. 101 zeigt die mit dieser Methode dargestellten Substrate.

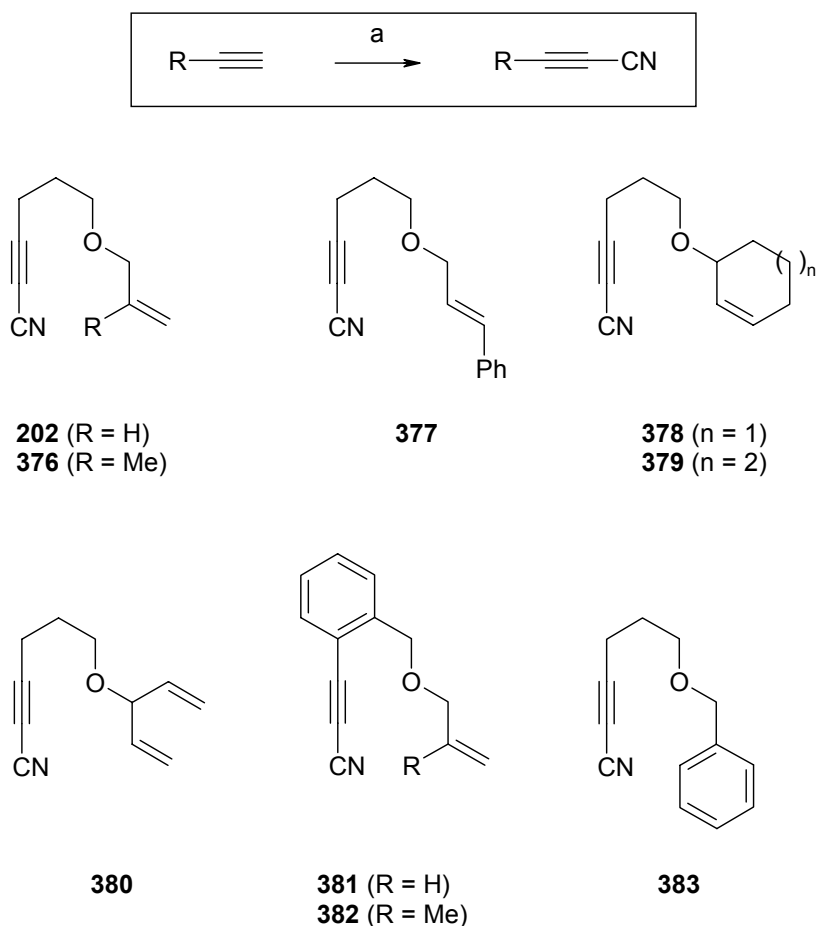


Abb. 101: Nitrile, die aus endständigen Alkinen dargestellt wurden. a) $n\text{BuLi}$, THF, $-78\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h; (ii) Tosylcyanid, THF, $-78\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h \rightarrow RT, 4 h.

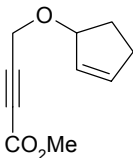
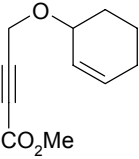
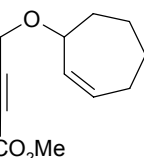
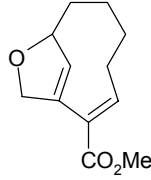
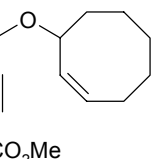
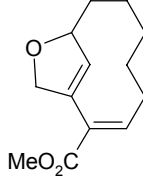
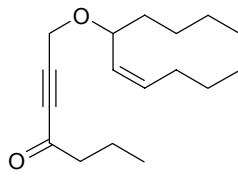
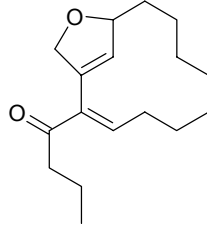
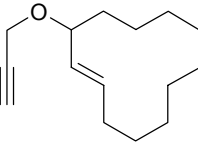
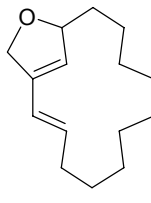
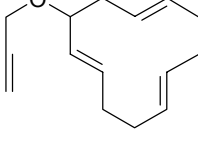
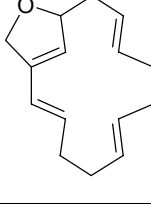
Mit den hier dargestellten Verbindungen und den Eninen, deren Synthese im Rahmen des letzten Kapitels beschrieben wurde, standen zahlreiche Substrate für die avisierten Platin-katalysierten Umsetzungen zur Verfügung.

4.3.2 Platin-katalysierte Enin-Metathese und Isomerisierung zu Vinylcyclopropanen^{157,194}

Wie schon erwähnt sind Enine mit cyclischer Olefineinheit als Substrate für Metathesereaktionen von besonderem Interesse. Zunächst wurden einige Substrate mit Etherinheit und cyclischer Alkenkomponente mit katalytischen Mengen Platin(II)-chlorid in Toluol umgesetzt (Tabelle 15). Dabei wurde untersucht, inwiefern die Ringgröße des Cycloalkens für die Cycloisomerisierung entscheidend ist. Während Fünfring **253** und Sechsring **256** eine unselektive Reaktion eingingen, konnte das Cycloheptenderivat **262** in niedriger Ausbeute zum Neunring **384** isomerisiert werden (Tabelle 15, Eintrag 1 - 3). Die Ringerweiterung vom Achtring zum Zehnring erfolgte problemlos und in guter Ausbeute (Tabelle 15, Eintrag 4). Dagegen erhielt man bei Verwendung des Cyclodecenderivats **387** das Cycloisomerisierungsprodukt **388** nur in mäßiger Ausbeute (Tabelle 15, Eintrag 5). Gute Ergebnisse lieferte die Transformation des Enins **278** und des mehrfach ungesättigten Analogons **271**. In beiden Fällen beobachtete man Ringerweiterung zum 14-gliedrigen Cyclus (Tabelle 15, Eintrag 6 und 7). Obwohl in **271** drei Olefineinheiten als potentielle Reaktionspartner für einen Angriff am Alkin zur Verfügung stünden, verlief die Umsetzung regioselektiv. Es bleibt festzuhalten, daß Cycloisomerisierungen von Acht- zu Zehnringen bzw. Zwölf- zu 14-Ringen besonders vorteilhaft zu sein scheinen.

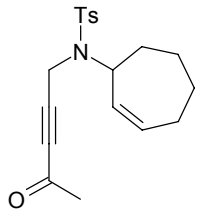
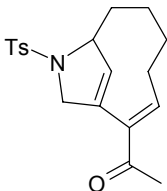
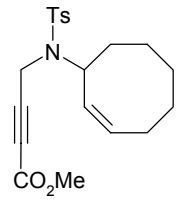
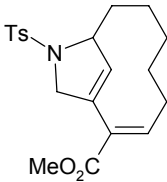
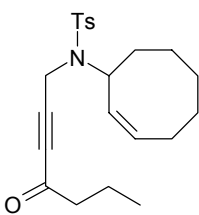
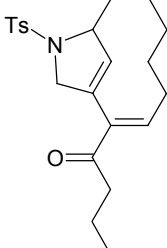
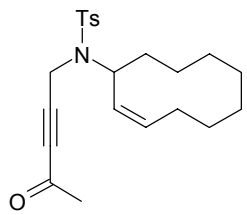
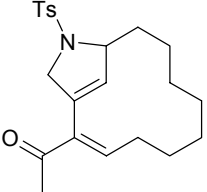
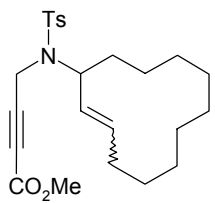
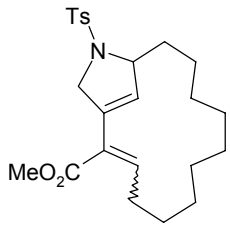
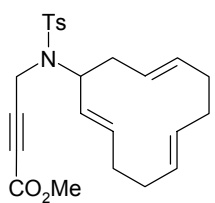
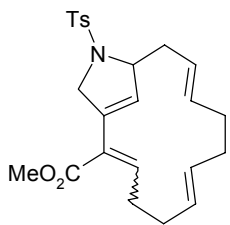
Ersetzte man die Etherbrücke durch eine Tosylamideinheit, so erhielt man ein etwas verändertes Bild (Tabelle 16). Cycloheptenderivat **391** ließ sich zwar nur in mäßiger Ausbeute umsetzen (Tabelle 16, Eintrag 1), jedoch war diese Reaktion der oben beschriebenen Isomerisierung des Ethers **262** überlegen. Die Achtringe **393** und **245** lieferten bei der Platin-katalysierten Umlagerung gute Ausbeuten (Tabelle 16, Eintrag 2 und 3). Das Enin mit Cyclodeceneinheit (**395**) isomerisierte in 42 % Ausbeute zum Metatheseprodukt **396** (Tabelle 16, Eintrag 4). Wiederum zeigt der Vergleich mit dem entsprechenden Etherderivat (**387**), daß die Umsetzung des Tosylamids selektiver verlief. Enttäuschende Resultate erhielt man bei Verwendung der Zwölfringe **285** und **282**. Bei unselektivem Reaktionsverlauf konnten die erwarteten Isomerisierungsprodukte **397** bzw. **398** jeweils nur in geringer Ausbeute isoliert werden (Tabelle 16, Eintrag 5 und 6).

Tabelle 15: PtCl₂-katalysierte Enin-Metathese von Substraten mit cyclischer Olefineinheit.^[a]

Eintrag	Substrat	Produkt	t [h]	Ausbeute [%]		
1		253	unselektiv	96	-	
2		256	unselektiv	72	-	
3		262		384	96	13
4		385		386	23	70 ^[b]
5		387		388	18	25 ^[c]
6		278		389	96	49
7		271		390	96	54

^[a] PtCl₂ (5 Mol-%), Toluol, 80 °C. ^[b] PtCl₂ (5 Mol-%), Toluol, 60 °C. ^[c] PtCl₂ (10 Mol-%), Toluol, 60 °C.

Tabelle 16: Platin-katalysierte Cycloisomerisierung von Eninen unterschiedlicher Ringgröße.^[a]

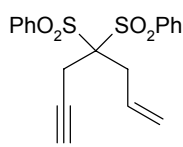
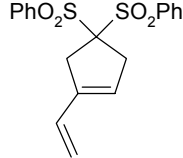
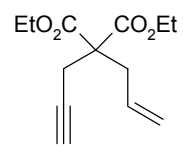
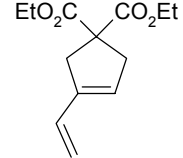
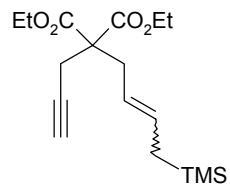
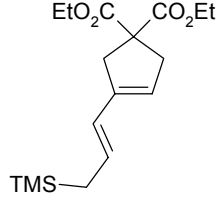
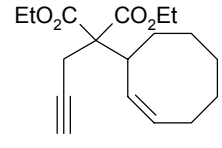
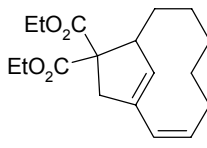
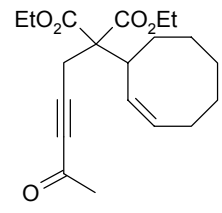
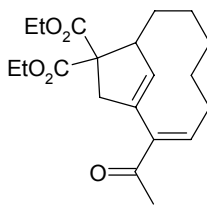
Eintrag	Substrat	Produkt	t [h]	Ausbeute [%]
1			68	41
2			8	67 ^[b]
3			60	79
4			21	42 ^[c]
5			96	15 ^[d]
6			96	16 ^[d]

^[a] PtCl₂ (5 Mol-%), Toluol, 50 °C. ^[b] PtCl₂ (4 Mol-%), Toluol, 80 °C. ^[c] PtCl₂ (5 Mol-%), Toluol, 100 °C.

^[d] PtCl₂ (10 Mol-%), Toluol, 80 °C.

Auch acyclische Enine können in der Platin-katalysierten Cycloisomerisierung eingesetzt werden. In Tabelle 17 sind einige Beispiele gezeigt. Bissulfon **399** und Malonester **161** lagerten fast quantitativ zu den Metatheseprodukten **400** und **210** um (Tabelle 17, Eintrag 1 und 2). Während Allylsilan **293** in mäßiger Ausbeute zum entsprechenden Cycloisomerisierungsprodukt **401** umgeformt wurde (Tabelle 17, Eintrag 3), erhielt man mit den methyl- bzw. silylsubstituierten Substraten **294** und **295** keine Reaktion. Bei der Umsetzung von verschiedenen Malonestern mit cyclischer Alkeneinheit wurde erneut beobachtet, daß die Ringerweiterung im Falle des Achtrings hervorragend funktioniert (Tabelle 17, Eintrag 4 und 5).

Tabelle 17: Enin-Metathese katalysiert durch PtCl_2 .^[a]

Eintrag	Substrat	Produkt	t [h]	Ausbeute [%]
1			7	96
2			36	91
3			48	30 ^[b]
4			23	83 ^[c]
5			6	63 ^[b]

^[a] PtCl_2 (5 Mol-%), Toluol, 60 °C. ^[b] 80 °C. ^[c] 50 °C.

Im Laufe der Untersuchungen zur PtCl_2 -katalysierten Enin-Metathese wurde eine weitere Isomerisierungsreaktion entdeckt. In einigen Fällen konnte neben dem Metatheseprodukt zusätzlich eine Verbindung mit Cyclopropaneinheit isoliert werden (Abb. 102). Während Bissulfon **399** quantitativ zum Dien **400** umlagerte, reagierte Tosylamid **170** hauptsächlich zum bislang unbekanntem Vinylcyclopropan **406**. Das Metatheseprodukt **206** wurde nur in kleiner Menge erhalten. Die Umsetzung von **407** lieferte Dien **408** und Cyclopropan **409** in vergleichbaren Ausbeuten.

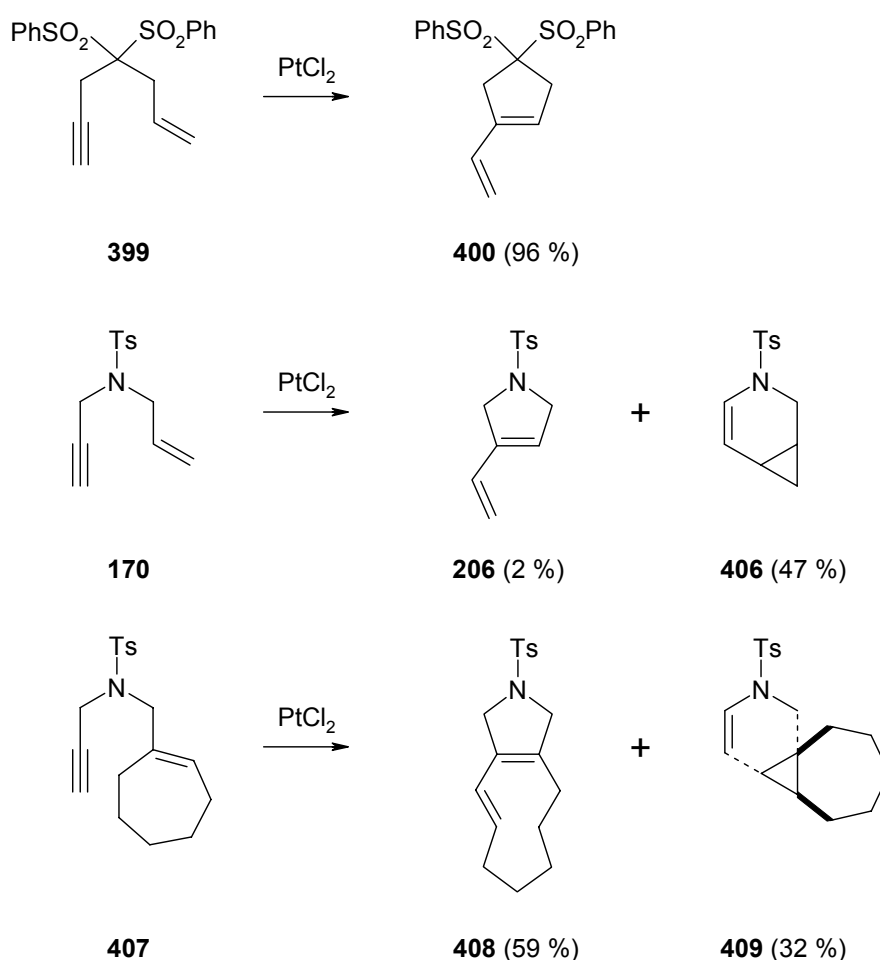
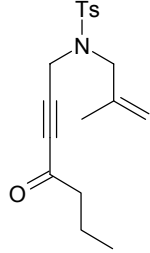
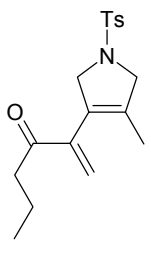
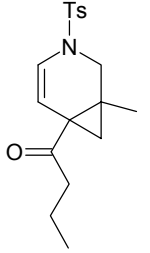
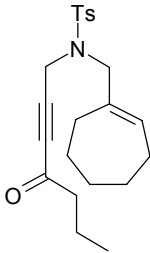
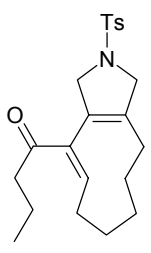
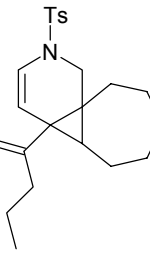
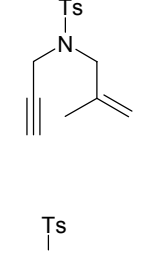
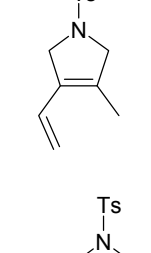
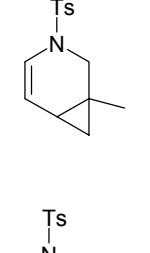
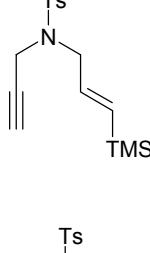
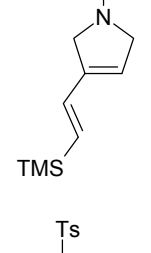
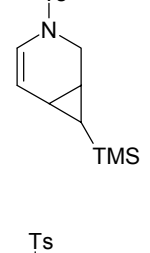
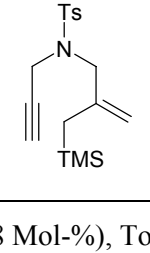
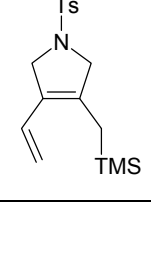
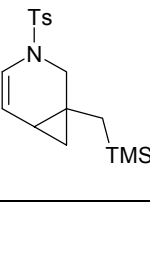


Abb. 102: Konkurrenz zwischen Enin-Metathese und Vinylcyclopropanbildung.

Bei unseren Untersuchungen stellte sich heraus, daß die Umlagerung zu Vinylcyclopropanen nur bei Substraten auftritt, die ein Heteroatom (*O* oder *N*) in der Brücke zwischen Alken- und Alkyneinheit tragen. Um diesen Sachverhalt eingehend zu untersuchen, wurde eine Reihe weiterer Enine mit Tosylamideinheit hergestellt und unter Platin-Katalyse umgesetzt. Tabelle 18 faßt die Ergebnisse der Substrate zusammen, bei deren Reaktion sowohl Metatheseprodukt als auch Cyclopropanderivat isoliert wurden. Dabei trat das Vinylcyclopropan je nach Substrat als

Nebenprodukt (Tabelle 18, Eintrag 1 und 2) oder Hauptprodukt auf (Tabelle 18, Eintrag 3 - 5). Die Gesamtausbeuten waren gut bis hervorragend. Wir gehen davon aus, daß beide Produkte über einen gemeinsamen Reaktionsweg gebildet werden, der im Rahmen der mechanistischen Betrachtungen diskutiert werden wird.

Tabelle 18: Enin-Metathese versus Vinylcyclopropanbildung.^[a]

Eintrag	Substrat	Produkte und Ausbeuten				
1		410		411 59 %		412 23 %
2		413		414 36 %		415 19 %
3		181		214 7 %		416 68 %
4		417		418 4 %		419 50 %
5		420		421 14 %		422 73 %

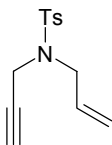
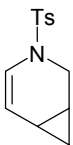
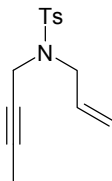
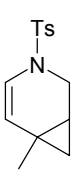
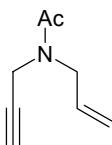
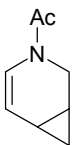
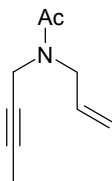
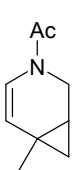
^[a] PtCl₂ (3 - 8 Mol-%), Toluol, 60 °C.

Auch in mehreren weiter unten beschriebenen Umsetzungen von Eninen zu Vinylcyclopropanen wurde das Produkt einer formalen Metathesereaktion als Nebenprodukt beobachtet, allerdings wurde in den meisten Fällen auf eine Isolierung verzichtet.

Analoge Isomerisierungsreaktionen von Eninen zu Vinylcyclopropanen wurden erstmals von BLUM beobachtet.¹⁹⁵ Von ihm wurden Substrate mit Etherinheit unter PtCl₄-Katalyse umgesetzt. Allerdings zeigte er nur wenige Beispiele, in denen hohe Ausbeuten an Produkt erhalten wurden. Des weiteren erscheint der postulierte Mechanismus nicht plausibel. Im Rahmen der mechanistischen Betrachtung wird hierauf nochmals näher eingegangen werden.

Im folgenden wurde eine Palette von Substraten mit unterschiedlichem Substitutionsmuster PtCl₂-katalysiert umgesetzt (Tabelle 19). Während das unsubstituierte Enin **170** in mäßiger Ausbeute zu **406** umlagerte, konnte das methylsubstituierte Derivat **423** in 59 % Ausbeute erhalten werden (Tabelle 19, Eintrag 1 und 2). Wurde die Tosylgruppe durch eine Acetyleinheit ersetzt, verliefen die Reaktionen weniger selektiv (Tabelle 19, Eintrag 3 und 4).

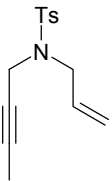
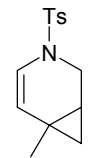
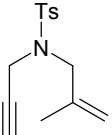
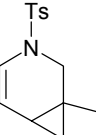
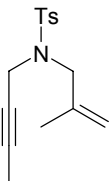
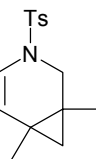
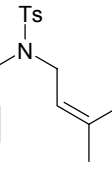
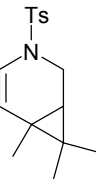
Tabelle 19: PtCl₂-katalysierte Isomerisierung von Eninen zu Vinylcyclopropanen.^[a]

Eintrag	Substrat	Produkt	t [h]	Ausbeute [%]
1			40	47 ^[b]
2			48	59
3			48	(21) ^[c]
4			48	24

^[a] PtCl₂ (5 Mol-%), Toluol, 80 °C. ^[b] PtCl₂ (4 Mol-%). ^[c] Keine Abtrennung von **167** möglich.

Tabelle 20 zeigt eine Übersicht zu diversen Eninen mit methylsubstituierter Alken- und/oder Alkineinheit. Die Substrate mit nur einer Methylgruppe, **171** und **181**, setzten sich in guten Ausbeuten zu den jeweiligen Vinylcyclopropanen **423** bzw. **416** um (Tabelle 20, Eintrag 1 und 2). Ähnlich gut verlief die Umlagerung des zweifach methylsubstituierten Enins **193** zu **426** (Tabelle 20, Eintrag 3). In überraschend guter Ausbeute wurde sogar das sterisch anspruchsvolle Cyclopropan **427** gebildet (Tabelle 20, Eintrag 4).

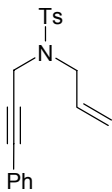
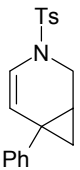
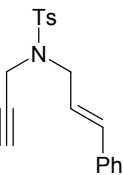
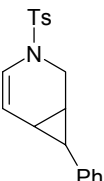
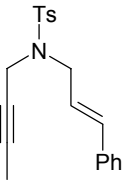
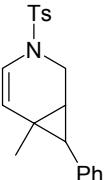
Tabelle 20: PtCl₂-katalysierte Bildung von methylsubstituierten Vinylcyclopropanen.^[a]

Eintrag	Substrat	Produkt	t [h]	Ausbeute [%]
1			48	59
2			12	68 ^[b]
3			12	69
4			72	47

^[a] PtCl₂ (5 Mol-%), Toluol, 80 °C. ^[b] PtCl₂ (3 Mol-%), Toluol, 60 °C.

Phenylgruppen an der Alken- oder Alkingruppierung werden in der Platin-katalysierten Umlagerung zu Vinylcyclopropanen toleriert (Tabelle 21). **172** ließ sich in sehr guter Ausbeute umsetzen, wohingegen **183** nur in mäßiger Ausbeute isomerisierte (Tabelle 21, Eintrag 1 und 2). Ein besseres Resultat wurde nach Einführung einer zusätzlichen Methylgruppe erzielt (Tabelle 21, Eintrag 3).

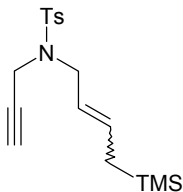
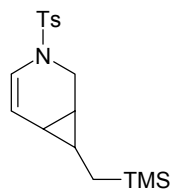
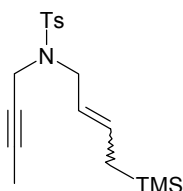
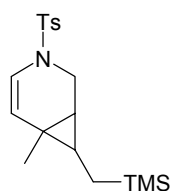
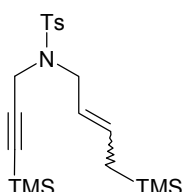
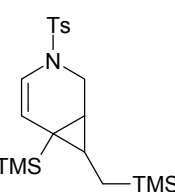
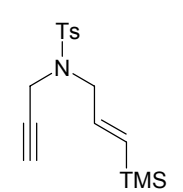
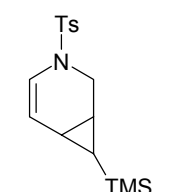
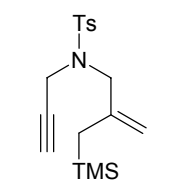
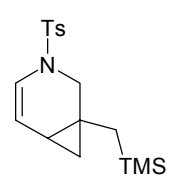
Tabelle 21: PtCl₂-katalysierte Umlagerung von phenylsubstituierten Eninen.^[a]

Eintrag	Substrat	Produkt	t [h]	Ausbeute [%]
1			36	78
2			12	46
3			12	62 ^[b]

^[a] PtCl₂ (5 Mol-%), Toluol, 80 °C. ^[b] PtCl₂ (10 Mol-%).

In weiteren Untersuchungen wurden Enine eingesetzt, die eine Silylgruppe tragen (Tabelle 22). Allylsilan **289** ging unter PtCl₂-Katalyse eine unselektive Reaktion ein, so daß die Ausbeute an Isomerisierungsprodukt **431** gering ausfiel (Tabelle 22, Eintrag 1). Nach Einführung einer Methylgruppe am Alkin (**290**) gelang die Umlagerung zu **432** hingegen in 76 % Ausbeute (Tabelle 22, Eintrag 2). Diese Resultate sind bemerkenswert, weil beschrieben wurde, daß analoge Substrate ohne Heteroatom in der Kette unter Platin-Katalyse zu 1,4-Dienen umlagern.¹⁶² Durch eine TMS-Substitution am Alkin (**291**) wurde die Reaktion verhindert (Tabelle 22, Eintrag 3). Sowohl Vinylsilan **417** als auch Allylsilan **420** setzten sich in guter Ausbeute zum jeweiligen Vinylcyclopropan um (Tabelle 22, Eintrag 4 und 5).

Tabelle 22: PtCl₂-katalysierte Cycloisomerisierung von Eninen mit Silylgruppe.^[a]

Eintrag	Substrat	Produkt	t [h]	Ausbeute [%]
1			24	26
2			8	76
3			72	-
4			55	50 ^[b]
5			4	73 ^[b]

^[a] PtCl₂ (5 Mol-%), Toluol, 80 °C. ^[b] PtCl₂ (4 Mol-%), Toluol, 60 °C.

Schließlich wurde die Abhängigkeit der Umlagerungstendenz von der Kettenlänge zwischen Olefin und Heteroatom untersucht (Abb. 103 und Tabelle 23). Dazu wurden diverse Substrate mit Propargyl- bzw. But-2-inyleinheit unter PtCl₂-Katalyse zur Reaktion gebracht. Es stellte sich heraus, daß nur die Bildung von Sechsringen (**406** und **423**) in guter Ausbeute gelingt (Tabelle 23, Eintrag 1 und 5). Siebenring **434** konnte nur in geringer Ausbeute isoliert werden (Tabelle 23, Eintrag 2). Substrate, die zum Aufbau von Acht- oder Neunringen führen würden, zeigten überhaupt keinen Umsatz.

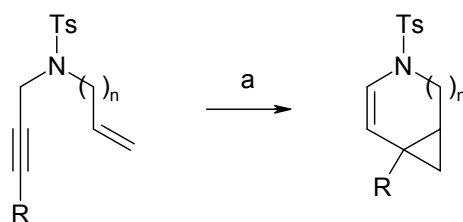


Abb. 103: PtCl₂-katalysierte Umsetzungen von Substraten unterschiedlicher Kettenlänge. a) PtCl₂ (5 Mol-%), Toluol, 80 °C, siehe Tabelle 23.

Tabelle 23: Variation der Kettenlänge bei der PtCl₂-katalysierten Vinylcyclopropanbildung.

Eintrag	R	n	Substrat	Produkt	t [h]	Ausbeute [%]
1	H	1	170	406	40	47
2	H	2	177	434	72	19
3	H	3	178	435	48	-
4	H	4	179	436	48	-
5	Me	1	171	423	48	59
6	Me	2	188	437	120	unselektiv
7	Me	3	189	438	144	-
8	Me	4	190	439	48	-

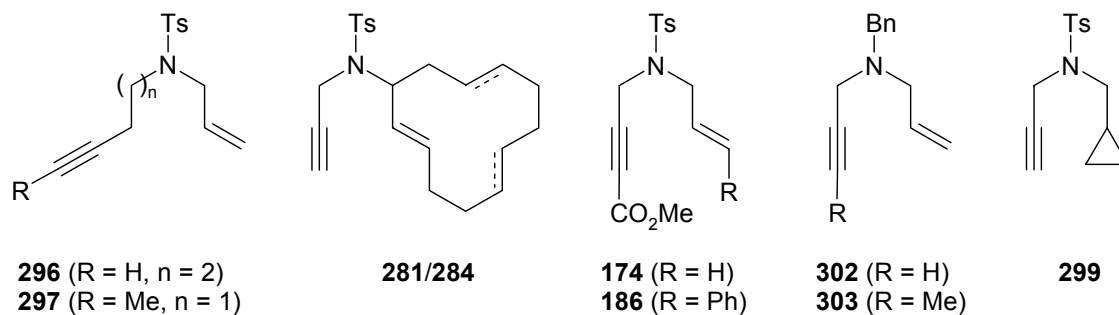
Die Umlagerung von Eninen zu Vinylcyclopropanen ist keineswegs auf Substrate mit acyclischer Olefineinheit beschränkt. Obwohl cyclische Alkene bevorzugt in einer formalen Enin-Metathese reagieren (siehe oben), wurden auch Beispiele gefunden, in denen das entsprechende Cyclopropan entstand (Tabelle 24). Bei der Reaktion von Cycloheptenderivat **261** erhielt man mittels NMR Hinweise auf Cyclopropanverbindungen, allerdings machte die Instabilität der Produkte deren Isolierung unmöglich (Tabelle 24, Eintrag 1). Beim analogen Achtring **441** wurde das Isomerisierungsprodukt **442** als Gemisch von zwei Diastereomeren in mäßiger Ausbeute erhalten (Tabelle 24, Eintrag 2). Wurde die Alkineinheit mit einer Estergruppe versehen, so ging die Verbindung eine formale Enin-Metathesereaktion zum ringerweiterten Produkt ein (siehe oben, **385** → **386**). Eine Umlagerung zum Cyclopropan gelang mit Enin **443** in exzellenter Ausbeute (Tabelle 24, Eintrag 3).

Tabelle 24: PtCl₂-katalysierte Cycloisomerisierung von Eninen mit Cycloalkeneinheit.^[a]

Eintrag	Substrat	Produkt	t [h]	Ausbeute [%]
1			96	– ^[b]
2			1	39 ^[c]
3			8	87

^[a] PtCl₂ (5 Mol-%), Toluol, 60 °C. ^[b] Produkte sehr instabil. ^[c] Gemisch von Diastereomeren.

In Abb. 104 sind einige weitere Substrate aufgeführt, die mit PtCl₂ entweder keine Reaktion eingingen oder nur unselektive Umsetzungen zeigten. Enine, bei denen die Kettenlänge zwischen Heteroatom und Alkineinheit vergrößert wurde (**296/297**), zeigten keine Isomerisierung. Im Gegensatz zu den entsprechenden Etherderivaten (siehe oben, **271/278**) erhielt man bei Umsetzung der Tosylamide **281** und **284** sehr unselektive Reaktionen. Acyclische Enine mit elektronenarmer Alkineinheit (**174/186**) ergaben stets komplexe Gemische. Erwartungsgemäß ließen sich Amine (**302/303**) aufgrund der Koordination des Stickstoffs an das Übergangsmetall nicht in der Platin-katalysierten Reaktion einsetzen. Substrat **299**, bei dem die Olefin- formal gegen eine Cyclopropaneinheit ausgetauscht wurde, zeigte ebenfalls keinen Umsatz.

**Abb. 104:** Substrate, die mit PtCl₂ keine oder unselektive Reaktionen eingingen.

Bei Betrachtung der erhaltenen Ergebnisse der formalen Enin-Metathese und der Umlagerung zu Vinylcyclopropanen kann festgestellt werden, daß Enine mit cyclischer Olefineinheit bevorzugt unter Ringerweiterung reagieren, wohingegen acyclische Enine mit Heteroatom in der Brücke überwiegend zu Bicyclo[4.1.0]heptenen isomerisieren. Bei der Metathesereaktion wirkt sich eine elektronenziehende Gruppierung am Alkin in einigen Fällen positiv auf die Umsetzung aus. Dagegen zeigen elektronenarme acyclische Enine unselektive Reaktionen. In manchen Fällen ist unklar, warum bevorzugt oder ausschließlich einer der Reaktionswege eingeschlagen wird. Deshalb bleiben Voraussagen bezüglich der Produktverteilung schwierig. Da viele Enine bei der Platin-katalysierten Umsetzung sowohl Metatheseprodukt als auch Cyclopropanderivat ergeben, postulieren wir für beide Isomerisierungsreaktionen einen gemeinsamen Mechanismus.

4.3.3 Mechanistische Betrachtungen

Bisher scheiterten alle Versuche, mit spektroskopischen Methoden einen Einblick in den Mechanismus der Enin-Metathese und der Cyclopropanbildung zu erlangen (siehe oben). Folglich wurde untersucht, ob indirekte Hinweise auf den vorliegenden Mechanismus erhalten werden können. Prinzipiell sind verschiedene mechanistische Szenarien für die Platin- oder Palladium-katalysierte Cycloisomerisierung von Eninen denkbar. Bei dem von TROST vorgeschlagenen Modell für Palladium-katalysierte Prozesse handelt es sich um einen rein metallorganischen Reaktionsweg (siehe oben).^{158e,f} Alternativ dazu wird im folgenden ein Mechanismus diskutiert, welcher für die Platin-katalysierten Reaktionen von Eninen plausibler erscheint (Abb. 105). Einfache π -Komplexe **W**, die infolge einer Komplexierung des Übergangsmetallkations durch die Alkineinheit des Substrats **E** entstehen, können den Umlagerungsprozeß auslösen. Solche Platin(II)-Alkin-Komplexe sind elektrophil und werden von geeigneten Nucleophilen angegriffen.^{172,173} Wirkt nun die im Substrat vorhandene Olefineinheit als nucleophiler Reaktionspartner und attackiert intramolekular das Alkin, so resultiert daraus ein *delokalisiertes Kation* **AA** („nichtklassisches Carbokation“),¹⁹⁶ welches sich nach der Resonanztheorie von WINSTEIN¹⁹⁷ auch durch die mesomeren Grenzstrukturen **X** - **Z** beschreiben läßt.¹⁹⁸ Solche Spezies können nun über unterschiedliche Reaktionswege umlagern. Welcher Weg bevorzugt eingeschlagen wird, sollte davon abhängen, welche der möglichen Resonanzstrukturen das größte Gewicht hat. Die Stabilisierung einer der Grenzformen **X** - **Z** kann z. B. über ein Heteroatom *X* und/oder annellierte Ringsysteme gegeben sein.

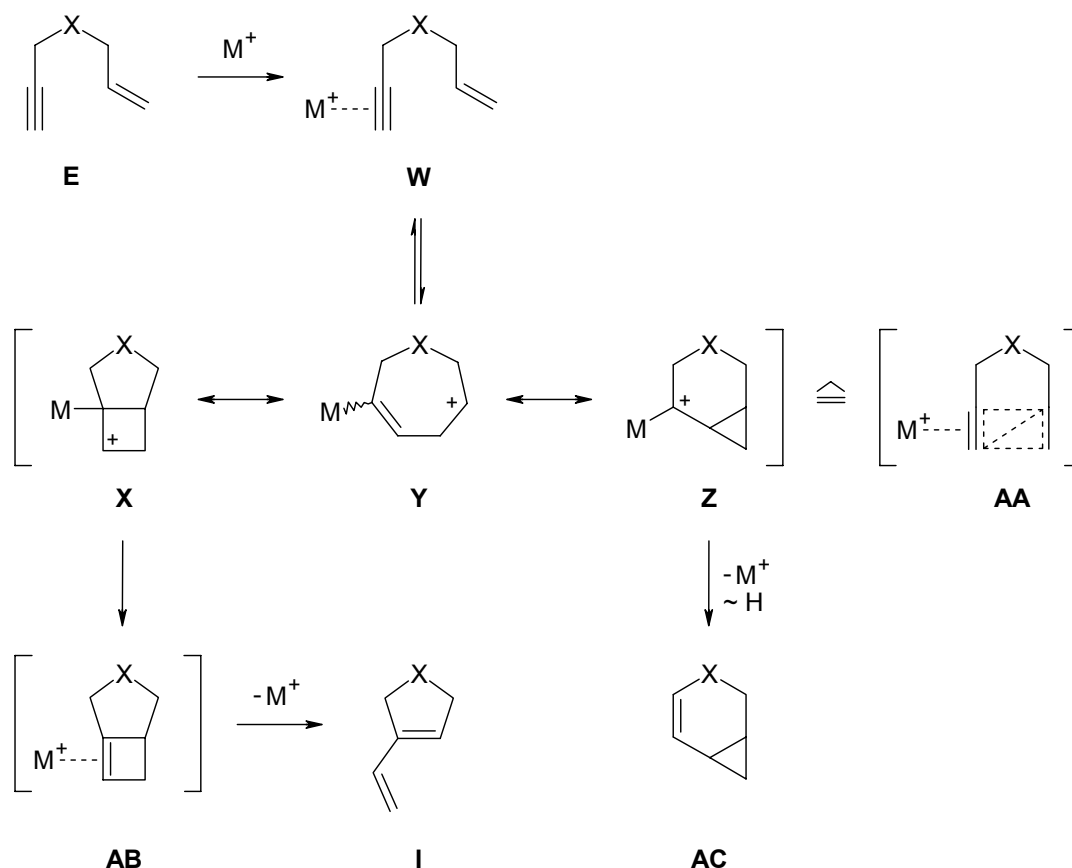


Abb. 105: Postulierter Reaktionsmechanismus für die PtCl₂-katalysierte Enin-Metathese und die Bildung von Vinylcyclopropanverbindungen.

So führt die Bildung des Cyclobutylkations **X**¹⁹⁹ zum 1,3-Dien **I** als dem Produkt einer formalen Enin-Metathese. Dieser Prozeß kann entweder konzertiert oder stufenweise über die Bildung des Cyclobutens **AB**¹⁹⁹ und anschließende electrocyclische Ringöffnung ablaufen. Dagegen liefert die „Cyclopropyl-Methyl-Kation“-Resonanzform **Z**, welche einen „carbenoiden“ Charakter aufweist,²⁰⁰ über eine 1,2-*H*-Verschiebung („1,2-*H*-Shift“) das Bicyclo[4.1.0]hepten-Derivat **AC**.

Einige experimentelle Befunde unterstützen diesen von uns vorgeschlagenen Mechanismus. So steht dieser Reaktionsweg in hervorragendem Einklang mit der häufig beobachteten Produktverteilung zwischen Metatheseprodukt und Cyclopropanderivat. Des weiteren liefert der postulierte Mechanismus eine alternative Erklärung für das gelegentliche Auftreten von Cyclobutenen in den gezeigten Reaktionen (siehe oben). Prinzipiell sollte es also möglich sein, ein solches Cyclobuten **AB** zu isolieren, vorausgesetzt, die Stabilität ist ausreichend groß und die electrocyclische Ringöffnung relativ langsam (Abb. 106). Tatsächlich entstand aus dem elektronenarmen Enin **310** unter PtCl₂-Katalyse als Hauptprodukt das Cyclobuten **445** neben geringen Mengen des Metatheseprodukts **446**. Die mäßige Ausbeute an

445 und **446** läßt sich über die geringe Stabilität der Produkte und daraus resultierende Verluste bei der Isolierung erklären. Das homologe Substrat mit Cyclohexeneinheit (**308**) dagegen reagierte bei niedrigem Umsatz unselektiv.

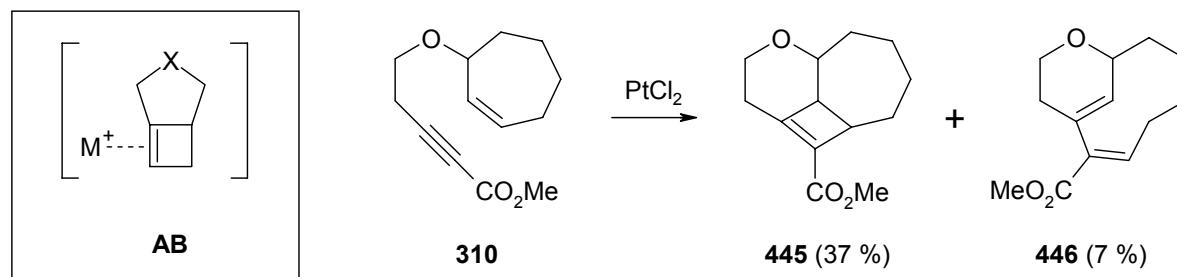


Abb. 106: Cyclobutenbildung bei der PtCl_2 -katalysierten Reaktion von Enin **310**.

Unter der Voraussetzung eines kationischen Reaktionsmechanismus sollte es möglich sein, die Umlagerung durch andere Katalysatoren als PtCl_2 auszulösen. Es wurde angenommen, daß die Alkineinheit an das Platinkation koordiniert, wodurch die Dreifachbindung positiviert und für einen intramolekularen Angriff des Alkens aktiviert wird. Ein vergleichbares Kation würde resultieren, wenn eine harte LEWIS-Säure an eine zum Alkin benachbarte Carbonylgruppe koordiniert oder diese protoniert wird (Abb. 107).

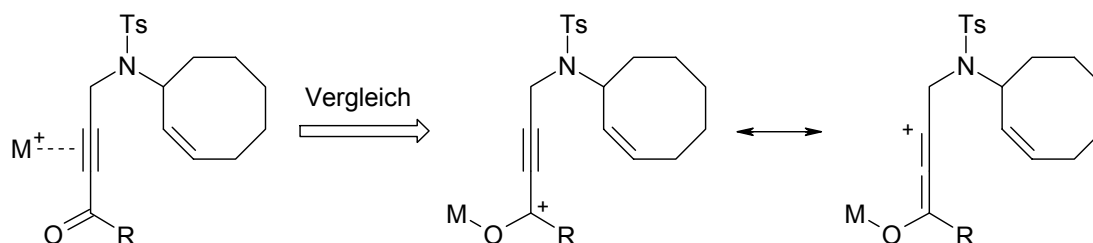


Abb. 107: Koordinationsmöglichkeiten an einem elektronenarmen Enin.

In diesem Zusammenhang wurde das Enin **245** (und vergleichbare elektronenarme Enine) mit verschiedenen LEWIS-Säuren und BRØNSTED-Säuren umgesetzt (Abb. 108 und Tabelle 25). In der Tat wurde wiederum hauptsächlich das Metatheseprodukt **246** gebildet. PtCl_2 und PtCl_4 ergaben vergleichbar gute Ausbeuten (Tabelle 25, Eintrag 1 und 2). Mit der harten LEWIS-Säure SnCl_4 erhielt man **246** in mäßiger Ausbeute, und auch BF_3 -Etherat kann als Katalysator eingesetzt werden (Tabelle 25, Eintrag 3 und 4). Schließlich wurde beobachtet, daß die Reaktion sogar durch BRØNSTED-Säuren wie HBF_4 katalysiert wird (Tabelle 25, Eintrag 5). Dieser Befund ist relevant, da unter den gewählten Reaktionsbedingungen kein metallorganischer Reaktionsweg

ablaufen kann. Nur ein kationischer Mechanismus vom „WAGNER-MEERWEIN“-Typ erklärt diese Ergebnisse. Die Gesamtreaktion erinnert an die LEWIS-Säure-katalysierte Cyclotrimerisierung von internen Alkinen zu substituierten Dewarbenzolderivaten, die von einer anlogenen π -Komplexierung des Substrats an ein Metallkation eingeleitet wird und über verwandte Metall-Cyclobutadien-Komplexe als reaktive Intermediate verläuft.²⁰¹

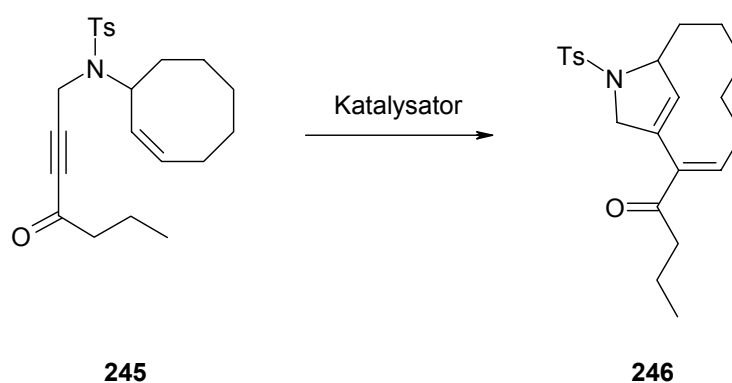


Abb. 108: Cycloisomerisierung von **245**, siehe Tabelle 25.

Tabelle 25: Resultate der Umsetzung von **245** mit verschiedenen Katalysatoren.^[a]

Eintrag	Katalysator	Mol-%	Temperatur [°C]	t [h]	Ausbeute [%]
1	PtCl ₂	5	50	66	79
2	PtCl ₄	5	20	64	74
3	SnCl ₄	10	20	46	52
4	BF ₃ ·OEt ₂	5	80	120	64
5	HBf ₄	10	50	8	57

^[a] Lösungsmittel jeweils Toluol.

Die schon erwähnte Strukturaufklärung einiger Nebenprodukte bei der Umsetzung von **245** zu **246** wird hier nicht näher erörtert (siehe Abb. 83).¹⁶⁹ Es bleibt aber festzuhalten, daß auch diese Beobachtungen für einen kationischen Mechanismus sprechen.

Des weiteren stützt die schon oben angeführte von ECHAVARREN beschriebene Platin-katalysierte Alkoxy- und Hydroxycyclisierung von Eninen den kationischen Mechanismus (Abb. 109).^{163b} Auch hier kommt es zunächst zu einer Aktivierung der Dreifachbindung von Enin **AD** durch die Koordination an das Platin. **AE** wird durch einen intramolekularen Angriff des Olefins in **AF** überführt, das anschließend mit Wasser oder einem Alkohol (allg.: R²OH) unter Freiwerden des Metallkations zum Endprodukt **AG** reagiert. Letztlich handelt es sich hierbei um eine LEWIS-Säure-katalysierte Addition von R²OH an ein Enin unter Bildung eines Hydroxy- bzw. Alkoxy-substituierten Alkens.

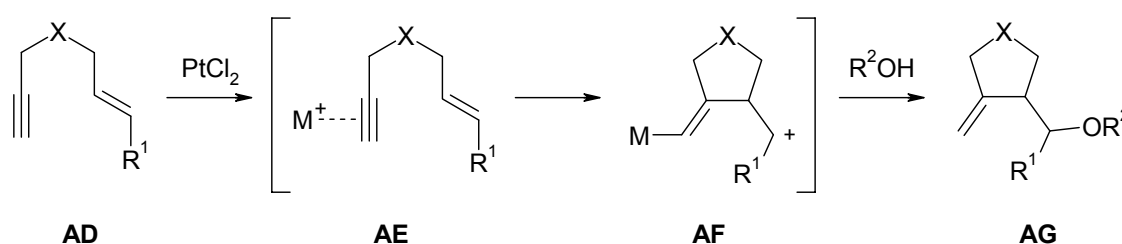


Abb. 109: Pt-katalysierte Alkoxy- und Hydroxycyclisierung von Eninen nach ECHAVARREN.^{163b}

In weiteren Studien wurde die postulierte Stabilisierung der carbenoiden Resonanzform **Z** zum Produkt **AC** durch schnelle 1,2-*H*-Verschiebung näher untersucht (siehe Abb. 105). Zu diesem Zweck wurden Experimente mit Deuterium-Markierung durchgeführt.

Der zweifach deuterierte Alkohol **447** wurde durch Reduktion mit LiAlD₄ aus dem entsprechenden Esterderivat gewonnen.²⁰² MITSUNOBU-Reaktion²⁰³ mit Tosylamid **169** lieferte das deuterium-markierte Substrat **448** in guter Ausbeute (Abb. 110).^{204,205}

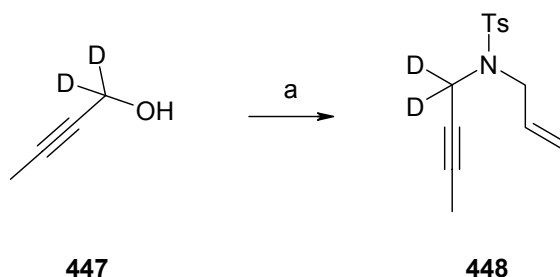


Abb. 110: Herstellung des zweifach deuterierten Substrats **448** via MITSUNOBU-Reaktion.
a) **169**, PPh₃, Azodicarbonsäure-diethylester, THF, 0 °C → RT, 2 h, 63 %.

448 isomerisierte unter PtCl_2 -Katalyse wie erwartet zum Vinylcyclopropan **449**, das an den *vicinalen* Positionen jeweils ein Deuteriumatom trägt (Abb. 111). Dies konnte über entsprechende NMR-Experimente (^1H , ^2H , ^{13}C) eindeutig nachgewiesen werden. Ein Deuterium ist folglich während der Reaktion von der C_2 - in die C_3 -Position gewandert. Alle anderen Stellen im Produkt waren nicht deuteriert. Dieser Befund erbringt einen weiteren Hinweis für den vorgeschlagenen Mechanismus. Der Deuteriumeinbau in der C_3 -Position erfolgte allerdings nicht vollständig, als Nebenprodukt entstand das nur einfach deuterierte Derivat **450**. Das Verhältnis von **449** zu **450** betrug ca. 3:1. Die Bildung von **450** ließe sich über eine konkurrierende Insertion der postulierten carbenoiden Spezies **Z** in Wasser, das in geringen Spuren im Reaktionsmedium vorhanden war, erklären. Dasselbe Resultat würde ein durch Wechselwirkung mit Wasser bedingter Austausch von Deuterium gegen Wasserstoff während der Verschiebung des Deuteriums von der C_2 - in die C_3 -Position liefern. Zum besseren Verständnis des *D-H*-Austauschs wurde schließlich das entsprechende Kontrollexperiment durchgeführt, bei dem das undeuterierte Substrat **171** unter Standardbedingungen mit PtCl_2 in Gegenwart von D_2O (1 Äq.) umgesetzt wurde. Hier entstand wie erwartet überwiegend das undeuterierte Produkt **423** neben einer geringen Menge an einfach deuteriertem Produkt **451**, das durch Austausch von Wasserstoff gegen Deuterium aus dem D_2O entstanden sein muß. Allerdings fiel die Ausbeute aufgrund des recht unselektiven Reaktionsverlaufs unter Zusatz von D_2O nur mäßig aus. Interessanterweise lag das Verhältnis der beiden Isotopomere wiederum bei ca. 3:1. NMR-Messungen ergaben, daß der Deuteriumeinbau ausschließlich in C_3 -Position erfolgte. Zusammenfassend muß festgestellt werden, daß alle Resultate konsistent mit dem postulierten Auftreten von carbenoiden Spezies sind. Diese isomerisieren vorzugsweise über eine intramolekulare 1,2-*H(D)*-Verschiebung, welche schneller als eine konkurrierende Insertion in Wasser (D_2O) stattfindet.

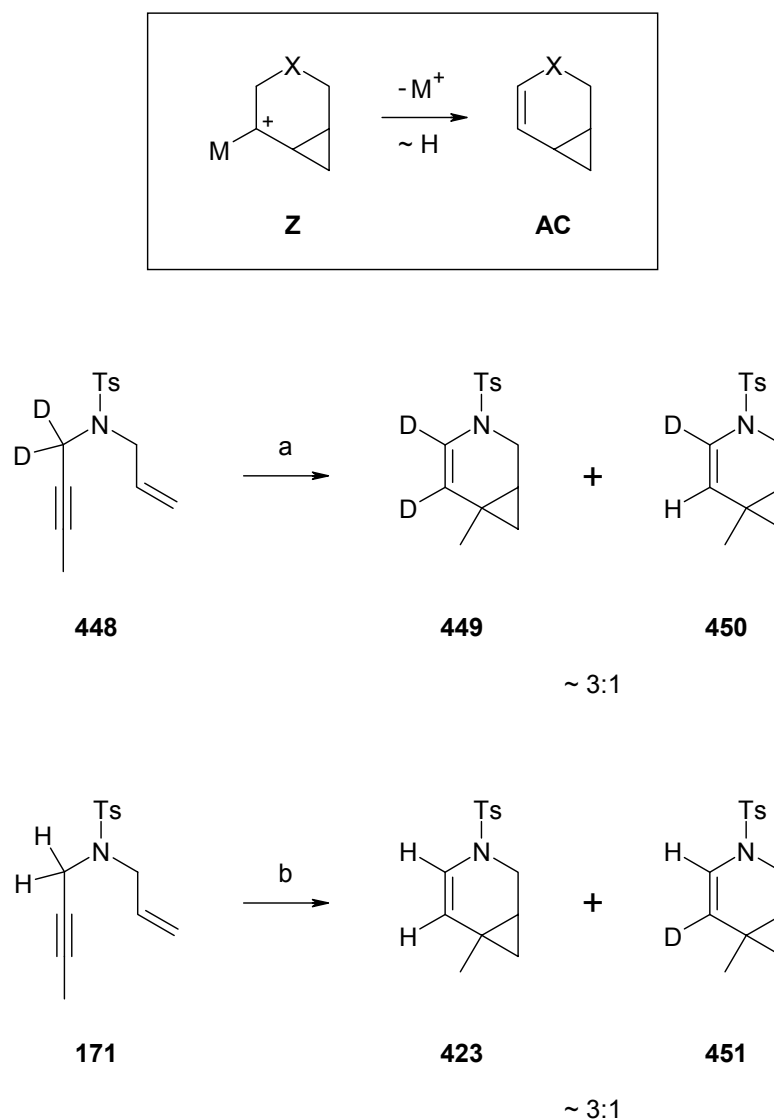


Abb. 111: Untersuchungen zum Reaktionsweg durch Deuterium-Markierung. a) PtCl_2 (5 Mol-%), Toluol, 80 °C, 48 h, 61 % (**449:450** \approx 3:1). b) PtCl_2 (5 Mol-%), D_2O (1 Äq.), Toluol, 80 °C, 48 h, 35 % (**423:451** \approx 3:1).

Oben wurde gezeigt, daß bei der Enin-Metathese von elektronenarmen Eninen PtCl_2 gegen andere LEWIS-Säuren und sogar gegen BRÖNSTED-Säuren ausgetauscht werden kann. Die Komplexierung an eine dem Alkin benachbarte Carbonylfunktion führt zum gleichen Ergebnis wie die Koordination des Platins an die Dreifachbindung (Abb. 107). Es wurde nun untersucht, ob auch bei der Umlagerung von Eninen zu Vinylcyclopropanderivaten ein Austausch von PtCl_2 gegen andere Katalysatoren möglich ist (Abb. 112 und Tabelle 26). Die Isomerisierung des Substrats **171** zum Cyclopropan **423** gelang nur mit PtCl_2 und PtCl_4 (Tabelle 26, Eintrag 1 und 2). Weder bei Verwendung von katalytischen Mengen ZnCl_2 noch mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ oder HBF_4 konnte Umsatz beobachtet werden (NMR bzw. GC-MS) (Tabelle 26, Eintrag 3 - 5).

Die Tatsache, daß bei Substraten ohne zusätzliche Carbonylfunktion kein Austausch des Platin-Katalysators möglich ist, deutet darauf hin, daß die Alkineinheit durch andere LEWIS- oder BRØNSTED-Säuren nicht ausreichend aktiviert wird.

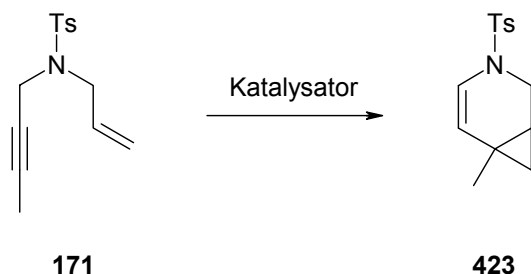


Abb. 112: Umsetzung von **171** mit verschiedenen Katalysatoren, siehe Tabelle 26.

Tabelle 26: Ergebnisse der Umsetzung von **171** mit LEWIS- bzw. BRØNSTED-Säuren.^[a]

Eintrag	Katalysator	Mol-%	Temperatur [°C]	t [h]	Ausbeute [%]
1	PtCl ₂	5	80	48	59
2	PtCl ₄	5	80	48	60
3	ZnCl ₂	10	80	16	-
4	BF ₃ ·OEt ₂	20	80	6	-
5	HBF ₄	10	60	16	-

^[a] Lösungsmittel jeweils Toluol.

Im folgenden wird der von BLUM vorgeschlagene Reaktionsmechanismus für PtCl₄-katalysierte Umlagerungen von Eninen zu Vinylcyclopropanen vorgestellt (Abb. 113).¹⁹⁵ Dabei wurde angenommen, daß Allyl-propargyl-ether der allgemeinen Struktur **AH** unter Zusatz von PtCl₄ zunächst zum Allen **AI** isomerisieren. Bildung des Metallacyclus **AJ**, Umlagerung zu **AK** und reduktive Eliminierung führen schließlich zum Endprodukt **AL**.

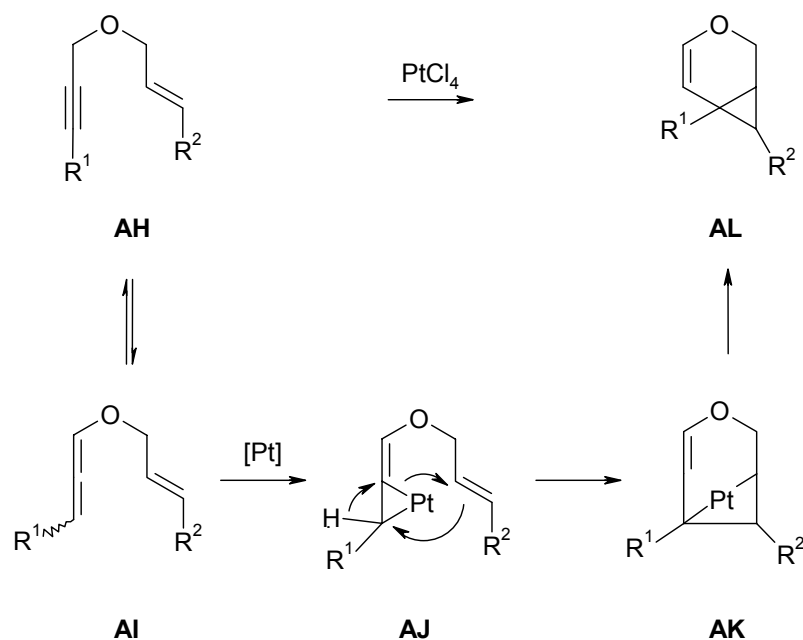


Abb. 113: Mechanismus der Cyclopropanbildung nach BLUM.¹⁹⁵

Wenn als Intermediat tatsächlich ein Allen auftreten sollte, dann müßte man bei Umsetzung eines Allens dasselbe Produkt wie bei der Reaktion des entsprechenden Alkins erhalten. Folglich wurde aus **175** das Allen **452** hergestellt und mit PtCl_2 bzw. PtCl_4 unter Standardbedingungen umgesetzt (Abb. 114). In beiden Fällen beobachtete man ausschließlich unselektive Reaktionen zu komplexen Gemischen, in denen kein Vinylcyclopropan nachgewiesen werden konnte (NMR, GC-MS). Damit gilt der von BLUM postulierte Mechanismus zumindest als sehr unwahrscheinlich.

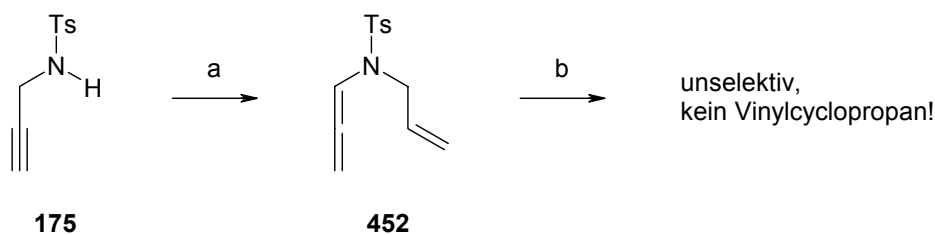


Abb. 114: Synthese und Umsetzung des Allens **452**. a) (i) NaH, THF, 0 °C → RT, 20 min; (ii) Allylbromid, ${}^n\text{Bu}_4\text{NI}$, 60 °C, 16 h, 55 %. b) PtCl_2 oder PtCl_4 (5 Mol-%), Toluol, 80 °C, 12 h.

Faßt man alle Beobachtungen und Daten zusammen, die im Laufe der Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus der Platin-katalysierten Enin-Metathese und Umlagerung von Eninen zu Vinylcyclopropanderivaten gesammelt wurden, so erhält man schlagkräftige Argumente für den

postulierten Reaktionsweg. Zahlreiche Anhaltspunkte sprechen für das Auftreten von delokalisierten Kationen als Schlüsselintermediate in diesen Cycloisomerisierungsreaktionen. Der vorgeschlagene Mechanismus ist konsistent mit der Beobachtung, daß in einigen Fällen sowohl Metatheseprodukt als auch Cyclopropan entstehen. Das Auftreten von Produktverteilungen und die gelegentliche Isolierung eines Cyclobutenderivats können ebenfalls mit dem vorgeschlagenen Reaktionsweg in Einklang gebracht werden. Das Szenario erklärt auch, daß PtCl_2 in manchen Fällen durch andere LEWIS- oder BRØNSTED-Säuren ersetzt werden kann. Zudem unterstützen alle Experimente, die auf dem Gebiet der Umlagerung von Eninen zu Vinylcyclopropanen durchgeführt wurden, insbesondere die Deuterium-Markierungsversuche, das von uns aufgestellte mechanistische Postulat.

4.3.4 Weitere Platin-katalysierte Reaktionen

Neben den oben diskutierten Enin-Metathesen und der Umlagerung von Eninen zu Vinylcyclopropanen wurden im Rahmen der methodischen Studien weitere Platin-katalysierte Reaktionen untersucht. Bei der PtCl_2 -katalysierten Reaktion von Tosylamid **182** entstand das erwartete Cyclopropan **453** nur in geringer Ausbeute (Abb. 115). Als Hauptprodukt erhielt man in 51 % Ausbeute das 1,4-Dien **454**, welches durch eine En-Reaktion gebildet wurde.

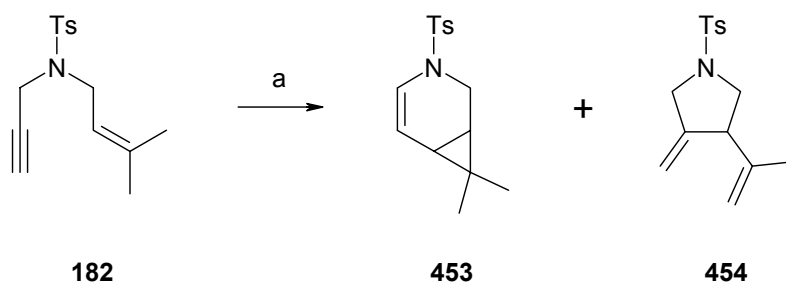


Abb. 115: Umsetzung von Enin **182**. a) PtCl_2 (2 Mol-%), Toluol, 60 °C, 18 h, 12 % (**453**) + 51 % (**454**).

Wie oben bereits angemerkt gibt es zahlreiche Beispiele für metallkatalysierte Umlagerungen von Eninen, die formal einer ALDER-En-Reaktion entsprechen.¹⁶⁵ In diesem Zusammenhang wurde von TROST beschrieben, daß im Verlauf der Arbeiten zur Totalsynthese von Roseophilin (**7**) anstatt einer Enin-Metathese eine selektive En-Reaktion beobachtet werden konnte.¹⁷⁰

Während unserer Untersuchungen traten solche Isomerisierungen in mehreren Fällen auf. Bei der PtCl_2 -katalysierten Umsetzung von gemischten Estern der Acetylendicarbonsäure beobachtete man jeweils ziemlich unselektive Reaktionen (Abb. 116). Während sowohl bei Cyclohepten-derivat **264** als auch bei Cyclooctenylvorläufer **267** nur Produktgemische erhalten wurden, konnte bei der Umsetzung von **274** nach aufwendiger Reinigung das durch eine formale ALDER-En-Reaktion gebildete Lacton **455** eindeutig identifiziert werden. Die Charakterisierung von weiteren Produkten war aufgrund der schwierigen Isolierung nicht möglich. Ein vergleichbares Resultat erhielt man mit Enin **272**, aus dem neben En-Produkt **456** zahlreiche weitere Produkte gebildet wurden. Auch das zu **272** analoge Enin **279**, welches im Ring nur eine Doppelbindung aufweist, ging unter PtCl_2 -Katalyse Reaktionen vom ALDER-En-Typ ein. Wiederum scheiterten alle Versuche, die verschiedenen Produkte voneinander zu trennen und zu charakterisieren.

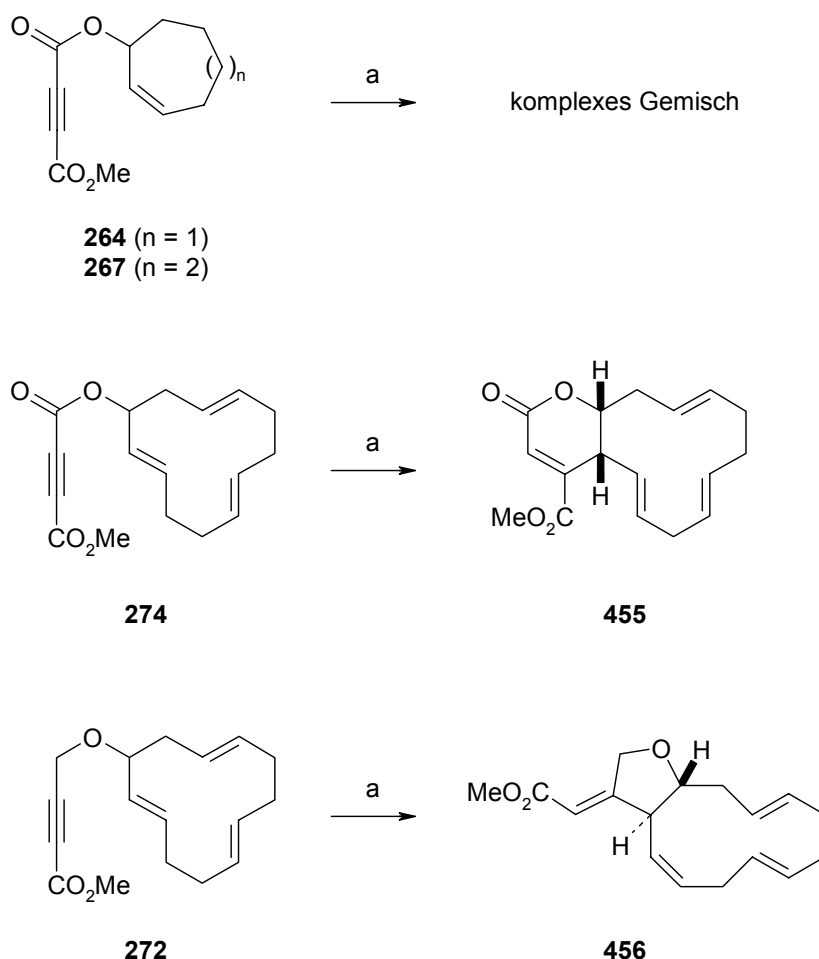


Abb. 116: Weitere En-Reaktionen. a) PtCl_2 (5 Mol-%), Toluol, 80 °C, 96 h, 8 % (**455**), 6 % (**456**) und jeweils weitere Produkte.

Um zu überprüfen, ob mit Platin(II)-chlorid auch die Aktivierung eines Nitrils erreicht werden kann, wurde bei zwei Substraten die Alkineinheit formal gegen eine Nitrileinheit ausgetauscht. Tosylamid **298** und Malonester **300** wurden mit katalytischen Mengen PtCl_2 in Toluol zur Reaktion gebracht (Abb. 117). Nach einigen Stunden bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ war kein Umsatz zu beobachten. Unter Rückfluß schließlich trat eine langsame Doppelbindungsisomerisierung zum internen (*E*)-Olefin auf. Da die Nitrilfunktion erhalten blieb, kann man davon ausgehen, daß entweder keine Aktivierung von dessen Dreifachbindung vorliegt oder die Koordination des Platins zu schwach ist, um eine Folgereaktion hervorzurufen. **457** konnte nicht vollständig von restlichem Ausgangsmaterial abgetrennt werden, die Ausbeute lag bei ca. 70 %. Die nur mäßige Ausbeute an **458** ist ebenfalls auf Verluste bei der Isolierung zurückzuführen.

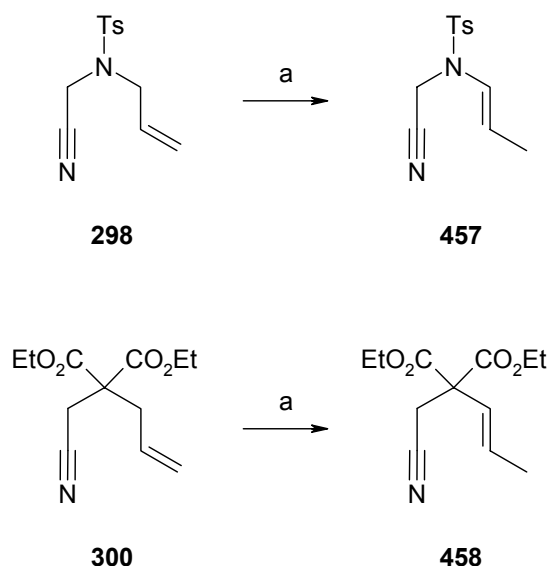


Abb. 117: PtCl_2 -katalysierte Doppelbindungsisomerisierung. a) PtCl_2 (10 Mol-%), Toluol, Rückfluß, 120 h, ca. 70 % (**457**), 43 % (**458**).

4.3.5 PtCl₂-katalysierte O→C Allyltransfer-Reaktionen

Auf der Basis der mechanistischen Interpretation der Platin-katalysierten Eninmetathese und Vinylcyclopropanbildung wurde versucht, den postulierten elektrophilen Pt(II)-Alkin-Komplex mit anderen Nucleophilen als Alkenen abzufangen. Zu diesem Zweck wurden zahlreiche 1,8-Enine der allgemeinen Struktur **AM** hergestellt, die am Alkin durch eine Ester- oder Nitrileinheit substituiert sind und in der Kohlenstoffkette eine Ethereinheit als potentielles Nucleophil besitzen (Abb. 118). Denkbar ist nun, daß die Koordination des Platins an die Dreifachbindung eine 1,4-Addition des Ethersauerstoffs auf das π -komplexierte Alkin auslöst (\rightarrow **AN**). Das dadurch freiwerdende (vermutlich metallkomplexierte) Allylkation würde zu den isomeren Strukturen **AO/AP** führen. Schließlich sollte das Allylfragment mit dem Organoplatinintermediat zum Produkt **AQ** rekombinieren. Dies würde zur Bildung einer C-C-Bindung an dem zum neu geformten Ring benachbarten C-Atom führen. Die Gesamtreaktion entspricht folglich einer MICHAEL-Addition der Ethereinheit auf das Alkin unter Transfer des Allylfragments vom Sauerstoff auf den Kohlenstoff. Es bildet sich ein cyclischer Ether **AQ** mit exocyclischer tetrasubstituierter Doppelbindung.

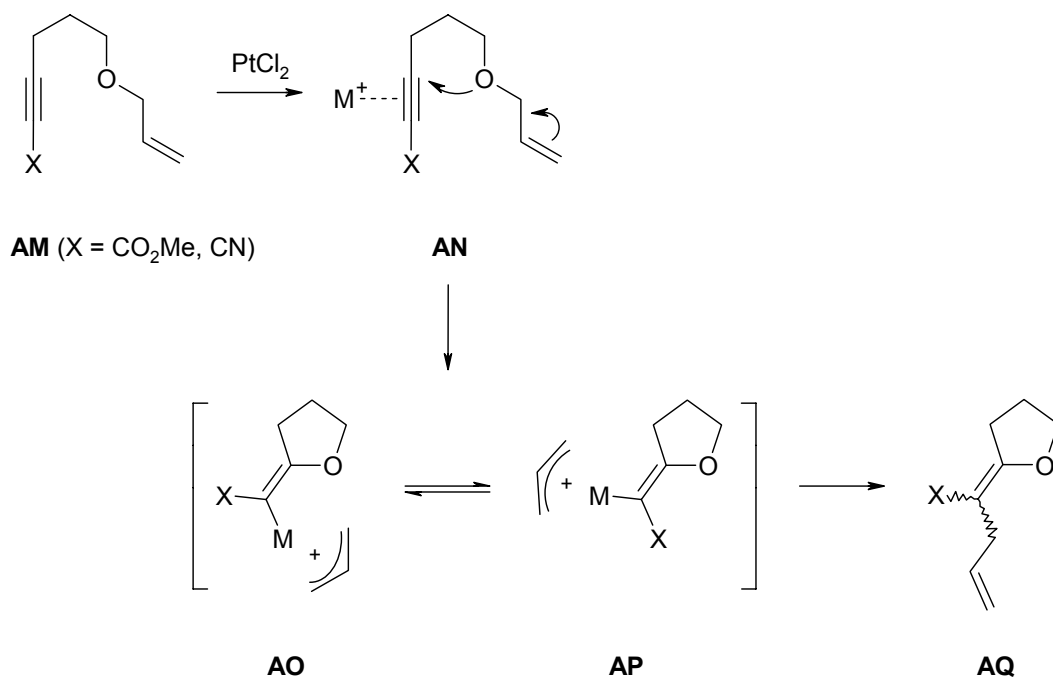
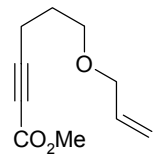
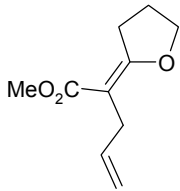
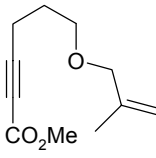
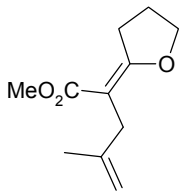
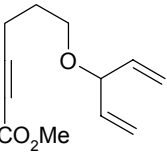
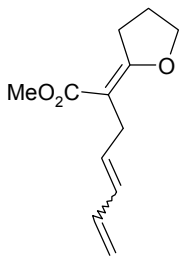


Abb. 118: Platin-katalysierte O→C Allyltransfer-Reaktion.

In der Tat führte dieses Konzept zur Entdeckung einer neuen Cycloisomerisierungsreaktion von Eninen. Bei der Umsetzung mit katalytischen Mengen von PtCl_2 in Toluol bei 80 °C ergaben zahlreiche Ester die angestrebte Umlagerung (Tabelle 27). Während Allylether **337** in mäßiger Ausbeute zum cyclischen Ether **459** isomerisierte, konnte die Ausbeute mit dem analogen Methallylether **338** auf 59 % gesteigert werden (Tabelle 27, Eintrag 1 und 2). Vermutlich liegt das an der höheren Stabilität des intermediär auftretenden Methallylkations im Vergleich zum unsubstituierten Allylkation. Enin **349**, das sich vom Divinylcarbinol herleiten läßt, reagierte in selektiver Reaktion zu Trien **461** (Tabelle 27, Eintrag 3). Auch hier sollte die hohe Ausbeute mit der ausgezeichneten Mesomeriestabilisierung des intermediären Kations zusammenhängen. Es bleibt festzuhalten, daß die Umsetzungen mit hoher Stereoselektivität bezüglich der neu geformten tetrasubstituierten Doppelbindung ablaufen. Durch zahlreiche NMR-Experimente und Literaturvergleich der Daten mit ähnlichen Verbindungen konnte den Produkten eindeutig die (*E*)-Konfiguration zugeordnet werden.²⁰⁶

Tabelle 27: PtCl_2 -katalysierte Cycloisomerisierung von 1,8-Eninen.^[a]

Eintrag	Substrat	Produkt ^[b]	t [h]	Ausbeute [%]
1			96	46
2			96	59 ^[c]
3			4	73 ^[d]

^[a] PtCl_2 (5 Mol-%), Toluol, 80 °C. ^[b] Reines (*E*)-Isomer bzgl. der exocyclischen Doppelbindung.

^[c] PtCl_2 (10 Mol-%). ^[d] *E*:*Z* = 7:1.

PtCl₂ erwies sich bei diesen Umlagerungsreaktionen als bester Katalysator. Auch PtCl₄ kann verwendet werden, das eine erhöhte Aktivität zeigt, aber zu unselektiverem Reaktionsverlauf führen kann. Dagegen erhielt man mit PtBr_x (x = 2, 4) nur unvollständigen Umsatz bei unselektivem Reaktionsverlauf und mit PtI₂ überhaupt keine Reaktion. Bei Verwendung anderer Katalysatoren wurde entweder keine Reaktion (PtCl₂(PPh₃)₂, ZnCl₂) oder Zersetzung des Startmaterials (BF₃·OEt₂, Pd(PPh₃)₄, PdCl₂, AgPF₆, AgOTf, kationischer Platinkomplex aus PtCl₂(PPh₃)₂/AgPF₆) beobachtet. Ersetzt man Toluol durch andere Lösungsmittel, so verläuft die Reaktion entweder unselektiv (z. B. in Acetonitril, DMF) oder sehr langsam und unvollständig (z. B. in CH₂Cl₂, THF, Dioxan).

Elektronenarme Enine mit cyclischer Olefineinheit ließen sich ebenfalls isomerisieren (Tabelle 28). Aus Sechsring **314**, Siebenring **316** und Achtring **320** wurden in mäßigen Ausbeuten die Produkte **462**, **464** und **465** geformt (Tabelle 28, Eintrag 1 - 3). Wiederum entstand in allen Fällen ausschließlich das (*E*)-Isomer. Zusätzlich bildete sich jeweils zu ca. 20 % das Nebenprodukt **463**, bei dem der cyclische Rest durch ein Wasserstoff ersetzt ist. Auf diese Beobachtung wird im Rahmen der mechanistischen Betrachtungen näher eingegangen werden. Durch Vergleich der analytischen Daten mit publizierten Daten konnte **463** eindeutig die (*E*)-Konfiguration zugewiesen werden.²⁰⁶ Wurde der Abstand zwischen der Alkineinheit und der Etherfunktion um ein C-Atom verlängert, so führte dies in einer unselektiven Reaktion zur Bildung von mehreren Isomeren (Tabelle 28, Eintrag 4). Die Cycloisomerisierung scheint folglich nur in den Fällen selektiv abzulaufen, bei welchen ein Fünfring gebildet wird.

Tabelle 29 zeigt einige Beispiele von Substraten, die zu annellierten Ringsystemen führen. Die Cyclisierungsvorläufer sind konformativ eingeschränkt, wodurch der Angriff des Sauerstoffs an der Alkineinheit erleichtert wird. Dies sollte den Reaktionsverlauf selektiver gestalten. In der Tat ließen sich die Enine **204** und **205** in guten Ausbeuten zu den entsprechenden Isomerisierungsprodukten **466** und **467** umsetzen (Tabelle 29, Eintrag 1 und 2). Die cyclischen Ether wurden jeweils als Gemisch von (*E*)- und (*Z*)-Isomeren gebildet, wobei das (*E*)-Isomer überwog. Durch Vergleich mit literaturbekannten Verbindungen konnte auch in diesem Fall per NMR eine eindeutige Zuordnung erreicht werden.²⁰⁷ Im Gegensatz dazu zeigten die analogen Substrate **365** bzw. **366**, bei denen die Verknüpfungspositionen des annellierten Phenylrings um ein C-Atom verschoben sind, keinen Umsatz (Tabelle 29, Eintrag 3 und 4). Dies liegt wahrscheinlich an der geringen Nucleophilie der phenolischen Ethereinheit. Die Substrate **373** und **374**, die stattdessen einen gesättigten Ring aufweisen, setzten sich mit PtCl₂ sehr langsam

um. Selbst nach 48 h konnte per GC-MS erst ca. 30 % Umsatz beobachtet werden. Unter Verwendung von PtCl_4 trat dagegen vollständige Reaktion zu den Isomerisierungsprodukten **470** bzw. **471** ein (Tabelle 29, Eintrag 5 und 6). Interessanterweise wurden sowohl **470** als auch **471** im Gegensatz zu **466** und **467** ausschließlich als (*E*)-Isomer erhalten. Es ist zu beachten, daß der Fünf- und der Sechsring in **470** und **471** *trans*-verknüpft sind. Man kann darüber spekulieren, ob die Aktivität des PtCl_2 zum Aufbau dieses gespannten Systems nicht ausreicht und folglich erst mit dem aktiveren PtCl_4 vollständiger Umsatz erreicht werden kann.

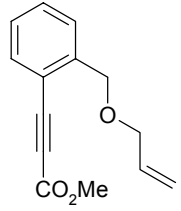
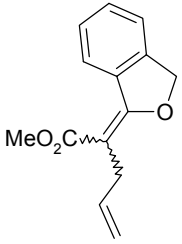
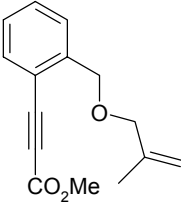
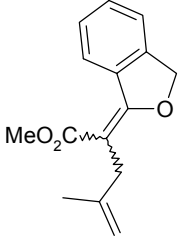
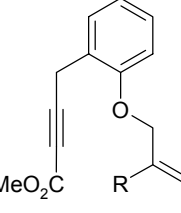
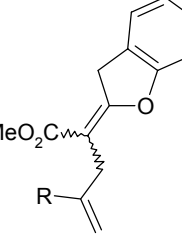
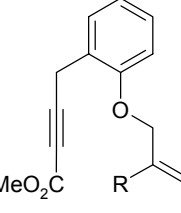
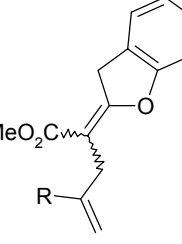
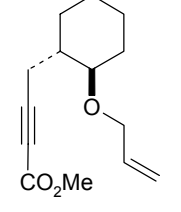
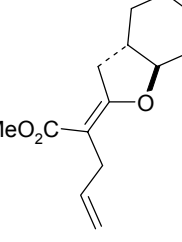
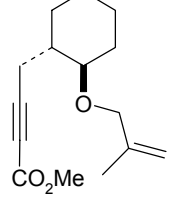
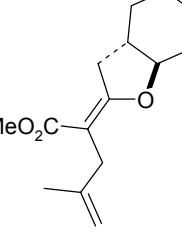
Tabelle 28: *O*→*C* Allyltransfer-Reaktionen von Eninen mit Cycloalkeneinheit.^[a]

Eintrag	Substrat	Produkte und Ausbeuten ^[b]				
1		314		462 41 %		463 20 % ^[c]
2		316		464 51 %		463 24 %
3		320		465 42 %		463 20 % ^[c]
4		328	Gemisch von mehreren Produkten			

^[a] PtCl_2 (5 - 10 Mol-%), Toluol, 80 °C. ^[b] Reines (*E*)-Isomer bzgl. der exocyclischen Doppelbindung.

^[c] GC-Ausbeute.

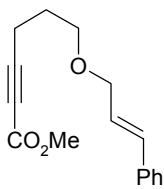
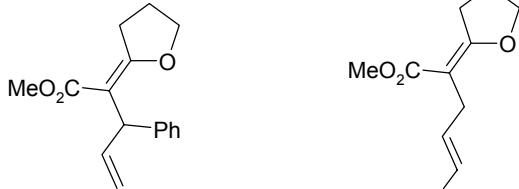
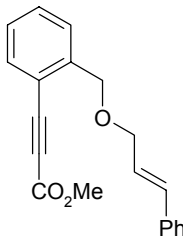
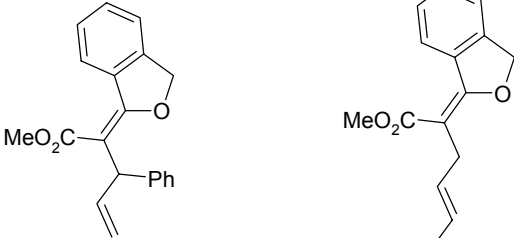
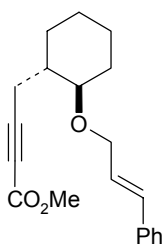
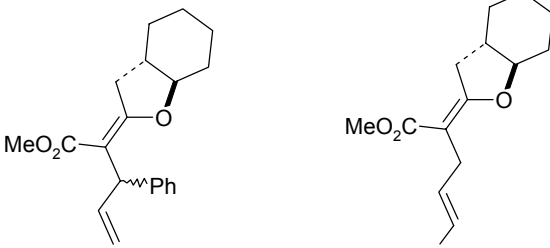
Tabelle 29: PtCl₂-katalysierte Umsetzung von Eninen mit annelliertem Ringsystem.^[a]

Eintrag	Substrat	Produkt	t [h]	Ausbeute [%]
1	 204	 466	12	71 ^[b]
2	 205	 467	24	74 ^[c]
3	 365 (R = H)	 468 (R = H)	48	-
4	 366 (R = Me)	 469 (R = Me)	24	-
5	 373	 470	48	56 ^[d,e]
6	 374	 471	48	53 ^[d,e]

^[a] PtCl₂ (5 Mol-%), Toluol, 80 °C. ^[b] E:Z = 2.4:1. ^[c] E:Z = 10.3:1. ^[d] PtCl₄ (5 Mol-%). ^[e] Reines (E)-Isomer bzgl. der exocyclischen Doppelbindung.

In weiteren Studien wurden Cinnamyletherderivate eingesetzt (Tabelle 30). Da ein als Intermediat auftretendes Kation in diesem Fall gut stabilisiert ist, erhoffte man sich selektive Reaktionen und erhöhte Ausbeuten. Wie erwartet isomerisierte **340** in guter Ausbeute zu den Produkten **472** und **473** (Tabelle 30, Eintrag 1). Ähnlich verliefen die Umsetzungen von **359** und **375** (Tabelle 30, Eintrag 2 und 3). Erneut wurden alle Produkte in der (*E*)-Konfiguration erhalten.

Tabelle 30: *O*→*C* Allyltransfer-Reaktionen von Eninen mit Cinnamyleinheit.^[a]

Eintrag	Substrat	Produkte und Ausbeuten ^[b]
1	 <p style="text-align: center;">340</p>	 <p style="text-align: center;">472 473</p> <p style="text-align: right;">76 % (7.1:1)</p>
2	 <p style="text-align: center;">359</p>	 <p style="text-align: center;">474 475</p> <p style="text-align: right;">71 % (1.1:1)</p>
3 ^[c]	 <p style="text-align: center;">375</p>	 <p style="text-align: center;">476^[d] 477</p> <p style="text-align: right;">78 % (2.4:1)</p>

^[a] PtCl₂ (5 Mol-%), Toluol, 80 °C, 12 h. ^[b] Reines (*E*)-Isomer bzgl. der exocyclischen Doppelbindung.

^[c] PtCl₄ (5 Mol-%). ^[d] Diastereomergemisch.

In allen Fällen wurden zwei unterschiedliche Isomerisierungsprodukte gebildet, die sich nur in der Anordnung des Allylfragments unterscheiden. Es ist offensichtlich, daß das unsymmetrisch substituierte Allylkation zwei mesomere Formen einnehmen kann. Infolgedessen können sich durch Rekombination mit der Organometallspezies zwei Isomere bilden. Dieser Befund wird im Rahmen der mechanistischen Betrachtung eingehend diskutiert werden.

Versuche, die Allyleinheit gegen ein Benzylfragment auszutauschen, verliefen weniger erfolgreich. Obwohl man annehmen kann, daß ein Benzylkation vergleichbar stabil wie ein Allylkation ist und die Reaktion folglich in beiden Fällen ähnlich gut ablaufen sollte, zeigte **341** unter Zusatz von PtCl_2 überhaupt keinen Umsatz (Abb. 119). Bei Verwendung von katalytischen Mengen PtCl_4 konnte ein unselektiver Reaktionsverlauf beobachtet werden. Isomerisierungsprodukt **478** ließ sich bei unvollständigem Umsatz nach 48 h in 20 % Ausbeute isolieren. Aus den Nebenprodukten konnten Hinweise auf den zugrundeliegenden Reaktionsweg gezogen werden, worauf im Rahmen der mechanistischen Interpretation näher eingegangen werden wird.

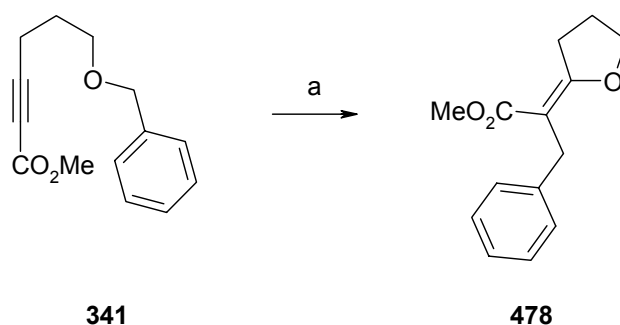
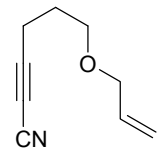
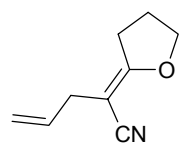
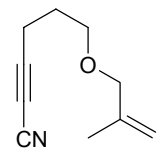
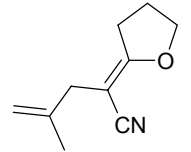
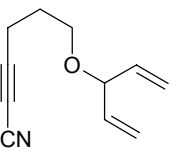
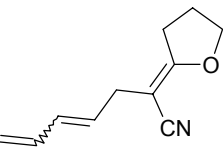
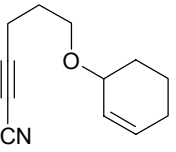
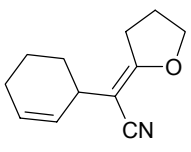
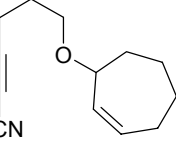
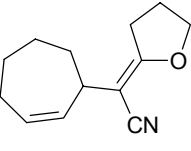


Abb. 119: Isomerisierung eines Substrats mit Benzyleinheit. a) PtCl_4 (5 Mol-%), Toluol, 80 °C, 24 h, 20 %.

Im folgenden wurde eine Palette von Eninen umgesetzt, die anstelle der Estergruppierung eine Nitrilfunktion enthalten (Tabelle 31). Wiederum erhielt man selektive Reaktionen und konnte die entsprechenden Umlagerungsprodukte in guten bis sehr guten Ausbeuten isolieren, wobei die Ausbeuten höher als bei den vergleichbaren Esterderivaten lagen. Dies ist vermutlich auf die vergrößerte Elektrophilie der α,β -ungesättigten Nitrileinheit im Vergleich zu der analogen Estereinheit zurückzuführen. Aufgrund des besseren MICHAEL-Akzeptors verläuft die Isomerisierung selektiver und führt zu höheren Ausbeuten.

Tabelle 31: PtCl₂-katalysierte Cycloisomerisierung von 1,8-Eninen mit Nitrileinheit.^[a]

Eintrag	Substrat	Produkt ^[b]	t [h]	Ausbeute [%]
1			48	86
2			48	85
3			48	77 ^[c,d]
4			24	65
5			24	62

^[a] PtCl₂ (10 Mol-%), Toluol, 80 °C. ^[b] Reines (*Z*)-Isomer bzgl. der exocyclischen Doppelbindung.

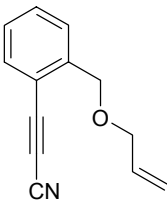
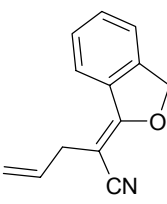
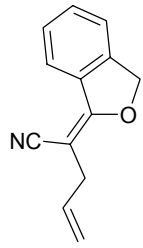
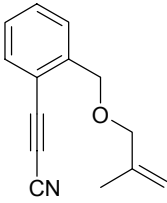
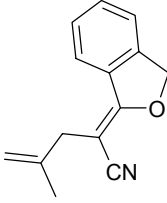
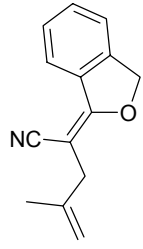
^[c] PtCl₂ (5 Mol-%). ^[d] *E*:*Z* = 12.5:1.

Während allerdings bei den Estersubstraten ausschließlich oder bevorzugt die (*E*)-Isomere gebildet wurden, führte die Platin-katalysierte Umsetzung der Nitrile zu den jeweiligen (*Z*)-Isomeren. Dieser Befund konnte bisher noch nicht eindeutig interpretiert werden. Mit Sicherheit kann festgestellt werden, daß der unterschiedliche stereochemische Verlauf der Reaktionen sich nicht über die thermodynamische Stabilität der Produkte erklären läßt. Semiempirische Rechnungen haben gezeigt, daß sowohl bei den Estern als auch den Nitrilen die (*E*)-konfigurierten Produkte thermodynamisch stabiler sind.²⁰⁸ Die Begründung für die unterschiedliche Selektivität muß kinetischen Ursprungs sein und folglich mit der Struktur der Intermediate zusammenhängen. Die Umlagerung der Estersubstrate zu (überwiegend) (*E*)-konfigurierten Produkten kommt durch eine formale *cis*-Addition des Ethersauerstoffs und des Allylfragments an die Alkineinheit zustande. Man könnte für diesen Fall einen konzertierten

Mechanismus postulieren. Dagegen widerspricht die formale *trans*-Addition bei den Nitrilen einem solchen konzertierten Mechanismus. Eine plausible Erklärung finden die erhaltenen Resultate im oben diskutierten Reaktionsschema (siehe Abb. 118), in dem enolatartige Intermediate **AO** und **AP** auftreten. Diese können sich auch in die jeweiligen *O*- bzw. *N*-metallierten Tautomere umwandeln. Es ist bekannt, daß Ester- und Ketonenolate von Edelmetallen die *C*-metallierte Form bevorzugen,²⁰⁹ wohingegen die analogen „Nitrilenolate“ am besten als *N*-metallierte Keteniminatokomplexe beschrieben werden.²¹⁰ Diese strukturellen Unterschiede der Zwischenstufen könnten für die Änderung des stereochemischen Verlaufs der Reaktionen verantwortlich sein.

Bei Nitrilderivaten, die mit einem annellierten Ringsystem versehen sind, konnten exzellente Ausbeuten in der PtCl₂-katalysierten Cycloisomerisierung erzielt werden (Tabelle 32). Wiederum wurden bevorzugt die (*Z*)-konfigurierten Produkte erhalten, die sich problemlos von den (*E*)-Isomeren abtrennen und vollständig charakterisieren ließen.

Tabelle 32: Cycloisomerisierung von Nitrilen mit annelliertem Ringsystem.^[a]

Eintrag	Substrat	Produkte und Ausbeuten			
1	 381	 (Z)-484 71 %	 (E)-484 9 %		
2	 382	 (Z)-485 58 %	 (E)-485 20 %		

^[a] PtCl₂ (10 Mol-%), Toluol, 80 °C, 48 h.

Die Umsetzung von **377** mit PtCl_2 zeigt nochmals sehr anschaulich, welche Produkte bei dieser neuartigen Cycloisomerisierung entstehen können (Abb. 120). Zusätzlich zu den beiden Hauptprodukten **486** und **487**, deren tetrasubstituierte Doppelbindung jeweils (*Z*)-konfiguriert ist und die sich nur in der Anordnung des Allylfragments unterscheiden, wurde ein Gemisch der entsprechenden (*E*)-Isomere **488** und **489** isoliert. Die Gesamtausbeute betrug 82 %.

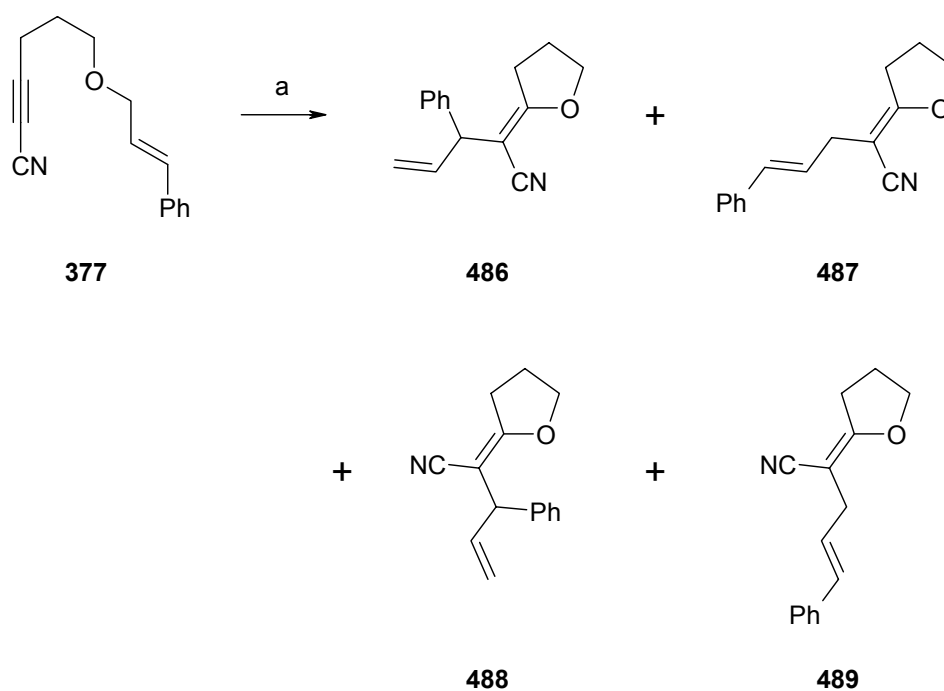


Abb. 120: Platin-katalysierte Umsetzung von **377**. a) PtCl_2 (10 Mol-%), Toluol, 80 °C, 24 h, 40 % (**486**) + 26 % (**487**) + 16 % (**488** und **489**, 6.9:1).

Die Umsetzung des Benzylethers **383** lieferte analog dem entsprechenden Esterderivat das Isomerisierungsprodukt **490** in geringer Ausbeute (Abb. 121).

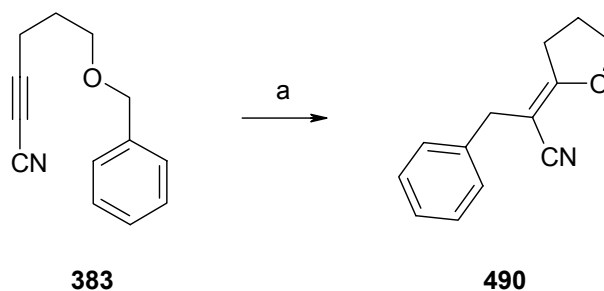


Abb. 121: Cycloisomerisierung von **383**. a) PtCl_2 (5 Mol-%), Toluol, Rückfluß, 48 h, 16 %.

4.3.6 Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus

Die Resultate der Cycloisomerisierung von 1,8-Eninen zu cyclischen Ethern mit exocyclischer tetrasubstituierter Olefineinheit zeigen nicht nur einige Anwendungsbeispiele dieser neuartigen Reaktion, sondern erlauben auch Rückschlüsse auf den zugrundeliegenden Mechanismus. Zu Beginn wurde postuliert, daß es sich erneut um einen kationischen Reaktionsweg handelt, wobei die Aktivierung des Alkins durch Koordination an das Metallkation eine Kaskadenreaktion, bestehend aus 1,4-Addition des Ethersauerstoffs an die Dreifachbindung und $O \rightarrow C$ Allyltransfer, auslöst (siehe Abb. 118). Es wurde angenommen, daß kationische Allylfragmente als Intermediate auftreten, welche mit der zwischenzeitlich gebildeten Organoplatinspezies rekombinieren. Zahlreiche experimentelle Daten unterstützen diesen postulierten Mechanismus. Zunächst soll nochmals darauf hingewiesen werden, daß bei den Estern überwiegend die (*E*)-Isomere geformt wurden, während die Nitrile hauptsächlich die (*Z*)-Isomere ergaben. Dieser Befund, aber auch die Tatsache, daß in einigen Fällen (*E/Z*)-Gemische auftraten, spricht eindeutig gegen einen konzertierten Mechanismus.

a) „Isomerisierung“ des Allylfragments

Weitergehende Informationen bezüglich des vorliegenden Mechanismus lieferten die Substitutionsmuster der Allyleinheiten. Einige Substrate isomerisierten zu Produkten, bei denen die Allyleinheit „umgelagert“ vorliegt. **340** reagierte zu einem Gemisch der Isomere **472** und **473** (Abb. 122). Weitere Beispiele sind die Umsetzung von **349** zu **461** und die Isomerisierung von **339** zu einem Gemisch aus **491** und **492**. Diese Ergebnisse sprechen für das Auftreten von (metallkomplexierten) allylischen Kationen als Zwischenstufen im $O \rightarrow C$ Allyltransfer. In der Tat läßt sich die Bildung der beobachteten Produkte am besten erklären, indem man ein Allylfragment als reaktives Intermediat postuliert, das zwischen verschiedenen mesomeren Formen umlagern kann. Die Rekombination wird dann vermutlich an der Position stattfinden, an welcher die positive Ladung am meisten stabilisiert und/oder das Intermediat sterisch am besten zugänglich ist.

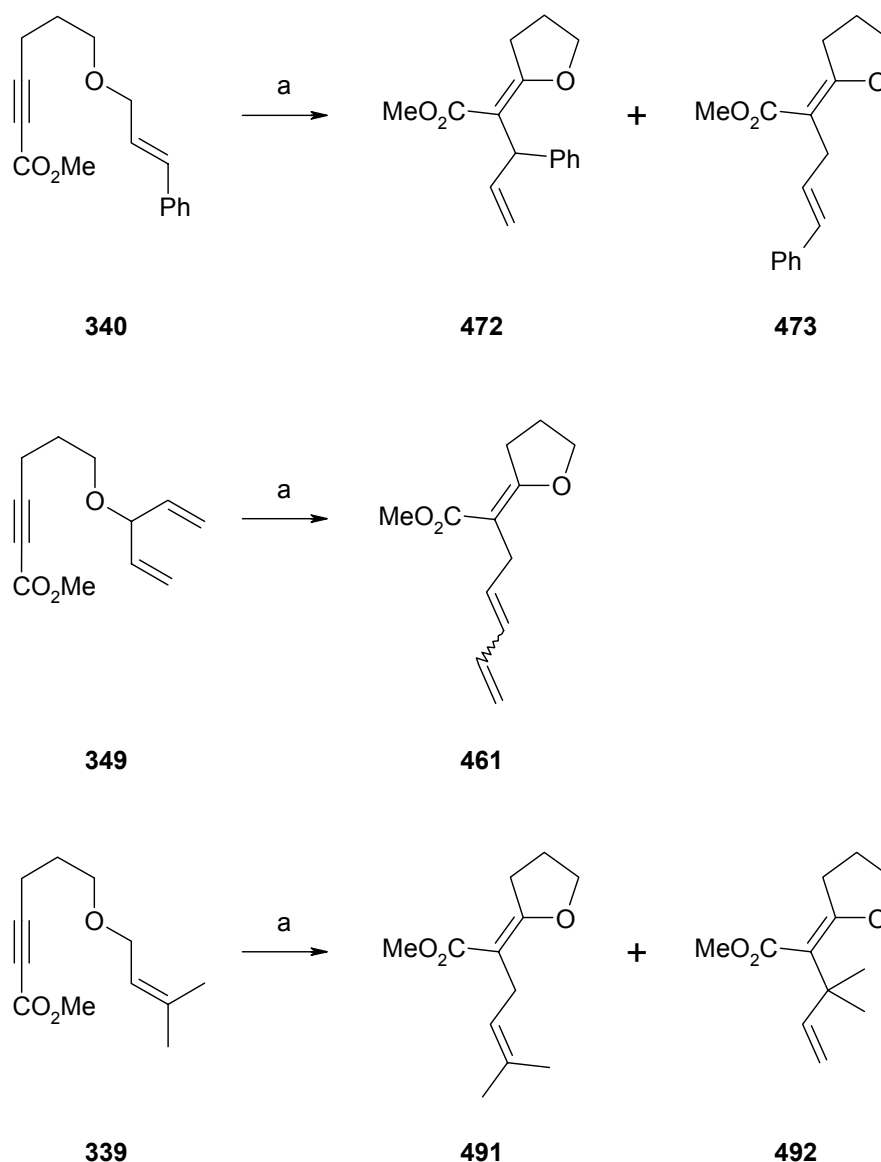


Abb. 122: Cycloisomerisierung von Substraten mit unsymmetrischer Allyleinheit. a) PtCl_2 (5 - 10 Mol-%), Toluol, 80 °C, 76 % (**472:473** = 7.1:1), 73 % (**461**, *E:Z* = 7:1), 25 % (**491**) + 22 % (**492**).

b) Protonentransfer als Nebenreaktion

Die Platin-katalysierte Reaktion von **316** führte nicht nur zum erwarteten tetrasubstituierten Alken **464**, sondern lieferte auch 24 % des protonierten Produkts **463** (Abb. 123). Dieser Befund festigt die Annahme, daß während der Umlagerung ein Cycloheptenylkation oder eine dazu äquivalente Spezies auftritt, die entweder mit dem Organometallfragment rekombiniert, was zur Bildung von **464** führt, oder sich durch Übertragung eines Protons zum Cycloheptadien stabilisiert, wodurch **463** entsteht.

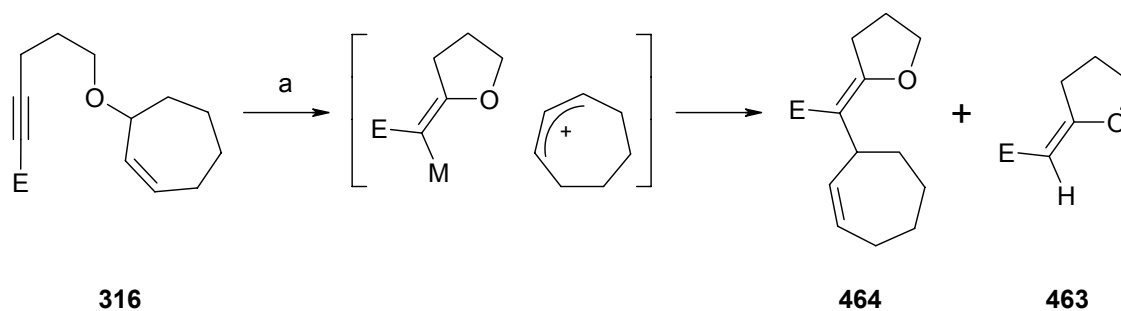


Abb. 123: Umsetzung von Cycloheptenylether **316** (E = CO₂Me). a) PtCl₂ (5 Mol-%), Toluol, 80 °C, 24 h, 51 % (**464**) + 24 % (**463**).

Vergleichbare Resultate erhielt man bei anderen Substraten mit cyclischer Olefinkomponente (**314** und **320**, siehe Tabelle 28). Des weiteren wurde **463** bei der PtCl₄-katalysierten Umsetzung der Substrate **343** und **344**, bei denen die Allyleinheit durch eine Cyclopropylmethyl- bzw. Tritylgruppe ersetzt ist, nachgewiesen (Abb. 124). Bei unselektivem Reaktionsverlauf bildete sich **463** in geringer Menge (DC, GC-MS), was wiederum durch die Protonenübertragung eines intermediär auftretenden Kations auf das Organometallfragment erklärt werden kann.

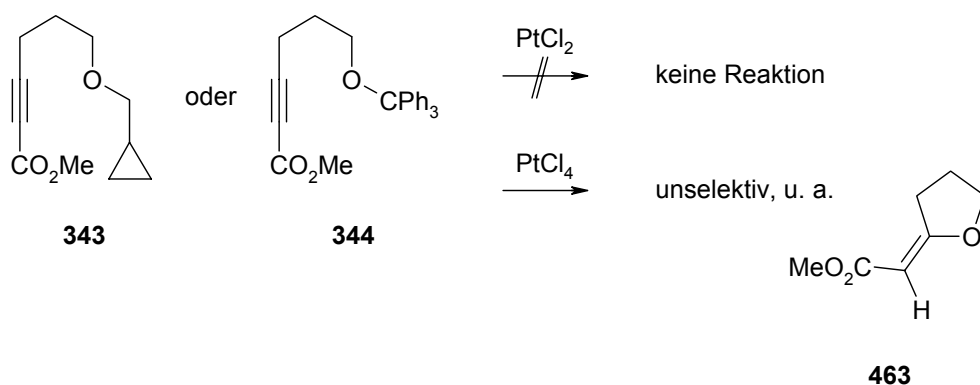


Abb. 124: Platin-katalysierte Reaktion von **343** bzw. **344**.

c) „Crossover“-Experiment

Um zu überprüfen, ob die Allylgruppierung intra- oder intermolekular übertragen wird, wurde ein „Crossover“-Experiment durchgeführt. Dazu wurde eine äquimolare Mischung der Substrate **338** und **373** mit PtCl₄ in Toluol bei 80 °C umgesetzt (Abb. 125). Sorgfältige Kontrolle des Reaktionsgemischs mittels GC-MS und NMR zeigte, daß **460** und **470** die einzigen Produkte der Reaktion waren. Es gab keinerlei Hinweise auf weitere Produkte (**459** bzw. **471**), die durch einen

„Crossover“ der Allylfragmente zustande gekommen sein könnten. Dies macht wahrscheinlich, daß die Übertragung der Allyleinheit unserer Annahme entsprechend intramolekular erfolgt.

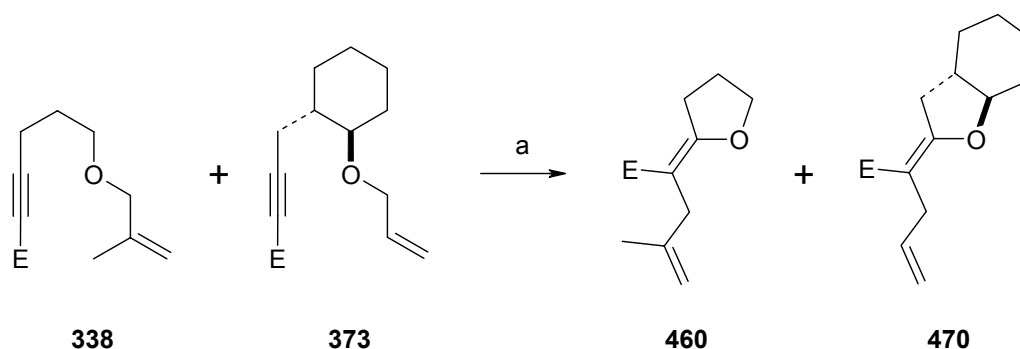


Abb. 125: „Crossover“-Experiment (E = CO₂Me). a) PtCl₄ (10 Mol-%), Toluol, 80 °C, 48 h, keine „Crossover“-Produkte zu beobachten.

d) Bildung von Friedel-Crafts-Produkten

Die oben erwähnte Cycloisomerisierung des Benzylethers **341** verlief unselektiv und lieferte das erwartete Olefin **478** nur in geringer Ausbeute (Abb. 126). Bei genauer Inspektion der Nebenprodukte mittels GC-MS wurde festgestellt, daß sich mehrere FRIEDEL-CRAFTS-Produkte, u. a. **493** und **494**, gebildet hatten. Das Entstehen dieser Produkte kann dadurch interpretiert werden, daß als Intermediat der Reaktion ein benzylisches Kation auftritt, welches gemäß einer FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung am Lösungsmittel Toluol angreift. Die gleiche Umsetzung in CH₂Cl₂ als Lösungsmittel führte wie erwartet nicht zur Bildung dieser Nebenprodukte.

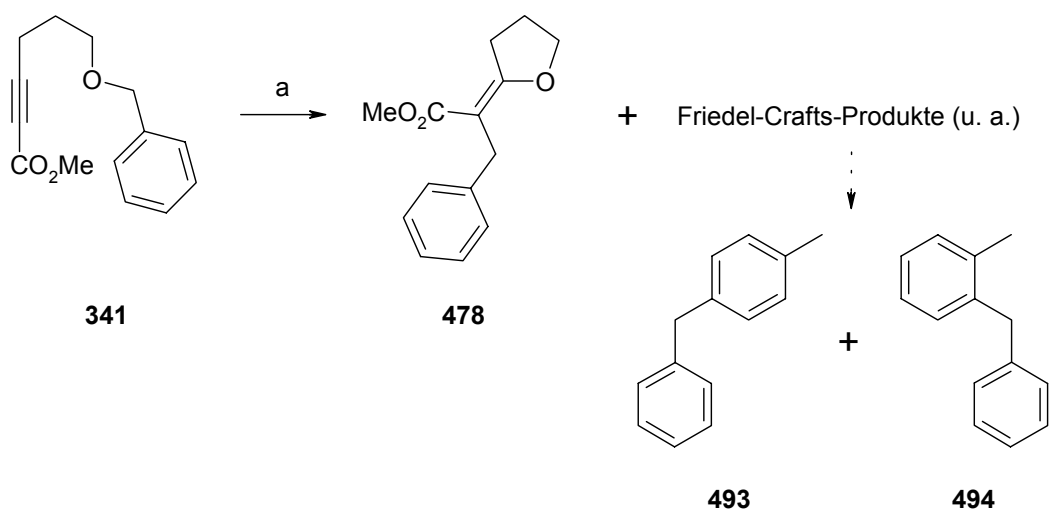


Abb. 126: Platin-katalysierte Reaktion des Benzylethers **341**. a) PtCl₄ (5 Mol-%), Toluol, 80 °C, 24 h, 20 % (**478**) + ca. 25 % (**493**, **494**, usw.) bei unvollständigem Umsatz.

e) Zusatz von Radikalfängern

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde untersucht, ob an der Reaktion Radikale beteiligt sind. Der Zusatz von Radikalfängern (z. B. Benzochinon, Hydrochinon) führte nicht zur Inhibierung der Reaktion. Obwohl allein aufgrund dieses Ergebnisses ein radikalischer Mechanismus nicht völlig ausgeschlossen werden kann, gilt die Beteiligung von radikalischen Zwischenstufen während der Reaktion zumindest als unwahrscheinlich.

Abschließend wurden einige Studien zur Anwendungsbreite dieser neuartigen Cycloisomerisierung durchgeführt.

Zunächst wurde untersucht, inwiefern die elektronenziehende Gruppe am Alkin variiert werden kann. Bisher wurden nur Substrate mit Ester- bzw. Nitrileinheit am Alkin verwendet. Nun wurden zusätzlich noch Enine eingesetzt, die am Alkin durch eine Keton-, Aldehyd- oder Imineinheit substituiert sind (Abb. 127). Die hierbei erhaltenen Ergebnisse waren enttäuschend. Sowohl die α,β -ungesättigten Ketone **317** und **318** als auch die analogen Aldehyde **345** und **346** gingen unter PtCl_2 -Katalyse unselektive Reaktionen ein. Bislang ist unklar, warum der Austausch der Esterfunktion gegen eine einfache Carbonyleinheit eine solch gravierende Auswirkung auf die Isomerisierungsreaktion hat. Imin **495**, welches nach Standardvorschrift²¹¹ aus Aldehyd **345** und ^tButylamin gewonnen wurde, ließ sich mit PtCl_2 erwartungsgemäß nicht umsetzen. Vermutlich ist die Koordination des Stickstoffs der Iminfunktion an das Platin so stark, daß der Katalysator inaktiviert wird und nicht mehr an das Alkin binden kann. Schließlich wurden noch Substrate mit endständigem Alkin untersucht. Enin **330** ging mit PtCl_2 eine unselektive Reaktion ein. Auch dieses Resultat war keineswegs überraschend, da ohne die elektronenziehende Gruppe am Alkin eine MICHAEL-Addition des Sauerstoffs an die Dreifachbindung nicht mehr möglich ist und infolgedessen andere Reaktionswege bevorzugt werden.

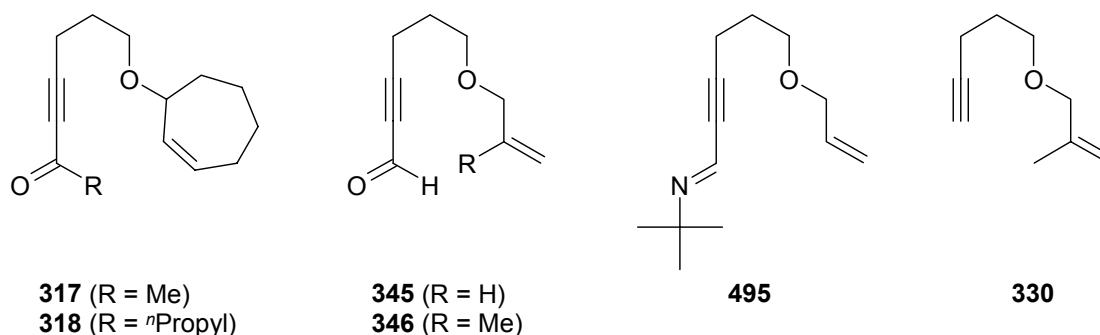


Abb. 127: Enine, die keine oder unselektive Platin-katalysierte Reaktionen eingingen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß das Potential der Platin-katalysierten Cycloisomerisierungen von Eninen stark erweitert wurde. PtCl_2 hat sich als extrem effizienter, benutzerfreundlicher und vielseitiger Katalysator für eine Reihe von Skelettumlagerungen von Eninen erwiesen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zunächst die formale Enin-Metathese, insbesondere von Substraten mit cyclischer Olefinkomponente, weiterentwickelt. Daß es sich hierbei um eine elegante Reaktion zum Aufbau von komplexen Strukturmotiven aus einfachen Synthesebausteinen handelt, kann man an diversen Anwendungen, beispielsweise der Synthese von bioaktiven Naturstoffen, erkennen.

Während dieser Untersuchungen wurde eine zweite Umlagerungsreaktion entwickelt, bei der Enine mit Heteroatom in der Brücke unter PtCl_2 -Katalyse zu Vinylcyclopropanderivaten isomerisieren. Aufgrund zahlreicher experimenteller Beobachtungen wurde für die Enin-Metathese und die Umlagerung von Eninen zu Vinylcyclopropanen ein gemeinsamer kationischer Mechanismus postuliert, der durch die Koordination des Platins an die Alkineinheit eingeleitet wird. Sowohl die während dieser Arbeit erzielten Resultate als auch Ergebnisse, die zeitgleich in anderen Arbeitsgruppen erreicht wurden, festigen die Annahme eines solchen kationischen Reaktionswegs.

Schließlich führte die Erweiterung des Konzepts der Alkinaktivierung in Kombination mit einem intramolekularen nucleophilen Angriff zur Entdeckung einer dritten Cycloisomerisierungsreaktion. Durch eine Umlagerung unter $O \rightarrow C$ Allyltransfer werden aus elektronenarmen 1,8-Eninen mit Etherinheit in einem stereoselektiven Prozeß cyclische Ether mit exocyclischer tetrasubstituierter Doppelbindung geformt. Studien zum Mechanismus führten auch in diesem Fall zu der Annahme, daß es sich um einen kationischen Reaktionsweg handelt.

Obwohl alle untersuchten Reaktionen zu völlig verschiedenen Strukturmotiven führen, beruhen sie dennoch auf einem gemeinsamen kationischen Mechanismus und folgen dem gleichen Prinzip. Die Koordination an das Platinkation erhöht die Elektrophilie des Alkins und hat einen intramolekularen Angriff eines geeigneten Nucleophils zur Folge. Allen Umsetzungen ist gemeinsam, daß sie in atomökonomischer Weise komplexe Strukturen aufbauen. Von daher sollte eine breite Anwendung in der organischen Synthesechemie zu erwarten sein.²¹²

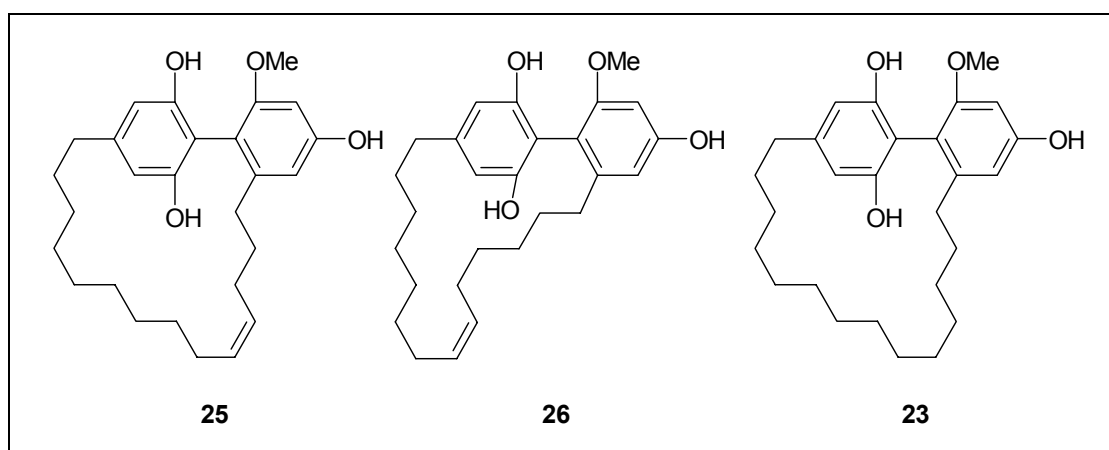
NONDUM OMNIUM DIERUM SOL OCCIDIT.

(Liv. 39; 26, 9)

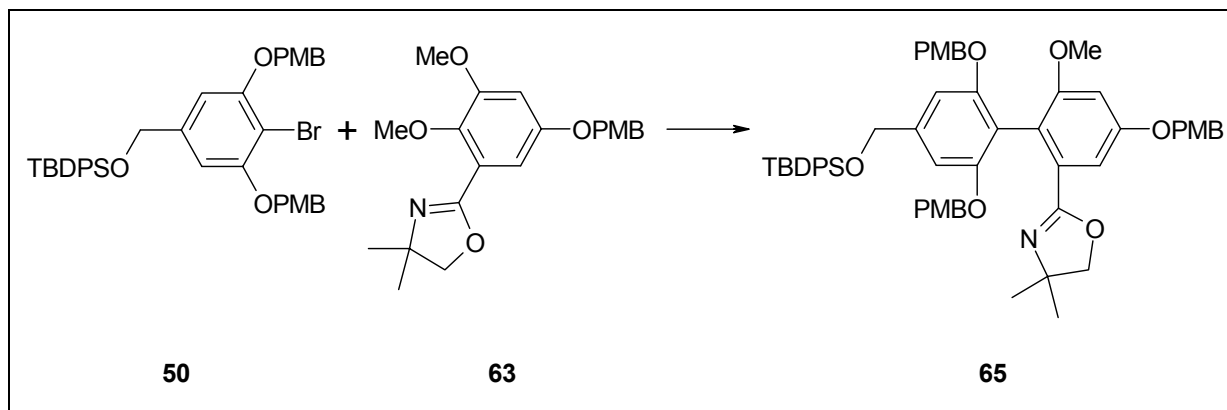
5 Zusammenfassung

Die Ringschlußolefinmetathese hat sich in den letzten Jahren als wichtiges Synthesewerkzeug in der organischen Chemie etabliert. Durch zahlreiche Naturstoffsynthesen konnte die Anwendungsbreite dieser Reaktion unter Beweis gestellt werden. Bis heute ungelöst ist das Problem der Steuerung der (*E/Z*)-Selektivität bei der Cyclisierung zu großen Ringen. Um dieses Problem zu umgehen, kann die Alkenmetathese durch die entsprechende Metathese von Alkinen ersetzt werden. Dabei werden makrocyclische (*Z*)-Olefine stereoselektiv über eine Kombination von Ringschlußalkinmetathese und LINDLAR-Hydrierung zugänglich.

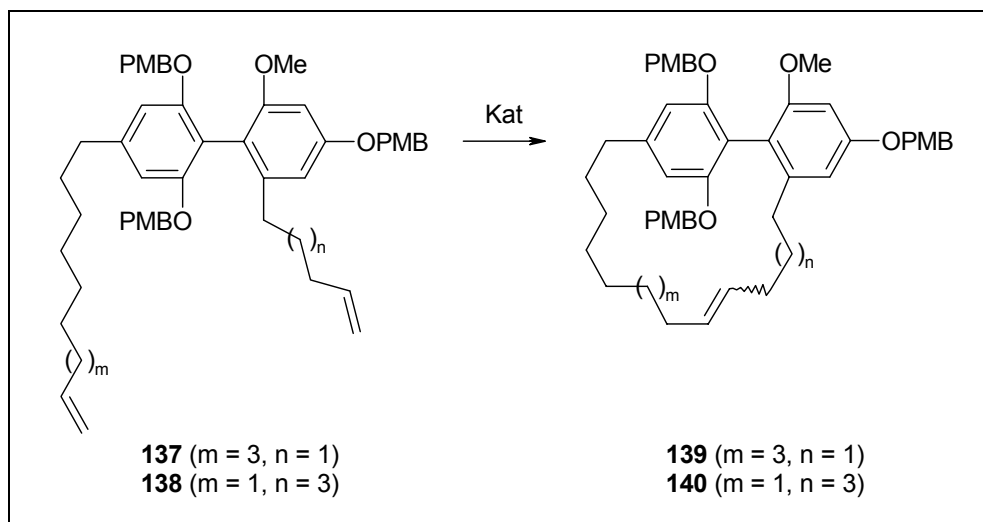
Im Rahmen dieser Arbeit wurde dieses Konzept in der ersten Totalsynthese der Turriane **25** und **26** angewendet. Zudem wurde das gesättigte Derivat **23** über RCM hergestellt. Bei den Turrianen handelt es sich um makrocyclische Naturstoffe mit hochsubstituierter Biaryleinheit. Zusätzlich weisen einige von ihnen eine (*Z*)-konfigurierte Doppelbindung in der aliphatischen Kette auf.



Ausgehend von 4-Brom-3,5-dihydroxybenzoesäure (**41**) und Vanillin (**53**) wurde in einer kurzen und effizienten Synthese das Biarylderivat **65** aufgebaut. Dabei wurde die von MEYERS entwickelte Oxazolinchemie als Methode zur Kupplung der beiden Arylbausteine eingesetzt.

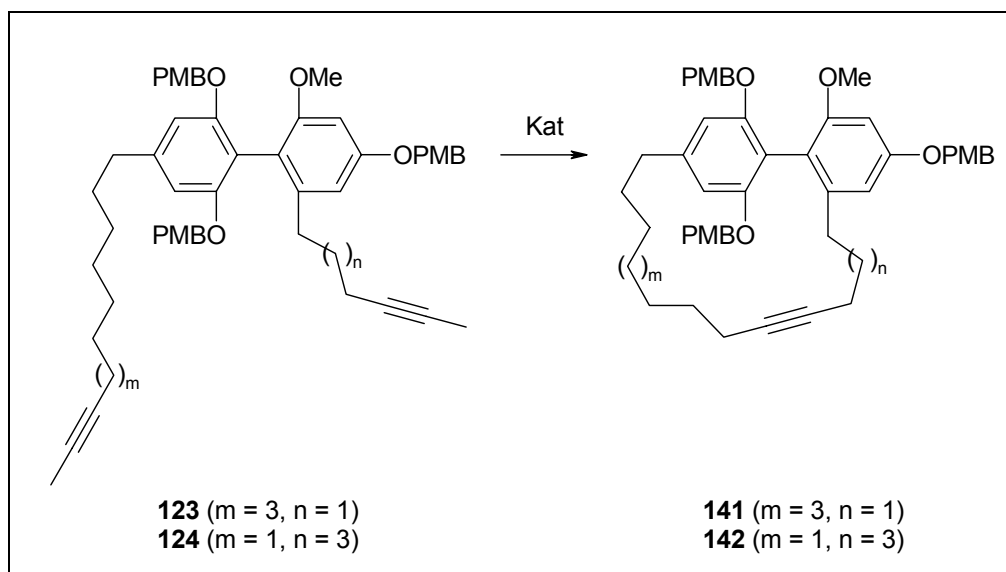


Die Einführung der Alkylketten gelang durch Grignardaddition bzw. -substitution. Die Ringschlußolefinmetathese der Diene **137** und **138** führte wie erwartet jeweils zu (*E/Z*)-Gemischen, wobei das (*E*)-Isomer bevorzugt gebildet wurde.



Folglich wurde diese Methode in der Synthese des vollständig gesättigten Turrians **23** eingesetzt. Hydrierung des Alkens und gleichzeitige Abspaltung der Schutzgruppen brachte die erste Totalsynthese dieses Naturstoffs zu einem erfolgreichen Abschluß.

Schließlich erwies sich auch die Ringschlußalkinmetathese als effiziente Methode zur Makrocyclisierung. Dabei konnten insbesondere mit dem Katalysatorsystem aus Molybdänhexacarbonyl und einem Phenoladditiv hervorragende Ausbeuten erzielt werden.



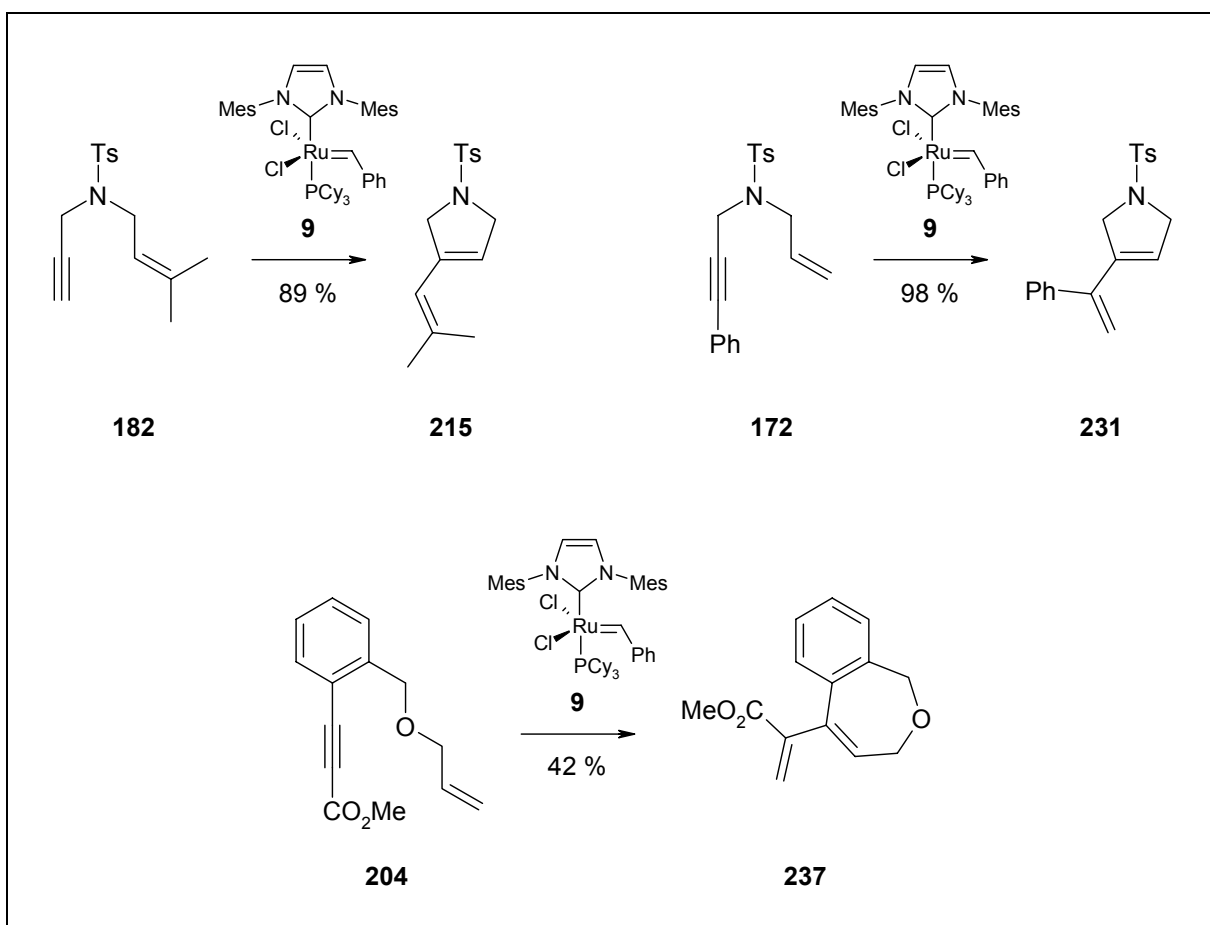
Bei der Durchführung der Reaktion unter Mikrowellenbestrahlung wurden ebenfalls sehr gute Ergebnisse erreicht. Da die Reaktionszeiten hierbei extrem verkürzt werden, kann man darüber spekulieren, ob unter diesen Bedingungen vielleicht auch Substrate in der Alkinmetathese eingesetzt werden können, die aufgrund von geringer Stabilität normalerweise nicht für diese Reaktion geeignet sind. Dies würde das Anwendungspotential der RCAM enorm erweitern.

Anschließende LINDLAR-Hydrierung lieferte die (*Z*)-konfigurierten Olefine. Im Vergleich zur RCM erwies sich die Kombination aus RCAM und stereoselektiver Hydrierung somit als überlegene Methode zur Darstellung von makrocyclischen (*Z*)-Alkenen. Durch die Abspaltung der Schutzgruppen wurde die erste Totalsynthese der Turriane **25** und **26** erfolgreich abgeschlossen.

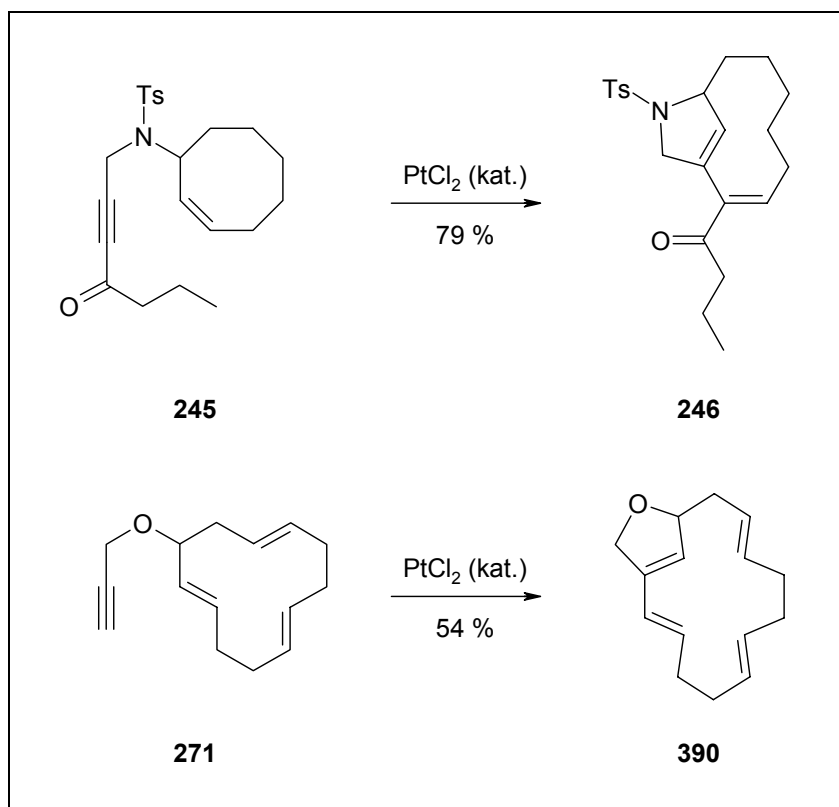
Über die physiologischen Eigenschaften dieser einzigartigen Verbindungen war zu Beginn der vorliegenden Arbeit in der Literatur nichts bekannt. Unsere Studien zur DNA-spaltenden Aktivität verliefen sehr erfolgreich. So konnte gezeigt werden, daß die dargestellten Turriane unter oxidativen Bedingungen DNA spalten.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde die Ruthenium-katalysierte Enin-Metathese untersucht. Das Anwendungspotential dieser Reaktion wurde durch Verwendung des NHC-substituierten Ruthenium-Carben-Katalysators **9** erweitert. Es ließen sich Enine umlagern, welche bei Nutzung der Rutheniumkomplexe **2** und **3** nicht reagieren. Erstmals wurden Substrate mit nicht-terminaler Doppelbindung unter Katalyse von Ruthenium-Carben-Komplexen erfolgreich in der Enin-Metathese eingesetzt. Schließlich gelang nicht nur die Metathese von aromatisch

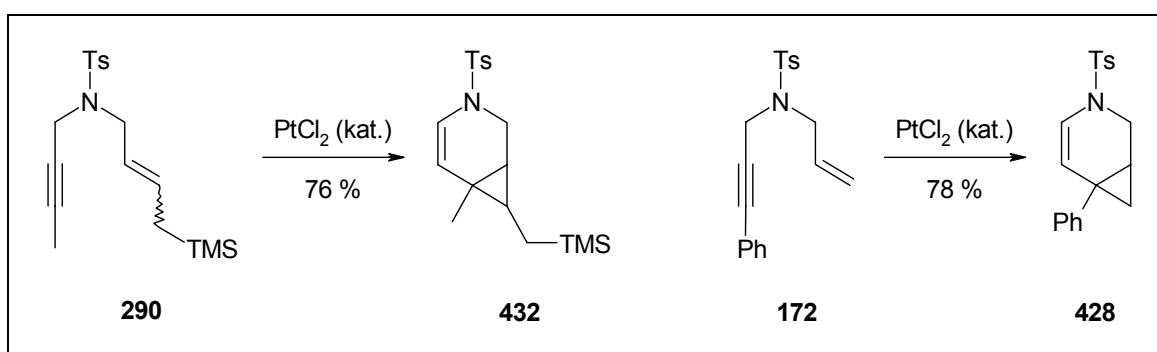
substituierten Alkinen, sondern es wurden auch erste Erfolge bei der Umsetzung von elektronenarmen Eninen erzielt.



Im letzten Teil der vorliegenden Arbeit sind Platin-katalysierte Cycloisomerisierungen von Eninen beschrieben. Diese atomökonomischen Reaktionen sind von großem Interesse, weil sie auf sehr elegante Weise aus einfach zugänglichen Substraten komplexe Strukturen aufbauen. Zunächst wurde die Platin-katalysierte Enin-Metathese untersucht. Bei der Verwendung von Substraten mit cyclischer Olefineinheit wird hierbei in einem Schritt ein Bicyclus mit 1,3-Dien-Struktur und Brückenkopfalken gebildet. Neben zahlreichen Beispielen wurden einige mechanistische Untersuchungen durchgeführt, die auf einen kationischen Reaktionsweg schließen lassen, welcher durch die Koordination des Platins an die Alkineinheit eingeleitet wird.

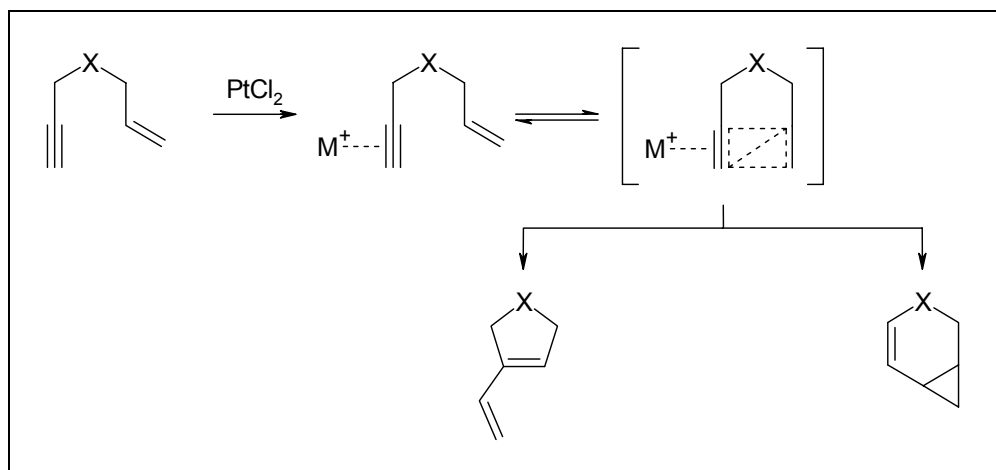


Während unserer Studien zur Platin-katalysierten Enin-Metathese wurde eine weitere interessante Umlagerung entwickelt. Die Umsetzung von Eninen mit Heteroatom in der Brücke führt häufig zur Bildung von Vinylcyclopropanen.

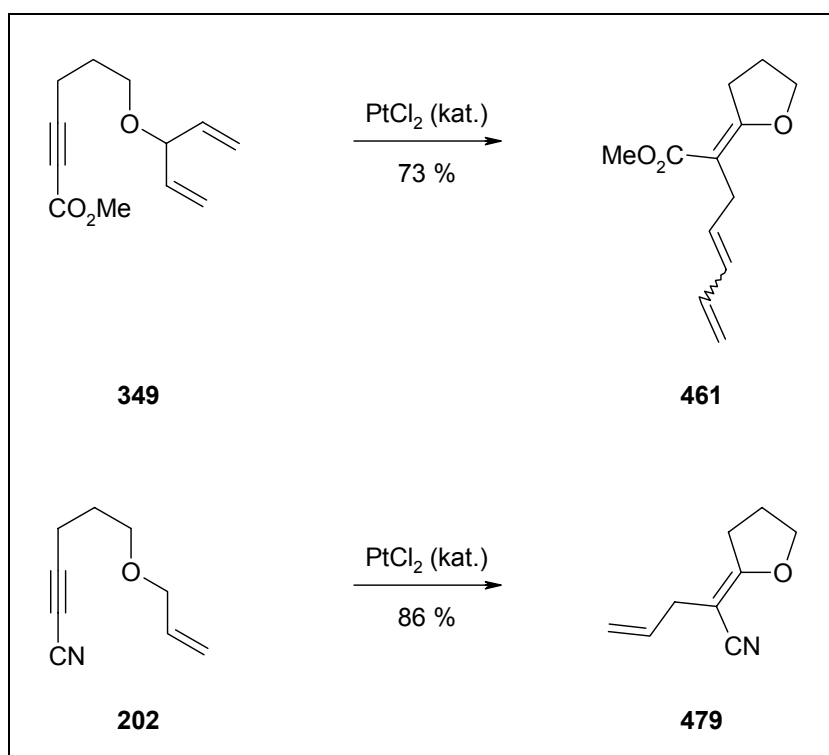


Da in vielen Fällen sowohl das Metatheseprodukt als auch das Cyclopropanderivat beobachtet wurden, postulieren wir einen gemeinsamen Mechanismus für diese beiden Reaktionen. Die Koordination an das Platinkation erhöht die Elektrophilie des Alkins und hat einen intramolekularen Angriff des Alkens zur Folge. Je nach Stabilisierung der auftretenden kationischen Intermediate wird die Reaktion in eine bestimmte Richtung gelenkt. Zahlreiche experimentelle Beobachtungen sprechen für den vorgeschlagenen Reaktionsweg. Dieser wird

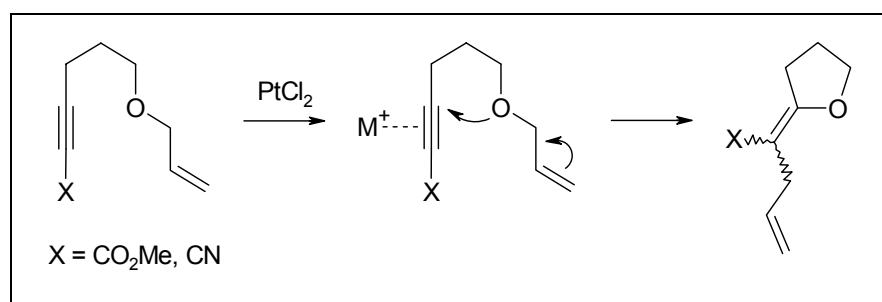
durch die genaue Analyse von Produktverteilungen und die Charakterisierung von Nebenprodukten ebenso gestützt wie durch die gelegentliche Isolierung eines Cyclobutenderivats und die Tatsache, daß PtCl_2 in manchen Fällen durch andere LEWIS- oder BRØNSTED-Säuren ersetzt werden kann. Schließlich wird das von uns aufgestellte mechanistische Postulat insbesondere durch Deuterium-Markierungsversuche gefestigt.



Letztlich führte die Ausdehnung unseres Konzepts der Aktivierung von Alkinen zur Entwicklung einer neuartigen Cycloisomerisierungsreaktion von elektronenarmen 1,8-Eninen unter *O*→*C* Allyltransfer.



Studien zum vorliegenden Reaktionsweg lassen auch in diesem Fall auf einen kationischen Mechanismus schließen. Während in den ersten beiden Umlagerungen das Alken die Platin-koordinierte Alkineinheit nucleophil angreift, übernimmt die Ethereinheit diese Rolle bei der neu entdeckten Isomerisierung zu cyclischen Ethern mit tetrasubstituierter Alkeneinheit. Unsere Annahmen werden insbesondere durch die Beobachtung von Produktgemischen bei Substraten mit unsymmetrisch substituierter Allyleinheit, „Crossover“-Experimente und die Struktur-aufklärung von Nebenprodukten gestützt.



Allen drei untersuchten Cycloisomerisierungen ist gemeinsam, daß sie in atomökonomischer Weise komplexe Struktur motive aufbauen. Obwohl sich die dabei gebildeten Produkte stark voneinander unterscheiden, folgen diese Reaktionen vermutlich einem analogen Mechanismus. Die erhaltenen Resultate geben zu der Hoffnung Anlaß, daß auf diesem Gebiet noch weitere interessante Isomerisierungsprozesse gefunden werden können. Die Vielfalt der Platin-katalysierten Chemie ist mit Sicherheit noch nicht ausgeschöpft.

Teile der vorliegenden Arbeit sind in mehreren Publikationen zusammengefaßt worden.^{121,155,212}

FELIX, QUI POTUIT RERUM COGNOSCERE CAUSAS.

(Virg. Georg. 2, 490)

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Hinweise

Feuchtigkeits- und oxidationsempfindliche Reaktionen wurden in ausgeheizten Glasgeräten unter Argonatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden durch Destillation über den folgenden Reagenzien getrocknet und unter Argon aufbewahrt: Aceton (CaH_2), Acetonitril (CaH_2), CCl_4 (P_4O_{10}), CH_2Cl_2 (P_4O_{10}), Diethylether (Na/K-Legierung), DMF (CaH_2 oder P_4O_{10}), DMSO (CaH_2), Ethanol (Na), Methanol (Mg), Pyridin (CaH_2), THF (Mg-Anthracen oder Na/K-Legierung), Toluol (NaAlEt_4 oder Na/K-Legierung), Triethylamin (CaH_2).

Mikrowellenexperimente wurden unter Verwendung von speziellen verschließbaren Glasgefäßen in einem Smith Creator Reaktor durchgeführt (Personal Chemistry, Konstanz).

Reaktionskontrollen erfolgten durch

- Dünnschichtchromatographie: Eingesetzt wurden Fertigfolien (Polygram SIL G/UV₂₅₄ und Polygram Alox N/UV₂₅₄ der Firma Macherey-Nagel, Düren) und Gemische aus Hexan und Ethylacetat als Laufmittel. Detektion der Substanzen: UV (254 bzw. 366 nm); schwefelsaures Cernitrat/Ammoniummolybdat oder wäßriges Kaliumpermanganat.
- GC-MS: Verwendet wurde ein Hewlett Packard HP 6890 mit Massendetektor HP 5973 (Kapillarsäule HP-5MS (Crosslinked 5 % PH ME Siloxane); $l = 30 \text{ m}$, $\varnothing = 0.25 \text{ mm}$).

Säulenchromatographische Reinigungen wurden bei leicht erhöhtem Druck (Flash-Chromatographie) mit Kieselgel (Merck, Typ 9385, 230 - 400 mesh, 60 Å Porendurchmesser) oder neutralem Alox (Aldrich, Typ 507C, ~ 150 mesh, 58 Å Porendurchmesser) als stationärer Phase durchgeführt. Als mobile Phase wurden Mischungen aus Hexan/Ethylacetat, Pentan/MTBE oder Pentan/Diethylether verwendet.

Die Reinheit isolierter Verbindungen wurde mittels Dünnschicht-, Gas- und Flüssigkeitschromatographie sowie durch NMR-Spektroskopie kontrolliert.

6.2 Analytische Methoden

6.2.1 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden an FT-NMR-Geräten der Fa. Bruker aufgenommen: DPX 300 bzw. AMX 300 (^1H : 300.1 MHz; ^{13}C NMR: 75.5 MHz), AMX 400 bzw. AV 400 (^1H : 400.1 MHz; ^{13}C NMR: 100.6 MHz) und DMX 600 (^1H : 600.2 MHz; ^{13}C NMR: 150.9 MHz). Die chemischen

Verschiebungen (δ) sind in ppm relativ zu Tetramethylsilan und die Kopplungskonstanten (J) in Hertz (Hz) angegeben.

6.2.2 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektren wurden an einem Nicolet FT-7199-Spektrometer aufgenommen. Charakteristische Absorptionsbanden sind in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben.

6.2.3 Massenspektrometrie

Die Aufnahme der EI-Massenspektren erfolgte an einem Finnigan MAT 8200 und Finnigan MAT 4000. ESI-Messungen wurden an einem Hewlett Packard HP 5989 B MS-Engine durchgeführt. Hochauflösende Massenspektren wurden an einem Finnigan MAT 95 aufgenommen. GC-MS-Kopplungen wurden an einem Hewlett Packard HP 5890 mit Massendetektor Finnigan MAT SSQ 7000 durchgeführt. LC-MS-Kopplungen wurden an einem Hewlett Packard HP 1090 mit Massendetektor HP 5989 B MS-Engine gemessen.

6.2.4 Analytische Gaschromatographie

Zur quantitativen Analyse der Reaktionsmischungen wurde die analytische Gaschromatographie an einem Hewlett Packard HP 5890, Hewlett Packard HP 6890 oder Varian 3700 eingesetzt. Der quantitativen Auswertung lag die Integration über die Substanzpeaks ohne Berücksichtigung von Responsefaktoren zugrunde.

6.2.5 Flüssigkeitschromatographie

HPLC-Messungen erfolgten an einem Hewlett Packard HP 1090M mit Diodenarraydetektor.

6.2.6 Schmelzpunktbestimmungen

Schmelzpunkte wurden an einem Schmelzpunktapparat der Fa. Büchi (B-540) bestimmt und sind nicht korrigiert.

6.2.7 Elementaranalysen

Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium H. Kolbe, Mülheim a. d. Ruhr, durchgeführt.

6.3 Ausgangsmaterialien

6.3.1 Kommerziell erhältliche Chemikalien

Acetanhydrid, Acetylchlorid, Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM), AIBN, Aktivkohle, Allylamin, Allylbromid, 2-Allyl-malonsäure-diethylester (**160**), Allyl-trimethylsilan (**286**), 2-Amino-2-methyl-propan-1-ol (**62**), Azodicarbonsäure-diethylester (DEAD), $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, Benzylbromid, Bis-(trimethylsilyl)-kaliumamid (KHMDs), Brom, Bromacetonitril, 4-Brom-but-1-en, 1-Brom-but-2-in, 4-Brom-3,5-dihydroxybenzoesäure (**41**), 2-(2-Bromethyl)-1,3-dioxolan (**94**), 6-Brom-hex-1-en, 1-Brom-3-methyl-but-2-en, (Brommethyl)-cyclopropan, 3-Brom-2-methylpropen, 5-Brom-pent-1-en, 2-Bromphenol (**360**), 3-Brom-propan-1-ol, *N*-Bromsuccinimid (NBS), Butan-1,4-diol, But-3-in-1-ol, Buttersäurechlorid, *tert*-Butyl-chlor-dimethylsilan (TBSCl), *tert*-Butyl-chlor-diphenylsilan (TBDPSCl), ⁿButyllithium, ^tButyllithium, Cerammoniumnitrat, Cer(III)-chlorid, Chinolin, Chlorameisensäuremethylester, Chloramin T, (Chlormethyl)-methylether (MOMCl), 3-Chlorperbenzoesäure (*m*-CPBA), Chlorthioameisensäure-*O*-phenylester, Chlortrimethylsilan, Cinnamylbromid, Cyclododecen (**275**), Cyclohepten (**257**), Cyclohexen (**304**), Cyclohex-2-enol (**254**), Cyclohexenoxid (**367**), Cyclopenten (**251**), 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU), (*E*)-1,4-Dibrom-but-2-en (**164**), 1,2-Dibromethan, Dicyclohexylcarbodiimid (DCC), 3,4-Dihydro-2*H*-pyran (DHP), 4-Dimethylaminopyridin (DMAP), Ethanthiol, Ethyl-diisopropylamin, Ethylmagnesiumbromid, Essigsäure, Hexamethyldisilazan (HMDS), Hex-5-in-1-ol, Imidazol, Iod, 4-Iodacetophenon, Iodbenzol, 2-Iodbenzylalkohol (**203**), Kaliumcarbonat, Kaliumcyanid, Kaliumhydroxid, Kupfer(I)-cyanid, Kupfer(I)-iodid, Li_2CuCl_4 , LINDLAR-Katalysator, Lithiumborhydrid, Lithiumbromid, Lithiumhydroxid, Lithium-triethylborhydrid (Super-Hydride[®]), 2,6-Lutidin, Magnesium, Malonsäure-diethylester, Mangandioxid, Methansulfonsäureanhydrid, Methansulfonsäurechlorid, 4-Methoxybenzylchlorid, Methyljodid, Molybdänhexacarbonyl, Molybdänkomplex **1** (SCHROCK-Katalysator),¹⁰ Natriumborhydrid, Natriumcyanid, Natriumhydrid, Natriumhydroxid, Natriumiodid, Oxalsäure, Palladium auf Aktivkohle (Pd/C), Palladiumhydroxid auf Kohle ($\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{C}$, PEARLMAN'S Katalysator), Penta-1,4-dien-3-ol (Divinylcarbinol, **347**), Pent-3-in-1-ol (**195**), Pent-4-in-1-ol (**329**), (Phenylsulfonyl)-essigsäuremethylester, Platin(II)-chlorid, Platin(IV)-chlorid, Propargylamin, Propargylbromid, Propinsäure, Pyridin, Pyridinium-toluol-4-sulfonat (PPTS), Pyrrolidin, Rutheniumkomplex **3** (GRUBBS-Katalysator),¹² Selen, Silberhexafluoroantimonat, Silbernitrat, Tetrabromkohlenstoff, Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF), Tetrabutylammoniumhydrogensulfat (ⁿBu₄NHSO₄), Tetrabutylammoniumiodid (ⁿBu₄NI), Thionylchlorid, 4-Toluolsulfonsäure, Tosylchlorid, Tosylcyanid, Tributylzinnhydrid, Triethylamin, Trifluormethansulfonsäure-

methylester, 4-Trifluormethylphenol, 1,3,5-Trimethoxybenzol, Trimethylsilylacetylen, 3-(Trimethylsilyl)-propargylbromid, Triphenylmethylchlorid (Tritylchlorid), Triphenylphosphin, Vanillin (**53**), Zinkchlorid, Zinn(II)-chlorid.

Wenn nicht anders vermerkt, wurden die Chemikalien ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Folgende Substanzen wurden vor Gebrauch destillativ gereinigt und unter Argon aufbewahrt: Acetylchlorid, Allylbromid, Allyl-trimethylsilan (**286**), $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, Buttersäurechlorid, Cyclohepten (**257**), Cyclohexen (**304**), Cyclopenten (**251**), Cinnamylbromid, DHP, Ethyl-diisopropylamin, HMDS, Methyljodid, Penta-1,4-dien-3-ol (**347**), Propargylamin, Propionsäure, Thionylchlorid, Trifluormethansulfonsäure-methylester.

Trocknung von Feststoffen:

- Platin(II)- und Platin(IV)-chlorid: 80 °C, 10^{-3} mbar (12 h).
- Kupfer(I)-iodid, Lithiumbromid, Mangandioxid, Silberhexafluoroantimonat, Silbernitrat, Tosylcyanid: RT, 10^{-3} mbar (12 h).
- Chloramin T: über P_2O_5 im Exsikkator.
- Zinkchlorid: Erhitzen in $\text{CCl}_4/\text{SOCl}_2$ unter Rückfluß.

6.3.2 Arbeitskreis-interne Chemikalien

Allyl-benzylamin (**301**),¹⁸⁴ Ruthenium-Katalysator **9** (O. R. Thiel),²⁴ Rutheniumkomplex **8** (Ruthenium-Phenylindenyliden-Katalysator) (M. Liebl),²¹ $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Wolframkomplex **11** (SCHROCK-Alkylidin-Katalysator)³¹ (G. Seidel), (1*E*,5*E*,9*E*)-Cyclododeca-1,5,9-trien (**268**).

6.3.3 Nach Literaturvorschrift hergestellte Chemikalien

N-Allyl-acetamid (**166**),¹⁴⁰ *N*-Allyl-4-methyl-benzolsulfonamid (**169**),¹⁴¹ *N*-Allyl-4-methyl-*N*-prop-2-ynyl-benzolsulfonamid (**170**),¹⁴² 2-Allyl-2-prop-2-ynyl-malonsäure-diethylester (**161**),¹³⁷ 2-(4-Brom-butoxy)-tetrahydropyran (**100**, $n = 2$),⁹⁷ (1*RS*,2*RS*)-1-Brom-2-prop-2-inyloxy-cycloheptan (**258**),¹⁷⁴ 2-(3-Brom-propoxy)-tetrahydropyran (**100**, $n = 1$),⁹⁶ But-2-ynylamin,¹⁴⁷ 2-But-2-ynyl-malonsäure-diethylester (**163**),¹³⁸ (2*E*,6*E*,10*E*)-Cyclododeca-2,6,10-trienol (**270**),¹⁷⁷ (*E*)-Cyclododec-2-enol (**277**),¹⁷⁷ Cyclohept-2-enol (**260**),¹⁷⁷ Cyclooct-2-enol (**265**),¹⁸⁰ *N*-Cyclooct-2-enyl-4-methyl-benzolsulfonamid (**321**),¹⁸² 1,1-Dideutero-but-2-in-1-ol (**447**),²⁰² Essigsäure-(2*E*,6*E*,10*E*)-cyclododeca-2,6,10-trienylester (**269**),¹⁷⁶ Essigsäure-(*E*)-cyclododec-2-enylester (**276**),¹⁷⁶ Essigsäure-cyclohept-2-enylester (**259**),¹⁷⁶ 5-Iod-pent-

1-in,²¹³ 5-Iod-pent-2-in,²¹³ 4-Methyl-*N*-prop-2-ynyl-benzolsulfonamid (**175**),¹⁴⁶ 3-Prop-2-inyloxy-cyclopenten (**252**),¹⁷⁴ 6-Triphenylmethoxy-hex-2-insäure-methylester (**344**).²¹⁴

6.3.4 Herstellung der Grignardverbindungen

Die Grignardverbindungen werden jeweils aus den entsprechenden Alkylbromiden hergestellt. Dazu wird gut ausgeheiztes Magnesium (1.2 Äq.) in THF vorgelegt und mit 2 Tropfen 1,2-Dibromethan aktiviert. Eine Lösung des Alkylbromids (1 Äq.) in THF wird dann innerhalb von 15 min zugetropft. Anschließend wird noch 2 - 3 h auf 40 °C erhitzt. Überschüssiges Magnesium wird abfiltriert und die Grignardlösung unter Argon aufbewahrt. Folgende Lösungen werden auf diese Weise hergestellt: But-3-enylmagnesiumbromid (**125**, n = 1) (0.5 M), Hex-5-enyl-magnesiumbromid (**125**, n = 3) (0.4 M), Oct-7-enylmagnesiumbromid (**136**, m = 1) (0.4 M), Dec-9-enylmagnesiumbromid (**136**, m = 3) (0.3 M), Pent-3-ynylmagnesiumbromid (**111**, n = 1) (0.4 M), Hept-5-ynylmagnesiumbromid (**111**, n = 3) (0.3 M), Non-7-ynylmagnesiumbromid (**122**, m = 1) (0.3 M), Undec-9-ynylmagnesiumbromid (**122**, m = 3) (0.3 M).

6.3.5 Enin-Metathese mit Katalysator 9

Die experimentellen Vorschriften und analytischen Daten zu den folgenden Verbindungen sind in der Dissertation von O. R. Thiel zu finden: Enin **173**; Cycloisomerisierungsprodukte **206**, **207**, **208**, **210**, **215**, **217**, **218**, **219**, **231**, **232**, **239**, **240**, **242**.¹⁵¹

6.3.6 Platin-katalysierte Cycloisomerisierungen

Die experimentellen Vorschriften und analytischen Daten zu den folgenden Verbindungen sind in der Dissertation von H. Szillat zu finden: Enine **245**, **385**, **387**, **391**, **393**, **395**, **399**, **402**, **404**, **407**, **410**, **413**, **417**, **420**, **441**, **443**; Cycloisomerisierungsprodukte **206**, **210**, **214**, **246**, **250**, **386**, **388**, **392**, **394**, **396**, **400**, **403**, **405**, **406**, **408**, **409**, **411**, **412**, **414**, **415**, **416**, **418**, **419**, **421**, **422**, **442**, **444**, **453**, **454**.^{169b}

6.4 Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)

AAV 1) Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Biarylkupplung

Magnesium (Pulver, 4 Äq.) und das Arylbromid (2 Äq.) werden in THF (x ml) vorgelegt. Es wird zum Rückfluß erhitzt, dann wird eine Lösung von 1,2-Dibromethan (1 Äq.) in THF (y ml)

innerhalb von 15 min zugetropft. Es wird noch 2 h zum Rückfluß erhitzt. Überschüssiges Magnesium wird abfiltriert und eine Lösung des Oxazolins (1 Äq.) in THF (z ml) zugesetzt. Es wird bis zum vollständigen Umsatz zum Rückfluß erhitzt. Es wird mit ges. NH_4Cl -Lösung gequench und mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand wird durch Flashchromatographie an Kieselgel gereinigt.

Die Volumina des verwendeten Lösungsmittel (x, y, z) sind in den jeweiligen Vorschriften spezifiziert.

AAV 2) Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Oxazolinspaltung (Überführung der Oxazoline in die entsprechenden Benzaldehyde)

Eine Lösung von Trifluormethansulfonsäure-methylester (2 Äq.) in CH_2Cl_2 (w ml) wird bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb von 15 min zu einer Lösung des Oxazolins (1 Äq.) in CH_2Cl_2 (x ml) zugetropft. Es wird 2 h bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ bis $0\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Man setzt Methanol/THF (4:1, y ml) zu, dann wird Natriumborhydrid (5 Äq.) portionsweise zugegeben (Gasentwicklung!). Anschließend wird 3 h bei RT gerührt. Es wird mit ges. NH_4Cl -Lösung gequench und mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand wird in THF/ H_2O (4:1, z ml) aufgenommen und mit Oxalsäure (2 Äq.) versetzt. Es wird 12 h bei RT gerührt. Es wird mit ges. NaHCO_3 -Lösung gequench und mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel bzw. neutralem Alox gereinigt.

Die Volumina der verwendeten Lösungsmittel (w, x, y, z) sind in den jeweiligen Vorschriften angegeben.

AAV 3) Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Addition von Grignardverbindungen an Benzaldehyde

Bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ wird das Alkylmagnesiumbromid (Lösung in THF, 1.5 - 3 Äq.) innerhalb von 15 min zu einer Lösung des Aldehyds in THF (x ml) zugetropft. Es wird 1 - 2 h bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Es wird mit ges. NH_4Cl -Lösung gequench und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel gereinigt.

Das Volumen des verwendeten Lösungsmittels (x) ist in den jeweiligen Vorschriften spezifiziert.

AAV 4) Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Herstellung von Thiocarbonaten

Bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird der Alkohol (1 Äq.) in CH_2Cl_2 (x ml) vorgelegt. Man gibt zunächst Chlorthioameisensäure-*O*-phenylester (2 Äq.) und anschließend Pyridin (3 Äq.) zu. Es wird 1 h bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 12 h bei RT gerührt. Flüchtige Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel gereinigt.

Das Volumen des verwendeten Lösungsmittels (x) ist in den jeweiligen Vorschriften angegeben.

AAV 5) Allgemeine Arbeitsvorschrift zum radikalischen Thiocarbonatabbau

Eine Lösung des Thiocarbonats (1 Äq.) in Toluol (x ml) wird mit Tributylzinnhydrid (2 Äq.) und AIBN (0.2 bzw. 1 Äq.) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 12 h auf $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Flüchtige Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel gereinigt. Dabei müssen zunächst die Zinnverbindungen mit Hexan eluiert werden!

Das Volumen des verwendeten Lösungsmittels (x) ist in den jeweiligen Vorschriften spezifiziert.

AAV 6) Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Entschützung von Silylethern

Eine Lösung des Silylethers (1 Äq.) in THF (x ml) wird mit Tetrabutylammoniumfluorid (Trihydrat, 1.5 Äq.) versetzt, und es wird 2 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel gereinigt.

Das Volumen des verwendeten Lösungsmittels (x) ist in den jeweiligen Vorschriften angegeben.

AAV 7) Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von benzylichen Bromiden aus den entsprechenden Alkoholen

Bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird eine Lösung des Benzylalkohols (1 Äq.) und Triethylamin (1.5 Äq.) in CH_2Cl_2 (x ml) mit Methansulfonsäureanhydrid (1.5 Äq.) versetzt. Es wird 30 min bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Es wird mit ges. NaHCO_3 -Lösung gequench und mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in THF (y ml) gelöst, und es wird Lithiumbromid (10 Äq.) zugegeben. Es wird 2 h auf $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Der Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat mit H_2O versetzt. Nach Extraktion mit Diethylether werden die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel gereinigt.

Die Volumina der verwendeten Lösungsmittel (x, y) sind in den jeweiligen Vorschriften spezifiziert.

AAV 8) Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Li_2CuCl_4 -katalysierten Substitution von benzyllischen Bromiden mit Grignardverbindungen

Bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ wird eine Lösung der Grignardverbindung (2 - 3 Äq.) in THF (3 ml) innerhalb von 15 min zu einer Lösung des Benzylbromids (1 Äq.) und Li_2CuCl_4 (0.1 M in THF, 10 - 20 Mol-%) in THF (x ml) zugetropft (Farbumschlag rot \rightarrow schwarz). Es wird 1 h bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Es wird mit ges. NH_4Cl -Lösung gequench und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an neutralem Alox bzw. Kieselgel gereinigt.

Das Volumen des verwendeten Lösungsmittels (x) ist in den jeweiligen Vorschriften angegeben.

AAV 9) Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Alkylierung von Alkyl-malonsäure-diethylestern mit Alkylhalogeniden

Bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ wird eine Lösung des Alkyl-malonsäure-diethylesters (1 Äq.) in THF (5 ml) innerhalb von 15 min zu einer Suspension von Natriumhydrid (2 - 3 Äq.) in THF (x ml) zugetropft. Es wird 30 min bei RT gerührt, dann wird eine Lösung des Alkylhalogenids (1 - 3 Äq.) in THF (5 ml) innerhalb von 10 min zugetropft. Es wird bis zum vollständigen Umsatz bei RT gerührt. Es wird mit H_2O gequench und mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl -Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel gereinigt.

Das Volumen des verwendeten Lösungsmittels (x) ist in den jeweiligen Vorschriften angegeben.

AAV 10) Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Alkylierung von *N*-Alkyl-4-methylbenzolsulfonamiden mit Alkylhalogeniden

- Variante a) Bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ wird eine Lösung des *N*-Alkyl-4-methyl-benzolsulfonamids (1 Äq.) in DMF (5 ml) über 10 min zu einer Suspension von Natriumhydrid (1.2 - 1.5 Äq.) in DMF (x ml) zugetropft. Dann wird 30 min bei RT gerührt. Eine Lösung des Alkylhalogenids (1.05 - 2 Äq.) in DMF (5 ml) wird innerhalb von 15 min zugetropft. Es wird bis zum vollständigen Umsatz bei RT gerührt. Es wird mit H_2O gequench und mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl -Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel werden

im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel gereinigt.

- Variante b) Natriumhydrid (1.5 - 3 Äq.) wird in THF (x ml) suspendiert. Bei 0 °C wird das *N*-Alkyl-4-methyl-benzolsulfonamid (1 Äq.) portionsweise zugegeben oder als Lösung in THF (5 ml) innerhalb von 10 min zugetropft. Es wird 30 min bei RT gerührt, dann wird das Alkylhalogenid (1.5 - 3 Äq.) über 10 min zugetropft (rein oder als Lösung in THF (5 ml)). Es wird bis zum vollständigen Umsatz bei RT gerührt. Es wird mit H₂O gequench und mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NH₄Cl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird durch Flashchromatographie an Kieselgel gereinigt.
- Variante c) analog Variante b, Reaktion 48 h bei 60 °C.

Das Volumen des verwendeten Lösungsmittels (x) ist in den jeweiligen Vorschriften spezifiziert.

AAV 11) Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Überführung von terminalen Alkinen in die entsprechenden α,β -ungesättigten Ester (Umsetzung mit Chlorameisensäuremethylester)

Bei – 78 °C wird ⁿButyllithium (1 - 1.4 Äq.) über 10 min zu einer Lösung des Alkins (1 Äq.) in THF (x ml) zugetropft. Es wird 1 h bei – 78 °C gerührt.

- Variante a) Die Reaktionslösung wird dann in eine auf – 35 °C vorgekühlte Lösung von Chlorameisensäuremethylester (1.5 - 3 Äq.) in THF (y ml) überführt. Es wird noch 2 h bei – 35 °C und weitere 2 h bei RT gerührt.
- Variante b) Dann wird Chlorameisensäuremethylester (1.5 Äq.) zugesetzt. Es wird 1 h bei – 78 °C und 4 h bei RT gerührt.

Es wird mit ges. NH₄Cl-Lösung gequench und mit MTBE (bzw. Ethylacetat) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird durch Flashchromatographie an Kieselgel gereinigt.

Die Volumina des verwendeten Lösungsmittels (x, y) sind in den jeweiligen Vorschriften angegeben.

AAV 12) Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Alkylierung von primären Alkoholen mit Alkylhalogeniden

Bei 0 °C wird eine Lösung des Alkohols (1 Äq.) in THF (5 ml) über 10 min zu einer Suspension von Natriumhydrid (1.3 - 2 Äq.) in THF (x ml) zugetropft. Es wird 30 min bei RT gerührt. Dann wird eine Lösung des Alkylhalogenids (1.05 - 1.5 Äq.) in THF (5 ml) innerhalb von 10 min zugetropft. Es wird bis zum vollständigen Umsatz bei RT gerührt. Es wird H₂O zugegeben und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel gereinigt.

Das Volumen des verwendeten Lösungsmittels (x) ist in den jeweiligen Vorschriften spezifiziert.

AAV 13) Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von terminalen Alkinen zu den entsprechenden α,β -ungesättigten Nitrilen (Alkylierung mit Tosylcyanid)

Eine Lösung von ⁿButyllithium (1.3 Äq.) in THF (5 ml) wird bei – 78 °C über 20 min zu einer Lösung des Alkins (1 Äq.) in THF (x ml) zugetropft. Es wird 1 h bei – 78 °C gerührt, dann wird eine Lösung von Tosylcyanid (1.5 Äq.) in THF (5 ml) zugesetzt. Es wird 1 h bei – 78 °C und 4 h bei RT gerührt. Man setzt zunächst konz. NH₃ (10 ml), dann H₂O (20 ml) zu und extrahiert mit MTBE. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand wird durch Flashchromatographie an Kieselgel gereinigt.

Das Volumen des verwendeten Lösungsmittels (x) ist in den jeweiligen Vorschriften angegeben.

AAV 14) Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Alkylierung von Cycloalk-2-enolen mit Propargylbromid

Bei 0 °C wird ⁿButyllithium (1.5 Äq.) innerhalb von 15 min zu einer Lösung des Cycloalk-2-enols (1 Äq.) im Zweiphasensystem DMSO/Toluol 1:1 (x ml) zugetropft. Bei 0 - 5 °C wird dann Propargylbromid (80 %ig in Toluol, 3 - 4.5 Äq.) über 15 min zugetropft, wobei ein Farbumschlag nach dunkelbraun auftritt. Es wird 16 h bei RT gerührt. Es wird mit ges. NH₄Cl-Lösung gequench und mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel gereinigt.

Das Volumen des verwendeten Lösungsmittels (x) ist in den jeweiligen Vorschriften angegeben.

AAV 15) Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung von *trans*-1-Brom-2-alkoxy-cycloalkanen zu den entsprechenden 3-Alkoxy-cycloalkanen (HBr-Eliminierung mit DBU)

Eine Lösung des *trans*-1-Brom-2-alkoxy-cycloalkans (1 Äq.) in DBU (4 - 5 Äq.) wird 5 h auf 110 °C erhitzt. Man läßt auf RT abkühlen und setzt Diethylether zu. Es wird noch 1 h bei RT gerührt, dann wird der Niederschlag abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Das Filtrat wird eingengt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel gereinigt.

AAV 16) Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Veresterung von Propinsäure mit Cycloalk-2-enolen

Bei – 30 °C werden das Cycloalk-2-enol (1 Äq.) und Propinsäure (1.1 Äq.) in Diethylether (x ml) vorgelegt. Eine Lösung von Dicyclohexylcarbodiimid (1.125 Äq.) und 4-Dimethylaminopyridin (0.075 Äq.) in Diethylether (y ml) wird innerhalb von 30 min zugetropft, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet, der sich langsam bräunlich färbt. Es wird 48 h bei – 30 °C → RT gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit MTBE gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 1 N HCl und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel gereinigt.

Die Volumina des verwendeten Lösungsmittels (x, y) sind in den jeweiligen Vorschriften spezifiziert.

AAV 17) Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung von Propinsäureestern zu gemischten Diestern der Acetylendicarbonsäure (Reaktion mit Chlorameisensäuremethylester)

Bei – 78 °C wird eine Lösung von ^tButyllithium (1.1 Äq.) in THF (2 ml) innerhalb von 20 min zu einer Lösung von Hexamethyldisilazan (1.1 Äq.) in THF (5 ml) zugetropft (Bildung von LHMDs). Es wird 1 h bei – 78 °C gerührt, dann wird eine Lösung des Propinsäureesters (1 Äq.) in THF (3 ml) über 30 min zugetropft. Es wird 2 h bei – 78 °C gerührt, anschließend wird die Reaktionslösung in eine auf – 78 °C vorgekühlte Lösung von Chlorameisensäuremethylester (3 Äq.) in THF (5 ml) überführt. Es wird 1 h bei – 78 °C und weitere 12 h bei RT gerührt. Es wird mit ges. NH₄Cl-Lösung gequenchet und mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 1 N HCl, ges. Na₂CO₃-Lösung und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über

Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel gereinigt.

AAV 18) Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von Cycloalkenen zu *trans*-1-Brom-2-alkoxy-cycloalkanen

Das Cycloalken (1 Äq.) und der Alkohol (2.5 - 3 Äq.) werden in CH₂Cl₂ (x ml) vorgelegt. Bei – 25 °C wird *N*-Bromsuccinimid (1.1 - 1.3 Äq.) portionsweise (über ca. 30 min) zugegeben. Es wird 2 h bei – 25 °C und weitere 15 h bei RT gerührt. Man setzt H₂O zu und extrahiert mit CH₂Cl₂. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaHSO₃-Lösung, ges. Na₂CO₃-Lösung und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand wird durch Flashchromatographie an Kieselgel gereinigt.

Das Volumen des verwendeten Lösungsmittels (x) ist in den jeweiligen Vorschriften spezifiziert.

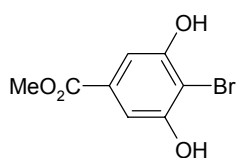
AAV 19) Allgemeine Arbeitsvorschrift zur SONOGASHIRA-Reaktion von Iodbenzolderivaten mit Trimethylsilylacetylen

Das Iodbenzolderivat (1 Äq.) und Trimethylsilylacetylen (1.5 Äq.) werden in Triethylamin (x ml) gelöst. Nacheinander werden Kupfer(I)-iodid (1 Mol-%) und PdCl₂(PPh₃)₂ (1 Mol-%) zugegeben, und es wird 4 h bei RT gerührt. Man setzt 2 N HCl zu und extrahiert mit MTBE. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 2 N HCl, ges. NaHCO₃-Lösung und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an neutralem Alox gereinigt.

Das Volumen des verwendeten Lösungsmittels (x) ist in den jeweiligen Vorschriften angegeben.

6.5 Totalsynthese der Turriane 23, 25 und 26

4-Brom-3,5-dihydroxybenzoesäure-methylester (42)



Thionylchlorid (63.83 g, 39.0 ml, 0.536 mol, 5 Äq.) wird bei 0 °C innerhalb von 1 h zu einer Lösung von 4-Brom-3,5-dihydroxybenzoesäure (41) (25.00 g, 0.107 mol) in Methanol (500 ml) zugetropft. Anschließend wird noch 2 h zum Rückfluß erhitzt. Flüchtige Bestandteile werden abdestilliert.

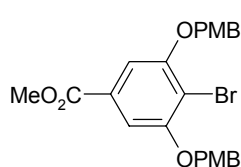
Es wird Hexan/Diethylether 1:1 (300 ml) zugegeben und erneut abdestilliert. Der feste Rückstand wird mehrfach mit Hexan/Diethylether 1:1 gewaschen und im Hochvakuum

getrocknet. Man erhält **42** als farblosen Feststoff (25.40 g, 0.103 mol, 96 % d. Th.).

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten Daten überein.^{65a}

R_f 0.30 (Hexan/Ethylacetat 2:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, d_6 -Aceton) δ 7.15 (s, 2H), 3.82 (s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, d_6 -Aceton) δ 166.6, 156.1, 131.1, 108.6, 104.3, 52.4; IR 3427, 3342, 3095, 3067, 3037, 2962, 2899, 1704, 1601, 1528, 1424, 1374, 1274, 1251, 1122, 156, 1036, 994, 911, 861, 765, 708, 628, 595, 559 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 249 ($[\text{M} + 3]^+$ 6), 248 ($[\text{M} + 2]^+$ 64), 247 ($[\text{M} + 1]^+$ 7), 246 ($[\text{M}^+]$ 66), 218 (10), 217 (98), 216 (11), 215 (100), 190 (9), 189 (24), 188 (12), 187 (22), 108 (17), 107 (12), 80 (6), 79 (20), 69 (11), 62 (7), 53 (11), 52 (8), 51 (25), 50 (13), 39 (6), 38 (6); HR-MS (EI) ($\text{C}_8\text{H}_7\text{BrO}_4$) ber. 245.9528, gef. 245.9529.

4-Brom-3,5-bis-(4-methoxy-benzyloxy)-benzoesäure-methylester (**43**)



42 (25.20 g, 102.0 mmol) wird in DMF (400 ml) gelöst. Kaliumcarbonat (42.30 g, 306.0 mmol, 3 Äq.), Tetrabutylammoniumiodid (7.537 g, 20.40 mmol, 0.2 Äq.) und 4-Methoxybenzylchlorid (47.93 g, 306.0 mmol, 3 Äq.) werden zugesetzt. Es wird 12 h auf 80 °C erhitzt. Man setzt

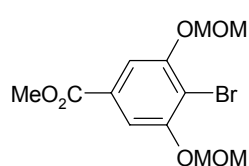
ges. NaCl-Lösung zu und extrahiert mit MTBE. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird aus Pentan/MTBE (1:1) kristallisiert. Man erhält **43** als farblose Kristalle. Die Mutterlauge wird eingengt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, \varnothing = 10 cm) mit Hexan/Ethylacetat (4:1 \rightarrow 3:1) gereinigt. Man erhält **43** als farblosen Feststoff (Gesamtausbeute: 41.80 g, 85.78 mmol, 84 % d. Th.).

Schmp. 101 °C; R_f 0.38 (Hexan/Ethylacetat 2:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3) δ 7.40 (AA'XX', 4H), 7.30 (s, 2H), 6.90 (AA'XX', 4H), 5.11 (s, 4H), 3.89 (s, 3H), 3.79 (s, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3) δ 166.3, 159.4, 156.2, 129.9, 128.8, 128.2, 113.9, 108.4, 107.3, 70.9, 55.2, 52.4; IR 3082, 3015, 2997, 2946, 2899, 2836, 1713, 1613, 1584, 1514, 1469, 1436, 1418, 1371, 1331, 1305, 1249, 1227, 1179, 1105, 1030, 992, 923, 876, 857, 823, 806, 779, 765, 743, 651, 631, 566, 528, 507 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 486 ($[\text{M}^+]$ <1), 455 (<1), 285 (2), 122 (15), 121 (100), 91 (3), 78 (5), 77 (5); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{BrO}_6 + \text{H}$) ber. 487.0756, gef. 487.0755; $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{BrO}_6$ (487.35) ber. C, 59.15; H, 4.76; gef. C, 59.13; H, 4.68.

4-Brom-3,5-bis-methoxymethoxy-benzoesäure-methylester (**44**)

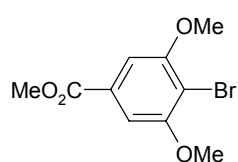
42 (15.00 g, 60.73 mmol) und Ethyl-diisopropylamin (15.70 g, 21.2 ml, 121.5 mmol, 2 Äq.) werden in CH_2Cl_2 (150 ml) gelöst. Nach Zugabe von (Chlormethyl)-methylether (9.779 g,

9.23 ml, 121.5 mmol, 2 Äq.) wird 12 h bei RT gerührt. Man setzt H₂O zu und extrahiert mit CH₂Cl₂. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Man erhält **44** als farblosen Feststoff (18.50 g, 55.19 mmol, 91 % d. Th.).



Schmp. 139 - 141 °C; ¹H NMR (300.1 MHz, d₆-Aceton) δ 7.48 (s, 2H), 5.35 (s, 4H), 3.87 (s, 3H), 3.48 (s, 6H); ¹³C NMR (75.5 MHz, d₆-Aceton) δ 166.4, 155.9, 131.3, 110.3, 109.5, 95.9, 56.6, 52.7; IR 3107, 3013, 2960, 2939, 2906, 2834, 1721, 1594, 1481, 1443, 1429, 1382, 1322, 1301, 1244, 1208, 1158, 1126, 1106, 1045, 1004, 972, 919, 903, 872, 765, 715, 692, 652, 572 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 336 ([M + 2]⁺ 4), 334 ([M]⁺ 4), 306 (<1), 305 (1), 304 (1), 303 (<1), 276 (<1), 274 (<1), 139 (<1), 59 (<1), 46 (3), 45 (100), 29 (2); HR-MS (EI) (C₁₂H₁₅BrO₆) ber. 334.0052, gef. 334.0045.

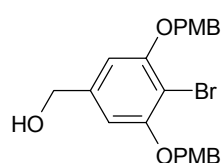
4-Brom-3,5-dimethoxybenzoesäure-methylester (45)



Eine Suspension von **42** (5.000 g, 20.24 mmol) und Kaliumcarbonat (8.393 g, 60.73 mmol, 3 Äq.) in DMF (200 ml) wird mit Methyljodid (5.747 g, 2.53 ml, 40.49 mmol, 2 Äq.) versetzt. Es wird 12 h bei RT gerührt. Man setzt ges. NaCl-Lösung zu und extrahiert mit MTBE. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. **45** wird als farbloser Feststoff erhalten (5.500 g, 19.99 mmol, 99 % d. Th.).

Schmp. 117 - 118 °C; ¹H NMR (300.1 MHz, d₆-Aceton) δ 7.26 (s, 2H), 3.94 (s, 6H), 3.89 (s, 3H); ¹³C NMR (75.5 MHz, d₆-Aceton) δ 166.6, 158.0, 131.4, 106.8, 106.1, 56.9, 52.7; IR 3093, 3001, 2955, 2874, 2838, 1718, 1588, 1458, 1435, 1408, 1333, 1243, 1231, 1193, 1120, 1034, 1003, 994, 918, 856, 761, 649, 632 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 277 ([M + 3]⁺ 11), 276 ([M + 2]⁺ 97), 275 ([M + 1]⁺ 11), 274 ([M]⁺ 100), 246 (6), 245 (51), 244 (6), 243 (51), 218 (7), 217 (9), 216 (8), 215 (12), 202 (6), 200 (7), 157 (5), 108 (7), 62 (5), 59 (6); HR-MS (EI) (C₁₀H₁₁BrO₄) ber. 273.9841, gef. 273.9846.

[4-Brom-3,5-bis-(4-methoxy-benzyloxy)-phenyl]-methanol (46)

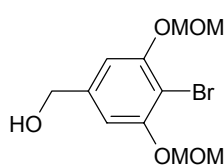


Lithiumborhydrid (8.090 g, 371.4 mmol, 5 Äq.) wird zu einer Lösung von **43** (36.20 g, 74.29 mmol) in THF (400 ml) gegeben. Bei 0 °C wird Methanol (11.90 g, 15.0 ml, 371.4 mmol, 5 Äq.) über 30 min zugetropft. Dann wird 3 h zum Rückfluß erhitzt. Bei 0 °C wird mit H₂O gequencht und mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und die

Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der feste Rückstand wird im Hochvakuum getrocknet. Man erhält **46** als farblosen Feststoff (33.50 g, 72.94 mmol, 98 % d. Th.).

Schmp. 130 - 131 °C; R_f 0.25 (Hexan/Ethylacetat 1:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, d_6 -Aceton) δ 7.44 (AA'XX', 4H), 6.94 (AA'XX', 4H), 6.83 (s, 2H), 5.10 (s, 4H), 4.60 (d, 2H, $J = 5.4$ Hz), 4.33 (t, 1H, $J = 5.7$ Hz), 3.78 (s, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, d_6 -Aceton) δ 160.4, 157.1, 144.5, 129.8, 114.6, 105.4, 100.5, 71.2, 64.4, 55.5; IR 3500, 3067, 3039, 2937, 2880, 2842, 1611, 1588, 1516, 1458, 1431, 1378, 1322, 1302, 1249, 1195, 1178, 1097, 1031, 1015, 999, 974, 920, 855, 835, 821, 776, 719, 695, 656, 606, 589, 508 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 458 ($[\text{M}^+] < 1$), 257 (< 1), 122 (11), 121 (100), 91 (3), 78 (4), 77 (4), 51 (1); $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{BrO}_5$ (459.34) ber. C, 60.14; H, 5.05; gef. C, 60.09; H, 5.14.

(4-Brom-3,5-bis-methoxymethoxy-phenyl)-methanol (**47**)

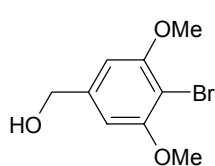


Lithiumborhydrid (4.873 g, 223.7 mmol, 5 Äq.) wird zu einer Lösung von **44** (15.00 g, 44.75 mmol) in THF (400 ml) gegeben. Bei 0 °C wird Methanol (7.169 g, 9.06 ml, 223.7 mmol, 5 Äq.) über 30 min zugetropft. Anschließend wird 4 h zum Rückfluß erhitzt. Bei 0 °C wird mit H_2O gequencht und mit

MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 15 cm, $\varnothing = 7$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (4:1 \rightarrow 3:1) gereinigt. Man erhält **47** als farblosen Feststoff (12.80 g, 41.68 mmol, 93 % d. Th.).

$^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, d_6 -Aceton) δ 6.89 (s, 2H), 5.25 (s, 4H), 4.57 (d, 2H, $J = 4.8$ Hz), 4.34 (t, 1H), 3.46 (s, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, d_6 -Aceton) δ 155.7, 144.5, 108.1, 102.0, 95.8, 64.2, 56.4; IR 3255, 3145, 2958, 2939, 2917, 2829, 1592, 1476, 1449, 1435, 1414, 1394, 1363, 1312, 1246, 1209, 1155, 1105, 1042, 994, 956, 923, 899, 834, 720, 694, 644, 560, 523 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 308 ($[\text{M} + 2]^+ 4$), 306 ($[\text{M}^+] 4$), 246 (1), 232 (< 1), 230 (< 1), 151 (< 1), 65 (< 1), 46 (2), 45 (100), 29 (2); HR-MS (EI) ($\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{BrO}_5$) ber. 306.0103, gef. 306.0105.

(4-Brom-3,5-dimethoxy-phenyl)-methanol (**48**)



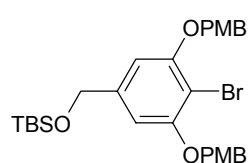
Bei 0 °C wird Methanol (2.910 g, 3.68 ml, 90.88 mmol, 5 Äq.) innerhalb von 30 min zu einer Lösung von **45** (5.000 g, 18.18 mmol) und Lithiumborhydrid (1.980 g, 90.88 mmol, 5 Äq.) in THF (200 ml) zugetropft. Dann wird 4 h zum Rückfluß erhitzt. Bei 0 °C wird mit H_2O gequencht und mit MTBE extrahiert.

Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel im

Vakuum entfernt. Der Rückstand wird durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 10 cm, \varnothing = 7 cm) mit Hexan/Ethylacetat (2:1) gereinigt. Man erhält **48** als farblosen Feststoff (4.120 g, 16.67 mmol, 92 % d. Th.).

Schmp. 97 - 98 °C; $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, d_6 -Aceton) δ 6.72 (s, 2H), 4.61 (d, 2H, J = 5.2 Hz), 4.32 (t, 1H, J = 5.6 Hz), 3.84 (s, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, d_6 -Aceton) δ 157.8, 144.7, 103.5, 99.0, 64.4, 56.6; IR 3254, 3002, 2954, 2930, 2839, 1592, 1464, 1454, 1417, 1371, 1353, 1326, 1243, 1177, 1127, 1075, 1055, 1035, 960, 911, 822, 813, 737, 686, 633, 613, 561 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 249 ($[\text{M} + 3]^+$ 10), 248 ($[\text{M} + 2]^+$ 97), 247 ($[\text{M} + 1]^+$ 13), 246 ($[\text{M}^+]$ 100), 233 (5), 231 (9), 219 (9), 217 (15), 215 (11), 214 (5), 213 (5), 139 (11), 138 (25), 124 (24), 108 (11), 96 (7), 95 (5), 77 (7), 65 (5), 53 (7); HR-MS (EI) ($\text{C}_9\text{H}_{11}\text{BrO}_3$) ber. 245.9892, gef. 245.9892.

[4-Brom-3,5-bis-(4-methoxy-benzyloxy)-benzyloxy]-*tert*-butyl-dimethylsilan (**49**)

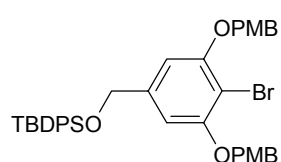


46 (33.31 g, 72.52 mmol) wird in DMF (400 ml) gelöst und mit Imidazol (5.925 g, 87.03 mmol, 1.2 Äq.) und *tert*-Butyl-chlor-dimethylsilan (13.12 g, 87.03 mmol, 1.2 Äq.) versetzt. Es wird 12 h bei RT gerührt. Es wird mit ges. NaCl-Lösung versetzt und mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird im Hochvakuum getrocknet. **49** wird als farbloser Feststoff erhalten (38.96 g, 67.92 mmol, 94 % d. Th.).

Schmp. 59 - 62 °C; R_f 0.67 (Hexan/Ethylacetat 1:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3) δ 7.39 (AA'XX', 4H), 6.90 (AA'XX', 4H), 6.61 (s, 2H), 5.08 (s, 4H), 4.64 (s, 2H), 3.80 (s, 6H), 0.93 (s, 9H), 0.07 (s, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3) δ 159.3, 156.2, 142.1, 128.7, 128.6, 113.9, 104.3, 100.7, 70.7, 64.6, 55.2, 25.9, 18.3, - 5.3; IR 3116, 3066, 3034, 3000, 2953, 2934, 2893, 2856, 2838, 1614, 1587, 1515, 1465, 1434, 1422, 1377, 1359, 1323, 1302, 1249, 1174, 1104, 1037, 985, 953, 928, 840, 816, 773, 719, 664, 648, 608, 583, 532, 508 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 572 ($[\text{M}^+]$ <1), 493 (<1), 315 (<1), 241 (2), 122 (12), 121 (100), 91 (2), 78 (1), 77 (2); $\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{BrO}_5\text{Si}$ (573.60) ber. C, 60.73; H, 6.50; gef. C, 60.71; H, 6.58.

Schmp. 59 - 62 °C; R_f 0.67 (Hexan/Ethylacetat 1:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3) δ 7.39 (AA'XX', 4H), 6.90 (AA'XX', 4H), 6.61 (s, 2H), 5.08 (s, 4H), 4.64 (s, 2H), 3.80 (s, 6H), 0.93 (s, 9H), 0.07 (s, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3) δ 159.3, 156.2, 142.1, 128.7, 128.6, 113.9, 104.3, 100.7, 70.7, 64.6, 55.2, 25.9, 18.3, - 5.3; IR 3116, 3066, 3034, 3000, 2953, 2934, 2893, 2856, 2838, 1614, 1587, 1515, 1465, 1434, 1422, 1377, 1359, 1323, 1302, 1249, 1174, 1104, 1037, 985, 953, 928, 840, 816, 773, 719, 664, 648, 608, 583, 532, 508 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 572 ($[\text{M}^+]$ <1), 493 (<1), 315 (<1), 241 (2), 122 (12), 121 (100), 91 (2), 78 (1), 77 (2); $\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{BrO}_5\text{Si}$ (573.60) ber. C, 60.73; H, 6.50; gef. C, 60.71; H, 6.58.

[4-Brom-3,5-bis-(4-methoxy-benzyloxy)-benzyloxy]-*tert*-butyl-diphenylsilan (**50**)

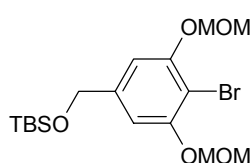


Eine Lösung von **46** (10.60 g, 23.08 mmol) in DMF (150 ml) wird mit Imidazol (1.885 g, 27.69 mmol, 1.2 Äq.) und *tert*-Butyl-chlor-diphenylsilan (7.612 g, 27.69 mmol, 1.2 Äq.) versetzt. Es wird 12 h bei

RT gerührt. Es wird mit ges. NaCl-Lösung versetzt und mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird aus Pentan/Diethylether (1:1) kristallisiert und die Mutterlauge durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 4 cm) mit Hexan/Ethylacetat (8:1 → 4:1) gereinigt. **50** wird als farbloser Feststoff erhalten (13.20 g, 18.92 mmol, 82 % d. Th.).

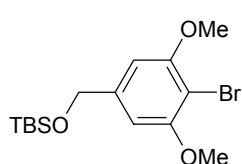
Schmp. 71 - 73 °C; R_f 0.38 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.71 - 7.68 (m, 4H), 7.50 - 7.38 (m, 10H), 6.92 (AA'XX', 4H), 6.68 (s, 2H), 5.04 (s, 4H), 4.74 (s, 2H), 3.81 (s, 6H), 1.13 (s, 9H); ¹³C NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂) δ 159.9, 156.5, 142.2, 135.9, 133.7, 130.2, 129.3, 129.0, 128.1, 114.2, 104.5, 100.5, 71.0, 65.7, 55.6, 27.0, 19.5; IR 3072, 3045, 2998, 2955, 2928, 2892, 2855, 1613, 1590, 1514, 1462, 1432, 1388, 1377, 1363, 1328, 1302, 1262, 1247, 1212, 1173, 1114, 1094, 1035, 1008, 976, 940, 925, 825, 808, 744, 703, 689, 654, 637, 618, 573, 505 cm⁻¹; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 698 ([M + 2]⁺ <1), 696 ([M]⁺ <1), 641 (2), 639 (2), 241 (<1), 199 (<1), 122 (12), 121 (100), 91 (1), 77 (1); C₃₉H₄₁BrO₅Si (697.74) ber. C, 67.13; H, 5.92; gef. C, 66.94; H, 5.84.

(4-Brom-3,5-bis-methoxymethoxy-benzyloxy)-tert-butyl-dimethylsilan (**51**)



47 (10.00 g, 32.56 mmol) wird in DMF (100 ml) gelöst und mit Imidazol (2.439 g, 35.82 mmol, 1.1 Äq.) und *tert*-Butyl-chlor-dimethylsilan (5.399 g, 35.82 mmol, 1.1 Äq.) versetzt. Es wird 12 h bei RT gerührt. Es wird ges. NaCl-Lösung zugesetzt und mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 15 cm, Ø = 7 cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1) gereinigt. **51** wird als farbloses Öl erhalten (13.10 g, 31.09 mmol, 95 % d. Th.).

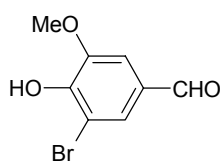
¹H NMR (300.1 MHz, d₆-Aceton) δ 6.90 (s, 2H), 5.25 (s, 4H), 4.72 (s, 2H), 3.46 (s, 6H), 0.94 (s, 9H), 0.11 (s, 6H); ¹³C NMR (75.5 MHz, d₆-Aceton) δ 155.7, 143.6, 107.7, 102.0, 95.8, 64.9, 56.4, 26.2, 18.8, - 5.2; IR 2955, 2930, 2902, 2856, 2828, 1591, 1472, 1434, 1395, 1364, 1320, 1301, 1257, 1235, 1210, 1155, 1106, 1048, 1005, 962, 924, 907, 837, 778, 686, 583 cm⁻¹; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 422 ([M + 2]⁺ <1), 420 ([M]⁺ <1), 365 (2), 363 (2), 335 (<1), 333 (1), 305 (3), 303 (4), 301 (2), 273 (1), 259 (1), 199 (1), 89 (9), 75 (2), 73 (5), 59 (2), 57 (1), 46 (2), 45 (100), 41 (1), 40 (1), 29 (2); HR-MS (CI, *i*-Butan) (C₁₇H₂₉BrO₅Si + H) ber. 421.1046, gef. 421.1044.

(4-Brom-3,5-dimethoxy-benzyloxy)-tert-butyl-dimethylsilan (52)

48 (3.000 g, 12.14 mmol) wird in DMF (100 ml) gelöst und mit Imidazol (992 mg, 14.57 mmol, 1.2 Äq.) und *tert*-Butyl-chlor-dimethylsilan (2.196 g, 14.57 mmol, 1.2 Äq.) versetzt. Es wird 12 h bei RT gerührt. Es wird

ges. NaCl-Lösung zugesetzt und mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 15 cm, Ø = 7 cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1) gereinigt. **52** wird als farbloser Feststoff erhalten (4.150 g, 11.48 mmol, 95 % d. Th.).

¹H NMR (300.1 MHz, d₆-Aceton) δ 6.71 (s, 2H), 4.75 (s, 2H), 3.85 (s, 6H), 0.95 (s, 9H), 0.11 (s, 6H); ¹³C NMR (75.5 MHz, d₆-Aceton) δ 157.9, 143.9, 103.0, 99.1, 65.1, 56.6, 26.2, 18.8, -5.2; IR 3018, 2954, 2929, 2892, 2856, 1589, 1461, 1415, 1388, 1367, 1330, 1258, 1232, 1163, 1118, 1034, 1005, 971, 938, 915, 858, 838, 814, 774, 677, 631, 599, 564 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 362 ([M + 2]⁺ 4), 360 ([M]⁺ 4), 307 (5), 306 (17), 305 (100), 304 (17), 303 (98), 275 (26), 273 (26), 232 (9), 231 (85), 230 (10), 229 (88), 224 (9), 209 (11), 186 (6), 135 (5), 120 (7), 91 (8), 89 (7), 77 (12), 75 (12), 73 (15), 59 (7), 57 (6), 45 (5), 41 (6), 29 (6); HR-MS (CI, *i*-Butan) (C₁₅H₂₅BrO₃Si + H) ber. 361.0835, gef. 361.0834.

5-Brom-4-hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd (54)

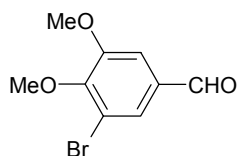
Bei 0 °C wird Brom (57.75 g, 18.6 ml, 0.361 mol, 1.1 Äq.) innerhalb von 2.5 h zu einer Lösung von Vanillin (**53**) (50.00 g, 0.329 mol) in Methanol (400 ml) zugetropft. Anschließend wird noch 1 h bei RT gerührt. Es wird auf 0 °C gekühlt, dann tropft man über 30 min H₂O (160 ml) zu, wobei sich ein

farbloser Niederschlag bildet. Man belässt noch 15 min bei RT, dann wird abfiltriert. Der Feststoff wird mit H₂O (4 × 150 ml) und Pentan (200 ml) gewaschen und im Hochvakuum bei 60 °C getrocknet. Man erhält **54** als farblosen Feststoff (72.10 g, 0.312 mol, 95 % d. Th.).

R_f 0.30 (Hexan/Ethylacetat 2:1); ¹H NMR (300.1 MHz, d₆-Aceton) δ 9.81 (s, 1H), 9.43 - 9.17 (br. s), 7.69 (d, 1H, *J* = 1.5 Hz), 7.43 (d, 1H, *J* = 1.8 Hz), 3.96 (s, 3H); ¹³C NMR (75.5 MHz, d₆-Aceton) δ 190.3, 150.6, 149.4, 130.8, 129.6, 110.0, 109.3, 56.8; IR 3298, 3103, 3072, 3008, 2974, 2942, 2849, 2774, 1675, 1590, 1502, 1464, 1424, 1406, 1354, 1291, 1159, 1046, 971, 855, 830, 794, 680, 585, 537, 519 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 233 ([M + 3]⁺ 9), 232 ([M + 2]⁺ 98), 231 ([M + 1]⁺ 76), 230 ([M]⁺ 100), 229 (68), 217 (5), 215 (5), 203 (5), 201 (6), 189 (14), 187 (15), 161 (10), 159 (11), 136 (8), 135 (10), 131 (5), 108 (5), 107

(11), 94 (9), 91 (6), 80 (5), 79 (28), 78 (5), 77 (7), 66 (5), 65 (9), 63 (14), 62 (14), 61 (7), 53 (19), 52 (10), 51 (39), 50 (23), 49 (5), 39 (5), 29 (9); HR-MS (EI) ($C_8H_7BrO_3$) ber. 229.9579, gef. 229.9577.

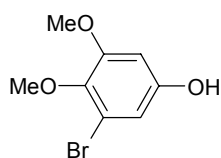
5-Brom-3,4-dimethoxy-benzaldehyd (**55**)



54 (71.00 g, 0.307 mol) und Kaliumcarbonat (63.72 g, 0.461 mol, 1.5 Äq.) werden in DMF (700 ml) vorgelegt, und bei RT wird Methyljodid (52.35 g, 23.0 ml, 0.369 mol, 1.2 Äq.) über 1 h zugetropft. Es wird noch 24 h bei RT gerührt. Es wird mit ges. NaCl-Lösung (1 l) gequenchet und mit MTBE (8 × 200 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand wird im Hochvakuum bei 60 °C getrocknet. Man erhält **55** als farblosen Feststoff (73.05 g, 0.298 mol, 97 % d. Th.).

R_f 0.48 (Hexan/Ethylacetat 2:1); 1H NMR (300.1 MHz, $CDCl_3$) δ 9.79 (s, 1H), 7.59 (d, 1H, $J = 1.8$ Hz), 7.33 (d, 1H, $J = 1.8$ Hz), 3.90 (s, 3H), 3.88 (s, 3H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ 189.7, 154.0, 151.7, 132.9, 128.5, 117.8, 110.1, 60.7, 56.1; IR 3072, 3051, 3006, 2978, 2945, 2860, 2745, 1693, 1588, 1566, 1487, 1471, 1451, 1420, 1393, 1380, 1313, 1281, 1240, 1212, 1189, 1144, 1133, 1048, 991, 856, 838, 817, 787, 751, 699, 666, 585, 566, 516 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 247 ($[M + 3]^+$ 10), 246 ($[M + 2]^+$ 98), 245 ($[M + 1]^+$ 25), 244 ($[M]^+$ 100), 243 (15), 231 (25), 229 (26), 175 (12), 173 (12), 158 (5), 157 (5), 135 (8), 122 (7), 107 (6), 94 (40), 93 (6), 79 (12), 77 (11), 76 (6), 75 (8), 74 (5), 66 (6), 65 (10), 63 (10), 62 (9), 53 (7), 51 (18), 50 (15), 29 (5); HR-MS (EI) ($C_9H_9BrO_3$) ber. 243.9735, gef. 243.9737.

5-Brom-3,4-dimethoxy-phenol (**56**)



Eine Lösung von **55** (40.00 g, 0.163 mol) und 3-Chlorperbenzoesäure (70 %ig, 60.35 g, 0.245 mol, 1.5 Äq.) in CH_2Cl_2 (600 ml) wird 16 h zum Rückfluß erhitzt. Unter starkem Rühren wird die Reaktionsmischung vorsichtig in ges. $NaHCO_3$ -Lösung (1 l) überführt, und es wird 30 min bei RT gerührt. Es wird mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. $NaHCO_3$ -Lösung, ges. $Na_2S_2O_5$ -Lösung (anschließend Peroxid-Test durchführen!) und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingeeengt.

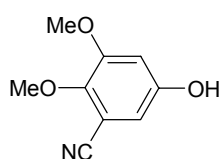
Methode a) Der Rückstand wird in Methanol (300 ml) aufgenommen, und es wird portionsweise Kaliumhydroxid (13.74 g, 0.245 mol, 1.5 Äq.) zugesetzt. Es wird 30 min bei RT gerührt, im

Vakuum eingengt, H₂O zugesetzt und mit 2 N HCl neutralisiert. Es wird mit MTBE extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 15 cm, Ø = 10 cm) mit Hexan/Ethylacetat (4:1 → 2:1) gereinigt. Man erhält **56** als farblosen bis schwach rotbraunen Feststoff (25.12 g, 0.108 mol, 66 % d. Th.).

Methode b) Der Rückstand wird in Methanol (300 ml) aufgenommen und mit konz. HCl/H₂O 1:1 (300 ml) versetzt. Man beläßt 30 min bei RT. Das Methanol wird im Vakuum entfernt, und der Rückstand wird mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird analysenrein erhalten und muß nicht weiter gereinigt werden. Man erhält **56** als farblosen Feststoff (26.71 g, 0.115 mol, 70 % d. Th.).

R_f 0.38 (Hexan/Ethylacetat 2:1); ¹H NMR (300.1 MHz, d₆-Aceton) δ 8.42 (br. s, 1H), 6.59 (d, 1H, *J* = 2.7 Hz), 6.50 (d, 1H, *J* = 2.7 Hz), 3.80 (s, 3H), 3.68 (s, 3H); ¹³C NMR (75.5 MHz, d₆-Aceton) δ 155.2, 155.2, 140.5, 117.6, 110.9, 101.3, 60.5, 56.2; IR 3297, 3083, 2993, 2946, 2836, 1610, 1581, 1500, 1477, 1452, 1430, 1345, 1319, 1261, 1228, 1204, 1183, 1145, 1046, 994, 976, 856, 837, 821, 772, 728, 684, 632, 554 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 235 ([M + 3]⁺ 8), 234 ([M + 2]⁺ 92), 233 ([M + 1]⁺ 9), 232 ([M]⁺ 93), 220 (8), 219 (98), 218 (10), 217 (100), 191 (45), 189 (46), 176 (11), 174 (12), 138 (7), 137 (6), 135 (5), 133 (8), 110 (44), 109 (9), 108 (10), 95 (15), 93 (7), 81 (5), 79 (8), 69 (30), 66 (6), 65 (15), 63 (6), 59 (8), 53 (27), 51 (17), 50 (11), 39 (19), 38 (8), 29 (5); HR-MS (EI) (C₈H₉BrO₃) ber. 231.9735, gef. 231.9735.

5-Hydroxy-2,3-dimethoxy-benzonitril (**57**)

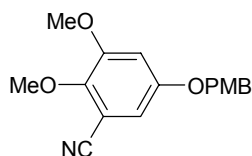


56 (20.80 g, 89.23 mmol) wird in DMF (400 ml) gelöst und mit Kupfer(I)-cyanid (10.39 g, 116.0 mmol, 1.3 Äq.) versetzt. Es wird 12 h zum Rückfluß erhitzt. Man setzt ges. NaCl-Lösung zu und extrahiert mit MTBE. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird analysenrein erhalten und muß nicht weiter gereinigt werden. Man erhält **57** als hellbraunen Feststoff (14.23 g, 79.41 mmol, 89 % d. Th.).

R_f 0.21 (Hexan/Ethylacetat 2:1); ¹H NMR (300.1 MHz, d₆-Aceton) δ 8.85 - 8.65 (br. s, 1H), 6.79 (d, 1H, *J* = 2.8 Hz), 6.57 (d, 1H, *J* = 2.9 Hz), 3.85 (s, 3H), 3.83 (s, 3H); ¹³C NMR (75.5 MHz, d₆-Aceton) δ 155.0, 154.7, 145.6, 116.6, 109.3, 107.6, 106.9, 61.7, 56.3; IR 3347, 3095, 3011,

2982, 2953, 2839, 2241, 1612, 1599, 1502, 1476, 1431, 1360, 1337, 1274, 1243, 1209, 1194, 1163, 1080, 998, 928, 859, 825, 776, 737, 681, 627, 608, 567 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 180 (8), 179 ($[\text{M}^+]$ 97), 165 (9), 164 (100), 136 (26), 118 (5), 109 (9), 108 (16), 93 (8), 81 (5), 80 (8), 79 (7), 76 (6), 69 (14), 66 (15), 65 (6), 64 (6), 63 (6), 53 (14), 52 (7), 51 (7), 50 (6), 42 (8), 39 (13); HR-MS (EI) ($\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_3$) ber. 179.0582, gef. 179.0582.

2,3-Dimethoxy-5-(4-methoxy-benzyloxy)-benzonitril (**58**)

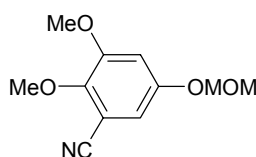


Eine Lösung von **57** (10.56 g, 58.93 mmol) in DMF (300 ml) wird mit Kaliumcarbonat (12.22 g, 88.39 mmol, 1.5 Äq.), Tetrabutylammoniumiodid (2.177 g, 5.893 mmol, 0.1 Äq.) und 4-Methoxybenzylchlorid (11.07 g, 70.71 mmol, 1.2 Äq.) versetzt. Es wird 12 h auf 80 °C erhitzt.

Man setzt ges. NaCl-Lösung zu und extrahiert mit MTBE. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand wird in Pentan/MTBE (1:1) digeriert. Der Feststoff wird abfiltriert, mit Pentan/MTBE (1:1) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält **58** als farblosen Feststoff (14.51 g, 48.48 mmol, 82 % d. Th.).

Schmp. 89 °C; R_f 0.37 (Hexan/Ethylacetat 2:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CDCl_3) δ 7.31 (AA'XX', 2H), 6.90 (AA'XX', 2H), 6.72 (d, 1H, $J = 2.8$ Hz), 6.61 (d, 1H, $J = 2.7$ Hz), 4.09 (s, 2H), 3.91 (s, 3H), 3.82 (s, 3H), 3.80 (s, 3H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3) δ 159.7, 155.2, 153.5, 146.3, 129.3, 127.9, 116.2, 114.1, 106.9, 106.7, 106.4, 70.5, 61.8, 55.9, 55.2; IR 3090, 3060, 3008, 2978, 2938, 2874, 2839, 2232, 1613, 1597, 1587, 1518, 1493, 1469, 1450, 1424, 1382, 1351, 1304, 1283, 1254, 1235, 1194, 1176, 1156, 1116, 1077, 1025, 993, 934, 873, 864, 827, 816, 785, 771, 743, 635, 617, 543, 526 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 299 ($[\text{M}^+]$ 2), 178 (1), 122 (12), 121 (100), 91 (3), 78 (7), 77 (6), 53 (2), 52 (2), 51 (2); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_4 + \text{H}$) ber. 300.1236, gef. 300.1235; $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_4$ (299.33) ber. C, 68.22; H, 5.72; N, 4.68; gef. C, 68.20; H, 5.66; N, 4.66.

2,3-Dimethoxy-5-methoxymethoxy-benzonitril (**59**)



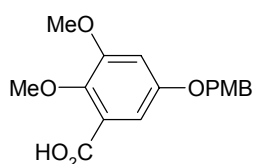
57 (8.000 g, 44.64 mmol) und Ethyl-diisopropylamin (6.923 g, 9.33 ml, 53.57 mmol, 1.2 Äq.) werden in CH_2Cl_2 (150 ml) gelöst. Man setzt (Chlormethyl)-methylether (4.313 g, 4.07 ml, 53.57 mmol, 1.2 Äq.) zu, dann wird 12 h bei RT gerührt. Es wird H_2O zugesetzt und mit CH_2Cl_2

extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum

eingengt. Der Rückstand wird durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 15 \text{ cm}$, $\varnothing = 7 \text{ cm}$) mit Hexan/Ethylacetat (6:1) gereinigt. Man erhält **59** als farbloses Öl (8.500 g, 38.08 mmol, 85 % d. Th.).

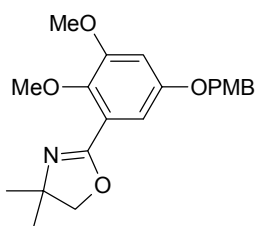
^1H NMR (300.1 MHz, CDCl_3) δ 6.78 (d, 1H, $J = 2.7 \text{ Hz}$), 6.76 (d, 1H, $J = 2.7 \text{ Hz}$), 5.10 (s, 2H), 3.90 (s, 3H), 3.83 (s, 3H), 3.44 (s, 3H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3) δ 153.7, 153.4, 146.8, 116.0, 109.9, 107.0, 107.0, 94.9, 61.8, 56.1, 56.0; IR 3093, 3002, 2950, 2902, 2834, 2794, 2229, 1603, 1593, 1489, 1453, 1427, 1406, 1348, 1287, 1234, 1195, 1186, 1152, 1077, 1022, 1001, 939, 916, 868, 855, 777, 740, 705, 632, 595, 567 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 224 (2), 223 ($[\text{M}^+]$ 18), 193 (6), 178 (5), 150 (2), 107 (1), 104 (2), 76 (3), 69 (2), 46 (2), 45 (100), 29 (3); HR-MS (EI) ($\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_4$) ber. 223.0845, gef. 223.0846.

2,3-Dimethoxy-5-(4-methoxy-benzyloxy)-benzoesäure (60)



58 (8.030 g, 26.83 mmol) wird in Methanol (200 ml) und H_2O (50 ml) gegeben und mit Lithiumhydroxid (3.210 g, 134.1 mmol, 5 Äq.) versetzt. Es wird 72 h zum Rückfluß erhitzt. Das Methanol wird im Vakuum entfernt und H_2O zugesetzt. Bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ wird mit HCl (konz. bzw. 2 N) auf pH 3.5 eingestellt. Es wird mit Ethylacetat extrahiert, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird im Hochvakuum getrocknet. **60** wird als farbloser Feststoff erhalten (8.370 g, 26.30 mmol, 98 % d. Th.).

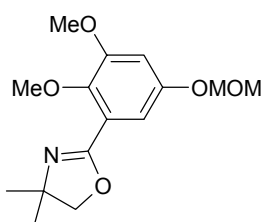
Schmp. $105 \text{ }^\circ\text{C}$; R_f 0.38 (Hexan/Ethylacetat 1:1); ^1H NMR (300.1 MHz, d_6 -Aceton) δ 12.30 - 10.20 (br. s, 1H), 7.40 (AA'XX', 2H), 6.98 (d, 1H, $J = 3.0 \text{ Hz}$), 6.94 (AA'XX', 2H), 6.88 (d, 1H, $J = 3.0 \text{ Hz}$), 5.03 (s, 2H), 3.88 (s, 3H), 3.87 (s, 3H), 3.79 (s, 3H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, d_6 -Aceton) δ 166.5, 160.5, 156.1, 154.1, 143.6, 130.3, 129.8, 125.7, 114.6, 106.6, 106.0, 70.1, 61.9, 56.5, 55.5; IR 3436, 3084, 3056, 3008, 2971, 2935, 2879, 2837, 2618, 1693, 1602, 1585, 1517, 1488, 1460, 1446, 1427, 1412, 1378, 1343, 1305, 1280, 1253, 1207, 1184, 1146, 1112, 1061, 1034, 1020, 960, 931, 907, 858, 847, 823, 799, 782, 767, 725, 679, 630, 606, 532 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 319 (1), 318 ($[\text{M}^+]$ 5), 197 (<1), 137 (2), 122 (13), 121 (100), 91 (3), 78 (5), 77 (5), 53 (2), 52 (1), 51 (2), 39 (2); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_6 + \text{H}$) ber. 319.1182, gef. 319.1185; $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_6$ (318.33) ber. C, 64.14; H, 5.70; gef. C, 64.20; H, 5.62.

2-[2,3-Dimethoxy-5-(4-methoxy-benzyloxy)-phenyl]-4,4-dimethyl-4,5-dihydro-oxazol (63)

60 (2.000 g, 6.283 mmol), 2-Amino-2-methyl-propan-1-ol (**62**) (560 mg, 600 μ l, 6.283 mmol, 1 Äq.), Ethyl-diisopropylamin (4.060 g, 5.47 ml, 31.42 mmol, 5 Äq.) und CCl_4 (4.833 g, 3.04 ml, 31.42 mmol, 5 Äq.) werden in Pyridin/Acetonitril (1:1, 50 ml) vorgelegt. Bei 0 °C wird eine Lösung von Triphenylphosphin (8.240 g, 31.42 mmol, 5 Äq.) in

Pyridin/Acetonitril (1:1, 50 ml) über 30 min zugetropft, anschließend wird 16 h auf 80 °C erhitzt. Flüchtige Bestandteile werden im Vakuum bei ca. 60 °C entfernt, und der Rückstand wird in Ethylacetat aufgenommen. Man versetzt mit H_2O und extrahiert mit Ethylacetat. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. CuSO_4 -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 20$ cm, $\varnothing = 4$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (4:1 \rightarrow 2:1) gereinigt. **63** wird als schwach gelber Feststoff erhalten (1.860 g, 5.008 mmol, 80 % d. Th.).

Schmp. 90 °C; R_f 0.29 (Hexan/Ethylacetat 1:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.36 (AA'XX', 2H), 6.92 (AA'XX', 2H), 6.87 (d, 1H, $J = 2.9$ Hz), 6.66 (d, 1H, $J = 2.9$ Hz), 4.96 (s, 2H), 4.08 (s, 2H), 3.82 (s, 3H), 3.81 (s, 3H), 3.75 (s, 3H), 1.36 (s, 6H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 161.0, 160.0, 155.2, 154.5, 143.3, 129.7, 129.3, 123.6, 114.2, 105.8, 104.1, 79.3, 70.6, 67.9, 61.6, 56.3, 55.6, 28.4; IR 3070, 2965, 2935, 2894, 2836, 1646, 1612, 1588, 1515, 1490, 1465, 1426, 1363, 1337, 1302, 1249, 1192, 1172, 1138, 1112, 1029, 976, 935, 900, 824, 786, 749, 712, 627, 602, 571, 525 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 372 (5), 371 ($[\text{M}^+]$ 20), 356 (2), 340 (5), 122 (13), 121 (100), 91 (2), 78 (3), 77 (3); HR-MS (EI) ($\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{NO}_5$) ber. 371.1733, gef. 371.1732; $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{NO}_5$ (371.43) ber. C, 67.91; H, 6.78; N, 3.77; gef. C, 68.04; H, 6.72; N, 3.70.

2-[2,3-Dimethoxy-5-(4-methoxymethoxy)-phenyl]-4,4-dimethyl-4,5-dihydro-oxazol (64)

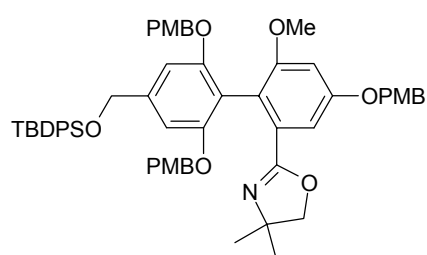
59 (4.000 g, 17.92 mmol) wird in Methanol (120 ml) und H_2O (30 ml) gelöst und mit Lithiumhydroxid (2.146 g, 89.61 mmol, 5 Äq.) versetzt. Es wird 72 h zum Rückfluß erhitzt. Das Methanol wird im Vakuum entfernt und H_2O zugesetzt. Bei 0 °C wird mit HCl (konz. bzw. 2 N) auf pH 3.5 eingestellt. Es wird mit Ethylacetat extrahiert, über Na_2SO_4 getrocknet

und im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird im Hochvakuum getrocknet. Carbonsäure **61** wird als farbloser Feststoff erhalten (4.310 g, 17.80 mmol, 99 % d. Th.) und ohne zusätzliche Reinigung weiter umgesetzt.

61 (4.310 g, 17.80 mmol), 2-Amino-2-methyl-propan-1-ol (**62**) (1.586 g, 1.70 ml, 17.80 mmol, 1 Äq.), Ethyl-diisopropylamin (11.50 g, 15.5 ml, 88.98 mmol, 5 Äq.) und CCl_4 (13.69 g, 8.61 ml, 88.98 mmol, 5 Äq.) werden in Pyridin/Acetonitril (1:1, 100 ml) vorgelegt. Innerhalb von 30 min wird bei 0 °C eine Lösung von Triphenylphosphin (23.34 g, 88.98 mmol, 5 Äq.) in Pyridin/Acetonitril (1:1, 100 ml) zugetropft, anschließend wird 16 h auf 80 °C erhitzt. Flüchtige Bestandteile werden im Vakuum bei ca. 60 °C entfernt, und der Rückstand wird in Ethylacetat aufgenommen. Man versetzt mit H_2O und extrahiert mit Ethylacetat. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. CuSO_4 -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 20 \text{ cm}$, $\varnothing = 7 \text{ cm}$) mit Hexan/Ethylacetat (4:1 \rightarrow 2:1) gereinigt. Man isoliert **64** als farblosen Feststoff (4.322 g, 14.64 mmol, 82 % d. Th. (zwei Stufen)).

^1H NMR (300.1 MHz, d_6 -Aceton) δ 6.90 (d, 1H, $J = 2.9 \text{ Hz}$), 6.79 (d, 1H, $J = 2.9 \text{ Hz}$), 5.15 (s, 2H), 4.05 (s, 2H), 3.83 (s, 3H), 3.72 (s, 3H), 3.41 (s, 3H), 1.29 (s, 6H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, d_6 -Aceton) δ 161.0, 155.0, 154.0, 144.2, 124.5, 108.7, 105.2, 95.4, 79.5, 68.2, 61.3, 56.3, 56.0, 28.5; IR 3008, 2973, 2933, 2895, 2849, 2825, 1654, 1600, 1497, 1459, 1421, 1410, 1356, 1308, 1279, 1236, 1187, 1151, 1136, 1080, 1047, 1025, 1009, 973, 939, 920, 849, 834, 776, 754, 712, 681, 558 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 296 (6), 295 ($[\text{M}^+]$ 34), 280 (13), 251 (6), 250 (41), 238 (9), 223 (8), 222 (6), 192 (5), 181 (5), 179 (5), 178 (8), 177 (6), 55 (5), 45 (100), 29 (6); HR-MS (EI) ($\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_5$) ber. 295.1420, gef. 295.1420.

2-[4'-(*tert*-Butyl-diphenylsilanyloxymethyl)-6-methoxy-4,2',6'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-biphenyl-2-yl]-4,4-dimethyl-4,5-dihydro-oxazol (**65**)



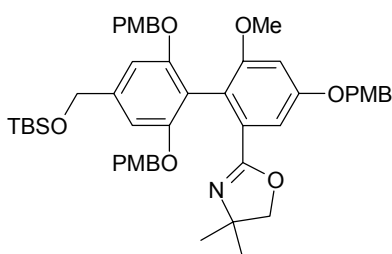
Arylbromid **50** (9.393 g, 13.46 mmol, 2 Äq.) wird nach **AAV 1** mit Magnesium (Pulver, 654 mg, 26.93 mmol, 4 Äq.), 1,2-Dibromethan (1.265 g, 580 μl , 6.731 mmol, 1 Äq.) und Oxazolin **63** (2.500 g, 6.731 mmol, 1 Äq.) in THF (120 ml, 10 ml, 40 ml) umgesetzt (48 h). Nach Aufarbeitung und

Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 20 \text{ cm}$, $\varnothing = 7 \text{ cm}$) mit Hexan/Ethylacetat (10:1 \rightarrow 4:1 \rightarrow 2:1) erhält man **65** als farblosen Schaum/Feststoff (5.414 g, 5.650 mmol, 84 % d. Th.).

Schmp. 49 - 54 °C; R_f 0.57 (Hexan/Ethylacetat 1:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.74 (m, 4H), 7.51 - 7.39 (m, 8H), 7.18 (AA'XX', 4H), 7.12 (d, 1H, $J = 2.4 \text{ Hz}$), 6.96 (AA'XX', 2H), 6.82 (AA'XX', 4H), 6.72 (d, 1H, $J = 2.4 \text{ Hz}$), 6.67 (s, 2H), 5.07 (s, 2H), 4.90 (m, 4H), 4.79 (s, 2H), 3.83 (s, 3H), 3.77 (s, 6H), 3.75 (s, 2H), 3.71 (s, 3H), 1.15 (s, 6H), 1.13 (s, 9H);

^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 162.9, 160.0, 159.5, 159.2, 158.9, 157.8, 142.1, 136.0, 134.0, 131.7, 130.1, 129.9, 129.4, 128.7, 128.1, 117.4, 114.9, 114.3, 114.0, 106.2, 104.0, 101.7, 79.3, 70.5, 70.4, 67.6, 66.2, 56.1, 55.6, 55.5, 28.2, 27.0, 19.6; IR 3070, 3046, 2959, 2931, 2894, 2857, 2835, 1653, 1612, 1601, 1585, 1515, 1462, 1428, 1359, 1333, 1303, 1249, 1174, 1141, 1106, 1032, 999, 975, 937, 822, 742, 704, 610, 504 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 958 (2), 957 ($[\text{M}^+]$ 2), 838 (3), 837 (8), 836 (11), 821 (3), 820 (4), 297 (2), 256 (2), 122 (9), 121 (100); $\text{C}_{59}\text{H}_{63}\text{NO}_9\text{Si}$ (958.24) ber. C, 73.95; H, 6.63; N, 1.46; gef. C, 73.78; H, 6.63; N, 1.44.

2-[4'-(*tert*-Butyl-dimethylsilanyloxymethyl)-6-methoxy-4,2',6'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-biphenyl-2-yl]-4,4-dimethyl-4,5-dihydro-oxazol (66)

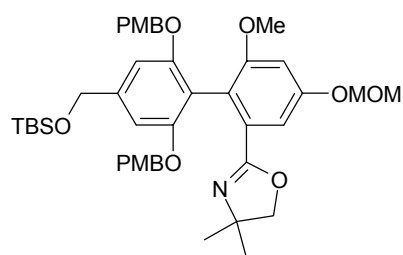


Arylbromid **49** (4.000 g, 6.974 mmol, 2 Äq.) wird nach **AAV 1** mit Magnesium (Pulver, 339 mg, 13.95 mmol, 4 Äq.), 1,2-Dibromethan (655 mg, 301 μl , 3.487 mmol, 1 Äq.) und Oxazolin **63** (1.295 g, 3.487 mmol, 1 Äq.) in THF (50 ml, 10 ml, 20 ml) umgesetzt (48 h). Nach Aufarbeitung und

Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, \varnothing = 7 cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1 \rightarrow 4:1 \rightarrow 2:1) wird **66** als farbloser Schaum/Feststoff erhalten (2.324 g, 2.786 mmol, 80 % d. Th.).

Schmp. 41 - 45 $^{\circ}\text{C}$; R_f 0.56 (Hexan/Ethylacetat 1:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.42 (AA'XX', 2H), 7.19 (AA'XX', 4H), 7.12 (d, 1H, J = 2.4 Hz), 6.95 (AA'XX', 2H), 6.84 (AA'XX', 4H), 6.71 (d, 1H, J = 2.4 Hz), 6.65 (s, 2H), 5.06 (s, 2H), 4.93 (m, 4H), 4.74 (s, 2H), 3.83 (s, 3H), 3.78 (s, 6H), 3.74 (s, 2H), 3.70 (s, 3H), 1.15 (s, 6H), 0.98 (s, 9H), 0.14 (s, 6H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 163.0, 160.0, 159.5, 159.2, 158.9, 157.7, 142.7, 131.6, 130.1, 129.9, 129.4, 128.8, 117.4, 115.0, 114.3, 114.0, 106.2, 104.1, 101.7, 79.3, 70.5, 70.4, 67.6, 65.6, 56.1, 55.6, 55.5, 28.2, 26.1, 18.6, - 5.1; IR 3071, 3033, 2998, 2956, 2931, 2894, 2856, 2836, 1649, 1612, 1601, 1585, 1515, 1462, 1431, 1359, 1333, 1303, 1249, 1174, 1141, 1101, 1032, 1000, 975, 937, 836, 776, 661, 621, 517 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 834 (3), 833 ($[\text{M}^+]$ 5), 714 (5), 713 (13), 712 (24), 697 (4), 696 (7), 470 (2), 256 (4), 122 (9), 121 (100), 73 (2); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($\text{C}_{49}\text{H}_{59}\text{NO}_9\text{Si} + \text{H}$) ber. 834.4037, gef. 834.4036; $\text{C}_{49}\text{H}_{59}\text{NO}_9\text{Si}$ (834.10) ber. C, 70.56; H, 7.13; N, 1.68; gef. C, 70.43; H, 7.18; N, 1.76.

2-[4'-(*tert*-Butyl-dimethylsilanyloxymethyl)-6-methoxy-2',6'-bis-(4-methoxy-benzyloxy)-4-methoxymethoxy-biphenyl-2-yl]-4,4-dimethyl-4,5-dihydro-oxazol (67)

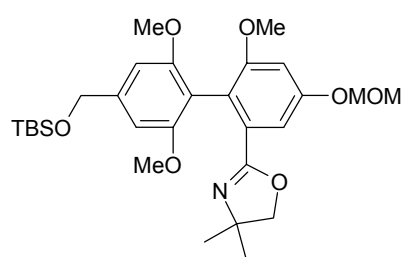


Arylbromid **49** (490 mg, 0.854 mmol, 2 Äq.) wird nach **AAV 1** mit Magnesium (Pulver, 41.5 mg, 1.709 mmol, 4 Äq.), 1,2-Dibromethan (80.3 mg, 36.8 μ l, 0.427 mmol, 1 Äq.) und Oxazolin **64** (126 mg, 0.427 mmol, 1 Äq.) in THF (10 ml, 10 ml, 3 ml) umgesetzt (120 h). Nach Aufarbeitung und

Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 15$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1 \rightarrow 4:1 \rightarrow 2:1) wird **67** als farbloses Öl erhalten (210 mg, 0.277 mmol, 65 % d. Th.).

$^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.20 (AA'XX', 4H), 7.15 (d, 1H, $J = 2.5$ Hz), 6.84 (AA'XX', 4H), 6.77 (d, 1H, $J = 2.4$ Hz), 6.65 (s, 2H), 5.26 (s, 2H), 4.94 (m, 4H), 4.74 (s, 2H), 3.78 (s, 6H), 3.75 (s, 2H), 3.72 (s, 3H), 3.53 (s, 3H), 1.16 (s, 6H), 0.99 (s, 9H), 0.15 (s, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 162.9, 159.5, 158.9, 157.7, 157.5, 142.7, 131.7, 130.1, 128.7, 118.2, 114.9, 114.0, 108.4, 104.1, 102.6, 95.0, 79.3, 70.5, 67.6, 65.5, 56.4, 56.2, 55.5, 28.2, 26.1, 18.7, -5.1 ; IR 3070, 2995, 2956, 2930, 2895, 2856, 1654, 1612, 1601, 1581, 1514, 1462, 1432, 1419, 1355, 1333, 1302, 1249, 1223, 1175, 1154, 1139, 1101, 1025, 999, 974, 937, 837, 777, 679, 661, 573, 514 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 759 (3), 758 (9), 757 ($[\text{M}^+]$ 14), 726 (2), 637 (3), 636 (7), 621 (5), 620 (11), 500 (2), 389 (4), 256 (8), 122 (8), 121 (100), 77 (1), 73 (2), 45 (4); HR-MS (EI) ($\text{C}_{43}\text{H}_{55}\text{NO}_9\text{Si}$) ber. 757.3646, gef. 757.3648.

2-[4'-(*tert*-Butyl-dimethylsilanyloxymethyl)-6,2',6'-trimethoxy-4-methoxymethoxy-biphenyl-2-yl]-4,4-dimethyl-4,5-dihydro-oxazol (68)



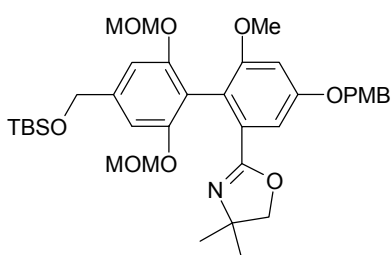
Arylbromid **52** (250 mg, 0.692 mmol, 2 Äq.) wird nach **AAV 1** mit Magnesium (Pulver, 33.6 mg, 1.384 mmol, 4 Äq.), 1,2-Dibromethan (65.0 mg, 33.5 μ l, 0.346 mmol, 1 Äq.) und Oxazolin **64** (102 mg, 0.346 mmol, 1 Äq.) in THF (10 ml, 2 ml, 3 ml) umgesetzt (120 h). Nach Aufarbeitung und

Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 10$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1 \rightarrow 4:1 \rightarrow 2:1) wird **68** als farbloses Öl isoliert (85.0 mg, 0.156 mmol, 45 % d. Th.).

$^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3) δ 7.06 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz), 6.72 (d, 1H, $J = 2.4$ Hz), 6.55 (s, 2H), 5.20 (s, 2H), 4.75 (s, 2H), 3.69 (s, 3H), 3.67 (s, 6H), 3.62 (s, 2H), 3.48 (s, 3H), 1.15 (s, 6H), 0.94 (s, 9H), 0.10 (s, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_3) δ 163.5, 158.5, 158.0, 157.1, 142.3, 131.3, 117.5, 113.0, 108.6, 102.6, 101.6, 94.5, 79.2, 66.9, 65.3, 56.1, 55.9, 28.1, 25.9, 18.4, -5.1 ;

IR 2999, 2960, 2927, 2900, 2857, 1659, 1603, 1578, 1514, 1457, 1441, 1417, 1354, 1336, 1317, 1289, 1261, 1229, 1193, 1156, 1125, 1081, 1027, 999, 969, 926, 900, 838, 774, 730, 677, 628, 554 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 545 ($[\text{M}^+]$ <1), 544 (<1), 530 (2), 517 (2), 516 (12), 515 (41), 514 (100), 500 (2), 488 (3), 470 (4), 443 (1), 416 (2), 342 (4), 73 (3), 45 (7); HR-MS (ESIpos) ($\text{C}_{29}\text{H}_{43}\text{NO}_7\text{Si} + \text{Na}$) ber. 568.2701, gef. 568.2702.

2-[4'-(*tert*-Butyl-dimethylsilanyloxymethyl)-6-methoxy-4-(4-methoxy-benzyloxy)-2',6'-bis-methoxymethoxy-biphenyl-2-yl]-4,4-dimethyl-4,5-dihydro-oxazol (69)

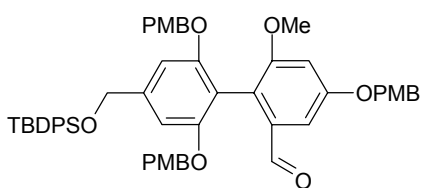


Arylbromid **51** (1.000 g, 2.373 mmol, 2 Äq.) wird nach **AAV 1** mit Magnesium (Pulver, 115 mg, 4.746 mmol, 4 Äq.), 1,2-Dibromethan (223 mg, 102 μl , 1.187 mmol, 1 Äq.) und Oxazolin **63** (441 mg, 1.187 mmol, 1 Äq.) in THF (20 ml, 5 ml, 10 ml) umgesetzt (96 h). Nach Aufarbeitung und

Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, \varnothing = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1 \rightarrow 4:1 \rightarrow 2:1) erhält man **69** als schwach gelbes Öl (61.0 mg, 0.089 mmol, 8 % d. Th.).

R_f 0.39 (Hexan/Ethylacetat 1:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.40 (AA'XX', 2H), 7.05 (d, 1H, J = 2.3 Hz), 6.95 (AA'XX', 2H), 6.80 (s, 2H), 6.70 (d, 1H, J = 2.3 Hz), 5.05 - 5.01 (m, 4H), 4.94 (m, 2H), 3.82 ((s), 3H), 3.70 (s), 3.70 (s) [5H], 3.30 ((s), 6H), 1.12 ((s), 6H), 0.97 (m, 9H), 0.14 (m, 6H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 162.7, 160.0, 159.2, 158.9, 156.3, 142.9, 131.5, 129.8, 129.3, 117.2, 116.0, 114.3, 106.7, 106.2, 101.8, 95.4, 79.3, 70.3, 67.5, 65.4, 56.1, 55.9, 55.6, 28.1, 26.0, 18.6, - 5.2; IR 3072, 2957, 2930, 2897, 2856, 1638, 1601, 1586, 1515, 1462, 1432, 1394, 1360, 1336, 1302, 1251, 1214, 1194, 1153, 1108, 1085, 1048, 999, 975, 924, 838, 777, 710, 682, 631, 537 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 682 (1), 681 ($[\text{M}^+]$ 3), 666 (3), 650 (3), 622 (14), 621 (42), 620 (87), 560 (6), 122 (8), 121 (100), 84 (3), 73 (4), 45 (10); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($\text{C}_{37}\text{H}_{51}\text{NO}_9\text{Si} + \text{H}$) ber. 682.3411, gef. 682.3413.

4'-(*tert*-Butyl-diphenylsilanyloxymethyl)-6-methoxy-4,2',6'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-biphenyl-2-carbaldehyd (75)

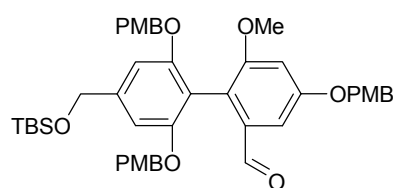


Oxazolin **65** (1.025 g, 1.070 mmol) wird gemäß **AAV 2** nacheinander mit Trifluormethansulfonsäure-methylester (351 mg, 242 μl , 2.139 mmol, 2 Äq.), Natriumborhydrid (202 mg, 5.349 mmol, 5 Äq.) und Oxalsäure (193 mg, 2.139 mmol, 2 Äq.) umgesetzt (5 ml, 40 ml, 15 ml, 50 ml). Nach Aufarbeitung und

Flashchromatographie an Kieselgel (l = 15 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (4:1) wird **75** als farbloser Schaum/Feststoff isoliert (670 mg, 0.754 mmol, 70 % d. Th.).

Schmp. 47 - 52 °C; R_f 0.65 (Hexan/Ethylacetat 1:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 9.67 (s, 1H), 7.74 - 7.71 (m, 4H), 7.51 - 7.39 (m, 8H), 7.18 (d, 1H, $J = 2.5$ Hz), 7.08 (AA'XX', 4H), 6.95 (AA'XX', 2H), 6.86 (d, 1H, $J = 2.4$ Hz), 6.81 (AA'XX', 4H), 6.74 (s, 2H), 5.08 (s, 2H), 4.91 (s, 4H), 4.81 (s, 2H), 3.83 (s, 3H), 3.77 (s, 6H), 3.75 (s, 3H), 1.14 (s, 9H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 193.0, 160.1, 159.8, 159.6, 159.3, 158.0, 143.7, 136.2, 136.0, 133.8, 130.2, 129.9, 129.5, 129.1, 128.8, 128.2, 122.0, 114.3, 114.1, 110.4, 105.4, 103.7, 101.5, 70.4, 66.0, 56.3, 55.6, 55.5, 27.1, 19.6; IR 3070, 3045, 2998, 2955, 2932, 2856, 2836, 1689, 1612, 1602, 1586, 1515, 1463, 1429, 1374, 1334, 1303, 1282, 1250, 1175, 1151, 1104, 1034, 997, 936, 823, 742, 704, 657, 613, 505 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 889 (3), 888 ($[\text{M}^+]$ 4), 767 (1), 241 (1), 199 (2), 122 (13), 121 (100), 77 (1); $\text{C}_{55}\text{H}_{56}\text{O}_9\text{Si}$ (889.13) ber. C, 74.30; H, 6.35; gef. C, 74.18; H, 6.32.

4'-(*tert*-Butyl-dimethylsilyloxyethyl)-6-methoxy-4,2',6'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-biphenyl-2-carbaldehyd (**76**)

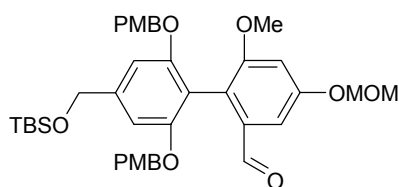


Oxazolin **66** (300 mg, 0.360 mmol) wird gemäß **AAV 2** nacheinander mit Trifluormethansulfonsäure-methylester (118 mg, 81.4 μl , 0.719 mmol, 2 Äq.), Natriumborhydrid (68.1 mg, 1.798 mmol, 5 Äq.) und Oxalsäure (64.8 mg, 0.719 mmol, 2 Äq.) umgesetzt (5 ml, 10 ml, 5 ml, 15 ml). Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an neutralem Alox (l = 15 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (4:1) wird **76** als farbloses Öl erhalten (192 mg, 0.251 mmol, 70 % d. Th.).

R_f 0.63 (Hexan/Ethylacetat 1:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 9.71 (s, 1H), 7.44 (AA'XX', 2H), 7.21 (d, 1H, $J = 2.5$ Hz), 7.14 (AA'XX', 4H), 6.98 (AA'XX', 2H), 6.88 (d, 1H, $J = 2.4$ Hz), 6.85 (AA'XX', 4H), 6.76 (s, 2H), 5.10 (s, 2H), 4.98 (s, 4H), 4.79 (s, 2H), 3.84 (s, 3H), 3.79 (s, 6H), 3.76 (s, 3H), 1.02 (s, 9H), 0.19 (s, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 193.0, 160.1, 159.8, 159.7, 159.3, 158.0, 144.2, 136.2, 129.9, 129.5, 129.2, 128.9, 122.1, 114.3, 114.1, 110.4, 105.4, 103.8, 101.5, 70.5, 70.4, 65.3, 56.3, 55.6, 55.5, 26.1, 18.7, -5.2; IR 3069, 3037, 2998, 2954, 2930, 2901, 2855, 2836, 2748, 1690, 1602, 1585, 1514, 1462, 1433, 1418, 1373, 1335, 1303, 1281, 1256, 1175, 1151, 1100, 1034, 997, 937, 836, 779, 736, 677, 658, 627, 525 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 765 (8), 764 ($[\text{M}^+]$ 13), 643 (3), 241 (3), 122 (21), 121 (100), 77 (2);

HR-MS (EI) (C₄₅H₅₂O₉Si) ber. 764.3381, gef. 764.3385; C₄₅H₅₂O₉Si (764.99) ber. C, 70.65; H, 6.85; gef. C, 70.72; H, 6.88.

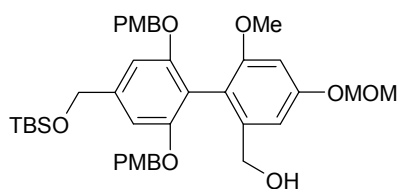
4'-(*tert*-Butyl-dimethylsilanyloxymethyl)-6-methoxy-2',6'-bis-(4-methoxy-benzyloxy)-4-methoxymethoxy-biphenyl-2-carbaldehyd (77)



Oxazolin **67** (110 mg, 0.145 mmol) wird gemäß **AAV 2** nacheinander mit Trifluormethansulfonsäure-methylester (47.6 mg, 32.8 μ l, 0.290 mmol, 2 Äq.), Natriumborhydrid (27.4 mg, 0.726 mmol, 5 Äq.) und Oxalsäure (26.1 mg, 0.290 mmol, 2 Äq.) umgesetzt (2 ml, 10 ml, 5 ml, 12 ml). Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an neutralem Alox (l = 15 cm, \varnothing = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (4:1) wird **77** als farbloses Öl isoliert (65.0 mg, 0.094 mmol, 65 % d. Th.).

R_f 0.45 (Hexan/Ethylacetat 2:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂) δ 9.65 (m, 1H), 7.19 (m, 1H), 7.09 (AA'XX', 4H), 6.89 (m, 1H), 6.81 (AA'XX', 4H), 6.71 (s, 2H), 5.26 (m, 2H), 4.94 (s, 4H), 4.74 (s, 2H), 3.77 (m, 6H), 3.74 (m, 3H), 3.52 (m, 3H), 0.98 (s), 0.97 (s) [9H], 0.14 (s), 0.13 (s), [6H]; ¹³C NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂) δ 192.8, 159.6, 159.3, 158.2, 157.9, 144.2, 136.3, 129.5, 128.8, 122.5, 114.1, 110.4, 105.9, 104.2, 103.9, 95.0, 70.4, 65.3, 56.5, 56.3, 55.5, 26.1, 18.6, – 5.2; IR 3069, 3035, 2998, 2954, 2932, 2897, 2855, 1692, 1602, 1583, 1514, 1462, 1433, 1418, 1388, 1370, 1329, 1303, 1283, 1250, 1174, 1146, 1100, 1033, 997, 963, 938, 838, 778, 733, 679, 578, 514 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 690 (2), 689 (6), 688 ([M⁺] 12), 567 (3), 430 (2), 241 (2), 122 (11), 121 (100), 91 (1), 77 (1), 45 (3); HR-MS (EI) (C₃₉H₄₈O₉Si) ber. 688.3068, gef. 688.3064.

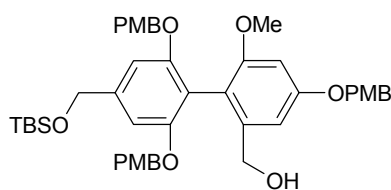
[4'-(*tert*-Butyl-dimethylsilanyloxymethyl)-6-methoxy-2',6'-bis-(4-methoxy-benzyloxy)-4-methoxymethoxy-biphenyl-2-yl]-methanol (78)



Eine Suspension von **77** (142 mg, 0.206 mmol) in Methanol (10 ml) wird mit Natriumborhydrid (9.4 mg, 0.247 mmol, 1.2 Äq.) versetzt. Es wird 2 h bei RT gerührt (\rightarrow klare Lösung). Man setzt ges. NH₄Cl-Lösung zu und extrahiert mit MTBE. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 15 cm, \varnothing = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (4:1 \rightarrow 2:1) gereinigt. **78** wird als farbloses Öl erhalten (135 mg, 0.195 mmol, 95 % d. Th.).

R_f 0.56 (Hexan/Ethylacetat 1:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.10 (AA'XX', 4H), 6.82 (m, 5H), 6.71 (s, 2H), 6.64 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz), 5.24 (s, 2H), 4.92 (m, 4H), 4.72 (s, 2H), 4.22 (br. s, 2H), 3.77 (s, 6H), 3.71 (s, 3H), 3.53 (s, 3H), 2.12 (m, 1H), 0.97 (s, 9H), 0.13 (s, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 159.7, 158.7, 158.3, 157.6, 143.4, 142.6, 129.5, 128.9, 116.3, 114.2, 114.1, 107.6, 105.0, 99.8, 95.0, 70.8, 65.3, 64.1, 56.4, 56.0, 55.5, 26.1, 18.6, - 5.2; IR 3475, 3062, 2997, 2953, 2932, 2895, 2856, 2837, 1605, 1580, 1514, 1462, 1431, 1419, 1364, 1322, 1303, 1249, 1175, 1145, 1098, 1035, 1001, 940, 925, 837, 778, 705, 679, 512 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 690 ($[\text{M}^+]$ 2), 569 (2), 554 (2), 498 (2), 497 (4), 375 (2), 301 (4), 241 (2), 122 (10), 121 (100), 45 (2); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($\text{C}_{39}\text{H}_{50}\text{O}_9\text{Si} + \text{H}$) ber. 691.3302, gef. 691.3302.

[4'-(*tert*-Butyl-dimethylsilanyloxymethyl)-6-methoxy-4,2',6'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-biphenyl-2-yl]-methanol (79)

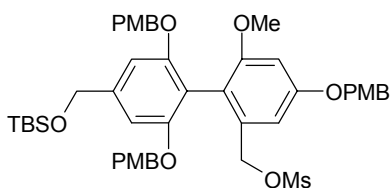


Eine Suspension von **76** (820 mg, 1.072 mmol) in Methanol (20 ml) wird mit Natriumborhydrid (48.7 mg, 1.286 mmol, 1.2 Äq.) versetzt. Es wird 2 h bei RT gerührt (\rightarrow klare Lösung).

Es wird mit ges. NH_4Cl -Lösung gequench und mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingedunstet. Der Rückstand wird durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 15$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (2:1) gereinigt. **79** wird als farbloses Öl erhalten (780 mg, 1.017 mmol, 95 % d. Th.).

R_f 0.57 (Hexan/Ethylacetat 1:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.44 (AA'XX', 2H), 7.14 (AA'XX', 4H), 6.97 (AA'XX', 2H), 6.85 (AA'XX', 4H), 6.83 ((d), 1H), 6.76 (s, 2H), 6.62 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz), 5.07 (s, 2H), 4.96 (s, 4H), 4.77 (s, 2H), 4.27 (br. s, 2H), 3.84 (s, 3H), 3.79 (s, 6H), 3.74 (s, 3H), 2.23 (br. s, 1H), 1.02 (s, 9H), 0.18 (s, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 160.0, 160.0, 159.7, 158.8, 157.7, 143.3, 142.5, 129.8, 129.6, 129.6, 129.0, 115.3, 114.3, 114.1, 105.3, 105.0, 98.9, 70.8, 70.2, 65.3, 64.2, 56.0, 55.6, 55.5, 26.1, 18.7, -5.2; IR 3477, 3075, 3034, 2952, 2932, 2856, 2836, 1604, 1584, 1515, 1462, 1430, 1419, 1373, 1325, 1303, 1250, 1175, 1151, 1098, 1036, 1010, 937, 836, 778, 510 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 767 (3), 766 ($[\text{M}^+]$ 6), 646 (5), 645 (9), 573 (4), 510 (3), 509 (8), 377 (4), 241 (3), 122 (21), 121 (100), 77 (2); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($\text{C}_{45}\text{H}_{54}\text{O}_9\text{Si} + \text{H}$) ber. 767.3615, gef. 767.3608.

Methansulfonsäure-4'-(*tert*-butyl-dimethylsilanyloxymethyl)-6-methoxy-4,2',6'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-biphenyl-2-ylmethylester (80)

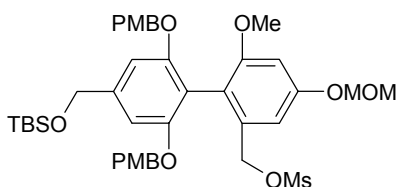


Bei 0 °C werden **79** (300 mg, 0.391 mmol) und Triethylamin (79.2 mg, 109 μ l, 0.782 mmol, 2 Äq.) in CH₂Cl₂ (20 ml) vorgelegt. Methansulfonsäurechlorid (89.6 mg, 60.8 μ l, 0.782 mmol, 2 Äq.) wird zugesetzt, dann wird 2 h bei RT

gerührt. Es wird mit ges. NaHCO₃-Lösung gequenchet und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand wird durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 15 cm, \varnothing = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (2:1) gereinigt. **80** wird als farbloses Öl erhalten (325 mg, 0.385 mmol, 98 % d. Th.).

R_f 0.40 (Hexan/Ethylacetat 2:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.41 (AA'XX', 2H), 7.13 (AA'XX', 4H), 6.94 (AA'XX', 2H), 6.83 (AA'XX', 4H), 6.76 (d, 1H, *J* = 2.3 Hz), 6.72 (s, 2H), 6.66 (d, 1H, *J* = 2.3 Hz), 5.06 (s, 2H), 4.95 (s, 4H), 4.92 (s, 2H), 4.74 (s, 2H), 3.82 (s, 3H), 3.78 (s, 6H), 3.72 (s, 3H), 2.46 (s, 3H), 0.98 (s, 9H), 0.15 (s, 6H); ¹³C NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂) δ 160.0, 159.8, 159.6, 159.0, 157.7, 143.9, 135.0, 129.8, 129.6, 129.3, 128.8, 116.7, 114.3, 114.1, 112.4, 105.8, 104.2, 100.2, 71.0, 70.4, 70.3, 65.3, 56.1, 55.6, 55.6, 37.6, 26.1, 18.6, - 5.2; IR 3064, 2999, 2954, 2933, 2856, 2837, 1605, 1585, 1515, 1462, 1431, 1420, 1360, 1331, 1303, 1250, 1174, 1153, 1100, 1035, 1002, 970, 926, 837, 778, 681, 528, 512 cm⁻¹; MS (ESIpos) 862 [844 [M] + H₂O]⁺.

Methansulfonsäure-4'-(*tert*-butyl-dimethylsilanyloxymethyl)-6-methoxy-2',6'-bis-(4-methoxy-benzyloxy)-4-methoxymethoxy-biphenyl-2-ylmethylester (81)

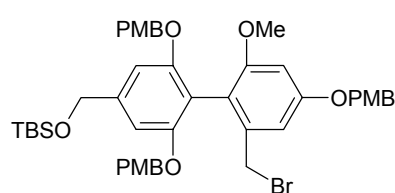


Bei 0 °C werden **78** (75.0 mg, 0.109 mmol) und Triethylamin (16.5 mg, 22.7 μ l, 0.163 mmol, 1.5 Äq.) in CH₂Cl₂ (10 ml) vorgelegt. Methansulfonsäurechlorid (18.7 mg, 12.7 μ l, 0.163 mmol, 1.5 Äq.) wird zugesetzt, dann wird 2 h bei RT

gerührt. Es wird mit ges. NaHCO₃-Lösung versetzt und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand wird durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 15 cm, \varnothing = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (2:1) gereinigt. **81** wird als farbloses Öl erhalten (80.0 mg, 0.104 mmol, 96 % d. Th.). **81** ist instabil und wird sofort weiter umgesetzt.

R_f 0.61 (Hexan/Ethylacetat 1:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.13 (AA'XX', 4H), 6.83 (m, 5H), 6.72 (m, 3H), 5.25 (m, 2H), 4.96 (br. s, 4H), 4.91 ((s), 2H), 4.74 ((br. s), 2H), 3.77 (m, 6H), 3.73 (m, 3H), 3.52 (m, 3H), 2.52 (m, 3H), 0.98 (m, 9H), 0.15 (m, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 159.6, 159.0, 158.3, 157.6, 143.9, 135.0, 129.6, 128.8, 117.7, 114.1, 112.4, 108.0, 104.2, 101.1, 95.1, 70.9, 70.4, 65.3, 56.4, 56.1, 55.5, 37.6, 26.1, 18.6, -5.2.

[6'-Brommethyl-2'-methoxy-2,6,4'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-biphenyl-4-ylmethoxy]-*tert*-butyl-dimethylsilan (82**)**

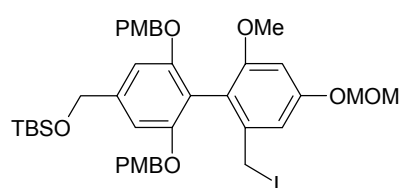


80 (170 mg, 0.201 mmol) und Lithiumbromid (175 mg, 2.012 mmol, 10 Äq.) werden in THF (10 ml) vorgelegt. Es wird 12 h auf 60 °C erhitzt. Der Niederschlag wird abfiltriert. Man setzt H_2O zu und extrahiert mit MTBE. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingengt. Der Rückstand

wird durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 15$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (3:1) gereinigt. Man erhält **82** als farbloses Öl (155 mg, 0.187 mmol, 93 % d. Th.).

R_f 0.48 (Hexan/Ethylacetat 2:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.41 (AA'XX', 2H), 7.15 (AA'XX', 4H), 6.95 (AA'XX', 2H), 6.83 (AA'XX', 4H), 6.79 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz), 6.69 (s, 2H), 6.58 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz), 5.03 (s, 2H), 4.96 (s, 4H), 4.73 (s, 2H), 4.27 (s, 2H), 3.83 (s, 3H), 3.78 (s, 6H), 3.70 (s, 3H), 0.97 (s, 9H), 0.13 (s, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 160.0, 159.7, 159.5, 158.9, 157.7, 143.5, 138.7, 129.9, 129.4, 128.7, 117.0, 114.3, 114.1, 112.8, 107.0, 104.1, 99.8, 70.3, 70.2, 65.4, 56.2, 55.6, 55.6, 33.1, 26.1, 18.6, -5.2; IR 3035, 2998, 2955, 2931, 2908, 2855, 2837, 1612, 1585, 1515, 1462, 1433, 1421, 1378, 1369, 1326, 1302, 1252, 1214, 1191, 1175, 1153, 1094, 1034, 1001, 984, 949, 853, 838, 825, 776, 667, 645, 606, 559, 514 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 830 ($[\text{M} + 2]^+ < 1$), 828 ($[\text{M}^+] < 1$), 628 (1), 508 (1), 451 (2), 331 (2), 257 (2), 202 (2), 200 (2), 122 (9), 121 (100), 91 (3), 89 (2), 78 (7), 77 (6), 76 (2), 75 (20), 52 (2), 51 (3).

***tert*-Butyl-[6'-iodmethyl-2'-methoxy-2,6-bis-(4-methoxy-benzyloxy)-4'-methoxymethoxy]-biphenyl-4-ylmethoxy]-dimethylsilan (**83**)**

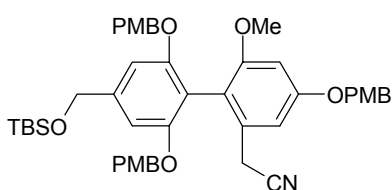


81 (73.0 mg, 0.095 mmol) und Natriumiodid (42.7 mg, 0.285 mmol, 3 Äq.) werden in Aceton (5 ml) gelöst. Es wird 12 h bei RT gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert, das Filtrat mit MTBE versetzt und mit ges. NaHCO_3 -Lösung

gewaschen. Die wäßrige Phase wird mit MTBE extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 15 \text{ cm}$, $\varnothing = 1 \text{ cm}$) mit Hexan/Ethylacetat (6:1) gereinigt. **83** wird als farbloses Öl erhalten (30.0 mg, 0.037 mmol, 39 % d. Th.). Das Produkt ist sehr instabil (\rightarrow teilweise Zersetzung an Kieselgel bzw. nach einigen Stunden in Lösung).

R_f 0.49 (Hexan/Ethylacetat 2:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.15 (AA'XX', 4H), 6.82 (m, 5H), 6.67 (s, 2H), 6.60 (d, 1H, $J = 2.3 \text{ Hz}$), 5.21 (s, 2H), 4.97 (s, 4H), 4.72 (s, 2H), 4.21 (s, 2H), 3.77 (s, 6H), 3.69 (s, 3H), 3.52 (s, 3H), 0.96 (s, 9H), 0.12 (s, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 159.5, 159.0, 158.0, 157.4, 143.6, 140.0, 129.9, 128.6, 117.6, 114.1, 112.7, 109.0, 104.1, 100.4, 95.1, 70.3, 65.4, 56.4, 56.2, 55.5, 26.1, 18.6, 5.3, -5.2 .

[4'-(*tert*-Butyl-dimethylsilanyloxymethyl)-6-methoxy-4,2',6'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-biphenyl-2-yl]-acetonitril (85**)**



Methode a) Eine Lösung von **82** (260 mg, 0.313 mmol) in DMSO (15 ml) wird mit Natriumcyanid (23.0 mg, 0.470 mmol, 1.5 Äq.) versetzt und 24 h auf 80 °C erhitzt. Bei 0 °C wird mit H_2O gequencht. Es wird mit Ethylacetat extrahiert, mit

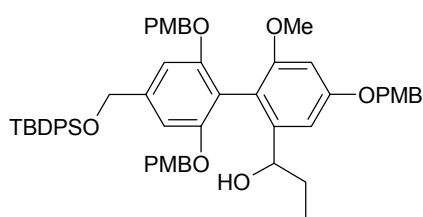
ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 20 \text{ cm}$, $\varnothing = 2 \text{ cm}$) mit Hexan/Ethylacetat (4:1) gereinigt. Man erhält **85** als schwach gelbes Öl (220 mg, 0.284 mmol, 90 % d. Th.).

Methode b) Eine Lösung von **80** (320 mg, 0.379 mmol) in DMF (15 ml) wird mit Natriumcyanid (37.1 mg, 0.757 mmol, 2 Äq.) versetzt, und es wird 5 h auf 70 °C erhitzt. Bei 0 °C wird mit H_2O gequencht. Es wird mit Ethylacetat extrahiert, mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 20 \text{ cm}$, $\varnothing = 2 \text{ cm}$) mit Hexan/Ethylacetat (4:1) gereinigt. Man erhält **85** als farbloses Öl (235 mg, 0.303 mmol, 80 % d. Th.).

R_f 0.47 (Hexan/Ethylacetat 2:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.42 (AA'XX', 2H), 7.13 (AA'XX', 4H), 6.96 (AA'XX', 2H), 6.83 (AA'XX', 4H), 6.80 (d, 1H, $J = 2.2 \text{ Hz}$), 6.71 (s, 2H), 6.60 (d, 1H, $J = 2.2 \text{ Hz}$), 5.06 (s, 2H), 4.95 (s, 4H), 4.73 (s, 2H), 3.83 (s, 3H), 3.78 (s, 6H), 3.71 (s, 3H), 3.39 (s, 2H), 0.98 (s, 9H), 0.14 (s, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 160.0, 160.0, 159.6, 159.2, 157.5, 143.9, 132.1, 129.9, 129.7, 129.3, 128.8, 118.6, 116.3, 114.3, 114.1, 112.7,

105.4, 104.3, 99.0, 70.4, 70.3, 65.3, 56.1, 55.6, 55.6, 26.1, 22.2, 18.6, – 5.2; IR 3065, 2998, 2955, 2933, 2856, 2837, 2250, 1607, 1585, 1515, 1462, 1431, 1420, 1373, 1329, 1302, 1250, 1175, 1153, 1100, 1036, 1003, 979, 939, 905, 836, 778, 680, 661, 627, 515 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 777 (3), 776 (7), 775 ($[\text{M}^+]$ 10), 718 (3), 655 (3), 654 (4), 241 (2), 122 (13), 121 (100), 77 (1); HR-MS (EI) ($\text{C}_{46}\text{H}_{53}\text{NO}_8\text{Si}$) ber. 775.3540, gef. 775.3545.

1-[4'-(*tert*-Butyl-diphenylsilanyloxymethyl)-6-methoxy-4,2',6'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-biphenyl-2-yl]-propan-1-ol (87)

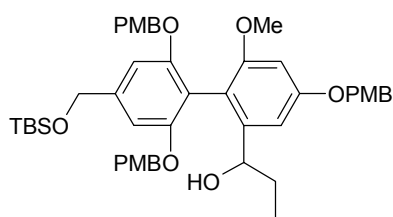


Benzaldehyd **75** (200 mg, 0.225 mmol) wird nach **AAV 3** mit Ethylmagnesiumbromid (0.1 M in THF, 3.37 ml, 0.337 mmol, 1.5 Äq.) in THF (10 ml) umgesetzt (1 h). Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 15 \text{ cm}$, $\varnothing = 2 \text{ cm}$) mit Hexan/Ethylacetat (4:1) wird **87** als farbloses Öl erhalten

(161 mg, 0.175 mmol, 78 % d. Th.).

R_f 0.34 (Hexan/Ethylacetat 2:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.73 - 7.70 (m, 4H), 7.50 - 7.38 (m, 8H), 7.12 - 7.07 (m, 4H), 6.95 (AA'XX', 2H), 6.81 (AA'XX', 4H), 6.79 (d, 1H, $J = 2.4 \text{ Hz}$), 6.73 (s), 6.70 (s) [2H], 6.56 (d, 1H, $J = 2.4 \text{ Hz}$), 5.05 (s, 2H), 4.96 - 4.84 (m, 4H), 4.78 (s, 2H), 4.29 (t, 1H, $J = 6.7 \text{ Hz}$), 3.82 (s, 3H), 3.76 (s, 6H), 3.70 (s, 3H), 2.30 - 1.85 (m, 1H), 1.62 (m, 2H), 1.12 (s, 9H), 0.72 (t, 3H, $J = 7.4 \text{ Hz}$); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 160.0, 159.9, 159.7, 159.4, 158.5, 158.2, 157.1, 146.0, 142.6, 136.0, 133.8, 130.1, 129.9, 129.8, 129.6, 129.4, 129.1, 128.5, 128.1, 115.5, 114.2, 114.2, 114.1, 114.0, 104.5, 104.2, 102.6, 98.6, 73.1, 70.9, 70.1, 70.0, 66.0, 56.0, 55.6, 55.5, 29.9, 27.0, 19.5, 10.5; IR 3446, 3070, 3045, 2997, 2957, 2932, 2857, 2836, 1604, 1585, 1515, 1462, 1428, 1373, 1324, 1303, 1249, 1175, 1150, 1111, 1035, 1000, 973, 940, 823, 743, 705, 613, 506 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 918 ($[\text{M}^+]$ <1), 797 (1), 780 (2), 725 (1), 661 (2), 603 (2), 199 (1), 135 (1), 122 (13), 121 (100), 77 (1).

1-[4'-(*tert*-Butyl-dimethylsilanyloxymethyl)-6-methoxy-4,2',6'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-biphenyl-2-yl]-propan-1-ol (88)

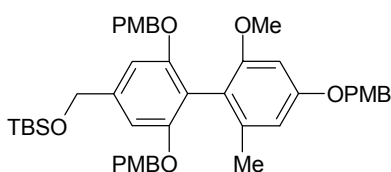


Benzaldehyd **76** (370 mg, 0.484 mmol) wird nach **AAV 3** mit Ethylmagnesiumbromid (0.1 M in THF, 7.25 ml, 0.725 mmol, 1.5 Äq.) in THF (10 ml) umgesetzt (1 h). Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 15 \text{ cm}$, $\varnothing = 2 \text{ cm}$) mit Hexan/Ethylacetat (4:1) wird **88** als farbloses Öl isoliert

(315 mg, 0.396 mmol, 82 % d. Th.).

R_f 0.35 (Hexan/Ethylacetat 2:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.42 (AA'XX', 2H), 7.13 (t, 4H, $J = 8.2$ Hz), 6.95 (AA'XX', 2H), 6.83 (dd, 4H, $J = 8.6, 1.3$ Hz), 6.79 (d, 1H, $J = 2.4$ Hz), 6.72 (s), 6.70 (s) [2H], 6.57 (d, 1H, $J = 2.4$ Hz), 5.05 (br. s, 2H), 4.97 - 4.87 (m, 4H), 4.74 (br. s, 2H), 4.30 (t, 1H, $J = 6.7$ Hz), 3.83 (s, 3H), 3.78 (s), 3.78 (s) [6H], 3.70 (s, 3H), 2.20 - 1.85 (m, 1H), 1.62 (m, 2H), 0.98 (s, 9H), 0.72 (t, 3H, $J = 7.4$ Hz), 0.14 (s, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 160.0, 160.0, 159.8, 159.5, 158.5, 158.3, 157.1, 146.1, 143.1, 130.0, 129.8, 129.7, 129.5, 129.1, 128.6, 115.6, 114.3, 114.2, 114.1, 104.9, 104.5, 102.7, 98.7, 73.1, 71.0, 70.1, 65.4, 56.0, 55.6, 55.6, 29.9, 26.1, 18.7, 10.5, - 5.2; IR 3454, 3071, 3034, 2998, 2955, 2932, 2855, 2835, 1612, 1584, 1515, 1463, 1431, 1419, 1372, 1323, 1303, 1249, 1175, 1150, 1099, 1034, 1001, 939, 836, 776, 679, 516 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 794 ($[\text{M}^+]$ 1), 656 (2), 537 (2), 122 (9), 121 (100).

***tert*-Butyl-[2'-methoxy-2,6,4'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-6'-methyl-biphenyl-4-ylmethoxy]-dimethylsilan (92)**

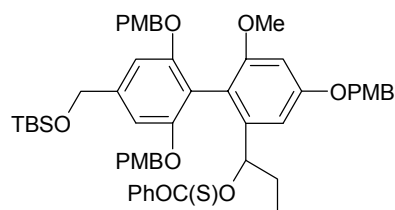


Bei 0 °C wird Lithium-triethylborhydrid (Super-Hydride[®], 1 M in THF, 315 μl , 0.315 mmol, 2 Äq.) zu einer Lösung von **80** (133 mg, 0.157 mmol) in THF (10 ml) zugetropft. Es wird 16 h bei RT gerührt. Es wird mit ges. NH_4Cl -Lösung gequench und

mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 15 cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (6:1) gereinigt. Man isoliert **92** als farbloses Öl (82.0 mg, 0.109 mmol, 69 % d. Th.).

R_f 0.51 (Hexan/Ethylacetat 2:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.42 (AA'XX', 2H), 7.16 (AA'XX', 4H), 6.95 (AA'XX', 2H), 6.84 (AA'XX', 4H), 6.69 (s, 2H), 6.56 (d, 1H, $J = 2.1$ Hz), 6.49 (d, 1H, $J = 2.2$ Hz), 5.02 (s, 2H), 4.95 (s, 4H), 4.73 (s, 2H), 3.83 (s, 3H), 3.78 (s, 6H), 3.71 (s, 3H), 2.03 (s, 3H), 0.98 (s, 9H), 0.14 (s, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 159.9, 159.5, 159.3, 158.7, 157.6, 142.7, 139.8, 130.0, 129.8, 128.8, 116.5, 115.0, 114.2, 114.1, 107.1, 104.4, 96.8, 70.4, 70.0, 65.4, 55.9, 55.6, 55.5, 26.1, 20.4, 18.6, - 5.2; IR 3064, 3035, 2998, 2953, 2931, 2856, 2836, 1612, 1603, 1585, 1515, 1463, 1431, 1418, 1371, 1334, 1303, 1249, 1174, 1151, 1097, 1036, 1002, 955, 937, 836, 777, 711, 678, 660, 513 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 751 (2), 750 ($[\text{M}^+]$ 4), 631 (1), 630 (4), 629 (8), 122 (9), 121 (100).

Thiokohlensäure-*O*-{1-[4'-(*tert*-butyl-dimethylsilanyloxymethyl)-6-methoxy-4,2',6'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-biphenyl-2-yl]-propyl}-ester-*O*-phenylester (93**)**

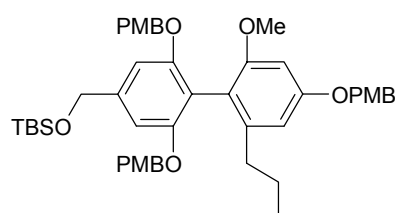


Alkohol **88** (73.0 mg, 0.092 mmol) wird gemäß **AAV 4** mit Chlorthioameisensäure-*O*-phenylester (31.7 mg, 25.4 μ l, 0.184 mmol, 2 Äq.) und Pyridin (21.8 mg, 22.2 μ l, 0.275 mmol, 3 Äq.) in CH_2Cl_2 (10 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 15 cm, \varnothing = 1 cm) mit

Hexan/Ethylacetat (10:1 \rightarrow 6:1) wird **93** als schwach gelbes Öl erhalten (80.0 mg, 0.086 mmol, 94 % d. Th.).

R_f 0.45 (Hexan/Ethylacetat 2:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.44 (AA'XX', 2H), 7.38 - 7.20 (m, 3H), 7.13 (dd, 4H, J = 13.9, 8.7 Hz), 6.95 (AA'XX', 2H), 6.86 - 6.77 (m, 7H), 6.69 (br. s), 6.66 - 6.63 (m) [3H], 6.07 (t, 1H, J = 6.4 Hz), 5.05 (m, 2H), 5.01 - 4.88 (m, 4H), 4.72 (m, 2H), 3.82 (m, 3H), 3.78 (s), 3.77 (s) [3H], 3.76 (s), 3.74 (s) [3H], 3.72 (s), 3.69 (s) [3H], 1.88 (m, 2H), 0.96 (s), 0.95 (s) [9H], 0.74 (t, 3H, J = 7.5 Hz), 0.12 (s, 6H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 194.4, 160.0, 159.8, 159.5, 159.3, 158.7, 158.1, 157.2, 153.8, 143.5, 140.3, 130.1, 130.0, 129.9, 129.6, 129.5, 128.8, 128.6, 128.1, 127.2, 126.5, 122.3, 122.2, 116.1, 114.2, 114.0, 114.0, 112.6, 103.7, 103.6, 103.5, 99.3, 86.0, 70.3, 70.2, 70.0, 69.6, 65.4, 56.1, 55.6, 55.5, 28.5, 26.1, 18.6, 9.4, -5.2; IR 3064, 3037, 2998, 2954, 2932, 2882, 2855, 2836, 1605, 1585, 1514, 1490, 1461, 1431, 1419, 1364, 1303, 1279, 1250, 1195, 1158, 1102, 1071, 1035, 1003, 941, 836, 775, 690, 663, 623, 514 cm^{-1} ; MS (EI) [Substanz zersetzt sich] m/z (rel. Intensität) 930 ($[\text{M}^+]$ <1), 897 (4), 896 ($[\text{M} - \text{H}_2\text{S}]^+$ 5), 776 (6), 775 (7), 747 (4), 668 (4), 5447 (7), 122 (9), 121 (100); MS (ESIpos) 969 [$930 [\text{M}] + \text{K}$] $^+$, 953 [$930 [\text{M}] + \text{Na}$] $^+$, 815 [$930 [\text{M}] - 154 [\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{COS}] + \text{K}$] $^+$, 799 [$930 [\text{M}] - 154 [\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{COS}] + \text{Na}$] $^+$, 777 [$930 [\text{M}] - 154 [\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{COS}] + \text{H}$] $^+$.

***tert*-Butyl-[2'-methoxy-2,6,4'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-6'-propyl-biphenyl-4-ylmethoxy]-dimethylsilan (**91**)**

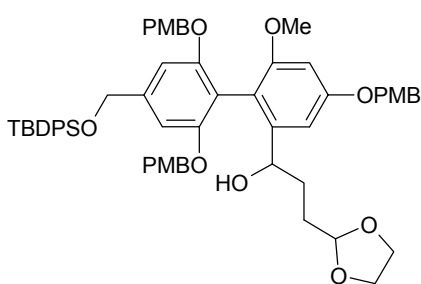


Thiocarbonat **93** (80.0 mg, 0.086 mmol) wird nach **AAV 5** mit Tributylzinnhydrid (50.0 mg, 46.2 μ l, 0.172 mmol, 2 Äq.) und AIBN (2.8 mg, 0.017 mmol, 0.2 Äq.) in Toluol (10 ml) umgesetzt. Nach Flashchromatographie an Kieselgel (l = 15 cm, \varnothing = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (500 ml Hexan \rightarrow 10:1 \rightarrow

6:1 \rightarrow 4:1) wird **91** als farbloses Öl erhalten (55.0 mg, 0.071 mmol, 82 % d. Th.).

R_f 0.27 (Hexan/Ethylacetat 4:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.41 (AA'XX', 2H), 7.13 (AA'XX', 4H), 6.94 (AA'XX', 2H), 6.82 (AA'XX', 4H), 6.65 (s, 2H), 6.55 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz), 6.47 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz), 5.01 (s, 2H), 4.93 (s, 4H), 4.71 (s, 2H), 3.82 (s, 3H), 3.77 (s, 6H), 3.68 (s, 3H), 2.30 (t, 2H, $J = 7.8$ Hz), 1.42 (sext, 2H, $J = 7.6$ Hz), 0.95 (s, 9H), 0.76 (t, 3H, $J = 7.4$ Hz), 0.11 (s, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 159.9, 159.5, 159.4, 158.7, 157.7, 144.3, 142.6, 130.0, 129.8, 128.7, 116.2, 114.7, 114.2, 114.0, 106.3, 104.2, 96.8, 70.2, 70.0, 65.5, 55.9, 55.6, 55.5, 36.3, 26.1, 23.7, 18.6, 14.2, -5.2; IR 3033, 2997, 2954, 2928, 2855, 2837, 1610, 1584, 1513, 1462, 1422, 1378, 1366, 1339, 1321, 1302, 1247, 1177, 1151, 1092, 1030, 1000, 985, 970, 944, 820, 776, 720, 681, 660, 647, 605, 561 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 779 (2), 778 ($[\text{M}^+]$) 4, 659 (2), 658 (6), 657 (8), 537 (1), 122 (10), 121 (100).

1-[4'-(*tert*-Butyl-diphenylsilanyloxymethyl)-6-methoxy-4,2',6'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-biphenyl-2-yl]-3-[1,3]dioxolan-2-yl-propan-1-ol (95**)**



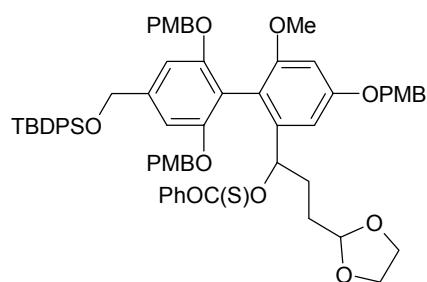
Bei RT werden Magnesium (40.6 mg, 1.670 mmol, 3.3 Äq.) und eine Spatelspitze Iod in THF (10 ml) vorgelegt. 2-(2-Bromomethyl)-1,3-dioxolan (**94**) (275 mg, 178 μl , 1.518 mmol, 3 Äq.) wird zugesetzt, dann wird 1.5 h auf 35 °C erhitzt (Lösung entfärbt sich nach kurzer Zeit!). Eine Lösung von **75** (450 mg, 0.506 mmol) in THF (5 ml) wird zugegeben,

anschließend wird noch 30 min bei RT gerührt. Es wird mit ges. NH_4Cl -Lösung gequench und mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 15 cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (2:1) gereinigt. **95** wird als farbloses Öl erhalten (461 mg, 0.465 mmol, 92 % d. Th.).

R_f 0.15 (Hexan/Ethylacetat 2:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.73 - 7.70 (m, 4H), 7.49 - 7.38 (m, 8H), 7.11 (m, 4H), 6.94 (AA'XX', 2H), 6.81 (m, 5H), 6.72 (s), 6.69 (s) [2H], 6.55 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz), 5.04 (s, 2H), 4.92 - 4.84 (m, 4H), 4.77 (s, 2H), 4.64 (t, 1H, $J = 4.4$ Hz), 4.42 (t, 1H, $J = 6.5$ Hz), 3.83 - 3.70 (m, 4H), 3.83 (m, 3H), 3.77 (m, 6H), 3.70 (m, 3H), 2.50 - 2.10 (m, 1H), 1.69 (m, 2H), 1.52 (m, 2H), 1.12 (m, 9H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 160.0, 159.9, 159.7, 159.5, 158.5, 158.2, 157.0, 146.1, 142.6, 136.0, 133.8, 130.1, 130.0, 129.9, 129.7, 129.5, 129.1, 128.5, 128.1, 115.2, 114.2, 114.2, 114.1, 113.9, 104.6, 104.4, 104.0, 102.6, 98.6, 71.3, 70.8, 70.2, 70.0, 66.0, 65.1, 65.1, 56.0, 55.6, 55.5, 31.6, 30.5, 27.0, 19.5; IR 3454, 3070, 3047, 2997, 2955, 2932, 2890, 2858, 2836, 1604, 1585, 1515, 1462, 1429, 1373,

1323, 1303, 1249, 1175, 1149, 1105, 1035, 1000, 976, 955, 823, 743, 706, 613, 506 cm^{-1} ;
 MS (EI) m/z (rel. Intensität) 990 ($[\text{M}^+]$ <1), 928 (<1), 852 (1), 751 (1), 687 (<1), 631 (<1), 551
 (1), 477 (<1), 199 (2), 122 (11), 121 (100), 78 (1), 77 (2), 33 (2), 31 (6), 29 (2);
 $\text{C}_{60}\text{H}_{66}\text{O}_{11}\text{Si}$ (991.26) ber. C, 72.70; H, 6.71; gef. C, 72.71; H, 6.65.

Thiokohlensäure-*O*-{1-[4'-(*tert*-butyl-diphenylsilanyloxymethyl)-6-methoxy-4,2',6'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-biphenyl-2-yl]-3-[1,3]dioxolan-2-yl-propyl}-ester-*O*-phenylester (96)



Alkohol **95** (90.0 mg, 0.091 mmol) wird gemäß **AAV 4** mit
 Chlorthioameisensäure-*O*-phenylester (31.3 mg, 25.1 μl ,
 0.182 mmol, 2 Äq.) und Pyridin (21.5 mg, 21.9 μl ,
 0.272 mmol, 3 Äq.) in CH_2Cl_2 (10 ml) umgesetzt. Nach
 Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel
 ($l = 15 \text{ cm}$, $\varnothing = 2 \text{ cm}$) mit Hexan/Ethylacetat (6:1 \rightarrow 4:1 \rightarrow

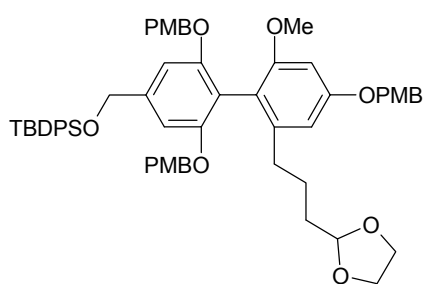
2:1) erhält man **96** als schwach gelbes Öl (98.0 mg, 0.087 mmol, 96 % d. Th.).

R_f 0.33 (Hexan/Ethylacetat 2:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.75 - 7.70 (m, 4H),
 7.49 - 7.29 (m, 10H), 7.27 - 7.07 (m, 5H), 6.97 (AA'XX', 2H), 6.86 - 6.80 (m, 7H), 6.71 (br. s),
 6.67 (br. s) [2H], 6.65 (d, 1H, $J = 2.4 \text{ Hz}$), 6.17 (t, 1H, $J = 6.5 \text{ Hz}$), 5.07 (m, 2H), 4.96 (s, 2H),
 4.91 (m, 2H), 4.79 (m, 2H), 4.65 (t, 1H, $J = 4.6 \text{ Hz}$), 3.84 - 3.70 (m, 4H), 3.83 (s, 3H), 3.78
 (s, 3H), 3.76 (s, 3H), 3.75 (s, 3H), 2.08 - 1.89 (m, 2H), 1.56 - 1.49 (m, 2H), 1.12 (s, 9H);
 ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 194.3, 160.0, 159.9, 159.5, 159.3, 158.8, 158.1, 157.2, 153.8,
 143.1, 140.3, 136.0, 133.9, 133.8, 130.1, 130.0, 129.9, 129.7, 129.6, 129.5, 128.8, 128.6, 128.1,
 128.1, 126.6, 122.3, 121.5, 116.1, 114.3, 114.1, 112.4, 104.1, 104.0, 103.6, 103.4, 103.2, 99.5,
 84.5, 70.3, 69.8, 69.6, 66.1, 65.3, 65.2, 65.2, 56.2, 55.6, 55.5, 30.0, 29.6, 27.1, 19.6; IR 3071,
 2997, 2955, 2932, 2890, 2857, 2836, 1605, 1586, 1514, 1490, 1461, 1429, 1364, 1322, 1280,
 1249, 1194, 1152, 1112, 1034, 1001, 941, 823, 771, 743, 705, 691, 613, 506 cm^{-1} ;
 MS (EI) m/z (rel. Intensität) 1126 ($[\text{M}^+]$ <1), 1092 (<1), 973 (2), 972 (2), 853 (2), 852 (5), 851
 (6), 751 (1), 199 (<1), 122 (9), 121 (100), 73 (6).

***tert*-Butyl-[2'-(3-[1,3]dioxolan-2-yl-propyl)-6'-methoxy-2,6,4'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-biphenyl-4-ylmethoxy]-diphenylsilan (97)**

Thiocarbonat **96** (80.0 mg, 0.071 mmol) wird gemäß **AAV 5** mit Tributylzinnhydrid (41.3 mg,
 38.2 μl , 0.142 mmol, 2 Äq.) und AIBN (2.3 mg, 0.014 mmol, 0.2 Äq.) in Toluol (10 ml)
 umgesetzt. Nach Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 15 \text{ cm}$, $\varnothing = 2 \text{ cm}$) mit

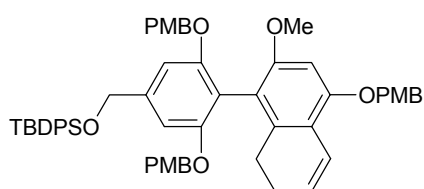
Hexan/Ethylacetat (600 ml Hexan → 10:1 → 6:1 → 4:1 → 2:1) erhält man **97** als farbloses Öl (65.0 mg, 0.067 mmol, 94 % d. Th.).



R_f 0.33 (Hexan/Ethylacetat 2:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.74 - 7.69 (m, 4H), 7.51 - 7.39 (m, 8H), 7.13 (AA'XX', 4H), 6.95 (AA'XX', 2H), 6.82 (AA'XX', 4H), 6.69 (s, 2H), 6.58 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz), 6.50 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz), 5.03 (s, 2H), 4.92 (s, 4H), 4.78 (s, 2H), 4.63 (t, 1H, $J = 4.4$ Hz), 3.85 - 3.70 (m, 4H), 3.83 (s, 3H),

3.77 (s, 6H), 3.71 (s, 3H), 2.39 (t, 2H, $J = 7.3$ Hz), 1.61 - 1.44 (m, 4H), 1.13 (s, 9H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 159.9, 159.5, 158.8, 157.8, 144.0, 142.2, 136.0, 133.9, 130.1, 130.1, 129.8, 128.7, 128.1, 116.3, 114.6, 114.2, 114.1, 106.3, 104.8, 103.9, 97.1, 70.2, 70.1, 66.1, 65.1, 55.9, 55.6, 55.5, 33.9, 33.8, 27.1, 25.0, 19.6; IR 3070, 3047, 2954, 2932, 2890, 2858, 2836, 1612, 1602, 1580, 1514, 1462, 1429, 1418, 1372, 1324, 1303, 1249, 1174, 1150, 1103, 1035, 1000, 954, 823, 741, 705, 613, 505 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 975 (<1), 974 ($[\text{M}^+]$ 1), 855 (2), 854 (5), 853 (8), 122 (9), 121 (100), 99 (1), 73 (1); $\text{C}_{60}\text{H}_{66}\text{O}_{10}\text{Si}$ (975.26) ber. C, 73.89; H, 6.82; gef. C, 73.78; H, 6.55.

{3,5-Bis-(4-methoxy-benzyloxy)-4-[2-methoxy-4-(4-methoxy-benzyloxy)-7,8-dihydro-naphthalin-1-yl]-benzyloxy}-tert-butyl-diphenylsilan (99)



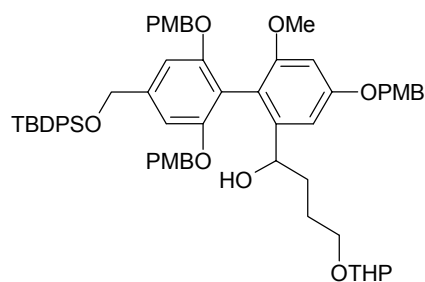
Bei 0 °C wird 1 N HCl (169 μl , 0.169 mmol, 3 Äq.) zu einer Lösung von **97** (55.0 mg, 0.056 mmol) in THF (7 ml) gegeben. Es wird 12 h bei RT und 12 h bei 40 °C gerührt. Es wird mit ges. NaHCO_3 -Lösung gequench und mit

Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. **99** wird als schwach gelbes Öl isoliert (50.0 mg, 0.055 mmol, 97 % d. Th.). **99** wird analysenrein erhalten und muß nicht weiter gereinigt werden.

R_f 0.40 (Hexan/Ethylacetat 2:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.75 - 7.69 (m, 4H), 7.50 - 7.38 (m, 8H), 7.12 (AA'XX', 4H), 6.95 (AA'XX', 2H), 6.86 (dt, 1H, $J = 9.6, 1.5$ Hz), 6.80 (AA'XX', 4H), 6.69 (s, 2H), 6.52 (s, 1H), 5.88 (dt, 1H, $J = 9.8, 4.6$ Hz), 5.07 (s, 2H), 4.92 (s, 4H), 4.76 (s, 2H), 3.85 - 3.68 (m, 12H), 2.42 (m, 2H), 2.13 (m, 2H), 1.12 (s, 9H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 159.9, 159.5, 157.8, 157.6, 154.6, 142.3, 137.8, 136.0, 135.1, 133.9, 130.1, 130.0, 129.5, 128.7, 128.1, 124.9, 122.1, 116.5, 115.4, 114.6, 114.3, 114.1, 104.2, 95.0, 70.7, 70.3, 66.1, 56.0, 55.6, 55.5, 27.1, 25.7, 23.2, 19.6; IR 3070, 3045, 2998, 2955, 2932,

2893, 2857, 2835, 1612, 1581, 1514, 1463, 1429, 1372, 1341, 1323, 1303, 1248, 1203, 1174, 1137, 1110, 1033, 979, 954, 910, 822, 781, 743, 707, 677, 611, 504 cm^{-1} ; MS (ESIpos) 913 [912 [M] + H]⁺.

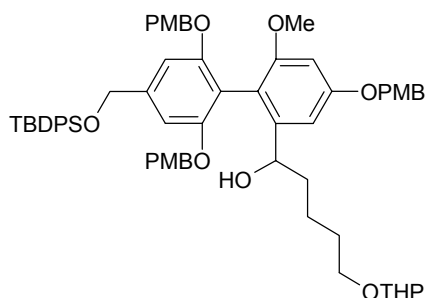
1-[4'-(*tert*-Butyl-diphenylsilanyloxymethyl)-6-methoxy-4,2',6'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-biphenyl-2-yl]-4-(tetrahydropyran-2-yloxy)-butan-1-ol (101)



Gut ausgeheiztes Magnesium (45.0 mg, 1.856 mmol, 3.3 Äq.) wird mit Iod (eine Spatelspitze) bedampft, und es wird 12 h stark gerührt. Dann setzt man THF (5 ml) zu. Eine Lösung von 2-(3-Brom-propoxy)-tetrahydropyran (**100**, $n = 1$) (376 mg, 1.687 mmol, 3 Äq.) in THF (5 ml) wird über 15 min zugetropft, dann wird noch 2 h auf 30 °C erwärmt (Bildung der Grignardverbindung vollständig!). Bei RT wird eine Lösung von **75** (500 mg, 0.562 mmol) in THF (8 ml) zugegeben, und es wird noch 3 h bei RT gerührt. Es wird mit ges. NH_4Cl -Lösung gequenchet und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 15 \text{ cm}$, $\varnothing = 2 \text{ cm}$) mit Hexan/Ethylacetat (3:1) gereinigt. **101** wird als farbloses Öl erhalten (460 mg, 0.445 mmol, 79 % d. Th.).

R_f 0.20 (Hexan/Ethylacetat 2:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.73 - 7.70 (m, 4H), 7.50 - 7.37 (m, 8H), 7.12 (AA'XX', 2H), 7.10 (AA'XX', 2H), 6.95 (AA'XX', 2H), 6.83 - 6.80 (m, 5H), 6.73 (s), 6.70 (s) [2H], 6.56 (d, 1H, $J = 2.3 \text{ Hz}$), 5.05 (s, 2H), 4.92 - 4.84 (m, 4H), 4.78 (s, 2H), 4.42 (m, 2H), 3.83 (s, 3H), 3.80 - 3.70 (m, 1H), 3.76 (s, 6H), 3.70 (s, 3H), 3.60 - 3.48 (m, 1H), 3.44 - 3.34 (m, 1H), 3.22 - 3.13 (m, 1H), 2.35 (m, 1H), 1.80 - 1.30 (m, 10H), 1.12 (s, 9H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 160.0, 160.0, 159.7, 159.5, 158.5, 158.2, 157.1, 146.2, 142.6, 136.0, 133.8, 130.1, 129.9, 129.8, 129.7, 129.4, 129.1, 128.5, 128.1, 115.3, 114.2, 114.2, 114.1, 104.5, 104.1, 102.7, 99.0, 99.0, 98.6, 71.5, 71.5, 70.9, 70.1, 70.0, 67.8, 67.6, 66.0, 62.3, 56.0, 55.6, 55.5, 34.3, 34.1, 31.1, 27.1, 26.6, 25.9, 19.9, 19.5; IR 3464, 3070, 3048, 2998, 2934, 2857, 2836, 1604, 1585, 1514, 1462, 1429, 1366, 1323, 1303, 1249, 1175, 1150, 1112, 1034, 1000, 905, 823, 773, 740, 705, 613, 505 cm^{-1} ; MS (ESIpos) 1071 [1032 [M] + K]⁺, 1055 [1032 [M] + Na]⁺; $\text{C}_{63}\text{H}_{72}\text{O}_{11}\text{Si}$ (1033.34) ber. C, 73.23; H, 7.02; gef. C, 73.28; H, 6.94.

1-[4'-(*tert*-Butyl-diphenylsilanyloxymethyl)-6-methoxy-4,2',6'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-biphenyl-2-yl]-5-(tetrahydropyran-2-yloxy)-pentan-1-ol (102)

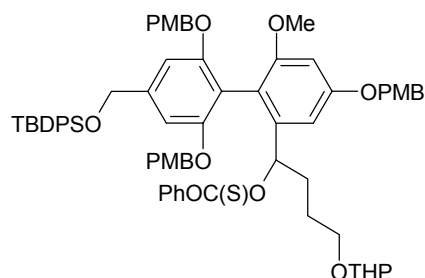


Gut ausgeheiztes Magnesium (45.0 mg, 1.856 mmol, 3.3 Äq.) wird mit Iod (eine Spatelspitze) bedampft, und es wird 12 h stark gerührt. Dann setzt man THF (5 ml) zu. Eine Lösung von 2-(4-Brom-butoxy)-tetrahydropyran (**100**, $n = 2$) (400 mg, 1.687 mmol, 3 Äq.) in THF (5 ml) wird über 15 min zugetropft, dann wird noch 3 h auf 40 °C erwärmt

(Bildung der Grignardverbindung vollständig!). Bei RT wird eine Lösung von **75** (500 mg, 0.562 mmol) in THF (10 ml) zugegeben, und es wird noch 3 h bei RT gerührt. Es wird mit ges. NH_4Cl -Lösung gequenchet und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 15 \text{ cm}$, $\varnothing = 2 \text{ cm}$) mit Hexan/Ethylacetat (3:1) gereinigt. **102** wird als farbloser Schaum erhalten (522 mg, 0.498 mmol, 89 % d. Th.).

R_f 0.22 (Hexan/Ethylacetat 2:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.72 - 7.70 (m, 4H), 7.50 - 7.38 (m, 8H), 7.12 - 7.07 (m, 4H), 6.94 (AA'XX', 2H), 6.82 - 6.79 (m, 5H), 6.73 (s), 6.69 (s) [2H], 6.59 (d, $J = 2.3 \text{ Hz}$), 6.56 (d, $J = 2.3 \text{ Hz}$) [1H], 5.05 (s, 2H), 4.92 - 4.83 (m, 4H), 4.77 (s, 2H), 4.44 (m), 4.38 (br. t, $J = 6.5 \text{ Hz}$), 4.23 (br. d, $J = 5.8 \text{ Hz}$) [2H], 3.82 (m, 3H), 3.80 - 3.70 (m, 1H), 3.76 (m, 6H), 3.72 (m), 3.70 (m) [3H], 3.58 - 3.48 (m, 1H), 3.45 - 3.35 (m, 1H), 3.22 - 3.14 (m, 1H), 2.08 (m, 1H), 1.82 - 1.14 (m, 12H), 1.12 (s), 1.12 (s) [9H]; $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 160.0, 160.0, 159.7, 159.7, 159.5, 158.8, 158.5, 158.2, 157.7, 157.1, 146.3, 142.8, 142.6, 142.5, 136.0, 133.8, 133.8, 130.2, 129.9, 129.8, 129.7, 129.6, 129.5, 129.4, 129.1, 128.9, 128.4, 128.4, 128.2, 115.3, 115.3, 114.3, 114.2, 114.1, 114.1, 105.4, 104.8, 104.6, 104.2, 102.7, 99.1, 98.9, 98.6, 71.5, 70.9, 70.7, 70.2, 70.0, 67.6, 66.0, 66.0, 64.2, 62.4, 62.4, 56.0, 55.6, 55.5, 36.9, 31.7, 29.9, 27.1, 26.0, 22.9, 20.1, 20.1, 19.6; IR 3463, 3070, 3047, 2998, 2933, 2856, 1604, 1585, 1515, 1462, 1429, 1372, 1323, 1303, 1249, 1175, 1150, 1112, 1033, 999, 972, 939, 905, 822, 743, 704, 613, 504 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 1046 ($[\text{M}^+] < 1$), 908 (< 1), 824 (1), 823 (1), 769 (1), 703 (1), 567 (2), 449 (2), 241 (1), 199 (2), 135 (1), 123 (1), 122 (16), 121 (100), 85 (2), 77 (1), 55 (1); $\text{C}_{64}\text{H}_{74}\text{O}_{11}\text{Si}$ (1047.37) ber. C, 73.39; H, 7.12; gef. C, 73.47; H, 7.08.

Thiokohlensäure-*O*-[1-[4'-(*tert*-butyl-diphenylsilanyloxymethyl)-6-methoxy-4,2',6'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-biphenyl-2-yl]-4-(tetrahydropyran-2-yloxy)-butyl]-ester-*O*-phenylester (103)

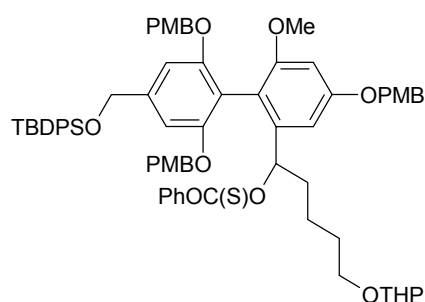


Alkohol **101** (600 mg, 0.581 mmol) wird nach **AAV 4** mit Chlorthioameisensäure-*O*-phenylester (200 mg, 161 μ l, 1.161 mmol, 2 Äq.) und Pyridin (138 mg, 140 μ l, 1.742 mmol, 3 Äq.) in CH_2Cl_2 (40 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, \varnothing = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1 \rightarrow 6:1 \rightarrow

4:1) wird **103** als farbloser Schaum isoliert (595 mg, 0.509 mmol, 88 % d. Th.).

R_f 0.31 (Hexan/Ethylacetat 2:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.74 - 7.70 (m, 4H), 7.49 - 7.21 (m, 11H), 7.12 (m, 4H), 6.97 (AA'XX', 2H), 6.84 - 6.81 (m, 7H), 6.71 (s), 6.68 (s) [2H], 6.65 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz), 6.18 (m, 1H), 5.06 (s, 2H), 4.95 (s, 2H), 4.91 (s, 2H), 4.80 (s, 2H), 4.43 (m, 1H), 3.83 (s, 3H), 3.78 - 3.68 (m, 1H), 3.78 (s), 3.77 (s) [3H], 3.75 (s, 3H), 3.75 (s, 3H), 3.58 - 3.48 (m, 1H), 3.44 - 3.36 (m, 1H), 3.20 - 3.09 (m, 1H), 2.10 - 1.38 (m, 10H), 1.14 (s), 1.12 (s) [9H]; $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 194.3, 160.0, 159.9, 159.5, 159.3, 158.8, 158.1, 158.1, 157.3, 153.8, 143.1, 140.4, 136.0, 133.9, 130.1, 129.9, 129.7, 129.5, 128.7, 128.5, 128.5, 128.1, 128.1, 126.6, 122.3, 116.2, 116.1, 114.3, 114.1, 114.0, 112.5, 103.7, 103.5, 103.3, 99.5, 99.1, 99.0, 84.7, 70.3, 69.9, 69.6, 67.3, 66.1, 62.3, 56.2, 55.6, 55.5, 55.5, 32.5, 32.4, 31.1, 31.1, 27.1, 25.9, 25.6, 25.5, 20.0, 19.9, 19.5; IR 3436, 3070, 2998, 2934, 2857, 1605, 1586, 1514, 1490, 1462, 1429, 1364, 1322, 1302, 1249, 1194, 1158, 1113, 1033, 999, 823, 771, 743, 705, 692, 614, 505 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 1051 (<1), 930 (1), 810 (3), 809 (3), 689 (1), 553 (1), 241 (1), 199 (2), 122 (13), 121 (100), 55 (2).

Thiokohlensäure-*O*-[1-[4'-(*tert*-butyl-diphenylsilanyloxymethyl)-6-methoxy-4,2',6'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-biphenyl-2-yl]-5-(tetrahydropyran-2-yloxy)-pentyl]-ester-*O*-phenylester (104)

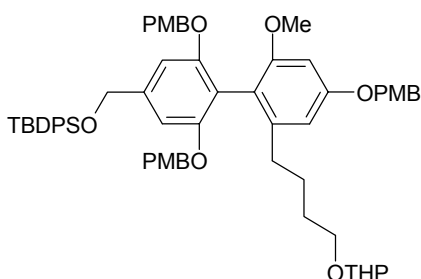


Alkohol **102** (440 mg, 0.420 mmol) wird gemäß **AAV 4** mit Chlorthioameisensäure-*O*-phenylester (145 mg, 116 μ l, 0.840 mmol, 2 Äq.) und Pyridin (100 mg, 101 μ l, 1.260 mmol, 3 Äq.) in CH_2Cl_2 (30 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel

($l = 20$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1 \rightarrow 6:1) erhält man **104** als farblosen Schaum (465 mg, 0.393 mmol, 94 % d. Th.).

R_f 0.33 (Hexan/Ethylacetat 2:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.71 (m, 4H), 7.46 - 7.21 (m, 11H), 7.11 (m, 4H), 6.96 (AA'XX', 2H), 6.84 - 6.80 (m, 7H), 6.70 - 6.65 (m, 3H), 6.15 ((t), 1H, $J = 6.2$ Hz), 5.06 (s, 2H), 4.95 (s, 2H), 4.90 (s, 2H), 4.79 (s, 2H), 4.46 (m, 1H), 3.83 (m, 3H), 3.79 - 3.70 (m, 10H), 3.60 - 3.49 (m, 1H), 3.47 - 3.37 (m, 1H), 3.23 - 3.13 (m, 1H), 1.98 - 1.15 (m, 12H), 1.12 (s), 1.11 (s) [9H]; $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 194.3, 160.0, 159.9, 159.5, 159.5, 159.3, 158.8, 158.1, 157.8, 157.3, 153.8, 143.1, 140.1, 136.0, 133.9, 130.1, 129.9, 129.8, 129.6, 129.5, 128.7, 128.7, 128.4, 128.4, 128.2, 128.1, 126.5, 122.3, 116.0, 114.3, 114.1, 114.0, 112.6, 104.0, 103.7, 103.5, 103.4, 99.4, 99.0, 84.8, 70.2, 69.9, 69.6, 67.4, 66.1, 62.4, 62.4, 56.1, 56.0, 55.6, 55.5, 35.5, 35.4, 31.2, 29.8, 27.1, 26.0, 21.9, 21.8, 20.1, 20.0, 19.5; IR 3069, 2998, 2934, 2857, 1605, 1586, 1514, 1490, 1461, 1429, 1364, 1323, 1291, 1249, 1193, 1152, 1112, 1033, 999, 823, 770, 742, 704, 691, 613, 504 cm^{-1} ; MS (ESIpos) 1205 [1182 [M] + Na] $^+$, 1189 [1182 [M] + Li] $^+$.

***tert*-Butyl-{6'-methoxy-2,6,4'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-2'-[4-(tetrahydropyran-2-yloxy)-butyl]-biphenyl-4-ylmethoxy}-diphenylsilan (**105**)**



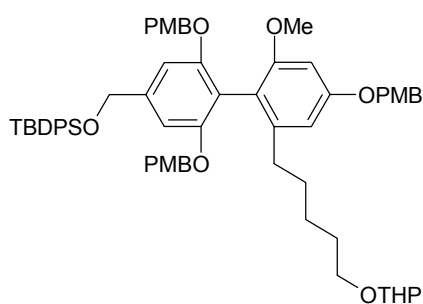
Thiocarbonat **103** (560 mg, 0.479 mmol) wird gemäß **AAV 5** mit Tributylzinnhydrid (279 mg, 258 μl , 0.958 mmol, 2 Äq.) und AIBN (78.6 mg, 0.479 mmol, 1 Äq.) in Toluol (40 ml) umgesetzt. Nach Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 20$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (1 l Hexan \rightarrow 10:1 \rightarrow 6:1 \rightarrow 4:1) wird **105** als farbloses Öl isoliert (310 mg,

0.305 mmol, 64 % d. Th.). Zusätzlich kann das Thiocarbonat **103** teilweise zurückgewonnen werden (schwach verunreinigt, ca. 25 % d. Th.).

R_f 0.39 (Hexan/Ethylacetat 2:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.74 - 7.70 (m, 4H), 7.50 - 7.38 (m, 8H), 7.12 (AA'XX', 4H), 6.95 (AA'XX', 2H), 6.81 (AA'XX', 4H), 6.69 (s, 2H), 6.58 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz), 6.49 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz), 5.03 (s, 2H), 4.92 (s, 4H), 4.77 (s, 2H), 4.45 (m, 1H), 3.84 (br. s), 3.83 (s) [3H], 3.83 - 3.71 (m, 1H), 3.78 (br. s), 3.77 (s) [6H], 3.71 (br. s), 3.70 (s) [3H], 3.60 - 3.52 (m, 1H), 3.43 - 3.35 (m, 1H), 3.22 - 3.15 (m, 1H), 2.38 (t, 2H, $J = 7.3$ Hz), 1.85 - 1.30 (m, 10H), 1.13 (br. s), 1.12 (s) [9H]; $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 159.9, 159.5, 159.4, 158.8, 157.8, 157.8, 144.2, 142.2, 136.0, 133.9, 130.1, 130.0, 129.8, 128.6, 128.1, 116.2, 114.7, 114.2, 114.1, 106.4, 104.0, 99.0, 97.0, 70.2, 70.1, 67.6, 66.1, 62.3,

55.9, 55.6, 55.5, 33.9, 31.1, 29.9, 27.3, 27.1, 26.0, 20.0, 19.5; IR 3070, 3046, 2997, 2933, 2857, 1612, 1602, 1580, 1514, 1462, 1429, 1418, 1371, 1323, 1303, 1249, 1174, 1150, 1112, 1033, 999, 905, 822, 742, 703, 613, 504 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 1016 ($[\text{M}^+] < 1$), 896 (1), 895 (2), 813 (1), 812 (3), 811 (3), 555 (1), 237 (1), 199 (1), 122 (14), 121 (100), 85 (3), 84 (2), 77 (1), 55 (4).

***tert*-Butyl-{6'-methoxy-2,6,4'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-2'-[5-(tetrahydropyran-2-yloxy)-pentyl]-biphenyl-4-ylmethoxy}-diphenylsilan (**106**)**



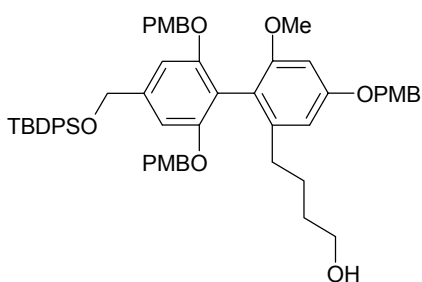
Thiocarbonat **104** (440 mg, 0.372 mmol) wird gemäß **AAV 5** mit Tributylzinnhydrid (216 mg, 200 μl , 0.744 mmol, 2 Äq.) und AIBN (61.0 mg, 0.372 mmol, 1 Äq.) in Toluol (30 ml) umgesetzt. Nach Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, \varnothing = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (1 l Hexan \rightarrow 10:1 \rightarrow 6:1 \rightarrow 4:1) wird **106** als farbloses Öl erhalten (240 mg, 0.233 mmol, 63 % d. Th.). Zusätzlich kann das Thiocarbonat **104** teilweise zurückgewonnen werden (schwach verunreinigt, ca. 25 % d. Th.).

R_f 0.39 (Hexan/Ethylacetat 2:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.73 - 7.70 (m, 4H), 7.49 - 7.38 (m, 8H), 7.12 (AA'XX', 4H), 6.94 (AA'XX', 2H), 6.81 (AA'XX', 4H), 6.68 (s, 2H), 6.56 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz), 6.49 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz), 5.03 (s, 2H), 4.91 (s, 4H), 4.77 (s, 2H), 4.46 (m, 1H), 3.84 (s), 3.83 (s) [3H], 3.83 - 3.71 (m, 1H), 3.77 (s), 3.76 (s) [6H], 3.71 (s), 3.70 (s) [3H], 3.62 - 3.52 (m, 1H), 3.45 - 3.37 (m, 1H), 3.26 - 3.18 (m, 1H), 2.35 (t, 2H, $J = 7.8$ Hz), 1.83 - 1.15 (m, 12H), 1.12 (s), 1.11 (s) [9H]; ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 159.9, 159.6, 159.4, 158.7, 157.8, 144.4, 142.2, 136.0, 133.9, 130.1, 130.0, 129.8, 128.6, 128.1, 116.2, 114.7, 114.2, 114.1, 106.4, 104.0, 99.1, 96.9, 70.2, 70.0, 67.7, 66.1, 62.4, 55.9, 55.6, 55.5, 34.1, 31.7, 30.5, 30.0, 27.1, 26.4, 26.0, 20.1, 19.5; IR 3070, 3048, 2997, 2933, 2857, 1612, 1602, 1580, 1514, 1462, 1429, 1418, 1372, 1323, 1303, 1249, 1174, 1150, 1112, 1034, 1000, 940, 906, 823, 742, 704, 612, 505 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 1030 ($[\text{M}^+] < 1$), 910 (1), 909 (1), 827 (1), 826 (3), 825 (4), 569 (1), 241 (1), 199 (1), 122 (13), 121 (100), 85 (2), 84 (1), 55 (2).

4-[4'-(*tert*-Butyl-diphenylsilyloxy)methyl]-6-methoxy-4,2',6'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-biphenyl-2-yl]-butan-1-ol (107**)**

Eine Lösung von **105** (48.0 mg, 0.047 mmol) in Methanol (10 ml) wird mit 4-Toluolsulfonsäure (Hydrat, 1.8 mg, 0.009 mmol, 0.2 Äq.) versetzt, und es wird 12 h bei RT gerührt. Es wird mit

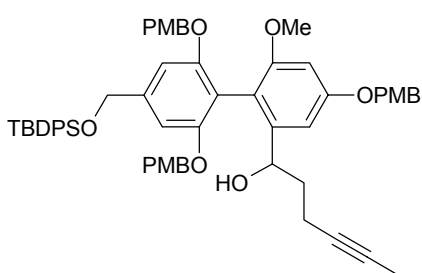
ges. NaHCO₃-Lösung gequenchet und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 10 cm, Ø = 1 cm) mit Hexan/Ethylacetat (2:1) gereinigt. Man erhält **107** als farbloses Öl (25.0 mg, 0.027 mmol, 57 % d. Th.).



R_f 0.12 (Hexan/Ethylacetat 2:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.73 - 7.68 (m, 4H), 7.49 - 7.37 (m, 8H), 7.11 (AA'XX', 4H), 6.94 (AA'XX', 2H), 6.80 (AA'XX', 4H), 6.67 (s, 2H), 6.55 (d, 1H, J = 2.3 Hz), 6.49 (d, 1H, J = 2.3 Hz), 5.02 (s, 2H), 4.90 (s, 4H), 4.77 (s, 2H), 3.82 (s, 3H), 3.76 (s, 6H), 3.69 (s, 3H), 3.37 (t, 2H, J = 6.3 Hz),

2.35 (t, 2H, J = 7.5 Hz), 1.55 - 1.30 (m, 5H), 1.11 (s, 9H); ¹³C NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂) δ [aufgelöste Signale] 159.9, 159.5, 158.8, 157.8, 144.1, 142.3, 136.0, 133.9, 130.1, 130.0, 129.8, 128.7, 128.1, 116.2, 114.2, 114.1, 106.4, 104.1, 97.0, 70.2, 70.1, 66.1, 62.8, 55.9, 55.6, 55.5, 33.7, 32.8, 27.0, 26.5, 19.5; IR 3450, 3070, 3045, 2997, 2932, 2857, 2836, 1602, 1583, 1514, 1461, 1429, 1373, 1322, 1303, 1248, 1174, 1150, 1102, 1035, 1000, 954, 940, 825, 742, 705, 613, 505 cm⁻¹; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 933 (<1), 932 ([M⁺] 1), 813 (3), 812 (6), 811 (8), 555 (2), 241 (2), 199 (3), 122 (16), 121 (100), 91 (1), 77 (1).

1-[4'-(*tert*-Butyl-diphenylsilyloxyethyl)-6-methoxy-4,2',6'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-biphenyl-2-yl]-hex-4-in-1-ol (**112**)

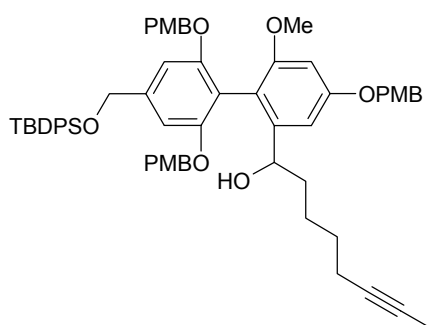


Aldehyd **75** (185 mg, 0.208 mmol) wird nach **AAV 3** mit Pent-3-ynylmagnesiumbromid (**111**, n = 1) (0.4 M in THF, 1.56 ml, 0.624 mmol, 3 Äq.) in THF (15 ml) umgesetzt (2 h). Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (4:1) wird **112** als farbloses Öl erhalten (174 mg, 0.182 mmol, 87 % d. Th.).

R_f 0.37 (Hexan/Ethylacetat 2:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.73 - 7.70 (m, 4H), 7.50 - 7.39 (m, 8H), 7.14 (AA'XX', 2H), 7.10 (AA'XX', 2H), 6.94 (AA'XX', 2H), 6.84 - 6.78 (m, 5H), 6.73 (s), 6.72 (s) [2H], 6.56 (d, 1H, J = 2.3 Hz), 5.04 (s, 2H), 4.95 - 4.86 (m, 4H), 4.78 (s, 2H), 4.53 (m, 1H), 3.83 (s, 3H), 3.77 (s), 3.77 (s) [6H], 3.71 (s, 3H), 2.09 (m, 1H), 2.08 - 1.97 (m, 2H), 1.82 - 1.65 (m, 2H), 1.60 (t, 3H, J = 2.5 Hz), 1.12 (s, 9H); ¹³C NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂) δ 160.0, 160.0, 159.7, 159.5, 158.6, 158.4, 157.1, 145.8, 142.6,

136.0, 133.8, 130.2, 129.9, 129.8, 129.6, 129.5, 129.0, 128.7, 128.1, 115.2, 114.3, 114.2, 114.1, 113.8, 104.3, 103.9, 102.6, 98.7, 78.9, 75.8, 70.8, 70.6, 70.2, 70.1, 65.9, 56.0, 55.6, 55.5, 36.7, 27.0, 19.5, 15.7, 3.5; IR 3511, 3070, 3047, 2998, 2955, 2932, 2856, 2836, 1604, 1585, 1515, 1462, 1429, 1378, 1323, 1303, 1251, 1175, 1150, 1111, 1035, 1000, 954, 940, 824, 742, 706, 613, 505 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 956 ($[\text{M}^+] < 1$), 818 (1), 763 (< 1), 700 (1), 699 (2), 443 (< 1), 241 (1), 199 (1), 122 (14), 121 (100), 91 (< 1), 77 (1); $\text{C}_{60}\text{H}_{64}\text{O}_9\text{Si}$ (957.25) ber. C, 75.28; H, 6.74; gef. C, 75.15; H, 6.79.

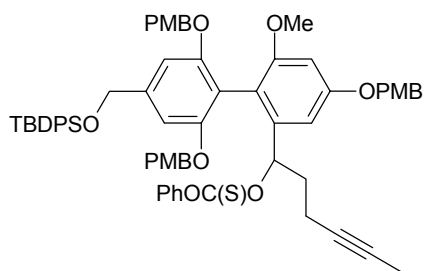
1-[4'-(*tert*-Butyl-diphenylsilanyloxymethyl)-6-methoxy-4,2',6'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-biphenyl-2-yl]-oct-6-in-1-ol (113)



Benzaldehyd **75** (1.500 g, 1.687 mmol) wird nach **AAV 3** mit Hept-5-ynylmagnesiumbromid (**111**, $n = 3$) (0.3 M in THF, 11.2 ml, 3.374 mmol, 2 Äq.) in THF (60 ml) umgesetzt (2 h). Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 20$ cm, $\varnothing = 4$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (4:1) erhält man **113** als farbloses Öl (1.105 g, 1.121 mmol, 66 % d. Th.).

R_f 0.41 (Hexan/Ethylacetat 2:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.76 - 7.73 (m, 4H), 7.53 - 7.41 (m, 8H), 7.13 (m, 4H), 6.97 (AA'XX', 2H), 6.86 - 6.82 (m, 5H), 6.76 (s), 6.74 (s) [2H], 6.56 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz), 5.08 (s, 2H), 4.96 (s, 2H), 4.92 (s), 4.90 (s) [2H], 4.82 (s, 2H), 4.41 (t, 1H, $J = 6.7$ Hz), 3.84 (s, 3H), 3.79 (s), 3.78 (s) [6H], 3.74 (s, 3H), 2.13 (m, 1H), 1.98 - 1.92 (m, 2H), 1.72 (t, 3H, $J = 2.5$ Hz), 1.67 - 1.55 (m, 2H), 1.35 - 1.25 (m, 4H), 1.15 (s, 9H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 160.0, 160.0, 159.8, 159.5, 158.6, 158.3, 157.1, 146.2, 142.7, 136.0, 133.8, 130.2, 129.9, 129.8, 129.7, 129.4, 129.1, 128.4, 128.2, 115.3, 114.3, 114.2, 114.1, 114.0, 104.6, 104.2, 102.6, 98.7, 79.5, 75.5, 71.5, 70.9, 70.1, 70.0, 66.0, 56.0, 55.6, 55.5, 36.6, 29.3, 27.1, 25.5, 19.6, 18.8, 3.5; IR 3475, 3133, 3070, 3048, 2998, 2932, 2856, 2835, 1604, 1585, 1514, 1461, 1428, 1372, 1323, 1303, 1249, 1174, 1149, 1104, 1033, 999, 822, 742, 703, 612, 504 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 984 ($[\text{M}^+] < 1$), 846 (2), 845 (3), 727 (1), 200 (1), 199 (4), 136 (1), 135 (2), 122 (12), 121 (100), 91 (2), 79 (2), 78 (2), 77 (3), 40 (4); MS (ESIpos) 1023 [984 [M] + K^+], 1007 [984 [M] + Na^+]; $\text{C}_{62}\text{H}_{68}\text{O}_9\text{Si}$ (985.30) ber. C, 75.58; H, 6.96; gef. C, 75.65; H, 7.08.

Thiokohlensäure-*O*-{1-[4'-(*tert*-butyl-diphenylsilanyloxymethyl)-6-methoxy-4,2',6'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-biphenyl-2-yl]-hex-4-ynyl}-ester-*O*-phenylester (114)

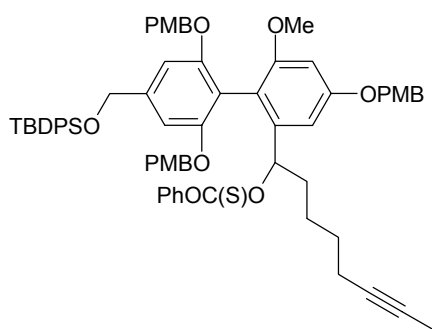


Alkohol **112** (670 mg, 0.700 mmol) wird gemäß **AAV 4** mit Chlorthioameisensäure-*O*-phenylester (242 mg, 194 μ l, 1.400 mmol, 2 Äq.) und Pyridin (166 mg, 169 μ l, 2.100 mmol, 3 Äq.) in CH_2Cl_2 (35 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, \varnothing = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1 \rightarrow 6:1 \rightarrow

4:1) wird **114** als farbloser Schaum isoliert (717 mg, 0.656 mmol, 94 % d. Th.).

R_f 0.44 (Hexan/Ethylacetat 2:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.73 - 7.69 (m, 4H), 7.49 - 7.22 (m, 11H), 7.18 (AA'XX', 2H), 7.07 (AA'XX', 2H), 6.96 (AA'XX', 2H), 6.86 - 6.80 (m, 6H), 6.78 (d, 1H, J = 2.3 Hz), 6.72 (s, 1H), 6.65 (s, 1H), 6.64 (d, 1H, J = 2.3 Hz), 6.20 (t, 1H, J = 5.6 Hz), 5.05 (s, 2H), 4.95 (s, 2H), 4.92 - 4.83 (m, 2H), 4.79 (s, 2H), 3.83 (s), 3.82 (s) [3H], 3.78 (s), 3.77 (s) [3H], 3.75 (s, 3H), 3.73 (s), 3.72 (br. s) [3H], 2.09 - 2.02 (m, 4H), 1.67 (m, 3H), 1.11 (s, 9H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 194.1, 160.0, 159.9, 159.6, 159.3, 158.9, 158.2, 157.4, 153.8, 143.0, 140.1, 136.0, 133.8, 133.8, 130.1, 129.9, 129.8, 129.6, 129.5, 128.9, 128.8, 128.1, 128.0, 126.6, 122.3, 116.1, 114.3, 114.1, 114.0, 112.3, 103.6, 103.4, 103.1, 99.6, 83.7, 78.2, 76.2, 70.3, 70.1, 69.6, 66.0, 56.2, 55.6, 55.5, 35.4, 27.0, 19.5, 15.2, 3.6; IR 3069, 3044, 2998, 2955, 2931, 2856, 2835, 1605, 1585, 1514, 1490, 1461, 1429, 1365, 1322, 1302, 1275, 1249, 1192, 1151, 1104, 1032, 999, 821, 770, 742, 703, 690, 612, 503 cm^{-1} ; MS (ESIpos) 1131 [1092 [M] + K^+], 1115 [1092 [M] + Na^+], 1099 [1092 [M] + Li^+], 961 [1092 [M] - 154 [$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ + COS] + Na^+], 939 [1092 [M] - 154 [$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ + COS] + H^+]; $\text{C}_{67}\text{H}_{68}\text{O}_{10}\text{SSi}$ (1093.42) ber. C, 73.60; H, 6.27; gef. C, 73.49; H, 6.18.

Thiokohlensäure-*O*-{1-[4'-(*tert*-butyl-diphenylsilanyloxymethyl)-6-methoxy-4,2',6'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-biphenyl-2-yl]-oct-6-ynyl}-ester-*O*-phenylester (115)

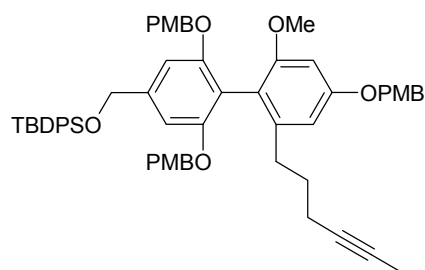


Alkohol **113** (1.000 g, 1.015 mmol) wird gemäß **AAV 4** mit Chlorthioameisensäure-*O*-phenylester (350 mg, 281 μ l, 2.030 mmol, 2 Äq.) und Pyridin (241 mg, 245 μ l, 3.045 mmol, 3 Äq.) in CH_2Cl_2 (60 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, \varnothing = 4 cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1 \rightarrow 6:1 \rightarrow

4:1) wird **115** als farbloser Schaum isoliert (1.030 g, 0.918 mmol, 90 % d. Th.).

R_f 0.47 (Hexan/Ethylacetat 2:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.74 - 7.70 (m, 4H), 7.49 - 7.22 (m, 11H), 7.15 (AA'XX', 2H), 7.10 (AA'XX', 2H), 6.97 (AA'XX', 2H), 6.87 - 6.80 (m, 7H), 6.72 - 6.66 (m, 3H), 6.15 (t, 1H, $J = 6.5$ Hz), 5.07 (s, 2H), 4.97 (s, 2H), 4.93 - 4.91 (m, 2H), 4.80 (s, 2H), 3.84 (m, 3H), 3.79 (s), 3.78 (s) [3H], 3.76 (s, 6H), 1.97 - 1.83 (m, 4H), 1.72 (t, 3H, $J = 2.5$ Hz), 1.33 - 1.18 (m, 4H), 1.14 (s), 1.12 (s) [9H]; $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 194.3, 160.0, 159.9, 159.5, 159.3, 158.8, 158.1, 157.3, 153.8, 143.1, 140.6, 136.0, 133.9, 133.9, 130.1, 129.9, 129.7, 129.5, 128.7, 128.5, 128.2, 128.1, 126.6, 122.4, 116.1, 114.3, 114.1, 114.0, 112.6, 103.7, 103.5, 103.3, 99.4, 84.7, 79.3, 75.6, 70.2, 69.9, 69.7, 66.1, 56.1, 55.6, 55.6, 35.2, 29.1, 27.1, 24.4, 19.6, 18.8, 3.5; IR 3039, 3070, 2998, 2932, 2856, 2835, 1605, 1585, 1514, 1490, 1461, 1429, 1419, 1364, 1322, 1303, 1288, 1249, 1193, 1152, 1105, 1034, 999, 939, 822, 770, 742, 704, 691, 613, 504 cm^{-1} ; MS (ESIpos) 1143 [1120 [M] + Na] $^+$, 989 [1120 [M] - 154 [C₆H₅OH + COS] + Na] $^+$, 967 [1120 [M] - 154 [C₆H₅OH + COS] + H] $^+$; C₆₉H₇₂O₁₀Si (1121.48) ber. C, 73.90; H, 6.47; gef. C, 74.06; H, 6.40.

***tert*-Butyl-[6'-hex-4-inyl-2'-methoxy-2,6,4'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-biphenyl-4-ylmethoxy]-diphenylsilan (109)**



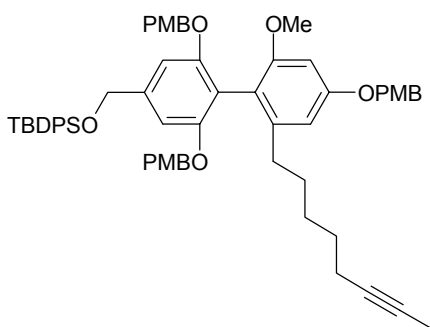
Thiocarbonat **114** (621 mg, 0.568 mmol) wird nach **AAV 5** mit Tributylzinnhydrid (331 mg, 306 μl , 1.136 mmol, 2 Äq.) und AIBN (93.3 mg, 0.568 mmol, 1 Äq.) in Toluol (40 ml) umgesetzt. Nach Flashchromatographie an Kieselgel (l = 15 cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (1 l Hexan \rightarrow 10:1 \rightarrow 6:1 \rightarrow 4:1) isoliert man **109** als farbloses Öl (444 mg,

0.472 mmol, 83 % d. Th.).

R_f 0.48 (Hexan/Ethylacetat 2:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.71 (m, 4H), 7.49 - 7.38 (m, 8H), 7.12 (AA'XX', 4H), 6.94 (AA'XX', 2H), 6.81 (AA'XX', 4H), 6.68 (s, 2H), 6.56 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz), 6.50 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz), 5.01 (s, 2H), 4.91 (s, 4H), 4.77 (s, 2H), 3.83 (s, 3H), 3.76 (s, 6H), 3.69 (s, 3H), 2.42 (t, 2H, $J = 7.7$ Hz), 1.94 (m, 2H), 1.67 (t, 3H, $J = 2.4$ Hz), 1.56 (m, 2H), 1.11 (s, 9H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 159.9, 159.5, 159.4, 158.8, 157.8, 143.6, 142.2, 136.0, 133.8, 130.1, 130.0, 129.8, 129.8, 128.7, 128.1, 116.3, 114.5, 114.2, 114.1, 106.5, 103.9, 97.1, 79.3, 75.7, 70.2, 70.1, 66.1, 55.9, 55.6, 55.5, 33.3, 30.0, 27.0, 19.5, 18.7, 3.5; IR 3070, 3045, 2997, 2954, 2932, 2857, 1602, 1580, 1514, 1461, 1428, 1372, 1323, 1303, 1249, 1174, 1150, 1105, 1035, 1000, 940, 824, 742, 704, 611, 506 cm^{-1} ;

MS (EI) m/z (rel. Intensität) 941 (1), 940 ($[M^+]$ 2), 820 (2), 819 (2), 818 (3), 699 (<1), 241 (<1), 199 (<1), 122 (9), 121 (100), 77 (<1); $C_{60}H_{64}O_8Si$ (941.25) ber. C, 76.56; H, 6.85; gef. C, 76.63; H, 6.96.

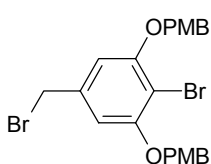
***tert*-Butyl-[6'-methoxy-2,6,4'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-2'-oct-6-ynyl-biphenyl-4-ylmethoxy]-diphenylsilan (110)**



Thiocarbonat **115** (995 mg, 0.887 mmol) wird gemäß **AAV 5** mit Tributylzinnhydrid (516 mg, 477 μ l, 1.774 mmol, 2 Äq.) und AIBN (146 mg, 0.887 mmol, 1 Äq.) in Toluol (40 ml) umgesetzt. Nach Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, \varnothing = 4 cm) mit Hexan/Ethylacetat (1 l Hexan \rightarrow 10:1 \rightarrow 6:1 \rightarrow 4:1) wird **110** als farbloses Öl isoliert (650 mg, 0.671 mmol, 76 % d. Th.).

R_f 0.50 (Hexan/Ethylacetat 2:1); 1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.74 - 7.70 (m, 4H), 7.50 - 7.39 (m, 8H), 7.13 (AA'XX', 4H), 6.95 (AA'XX', 2H), 6.82 (AA'XX', 4H), 6.69 (s, 2H), 6.56 (d, 1H, J = 2.3 Hz), 6.50 (d, 1H, J = 2.3 Hz), 5.03 (s, 2H), 4.92 (s, 4H), 4.78 (s, 2H), 3.83 (s, 3H), 3.77 (s, 6H), 3.71 (s, 3H), 2.34 (t, 2H, J = 7.7 Hz), 1.96 (m, 2H), 1.71 (t, 3H, J = 2.6 Hz), 1.45 - 1.18 (m, 6H), 1.12 (s, 9H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 159.9, 159.5, 159.4, 158.7, 157.8, 144.4, 142.2, 136.0, 133.9, 130.1, 130.0, 129.8, 128.6, 128.1, 116.2, 114.7, 114.2, 114.1, 106.4, 104.0, 96.9, 79.6, 75.4, 70.2, 70.1, 66.1, 55.9, 55.6, 55.5, 34.0, 30.1, 29.3, 29.0, 27.1, 19.6, 18.8, 3.5; IR 3070, 3046, 2998, 2931, 2835, 1612, 1602, 1580, 1514, 1462, 1428, 1418, 1371, 1323, 1302, 1249, 1174, 1150, 1102, 1035, 999, 938, 822, 742, 703, 612, 505 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 969 (<1), 968 ($[M^+]$ 1), 849 (3), 848 (7), 847 (10), 122 (9), 121 (100); $C_{62}H_{68}O_8Si$ (969.30) ber. C, 76.83; H, 7.07; gef. C, 76.72; H, 7.11.

2-Brom-5-brommethyl-1,3-bis-(4-methoxy-benzyloxy)-benzol (116)



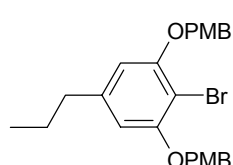
Bei 0 °C werden **46** (1.000 g, 2.177 mmol), Lithiumbromid (567 mg, 6.532 mmol, 3 Äq.) und 2,6-Lutidin (467 mg, 506 μ l, 4.354 mmol, 2 Äq.) in THF (10 ml) vorgelegt. Eine Lösung von Methansulfonsäureanhydrid (455 mg, 2.613 mmol, 1.2 Äq.) in THF (5 ml) wird zugesetzt, und es wird 48 h

bei RT gerührt. Es wird mit H_2O versetzt und mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt, und der Rückstand wird durch Flashchromato-

graphie an Kieselgel (l = 15 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (4:1) gereinigt. **116** wird als farbloser Feststoff erhalten (875 mg, 1.676 mmol, 77 % d. Th.).

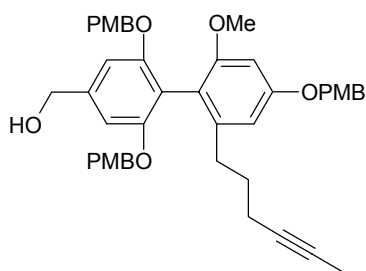
Schmp. 98 °C; R_f 0.64 (Hexan/Ethylacetat 1:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.41 (AA'XX', 4H), 6.94 (AA'XX', 4H), 6.72 (s, 2H), 5.07 (s, 4H), 4.46 (s, 2H), 3.81 (s, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 160.0, 156.8, 138.7, 129.4, 128.7, 114.3, 107.6, 102.8, 71.3, 55.6, 33.9; IR 3009, 2959, 2933, 2876, 2836, 1611, 1586, 1516, 1462, 1429, 1377, 1326, 1301, 1247, 1215, 1175, 1095, 1028, 951, 929, 854, 820, 775, 711, 662, 623, 610, 510 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 520 ($[\text{M}^+] < 1$), 443 (1), 441 (1), 241 (2), 122 (13), 121 (100), 78 (4), 77 (4); $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{O}_4$ (522.23) ber. C, 52.90; H, 4.25; gef. C, 52.92; H, 4.29.

2-Brom-1,3-bis-(4-methoxy-benzyloxy)-5-propyl-benzol (**117**)



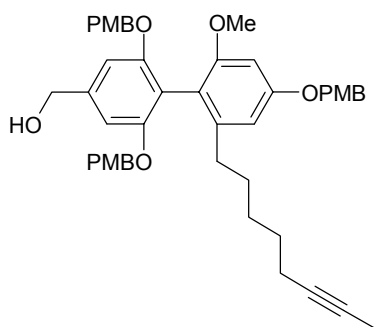
Bei -30 °C wird eine Lösung von Ethylmagnesiumbromid (0.1 M in THF, 1.91 ml, 0.191 mmol, 1 Äq.) in THF (2 ml) innerhalb von 15 min zu einer Lösung von **116** (100 mg, 0.191 mmol) und Li_2CuCl_4 (0.1 M in THF, 96 μl , 0.0096 mmol, 5 Mol-%) in THF (5 ml) zugetropft, wobei ein Farbumschlag von rot nach schwarz auftritt. Es wird 3 h bei -30 °C bis -10 °C gerührt, dann wird die Reaktion durch Zugabe von 2 N HCl beendet. Es wird mit MTBE extrahiert, mit ges. NaHCO_3 -Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 15 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (8:1) gereinigt. **117** wird als farbloses Öl isoliert (63.0 mg, 0.134 mmol, 70 % d. Th.).

R_f 0.70 (Hexan/Ethylacetat 1:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.41 (AA'XX', 4H), 6.93 (AA'XX', 4H), 6.52 (s, 2H), 5.05 (s, 4H), 3.81 (s, 6H), 2.55 (t, 2H, $J = 7.6$ Hz), 1.63 (sext, 2H, $J = 7.5$ Hz), 0.93 (t, 3H, $J = 7.4$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 159.9, 156.4, 143.9, 129.4, 129.2, 114.2, 107.5, 99.6, 71.1, 55.6, 38.7, 24.8, 13.8; IR 3066, 3010, 2963, 2935, 2865, 2837, 1613, 1585, 1517, 1466, 1453, 1433, 1418, 1374, 1316, 1302, 1256, 1242, 1178, 1147, 1108, 1079, 1027, 930, 854, 828, 817, 773, 684, 655, 613, 588, 545, 514 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 472 ($[\text{M} + 2]^+ < 1$), 470 ($[\text{M}^+] < 1$), 391 (< 1), 269 (< 1), 241 (< 1), 122 (11), 121 (100), 78 (2), 77 (3).

[6'-Hex-4-ynyl-2'-methoxy-2,6,4'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-biphenyl-4-yl]-methanol (118)

109 (78.0 mg, 0.083 mmol) wird nach **AAV 6** mit Tetrabutylammoniumfluorid (Trihydrat, 39.2 mg, 0.124 mmol, 1.5 Äq.) in THF (10 ml) umgesetzt. Nach Flashchromatographie an Kieselgel (l = 10 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (1:1) erhält man **118** als farbloses Öl (54.0 mg, 0.077 mmol, 99 % d. Th.).

R_f 0.12 (Hexan/Ethylacetat 2:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.40 (AA'XX', 2H), 7.14 (AA'XX', 4H), 6.93 (AA'XX', 2H), 6.82 (AA'XX', 4H), 6.71 (s, 2H), 6.55 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz), 6.47 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz), 5.00 (s, 2H), 4.94 (s, 4H), 4.66 (d, 2H, $J = 5.7$ Hz), 3.82 (s, 3H), 3.77 (s, 6H), 3.66 (s, 3H), 2.40 (t, 2H, $J = 7.7$ Hz), 1.92 (m, 2H), 1.81 (t, 1H, $J = 5.9$ Hz), 1.68 (t, 3H, $J = 2.5$ Hz), 1.54 (m, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 159.9, 159.6, 159.5, 158.7, 158.0, 143.5, 142.4, 129.9, 129.8, 129.7, 128.8, 116.1, 115.2, 114.2, 114.0, 106.5, 104.7, 97.1, 79.3, 75.7, 70.3, 70.1, 65.7, 55.9, 55.6, 55.6, 33.3, 30.0, 18.7, 3.5; IR 3439, 3063, 3035, 2997, 2933, 2864, 2835, 1612, 1603, 1584, 1514, 1461, 1431, 1417, 1383, 1323, 1303, 1248, 1174, 1149, 1102, 1032, 999, 821, 773 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 703 (<1), 702 ($[\text{M}^+]$ 2), 582 (1), 581 (2), 461 (<1), 122 (9), 121 (100), 91 (1), 77 (<1); HR-MS (ESIpos) ($\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{O}_8 + \text{Na}$) ber. 725.3090, gef. 725.3092; $\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{O}_8$ (702.84) ber. C, 75.19; H, 6.60; gef. C, 75.26; H, 6.55.

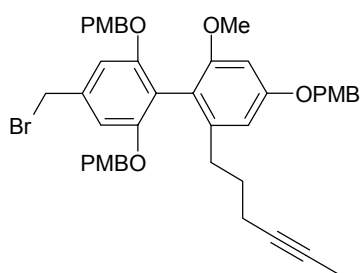
[2'-Methoxy-2,6,4'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-6'-oct-6-ynyl-biphenyl-4-yl]-methanol (119)

110 (620 mg, 0.640 mmol) wird gemäß **AAV 6** mit Tetrabutylammoniumfluorid (Trihydrat, 242 mg, 0.768 mmol, 1.2 Äq.) in THF (40 ml) umgesetzt. Nach Flashchromatographie an Kieselgel (l = 15 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (1:1) wird **119** als farbloses Öl erhalten (450 mg, 0.616 mmol, 96 % d. Th.).

R_f 0.14 (Hexan/Ethylacetat 2:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.44 (AA'XX', 2H), 7.18 (AA'XX', 4H), 6.98 (AA'XX', 2H), 6.86 (AA'XX', 4H), 6.75 (s, 2H), 6.60 (d, 1H, $J = 2.4$ Hz), 6.52 (d, 1H, $J = 2.4$ Hz), 5.05 (s, 2H), 4.98 (s, 4H), 4.68 (br. s, 2H), 3.84 (s, 3H), 3.80 (s, 6H), 3.70 (s, 3H), 2.37 (t, 2H, $J = 7.8$ Hz), 2.15 (m, 1H), 1.95 (m, 2H), 1.77 (t, 3H, $J = 2.5$ Hz), 1.48 - 1.20 (m, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 159.9, 159.5, 159.5, 158.7, 157.9, 144.3, 142.6, 130.0, 129.8, 128.7, 116.0, 115.3, 114.2, 114.0, 106.5, 104.8, 96.9, 79.7, 75.5, 70.3, 70.0, 65.7, 55.9, 55.6, 55.5, 34.0, 30.0, 29.1, 28.9, 18.7, 3.5;

IR 3435, 3071, 2998, 2932, 2857, 2835, 1612, 1602, 1580, 1515, 1461, 1430, 1418, 1376, 1322, 1302, 1248, 1175, 1150, 1101, 1065, 1033, 1000, 972, 822, 769, 624, 511 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 731 (1), 730 ($[\text{M}^+]$ 2), 610 (2), 609 (5), 314 (<1), 294 (2), 122 (11), 121 (100); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($\text{C}_{46}\text{H}_{50}\text{O}_8 + \text{H}$) ber. 731.3584, gef. 731.3582; $\text{C}_{46}\text{H}_{50}\text{O}_8$ (730.90) ber. C, 75.59; H, 6.90; gef. C, 75.66; H, 7.06.

4'-Brommethyl-6-hex-4-ynyl-2-methoxy-4,2',6'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-biphenyl (120)

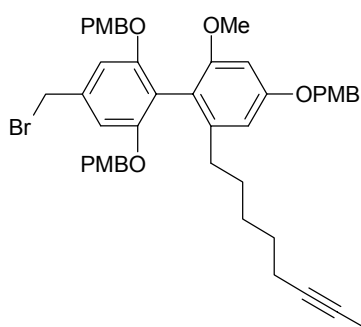


118 (330 mg, 0.470 mmol) wird gemäß **AAV 7** stufenweise zunächst mit Triethylamin (71.3 mg, 98.2 μl , 0.704 mmol, 1.5 Äq.) und Methansulfonsäureanhydrid (123 mg, 0.704 mmol, 1.5 Äq.) in CH_2Cl_2 (20 ml) und dann weiter mit Lithiumbromid (408 mg, 4.696 mmol, 10 Äq.) in THF (30 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 15 \text{ cm}$,

$\varnothing = 2 \text{ cm}$) mit Hexan/Ethylacetat (3:1) erhält man **120** als farbloses Öl (274 mg, 0.358 mmol, 76 % d. Th. (zwei Stufen)).

R_f 0.38 (Hexan/Ethylacetat 2:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.42 (AA'XX', 2H), 7.17 (AA'XX', 4H), 6.96 (AA'XX', 2H), 6.85 (AA'XX', 4H), 6.77 (s, 2H), 6.57 (d, 1H, $J = 2.3 \text{ Hz}$), 6.50 (d, 1H, $J = 2.3 \text{ Hz}$), 5.03 (s, 2H), 4.96 (s, 4H), 4.54 (s, 2H), 3.83 (s, 3H), 3.79 (s, 6H), 3.69 (s, 3H), 2.43 (t, 2H, $J = 7.7 \text{ Hz}$), 1.96 (m, 2H), 1.72 (t, 3H, $J = 2.5 \text{ Hz}$), 1.57 (m, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 159.9, 159.6, 159.6, 158.7, 158.0, 143.4, 138.5, 129.8, 129.7, 129.6, 128.9, 116.6, 115.6, 114.2, 114.1, 107.1, 106.5, 97.1, 79.3, 75.7, 70.5, 70.1, 55.9, 55.6, 55.6, 34.8, 33.2, 30.0, 18.6, 3.6; IR 3067, 3034, 2999, 2958, 2929, 2864, 2835, 1613, 1577, 1515, 1458, 1419, 1379, 1326, 1304, 1250, 1173, 1153, 1101, 1034, 999, 818, 772, 704, 655, 634, 505 cm^{-1} ; MS (ESIpos) 787 [$764 [\text{M}] + \text{Na}^+$]; $\text{C}_{44}\text{H}_{45}\text{BrO}_7$ (765.74) ber. C, 69.02; H, 5.92; gef. C, 69.11; H, 5.84.

4'-Brommethyl-2-methoxy-4,2',6'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-6-oct-6-ynyl-biphenyl (121)

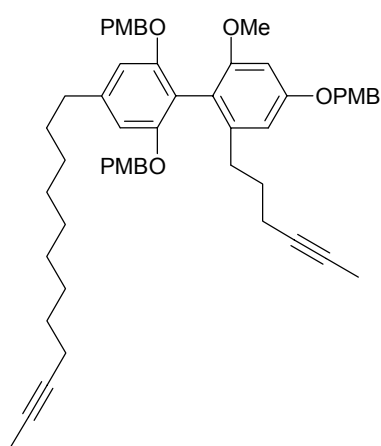


119 (438 mg, 0.599 mmol) wird nach **AAV 7** stufenweise zunächst mit Triethylamin (91.0 mg, 125 μl , 0.899 mmol, 1.5 Äq.) und Methansulfonsäureanhydrid (157 mg, 0.899 mmol, 1.5 Äq.) in CH_2Cl_2 (40 ml) umgesetzt, danach weiter mit Lithiumbromid (520 mg, 5.993 mmol, 10 Äq.) in THF (35 ml). Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel

($l = 10$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (3:1) wird **121** als farbloses Öl isoliert (385 mg, 0.485 mmol, 81 % d. Th. (zwei Stufen)).

R_f 0.40 (Hexan/Ethylacetat 2:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.41 (AA'XX', 2H), 7.15 (AA'XX', 4H), 6.95 (AA'XX', 2H), 6.84 (AA'XX', 4H), 6.75 (s, 2H), 6.55 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz), 6.48 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz), 5.02 (s, 2H), 4.95 (s, 4H), 4.53 (s, 2H), 3.83 (s, 3H), 3.78 (s, 6H), 3.69 (s, 3H), 2.31 ((t), 2H, $J = 7.8$ Hz), 1.94 (m, 2H), 1.74 (t, 3H, $J = 2.5$ Hz), 1.44 - 1.14 (m, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 159.9, 159.6, 158.6, 157.9, 144.3, 138.5, 129.8, 129.7, 129.7, 128.8, 116.8, 115.5, 114.2, 114.1, 107.2, 106.4, 96.9, 79.6, 75.4, 70.4, 70.1, 55.9, 55.6, 55.6, 34.9, 34.0, 30.0, 29.2, 28.9, 18.8, 3.5; IR 3064, 3035, 2999, 2934, 2858, 2836, 1612, 1600, 1578, 1514, 1461, 1431, 1419, 1376, 1324, 1303, 1248, 1175, 1152, 1100, 1034, 1000, 954, 824, 736, 705, 655, 635, 517 cm^{-1} ; MS (ESIpos) 815 [$792\text{ [M]} + \text{Na}^+$]; $\text{C}_{46}\text{H}_{49}\text{BrO}_7$ (793.80) ber. C, 69.60; H, 6.22; gef. C, 69.54; H, 6.18.

4'-Dodec-10-ynyl-6-hex-4-ynyl-2-methoxy-4,2',6'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-biphenyl (**123**)

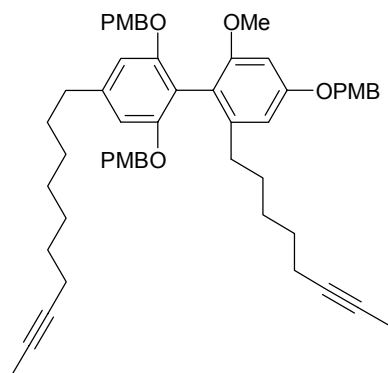


120 (265 mg, 0.346 mmol) wird nach **AAV 8** mit Undec-9-ynylmagnesiumbromid (**122**, $m = 3$) (0.3 M in THF, 3.46 ml, 1.038 mmol, 3 Äq.) und Li_2CuCl_4 (0.1 M in THF, 692 μl , 0.069 mmol, 20 Mol-%) in THF (20 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an neutralem Alox ($l = 15$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1 \rightarrow 8:1 \rightarrow 6:1) wird **123** als farbloses Öl erhalten (232 mg, 0.277 mmol, 80 % d. Th.).

R_f 0.50 (Hexan/Ethylacetat 2:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.41 (AA'XX', 2H), 7.15 (AA'XX', 4H), 6.95 (AA'XX', 2H), 6.84 (AA'XX', 4H), 6.56 ((d), 1H), 6.55 (s, 2H), 6.48 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz), 5.02 (s, 2H), 4.93 (s, 4H), 3.83 (s, 3H), 3.78 (s, 6H), 3.68 (s, 3H), 2.62 ((t), 2H, $J = 7.8$ Hz), 2.41 ((t), 2H, $J = 7.7$ Hz), 2.13 (m, 2H), 1.93 (m, 2H), 1.77 (t, 3H, $J = 2.6$ Hz), 1.70 (t, 3H, $J = 2.5$ Hz), 1.70 - 1.29 (m, 16H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 159.9, 159.5, 159.4, 158.8, 157.7, 144.1, 143.6, 130.2, 129.8, 128.8, 116.4, 114.2, 114.0, 113.5, 106.7, 106.5, 97.1, 79.6, 79.4, 75.7, 75.5, 70.3, 70.1, 55.9, 55.6, 55.6, 36.9, 33.3, 31.6, 30.0, 29.9, 29.9, 29.6, 29.6, 29.3, 19.0, 18.7, 3.5, 3.5; IR 3062, 3035, 2994, 2925, 2854, 2835, 1606, 1577, 1515, 1462, 1436, 1420, 1384, 1363, 1344, 1322, 1302, 1248, 1177, 1166, 1148, 1104, 1086, 1061, 1037, 993, 960, 922, 857, 830, 814, 767, 746, 719, 649, 627, 608, 565, 519, 504 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 836 ($[\text{M}^+]$ 3), 835 (4), 717 (2),

716 (6), 715 (11), 566 (1), 122 (9), 121 (100); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($C_{55}H_{64}O_7 + H$) ber. 837.4730, gef. 837.4724; $C_{55}H_{64}O_7$ (837.11) ber. C, 78.91; H, 7.71; gef. C, 79.08; H, 7.80.

4'-Dec-8-ynyl-2-methoxy-4,2',6'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-6-oct-6-ynyl-biphenyl (**124**)

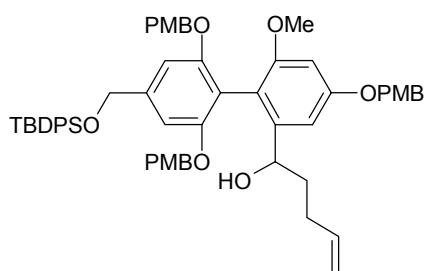


121 (260 mg, 0.328 mmol) wird gemäß **AAV 8** mit Non-7-ynylmagnesiumbromid (**122**, $m = 1$) (0.3 M in THF, 3.28 ml, 0.983 mmol, 3 Äq.) und Li_2CuCl_4 (0.1 M in THF, 655 μ l, 0.066 mmol, 20 Mol-%) in THF (20 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an neutralem Alox ($l = 20$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1 \rightarrow 8:1 \rightarrow 6:1) wird **124** als farbloses Öl erhalten (200 mg, 0.239 mmol, 73 % d. Th.).

R_f 0.52 (Hexan/Ethylacetat 2:1); 1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.41 (AA'XX', 2H), 7.14 (AA'XX', 4H), 6.94 (AA'XX', 2H), 6.83 (AA'XX', 4H), 6.54 ((d), 1H), 6.54 (s, 2H), 6.47 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz), 5.02 (s, 2H), 4.92 (s, 4H), 3.82 (s, 3H), 3.78 (s, 6H), 3.68 (s, 3H), 2.64 ((t), 2H, $J = 7.7$ Hz), 2.31 ((t), 2H, $J = 7.7$ Hz), 2.13 (m, 2H), 1.93 (m, 2H), 1.77 (t, 3H, $J = 2.6$ Hz), 1.73 (t, 3H, $J = 2.5$ Hz), 1.72 - 1.15 (m, 16H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 159.9, 159.5, 159.4, 158.8, 157.7, 144.5, 144.0, 130.2, 129.8, 129.8, 128.8, 116.3, 114.2, 114.0, 113.6, 106.7, 106.4, 96.9, 79.6, 79.6, 75.5, 75.3, 70.3, 70.0, 55.9, 55.6, 55.5, 36.9, 34.0, 31.6, 30.0, 29.7, 29.6, 29.4, 29.2, 29.2, 29.0, 19.0, 18.8, 3.5; IR 3063, 3034, 2998, 2931, 2856, 2837, 1612, 1601, 1585, 1576, 1514, 1462, 1429, 1418, 1372, 1322, 1302, 1249, 1174, 1152, 1103, 1036, 1000, 824, 756, 736, 628, 515 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 837 (3), 836 ($[M^+]$ 4), 835 (4), 717 (3), 716 (11), 715 (22), 241 (1), 122 (18), 121 (100); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($C_{55}H_{64}O_7 + H$) ber. 837.4730, gef. 837.4727; $C_{55}H_{64}O_7$ (837.11) ber. C, 78.91; H, 7.71; gef. C, 79.07; H, 7.82.

1-[4'-(*tert*-Butyl-diphenylsilyloxymethyl)-6-methoxy-4,2',6'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-biphenyl-2-yl]-pent-4-en-1-ol (**126**)

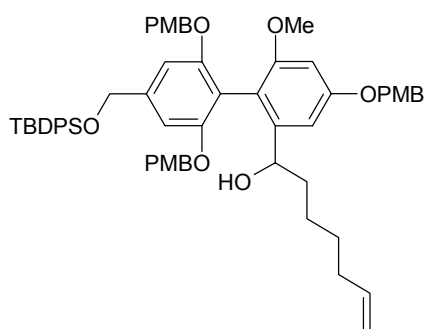
Benzaldehyd **75** (400 mg, 0.450 mmol) wird nach **AAV 3** mit But-3-enylmagnesiumbromid (**125**, $n = 1$) (0.5 M in THF, 2.70 ml, 1.350 mmol, 3 Äq.) in THF (20 ml) umgesetzt (1 h). Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 15$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (4:1) wird **126** als farbloses Öl erhalten (350 mg, 0.370 mmol, 82 % d. Th.).



R_f 0.38 (Hexan/Ethylacetat 2:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.73 - 7.70 (m, 4H), 7.49 - 7.38 (m, 8H), 7.10 (AA'XX', 2H), 7.07 (AA'XX', 2H), 6.94 (AA'XX', 2H), 6.80 (m, 5H), 6.72 (s), 6.69 (s) [2H], 6.55 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz), 5.60 (ddt, 1H, $J = 16.9, 10.2, 6.5$ Hz), 5.04 (s, 2H), 4.91 - 4.78 (m, 6H), 4.77 (s, 2H), 4.40 (t, 1H, $J = 6.5$ Hz), 3.82 (m, 3H),

3.76 (br. s, 6H), 3.70 (br. s, 3H), 2.03 (m, 1H), 1.88 (m, 2H), 1.65 (m, 2H), 1.54 (s, 9H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 160.0, 160.0, 159.7, 159.5, 158.6, 158.2, 157.1, 146.1, 142.7, 139.0, 136.0, 133.8, 130.1, 129.9, 129.8, 129.7, 129.4, 129.1, 128.5, 128.1, 115.2, 114.3, 114.3, 114.2, 114.1, 113.9, 104.6, 104.1, 102.6, 98.7, 71.1, 70.9, 70.2, 70.0, 66.0, 56.0, 55.6, 55.5, 36.4, 30.4, 27.0, 19.5; IR 3452, 3070, 2998, 2955, 2928, 2854, 1639, 1612, 1604, 1585, 1514, 1462, 1428, 1418, 1373, 1323, 1303, 1249, 1175, 1150, 1101, 1032, 999, 911, 822, 777, 742, 702, 607 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 945 (<1), 944 ($[\text{M}^+]$ <1), 824 (2), 823 (3), 808 (2), 807 (3), 806 (4), 752 (2), 751 (3), 688 (2), 687 (4), 629 (2), 122 (14), 121 (100); $\text{C}_{59}\text{H}_{64}\text{O}_9\text{Si}$ (945.24) ber. C, 74.97; H, 6.82; gef. C, 74.86; H, 6.78.

1-[4'-(*tert*-Butyl-diphenylsilyloxy)methyl]-6-methoxy-4,2',6'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-biphenyl-2-yl]-hept-6-en-1-ol (**127**)

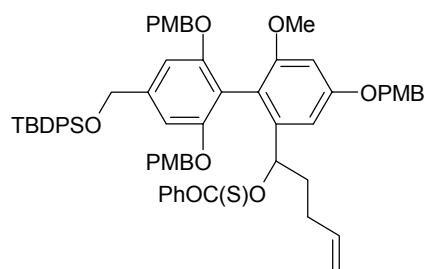


Benzaldehyd **75** (500 mg, 0.562 mmol) wird nach **AAV 3** mit Hex-5-enylmagnesiumbromid (**125**, $n = 3$) (0.4 M in THF, 4.22 ml, 1.687 mmol, 3 Äq.) in THF (30 ml) umgesetzt (1 h). Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 15 cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (4:1) wird **127** als farbloses Öl isoliert (430 mg, 0.442 mmol, 79 % d. Th.).

R_f 0.40 (Hexan/Ethylacetat 2:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.71 (m, 4H), 7.50 - 7.38 (m, 8H), 7.09 (m, 4H), 6.94 (AA'XX', 2H), 6.80 (m, 5H), 6.72 (s) 6.69 (s) [2H], 6.56 (d, 1H, $J = 2.2$ Hz), 5.71 (ddt, 1H, $J = 17.0, 10.3, 6.7$ Hz), 5.05 (s, 2H), 4.95 - 4.83 (m, 6H), 4.77 (s, 2H), 4.37 (t, 1H, $J = 6.6$ Hz), 3.82 (s, 3H), 3.76 (s, 6H), 3.70 (s, 3H), 2.11 - 1.97 (m, 1H), 1.87 (m, 2H), 1.67 - 1.48 (m, 2H), 1.23 - 1.10 (m, 4H), 1.12 (s, 9H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 160.0, 160.0, 159.7, 159.5, 158.5, 158.2, 157.1, 146.3, 142.6, 139.5, 136.0, 133.8, 130.1, 129.9, 129.8, 129.7, 129.4, 129.1, 128.4, 129.1, 115.3, 114.3, 114.2, 114.1, 114.1, 104.6, 104.2, 102.6, 98.6, 71.5, 70.9, 70.1, 70.0, 66.0, 56.0, 55.6, 55.5, 36.9, 34.0, 29.1, 27.1, 25.7, 19.6; IR 3447, 3070, 2998, 2931, 2856, 2835, 1639, 1604, 1585, 1514, 1461,

1428, 1372, 1323, 1303, 1249, 1175, 1150, 1112, 1035, 999, 911, 822, 742, 703, 611, 504 cm^{-1} ;
MS (EI) m/z (rel. Intensität) 972 ($[\text{M}^+] < 1$), 850 (< 1), 834 (1), 833 (2), 779 (< 1), 715 (1), 657
(< 1), 122 (9), 121 (100); $\text{C}_{61}\text{H}_{68}\text{O}_9\text{Si}$ (973.29) ber. C, 75.28; H, 7.04; gef. C, 75.22; H, 7.09.

Thiokohlensäure-*O*-{1-[4'-(*tert*-butyl-diphenylsilanyloxymethyl)-6-methoxy-4,2',6'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-biphenyl-2-yl]-pent-4-enyl}-ester-*O*-phenylester (128)



Alkohol **126** (135 mg, 0.143 mmol) wird nach **AAV 4** mit
Chlorthioameisensäure-*O*-phenylester (49.3 mg, 39.5 μl ,
0.286 mmol, 2 Äq.) und Pyridin (33.9 mg, 34.5 μl ,
0.428 mmol, 3 Äq.) in CH_2Cl_2 (15 ml) umgesetzt. Nach
Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel
($l = 15 \text{ cm}$, $\varnothing = 2 \text{ cm}$) mit Hexan/Ethylacetat (6:1 \rightarrow 4:1)

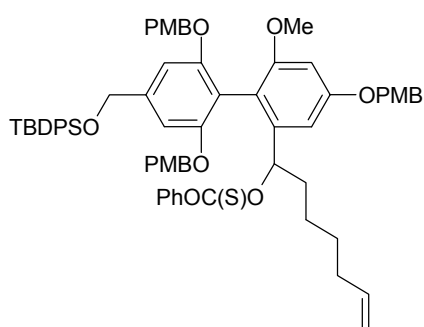
wird **128** als farbloser Schaum isoliert (145 mg, 0.134 mmol, 94 % d. Th.).

R_f 0.43 (Hexan/Ethylacetat 2:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.72 - 7.68 (m, 4H),
7.48 - 7.21 (m, 11H), 7.12 (AA'XX', 2H), 7.07 (AA'XX', 2H), 6.95 (AA'XX', 2H), 6.83 - 6.78
(m, 7H), 6.70 (m), 6.65 (m) [2H], 6.64 (d, 1H, $J = 2.4 \text{ Hz}$), 6.15 (m, 1H), 5.62 (ddt, 1H, $J = 17.0$,
10.4, 6.2 Hz), 5.05 (s, 2H), 4.96 - 4.84 (m, 6H), 4.78 (s, 2H), 3.82 (s, 3H), 3.77 (s, 3H),
3.76 - 3.74 (m, 6H), 1.92 (m, 4H), 1.10 (s, 9H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 194.3, 160.0,
159.9, 159.5, 159.3, 158.8, 158.1, 157.3, 153.8, 143.1, 140.5, 138.1, 136.0, 133.9, 130.1, 129.9,
129.8, 129.7, 129.5, 128.7, 128.6, 128.1, 128.0, 126.6, 122.3, 116.0, 114.8, 114.3, 114.1, 114.0,
112.5, 103.6, 103.5, 103.3, 99.4, 84.4, 70.2, 70.0, 69.6, 66.1, 56.2, 55.6, 55.5, 35.0, 29.4, 27.0,
19.5; IR 3070, 2998, 2954, 2930, 2856, 2835, 1639, 1605, 1586, 1514, 1490, 1461, 1429, 1365,
1322, 1301, 1249, 1193, 1152, 1105, 1034, 1000, 914, 822, 770, 742, 703, 690, 613, 505 cm^{-1} ;
MS (EI) m/z (rel. Intensität) 1046 ($[\text{M} - \text{H}_2\text{S}]^+ < 1$), 926 (2), 807 (2), 806 (5), 805 (4), 752 (2),
751 (4), 750 (5), 749 (8), 686 (2), 685 (2), 670 (2), 642 (2), 641 (3), 631 (2), 630 (2), 629 (4),
550 (2), 199 (8), 135 (2), 122 (9), 121 (100); $\text{C}_{66}\text{H}_{68}\text{O}_{10}\text{SSi}$ (1081.41) ber. C, 73.30; H, 6.33; gef.
C, 73.41; H, 6.30.

Thiokohlensäure-*O*-{1-[4'-(*tert*-butyl-diphenylsilanyloxymethyl)-6-methoxy-4,2',6'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-biphenyl-2-yl]-hept-6-enyl}-ester-*O*-phenylester (129)

Alkohol **127** (380 mg, 0.390 mmol) wird gemäß **AAV 4** mit Chlorthioameisensäure-*O*-
phenylester (135 mg, 108 μl , 0.781 mmol, 2 Äq.) und Pyridin (92.6 mg, 94.2 μl , 1.171 mmol,
3 Äq.) in CH_2Cl_2 (35 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel

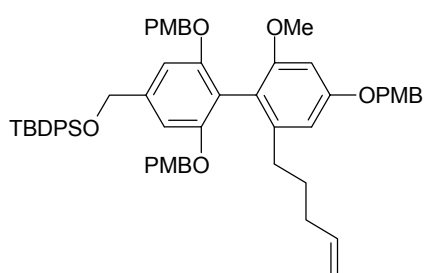
($l = 20$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1 \rightarrow 6:1 \rightarrow 4:1) wird **129** als farbloser Schaum isoliert (339 mg, 0.306 mmol, 78 % d. Th.).



R_f 0.45 (Hexan/Ethylacetat 2:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.71 - 7.68 (m, 4H), 7.47 - 7.20 (m, 11H), 7.11 (AA'XX', 2H), 7.07 (AA'XX', 2H), 6.94 (AA'XX', 2H), 6.82 - 6.77 (m, 7H), 6.69 (br. s), 6.66 (m) [2H], 6.63 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz), 6.13 (t, 1H, $J = 6.4$ Hz), 5.70 (ddt, 1H, $J = 17.0$, 10.2, 6.6 Hz), 5.04 (br. s, 2H), 4.97 - 4.84 (m, 6H), 4.77 (br. s, 2H), 3.82 (m, 3H), 3.77 (s), 3.76 (s), 3.74 (s), 3.73 (s)

[9H], 1.85 (m, 4H), 1.22 - 1.14 (m, 4H), 1.10 (s, 9H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 194.3, 160.0, 159.9, 159.5, 159.3, 158.7, 158.1, 157.3, 153.8, 143.1, 140.7, 139.3, 136.0, 133.9, 130.1, 129.9, 129.6, 129.5, 128.7, 128.4, 128.1, 128.1, 126.6, 122.3, 116.0, 114.3, 114.1, 114.0, 112.6, 103.6, 103.5, 103.4, 99.4, 84.8, 70.2, 70.0, 69.6, 66.1, 56.1, 55.6, 55.5, 35.5, 33.9, 29.0, 27.0, 24.6, 19.5; IR 3070, 2998, 2931, 2856, 2835, 1639, 1605, 1585, 1514, 1490, 1461, 1429, 1364, 1322, 1302, 1286, 1249, 1193, 1152, 1106, 1034, 998, 938, 912, 823, 769, 742, 704, 690, 611 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 1074 ($[\text{M} - \text{H}_2\text{S}]^+ < 1$), 955 (2), 954 (2), 835 (3), 834 (5), 833 (5), 777 (2), 714 (2), 713 (3), 657 (2), 199 (3), 135 (2), 122 (11), 121 (100); $\text{C}_{68}\text{H}_{72}\text{O}_{10}\text{SSi}$ (1109.47) ber. C, 73.62; H, 6.54; gef. C, 73.49; H, 6.46.

***tert*-Butyl-[2'-methoxy-2,6,4'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-6'-pent-4-enyl-biphenyl-4-ylmethoxy]-diphenylsilan (**130**)**



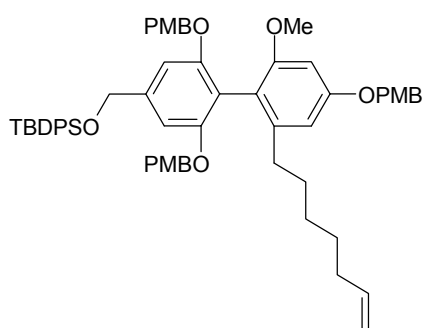
128 (320 mg, 0.296 mmol) wird nach **AAV 5** mit Tributylzinnhydrid (172 mg, 159 μl , 0.592 mmol, 2 Äq.) und AIBN (9.7 mg, 0.059 mmol, 0.2 Äq.) in Toluol (30 ml) umgesetzt. Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 15$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (1 l Hexan \rightarrow 10:1 \rightarrow 6:1) liefert **130** als farbloses Öl (268 mg, 0.228 mmol, 97 % d. Th.).

97 % d. Th.).

R_f 0.45 (Hexan/Ethylacetat 2:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.72 (m, 4H), 7.49 - 7.39 (m, 8H), 7.12 (AA'XX', 4H), 6.94 (AA'XX', 2H), 6.81 (AA'XX', 4H), 6.69 (s, 2H), 6.56 (m, 1H), 6.50 (m, 1H), 5.65 (ddt, 1H, $J = 16.9$, 10.2, 6.6 Hz), 5.02 (s, 2H), 4.95 - 4.84 (m, 6H), 4.78 (s, 2H), 3.82 (m, 3H), 3.77 (m, 6H), 3.71 (m, 3H), 2.36 (t, 2H, $J = 7.8$ Hz), 1.90 (m, 2H), 1.52 (m, 2H), 1.12 (s, 9H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 159.9, 159.5, 159.4, 158.8, 157.8,

144.2, 142.2, 139.3, 136.0, 133.9, 130.1, 130.0, 129.8, 128.7, 128.7, 128.1, 116.2, 114.6, 114.3, 114.3, 114.1, 106.5, 104.0, 97.0, 70.2, 70.1, 66.1, 55.9, 55.6, 55.5, 33.8, 33.7, 29.8, 27.1, 19.6; IR 3070, 3047, 2998, 2954, 2932, 2857, 2835, 1638, 1612, 1602, 1584, 1514, 1462, 1429, 1418, 1373, 1324, 1303, 1249, 1174, 1150, 1111, 1035, 1000, 954, 912, 823, 741, 704, 612, 505 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 929 (1), 928 ($[\text{M}^+]$ 1), 810 (1), 809 (4), 808 (9), 807 (12), 241 (2), 199 (1), 135 (2), 123 (1), 122 (22), 121 (100), 91 (1), 77 (1); $\text{C}_{59}\text{H}_{64}\text{O}_8\text{Si}$ (929.24) ber. C, 76.26; H, 7.03; gef. C, 76.30; H, 7.03.

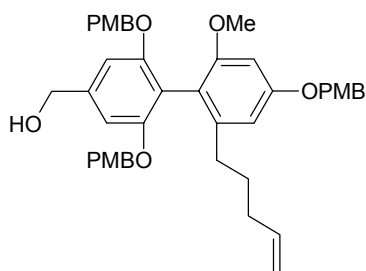
***tert*-Butyl-[6'-hept-6-enyl-2'-methoxy-2,6,4'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-biphenyl-4-ylmethoxy]-diphenylsilan (131)**



Thiocarbonat **129** (325 mg, 0.293 mmol) wird gemäß **AAV 5** mit Tributylzinnhydrid (171 mg, 158 μl , 0.586 mmol, 2 Äq.) und AIBN (9.6 mg, 0.059 mmol, 0.2 Äq.) in Toluol (25 ml) umgesetzt. Nach Flashchromatographie an Kieselgel (l = 15 cm, \varnothing = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (1 l Hexan \rightarrow 10:1 \rightarrow 6:1) wird **131** als farbloses Öl erhalten (230 mg, 0.240 mmol, 82 % d. Th.).

R_f 0.48 (Hexan/Ethylacetat 2:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.72 (m, 4H), 7.50 - 7.39 (m, 8H), 7.13 (AA'XX', 4H), 6.96 (AA'XX', 2H), 6.81 (AA'XX', 4H), 6.69 (s, 2H), 6.57 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz), 6.50 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz), 5.75 (ddt, 1H, $J = 17.0, 10.2, 6.6$ Hz), 5.03 (s, 2H), 4.96 - 4.86 (m, 2H), 4.92 (s, 4H), 4.78 (s, 2H), 3.83 (s, 3H), 3.77 (s, 6H), 3.71 (s, 3H), 2.34 (t, 2H, $J = 7.8$ Hz), 1.91 (m, 2H), 1.42 (m, 2H), 1.30 - 1.11 (m, 4H), 1.12 (s, 9H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 159.9, 159.5, 159.4, 158.7, 157.8, 144.5, 142.2, 139.6, 136.0, 133.9, 130.1, 129.8, 128.6, 128.1, 116.2, 114.7, 114.2, 114.1, 106.4, 104.0, 96.9, 70.2, 70.1, 66.1, 55.9, 55.6, 55.5, 34.1, 34.0, 30.4, 29.3, 29.1, 27.1, 19.6; IR 3070, 2998, 2931, 2856, 1639, 1612, 1602, 1580, 1514, 1462, 1429, 1418, 1373, 1323, 1303, 1249, 1174, 1150, 1111, 1035, 999, 939, 910, 822, 742, 704, 613, 505 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 957 (2), 956 ($[\text{M}^+]$ 3), 837 (5), 836 (12), 835 (15), 241 (2), 122 (15), 121 (100); $\text{C}_{61}\text{H}_{68}\text{O}_8\text{Si}$ (957.29) ber. C, 76.54; H, 7.16; gef. C, 76.64; H, 7.10.

[2'-Methoxy-2,6,4'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-6'-pent-4-enyl-biphenyl-4-yl]-methanol
(132)

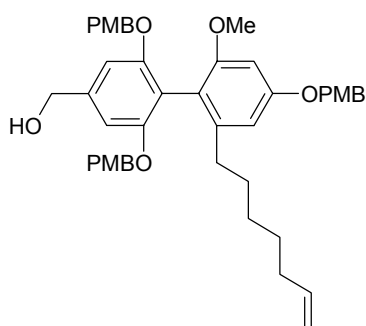


130 (45.0 mg, 0.048 mmol) wird gemäß **AAV 6** mit Tetrabutylammoniumfluorid (Trihydrat, 22.9 mg, 0.073 mmol, 1.5 Äq.) in THF (5 ml) umgesetzt. Nach Flashchromatographie an Kieselgel (l = 10 cm, Ø = 1 cm) mit Hexan/Ethylacetat (1:1) erhält man **132** als farbloses Öl (33.0 mg, 0.048 mmol, 99 % d. Th.).

R_f 0.11 (Hexan/Ethylacetat 2:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2)

δ 7.41 (AA'XX', 2H), 7.13 (AA'XX', 4H), 6.94 (AA'XX', 2H), 6.82 (AA'XX', 4H), 6.71 (s, 2H), 6.55 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz), 6.48 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz), 5.64 (ddt, 1H, $J = 17.0, 10.4, 6.6$ Hz), 5.02 (s, 2H), 4.94 (s, 4H), 4.90 - 4.82 (m, 2H), 4.66 (br. s, 2H), 3.82 (s, 3H), 3.77 (s, 6H), 3.67 (s, 3H), 2.34 (t, 2H, $J = 7.8$ Hz), 1.92 - 1.84 (m, 3H), 1.48 (m, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 159.9, 159.5, 159.5, 158.7, 158.0, 144.1, 142.4, 139.3, 129.9, 129.8, 128.8, 128.8, 116.0, 115.3, 114.3, 114.2, 114.0, 106.5, 104.7, 97.0, 70.3, 70.1, 65.7, 55.9, 55.6, 55.6, 33.8, 33.7, 29.8; IR 3427, 3072, 3037, 2997, 2933, 2865, 2835, 1638, 1612, 1602, 1580, 1515, 1461, 1430, 1418, 1376, 1322, 1303, 1249, 1175, 1150, 1103, 1033, 1000, 913, 822, 774, 705, 626, 514 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 691 (2), 690 ($[\text{M}^+]$ 4), 571 (2), 570 (6), 569 (9), 450 (1), 449 (2), 241 (1), 156 (1), 122 (15), 121 (100), 91 (1), 78 (1), 77 (2); HR-MS (ESIpos) ($\text{C}_{43}\text{H}_{46}\text{O}_8 + \text{Na}$) ber. 713.3090, gef. 713.3084; $\text{C}_{43}\text{H}_{46}\text{O}_8$ (690.83) ber. C, 74.76; H, 6.71; gef. C, 74.80; H, 6.65.

[6'-Hept-6-enyl-2'-methoxy-2,6,4'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-biphenyl-4-yl]-methanol
(133)



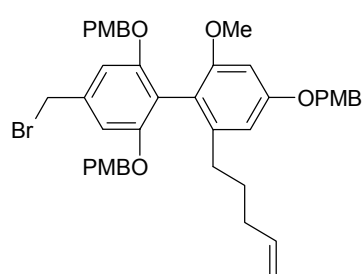
131 (210 mg, 0.219 mmol) wird nach **AAV 6** mit Tetrabutylammoniumfluorid (Trihydrat, 83.1 mg, 0.263 mmol, 1.2 Äq.) in THF (15 ml) umgesetzt. Nach Flashchromatographie an Kieselgel (l = 15 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (1:1) erhält man **133** als farbloses Öl (150 mg, 0.209 mmol, 95 % d. Th.).

R_f 0.12 (Hexan/Ethylacetat 2:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2)

δ 7.41 (AA'XX', 2H), 7.14 (AA'XX', 4H), 6.94 (AA'XX', 2H), 6.83 (AA'XX', 4H), 6.70 (s, 2H), 6.55 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz), 6.48 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz), 5.73 (ddt, 1H, $J = 17.0, 10.2, 6.7$ Hz), 5.02 (s, 2H), 4.95 (s, 4H), 4.95 - 4.85 (m, 2H), 4.66 (br. s, 2H), 3.82 ((s), 3H), 3.77 ((s), 6H),

3.67 ((s), 3H), 2.32 (t, 2H, $J = 7.8$ Hz), 1.87 (m, 3H), 1.40 (m, 2H), 1.25 - 1.12 (m, 4H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 159.9, 159.5, 159.5, 158.7, 158.0, 144.5, 142.4, 139.7, 130.0, 129.8, 128.7, 116.0, 115.4, 114.2, 114.1, 114.0, 106.4, 104.8, 96.9, 70.3, 70.1, 65.7, 55.9, 55.6, 55.6, 34.1, 33.9, 30.3, 29.2, 29.0; IR 3427, 3071, 2997, 2931, 2855, 2836, 1639, 1612, 1602, 1580, 1514, 1461, 1430, 1418, 1377, 1322, 1303, 1248, 1174, 1150, 1102, 1034, 1000, 966, 909, 823, 705, 626, 512 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 719 (2), 718 ($[\text{M}^+]$ 3), 689 (1), 688 (2), 599 (2), 598 (4), 597 (6), 568 (1), 567 (2), 241 (2), 123 (1), 122 (18), 121 (100), 91 (1), 77 (2); $\text{C}_{45}\text{H}_{50}\text{O}_8$ (718.89) ber. C, 75.18; H, 7.01; gef. C, 75.25; H, 7.11.

4'-Brommethyl-2-methoxy-4,2',6'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-6-pent-4-enyl-biphenyl (134)



132 (20.0 mg, 0.029 mmol) wird nach **AAV 7** zunächst mit Triethylamin (4.4 mg, 6.1 μl , 0.043 mmol, 1.5 Äq.) und Methansulfonsäureanhydrid (7.6 mg, 0.043 mmol, 1.5 Äq.) in CH_2Cl_2 (10 ml) umgesetzt. Weitere Umsetzung mit Lithiumbromid (25.1 mg, 0.290 mmol, 10 Äq.) in THF (10 ml) liefert nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 10$ cm,

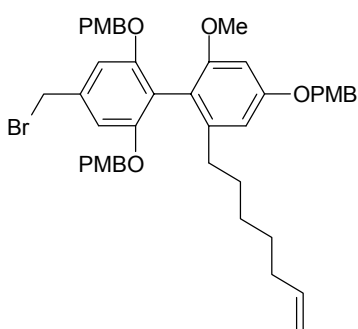
$\varnothing = 1$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (3:1) **134** als farbloses Öl (16.0 mg, 0.021 mmol, 73 % d. Th. (zwei Stufen)).

R_f 0.40 (Hexan/Ethylacetat 2:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.40 (AA'XX', 2H), 7.13 (AA'XX', 4H), 6.93 (AA'XX', 2H), 6.82 (AA'XX', 4H), 6.74 (s, 2H), 6.53 (d, 1H, $J = 2.4$ Hz), 6.47 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz), 5.59 (m, 1H), 5.00 (s, 2H), 4.93 (s, 4H), 4.89 - 4.80 (m, 2H), 4.52 (s, 2H), 3.82 (s, 3H), 3.77 (s, 6H), 3.67 (s, 3H), 2.31 (t, 2H, $J = 7.8$ Hz), 1.87 (m, 2H), 1.46 (tt, 2H, $J = 9.5, 7.5$ Hz); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 159.9, 159.6, 158.7, 157.9, 144.1, 139.2, 138.6, 129.8, 129.7, 129.6, 128.8, 116.7, 115.5, 114.4, 114.2, 114.1, 107.2, 106.5, 97.0, 70.4, 70.1, 55.9, 55.6, 55.6, 34.9, 33.7, 33.6, 29.8; IR 3071, 3034, 2997, 2931, 2864, 2834, 1638, 1613, 1601, 1577, 1514, 1461, 1430, 1418, 1377, 1324, 1303, 1248, 1174, 1151, 1100, 1033, 999, 911, 822, 654, 635, 513 cm^{-1} ; MS (ESIpos) 775 [$752 [\text{M}] + \text{Na}^+$], 753 [$752 [\text{M}] + \text{H}^+$]; $\text{C}_{43}\text{H}_{45}\text{BrO}_7$ (753.73) ber. C, 68.52; H, 6.02; gef. C, 68.58; H, 6.12.

4'-Brommethyl-6-hept-6-enyl-2-methoxy-4,2',6'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-biphenyl (135)

133 (140 mg, 0.195 mmol) wird nach **AAV 7** zunächst mit Triethylamin (29.6 mg, 40.7 μl , 0.292 mmol, 1.5 Äq.) und Methansulfonsäureanhydrid (50.9 mg, 0.292 mmol, 1.5 Äq.) in CH_2Cl_2 (15 ml) zum Mesylat umgesetzt. Nachfolgende Umsetzung mit Lithiumbromid (169 mg,

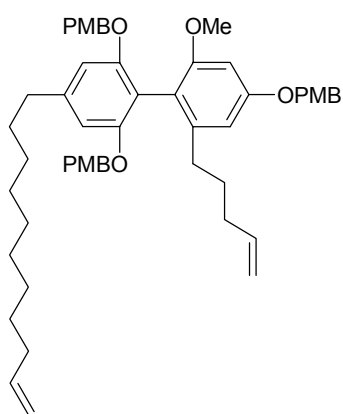
1.947 mmol, 10 Äq.) in THF (15 ml) liefert nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 10 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (3:1) **135** als farbloses Öl (117 mg, 0.150 mmol, 77 % d. Th. (zwei Stufen)).



R_f 0.41 (Hexan/Ethylacetat 2:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.43 (AA'XX', 2H), 7.16 (AA'XX', 4H), 6.96 (AA'XX', 2H), 6.85 (AA'XX', 4H), 6.77 (s, 2H), 6.57 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz), 6.50 (d, 1H, $J = 2.2$ Hz), 5.76 (ddt, 1H, $J = 17.0, 10.2, 6.7$ Hz), 5.03 (s, 2H), 4.96 (s, 4H), 4.93 - 4.87 (m, 2H), 4.54 (s, 2H), 3.83 (s, 3H), 3.79 (s, 6H), 3.70 (s, 3H), 2.33 (t, 2H, $J = 7.8$ Hz), 1.91 (m, 2H), 1.41 (m, 2H), 1.27 - 1.14 (m, 4H);

$^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 159.9, 159.6, 158.6, 157.9, 144.4, 139.6, 138.5, 129.8, 129.8, 129.7, 128.8, 116.8, 115.5, 114.2, 114.1, 114.1, 107.2, 106.5, 96.9, 70.4, 70.0, 55.9, 55.6, 55.6, 34.9, 34.1, 33.9, 30.4, 29.2, 29.0; IR 3071, 3035, 2998, 2931, 2856, 2836, 1639, 1613, 1576, 1514, 1457, 1419, 1377, 1325, 1303, 1254, 1175, 1151, 1098, 1033, 1000, 955, 912, 825, 773, 757, 706, 675, 655, 635, 594, 517 cm^{-1} ; MS (ESIpos) 819 [780 [M] + K] $^+$, 803 [780 [M] + Na] $^+$, 781 [780 [M] + H] $^+$; $\text{C}_{45}\text{H}_{49}\text{BrO}_7$ (781.78) ber. C, 69.14; H, 6.32; gef. C, 69.06; H, 6.25.

2-Methoxy-4,2',6'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-6-pent-4-enyl-4'-undec-10-enyl-biphenyl (137)

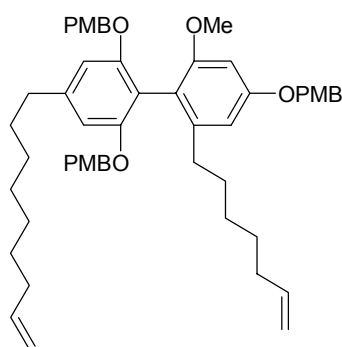


134 (218 mg, 0.289 mmol) wird nach **AAV 8** mit Dec-9-enylmagnesiumbromid (**136**, $m = 3$) (0.3 M in THF, 1.93 ml, 0.578 mmol, 2 Äq.) und Li_2CuCl_4 (0.1 M in THF, 289 μl , 0.029 mmol, 10 Mol-%) in THF (12 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 15 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (8:1 \rightarrow 6:1) isoliert man **137** als farbloses Öl (152 mg, 0.187 mmol, 65 % d. Th.).

R_f 0.54 (Hexan/Ethylacetat 2:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.40 (AA'XX', 2H), 7.12 (AA'XX', 4H), 6.93 (AA'XX', 2H), 6.81 (AA'XX', 4H), 6.52 (m, 3H), 6.46 (d, 1H, $J = 2.2$ Hz), 5.83 (ddt, 1H, $J = 17.0, 10.2, 6.7$ Hz), 5.59 (ddt, 1H, $J = 17.0, 10.4, 6.5$ Hz), 5.30 - 4.80 (m, 4H), 5.00 (s, 2H), 4.90 (s, 4H), 3.82 ((s), 3H), 3.77 ((s), 6H), 3.67 ((s), 3H), 2.60 (t, 2H, $J = 7.7$ Hz), 2.31 (t, 2H, $J = 7.8$ Hz), 2.05 (m, 2H), 1.86 (m, 2H), 1.64 (m, 2H), 1.50 - 1.25 (m, 14H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 159.9, 159.5, 159.4, 158.8, 157.7, 144.3, 144.1, 139.7, 139.3, 130.2, 129.8, 128.8, 116.3, 114.2, 114.2, 114.0, 113.6, 106.7,

106.5, 97.0, 70.3, 70.0, 55.9, 55.6, 55.6, 36.9, 34.2, 33.8, 33.7, 31.7, 29.9, 29.9, 29.9, 29.8, 29.5, 29.4; IR 3075, 2997, 2925, 2854, 1639, 1612, 1601, 1585, 1576, 1515, 1462, 1439, 1418, 1374, 1321, 1302, 1248, 1192, 1174, 1152, 1104, 1036, 1000, 909, 823, 627, 517 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 813 (2), 812 ($[\text{M}^+]$ 3), 693 (4), 692 (8), 691 (9), 572 (2), 571 (3), 122 (14), 121 (100); $\text{C}_{53}\text{H}_{64}\text{O}_7$ (813.09) ber. C, 78.29; H, 7.93; gef. C, 78.15; H, 8.06.

6-Hept-6-enyl-2-methoxy-4,2',6'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-4'-non-8-enyl-biphenyl (138)



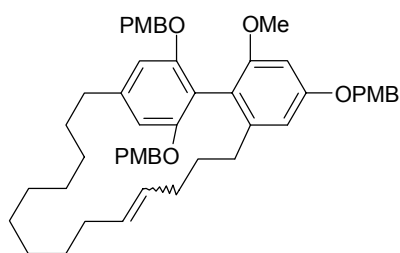
135 (98.0 mg, 0.125 mmol) wird nach **AAV 8** mit Oct-7-enylmagnesiumbromid (**136**, $m = 1$) (0.3 M in THF, 627 μl , 0.251 mmol, 2 Äq.) und Li_2CuCl_4 (0.1 M in THF, 125 μl , 0.0125 mmol, 10 Mol-%) in THF (10 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an neutralem Alox ($l = 15$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (8:1 \rightarrow 6:1) wird **138** als farbloses Öl erhalten (67.0 mg, 0.082 mmol, 66 % d. Th.).

R_f 0.54 (Hexan/Ethylacetat 2:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.42 (AA'XX', 2H), 7.14 (AA'XX', 4H), 6.95 (AA'XX', 2H), 6.83 (AA'XX', 4H), 6.55 (d, 1H, $J = 2.5$ Hz), 6.54 (s, 2H), 6.48 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz), 5.86 (ddt, 1H, $J = 17.0, 10.2, 6.6$ Hz), 5.75 (ddt, 1H, $J = 17.0, 10.2, 6.7$ Hz), 5.07 - 4.86 (m, 4H), 5.03 (s, 2H), 4.93 (s, 4H), 3.83 (s, 3H), 3.78 (s, 6H), 3.69 (s, 3H), 2.62 (t, 2H, $J = 7.7$ Hz), 2.32 (t, 2H, $J = 7.8$ Hz), 2.09 (m, 2H), 1.90 (m, 2H), 1.65 (m, 2H), 1.47 - 1.10 (m, 14H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 159.9, 159.5, 159.4, 158.8, 157.7, 144.6, 144.0, 139.7, 139.7, 130.2, 129.9, 129.8, 128.8, 116.3, 114.2, 114.1, 114.0, 113.7, 106.7, 106.4, 96.9, 70.3, 70.0, 55.9, 55.6, 55.6, 36.9, 34.2, 34.2, 33.9, 31.6, 30.4, 29.8, 29.5, 29.4, 29.3, 29.0; IR 3073, 3035, 2997, 2927, 2854, 1639, 1612, 1601, 1585, 1576, 1514, 1462, 1418, 1374, 1321, 1302, 1248, 1174, 1151, 1103, 1036, 1000, 910, 823, 756, 627, 512 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 813 (2), 812 ($[\text{M}^+]$ 4), 693 (2), 692 (6), 691 (12), 122 (9), 121 (100); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($\text{C}_{53}\text{H}_{64}\text{O}_7 + \text{H}$) ber. 813.4730, gef. 813.4730; $\text{C}_{53}\text{H}_{64}\text{O}_7$ (813.09) ber. C, 78.29; H, 7.93; gef. C, 78.22; H, 7.86.

2-Methoxy-4,2',6'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-6,4'-[4]tetradeceno-biphenyl (139)

Methode a) ($E:Z = 1.2:1$)

137 (65.0 mg, 0.080 mmol) wird in CH_2Cl_2 (35 ml) gelöst und mit dem Rutheniumkomplex **3** (3.3 mg, 0.004 mmol, 5 Mol-%) versetzt. Es wird 4 h zum Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel



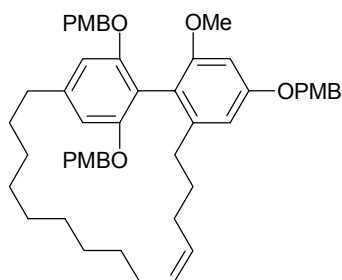
($l = 10$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (6:1) gereinigt. Man erhält (*E/Z*)-**139** als farbloses Öl (49.0 mg, 0.062 mmol, 78 % d. Th.). Das Produkt besteht aus einem Gemisch von Isomeren (*E:Z* = 1.2:1).

Methode b) (*E:Z* = 1:1.1)

137 (150 mg, 0.184 mmol) wird in CH_2Cl_2 (60 ml) gelöst und mit dem Ruthenium-Phenylindenylyden-Katalysator **8** (8.5 mg, 0.009 mmol, 5 Mol-%) versetzt. Es wird 1 h zum Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 15$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (6:1) gereinigt. (*E/Z*)-**139** wird als schwach gelbes Öl erhalten (110 mg, 0.140 mmol, 76 % d. Th.). Das Produkt besteht aus einem Gemisch von Isomeren (*E:Z* = 1:1.1).

Methode c) (*E:Z* = 1:1)

(*E/Z*)-**147** (*E:Z* = 1:1) (30.0 mg, 0.037 mmol) wird in CH_2Cl_2 (5 ml) vorgelegt. Bei -20 °C werden nacheinander Chlorthioameisensäure-*O*-phenylester (12.9 mg, 10.4 μl , 0.075 mmol, 2 Äq.) und dann Pyridin (8.9 mg, 9 μl , 0.112 mmol, 3 Äq.) zugesetzt, und es wird noch 1 h bei -20 °C und 12 h bei RT gerührt. Flüchtige Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 10$ cm, $\varnothing = 1$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1 \rightarrow 6:1) gereinigt. Man erhält Thiocarbonat **149**, das gleich weiter umgesetzt wird. **149** (25.0 mg, 0.027 mmol) wird in Toluol (5 ml) gelöst und mit Tributylzinnhydrid (15.5 mg, 14.4 μl , 0.053 mmol, 2 Äq.) und AIBN (0.9 mg, 0.005 mmol, 0.2 Äq.) versetzt. Es wird 12 h auf 75 °C erhitzt. Flüchtige Bestandteile werden im Vakuum entfernt, und der Rückstand wird durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 10$ cm, $\varnothing = 1$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (500 ml Hexan \rightarrow 10:1 \rightarrow 8:1) gereinigt. Man isoliert (*E/Z*)-**139** als farbloses Öl (17.0 mg, 0.022 mmol, 58 % d. Th. (zwei Stufen)). Das Produkt besteht aus einem Gemisch von Isomeren (*E:Z* = 1:1).



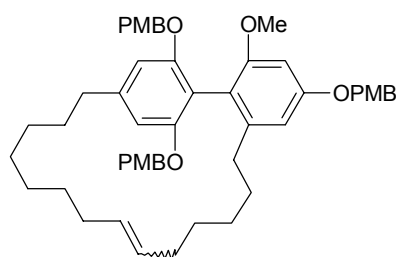
Methode d) (*Z*)-Isomer)

Eine Lösung von **141** (105 mg, 0.134 mmol) in Ethylacetat (15 ml) wird mit LINDLAR-Katalysator (20 mg) und Chinolin (20 μl) versetzt. Die Apparatur wird zweimal evakuiert (-78 °C) und mit Wasserstoff befüllt. Es wird 6 h bei RT unter Wasserstoff (1 atm) gerührt. Es wird über Celite filtriert, mit 2 N HCl gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 10$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1 \rightarrow 6:1)

gereinigt. Man isoliert (*Z*)-**139** als farbloses Öl (101 mg, 0.129 mmol, 96 % d. Th.). Das Produkt besteht ausschließlich aus dem (*Z*)-Isomeren.

R_f 0.47 (Hexan/Ethylacetat 2:1); $^1\text{H NMR}$ (600.2 MHz, CD_2Cl_2) δ [(*E*)-Isomer] 7.40 (AA'XX', 2H), 7.14 (AA'XX', 4H), 6.94 (AA'XX', 2H), 6.83 (AA'XX', 4H), 6.54 (d, 1H, $J = 2.4$ Hz), 6.54 (s, 2H), 6.46 (d, 1H, $J = 2.4$ Hz), 5.24 (m, 1H), 5.04 (m, 1H), 5.01 (s, 2H), 4.93 (m, 4H), 3.82 (s, 3H), 3.78 (s, 6H), 3.67 (s, 3H), 2.63 (t, 2H, $J = 6.8$ Hz), 2.34 (m, 2H), 1.87 (m, 4H), 1.66 (m, 2H), 1.55 - 1.05 (m, 14H); δ [(*Z*)-Isomer] 7.40 (AA'XX', 2H), 7.14 (AA'XX', 4H), 6.94 (AA'XX', 2H), 6.82 (AA'XX', 4H), 6.55 (d, 1H, $J = 2.4$ Hz), 6.53 (s, 2H), 6.46 (d, 1H, $J = 2.4$ Hz), 5.35 (m, 1H), 5.27 (m, 1H), 5.01 (s, 2H), 4.90 (m, 4H), 3.82 (s, 3H), 3.78 (s, 6H), 3.67 (s, 3H), 2.65 (t, 2H, $J = 6.2$ Hz), 2.29 (m, 2H), 1.87 (m, 4H), 1.65 (m, 2H), 1.55 - 1.05 (m, 14H); $^{13}\text{C NMR}$ (150.9 MHz, CD_2Cl_2) δ [(*E*)-Isomer] 159.9, 159.5, 159.4, 158.8, 157.7, 144.6, 144.0, 130.6, 130.4, 130.2, 129.9, 129.8, 128.8, 116.4, 114.2, 114.0, 113.6, 106.9, 106.6, 96.9, 70.3, 70.1, 55.9, 55.6, 55.6, 36.3, 33.7, 32.5, 31.6, 30.7, 30.2, 27.9, 27.7, 27.4, 27.2, 27.1, 26.4; δ [(*Z*)-Isomer] 159.9, 159.5, 159.5, 158.8, 157.7, 144.7, 143.4, 130.2, 130.2, 130.1, 129.9, 129.8, 128.9, 116.4, 114.2, 114.0, 113.7, 107.2, 106.0, 96.9, 70.4, 70.1, 55.9, 55.6, 55.6, 36.3, 34.2, 31.5, 30.5, 29.1, 28.7, 28.4, 28.2, 28.0, 27.0, 26.9, 26.3; IR [*E:Z* = 1.2:1] 3068, 3035, 3001, 2926, 2853, 1613, 1603, 1585, 1514, 1460, 1442, 1417, 1383, 1320, 1303, 1248, 1173, 1151, 1100, 1033, 1000, 966, 821 cm^{-1} ; [(*Z*)-Isomer] 3064, 2999, 2927, 2854, 1612, 1602, 1585, 1576, 1514, 1460, 1442, 1418, 1371, 1338, 1320, 1302, 1248, 1174, 1151, 1103, 1034, 1000, 822, 755, 719, 629, 514 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) [*E:Z* = 1.2:1] 785 (2), 784 ($[\text{M}^+]$ 3), 665 (1), 664 (4), 663 (7), 543 (2), 390 (1), 241 (<1), 122 (10), 121 (100), 91 (<1), 77 (<1); m/z (rel. Intensität) [(*Z*)-Isomer] 785 (1), 784 ($[\text{M}^+]$ 2), 665 (1), 664 (3), 663 (4), 543 (<1), 421 (<1), 241 (<1), 122 (9), 121 (100), 91 (<1), 78 (1), 77 (1); MS (ESIpos) 785 [$784 [\text{M}] + \text{H}^+$]; HR-MS (CI, *i*-Butan) ($\text{C}_{51}\text{H}_{60}\text{O}_7 + \text{H}$) ber. 785.4417, gef. 785.4415; $\text{C}_{51}\text{H}_{60}\text{O}_7$ (785.03) ber. C, 78.03; H, 7.70; gef. C, 78.09; H, 7.75.

2-Methoxy-4,2',6'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-6,4'-[6]tetradeceno-biphenyl (**140**)



Methode a) (*E:Z* = 5.8:1)

Eine Lösung von **138** (65.0 mg, 0.080 mmol) in CH_2Cl_2 (20 ml) wird mit dem Ruthenium-Katalysator **3** (3.3 mg, 0.004 mmol, 5 Mol-%) versetzt, und es wird 2 h zum Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand

durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 10$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1 \rightarrow

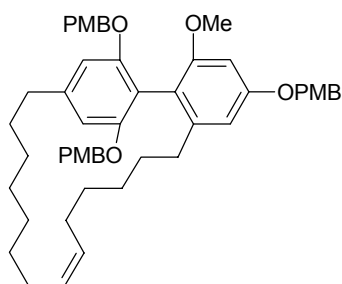
6:1) gereinigt. Man erhält (*E/Z*)-**140** als schwach gelbes Öl (46.0 mg, 0.059 mmol, 73 % d. Th.). Das Produkt besteht aus einem Gemisch von Isomeren (*E:Z* = 5.8:1).

Methode b) (*E:Z* = 6.9:1)

138 (80.0 mg, 0.098 mmol) wird in CH₂Cl₂ (40 ml) gelöst und mit dem Ruthenium-Phenylindenylyliden-Katalysator **8** (4.5 mg, 0.0049 mmol, 5 Mol-%) versetzt. Es wird 3 h zum Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 10 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1 → 6:1) gereinigt. (*E/Z*)-**140** wird als schwach gelbes Öl erhalten (65.0 mg, 0.083 mmol, 84 % d. Th.). Das Produkt besteht aus einem Gemisch von Isomeren (*E:Z* = 6.9:1).

Methode c) (*E:Z* = 3.5:1)

(*E/Z*)-**148** (*E:Z* = 3.5:1) (52.0 mg, 0.065 mmol) wird in CH₂Cl₂ (15 ml) vorgelegt. Bei – 20 °C werden nacheinander Chlorthioameisensäure-*O*-phenylester (22.4 mg, 18 µl, 0.130 mmol, 2 Äq.) und dann Pyridin (15.4 mg, 15.7 µl, 0.195 mmol, 3 Äq.) zugesetzt, und es wird noch 1 h bei – 20 °C und 12 h bei RT gerührt. Flüchtige Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 15 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1 → 8:1 → 6:1) gereinigt. Das erhaltene Thiocarbonat **150** wird sofort weiter umgesetzt. **150** (43.0 mg, 0.046 mmol) wird in Toluol (10 ml) gelöst und mit Tributylzinnhydrid (26.7 mg, 24.7 µl, 0.092 mmol, 2 Äq.) und AIBN (1.5 mg, 0.009 mmol, 0.2 Äq.) versetzt. Es wird 12 h auf 75 °C erhitzt. Flüchtige Bestandteile werden im Vakuum entfernt, und der Rückstand wird durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 10 cm, Ø = 1 cm) mit Hexan/Ethylacetat (500 ml Hexan → 10:1 → 8:1) gereinigt. Man isoliert (*E/Z*)-**140** als farbloses Öl (30.0 mg, 0.038 mmol, 59 % d. Th. (zwei Stufen)). Das Produkt besteht aus einem Gemisch von Isomeren (*E:Z* = 3.5:1).



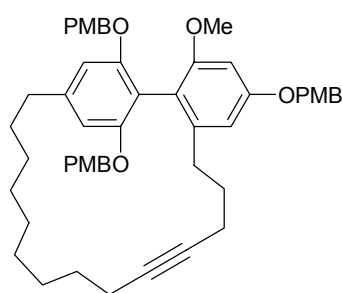
Methode d) ((*Z*)-Isomer)

Eine Lösung von **142** (145 mg, 0.185 mmol) in Ethylacetat/Methanol (10:1, 20 ml) wird mit LINDLAR-Katalysator (40 mg) und Chinolin (10 µl) versetzt. Die Apparatur wird zweimal evakuiert (– 78 °C) und mit Wasserstoff befüllt. Es wird 2 h bei RT unter Wasserstoff (1 atm) gerührt. Es wird über Celite filtriert, mit

2 N HCl gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 10 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1 → 6:1) gereinigt. Man isoliert (*Z*)-**140** als farbloses Öl (141 mg, 0.180 mmol, 97 % d. Th.). Das Produkt besteht ausschließlich aus dem (*Z*)-Isomeren.

R_f 0.48 (Hexan/Ethylacetat 2:1); $^1\text{H NMR}$ (600.2 MHz, CD_2Cl_2) δ [(*E*)-Isomer] 7.42 (AA'XX', 2H), 7.15 (AA'XX', 4H), 6.95 (AA'XX', 2H), 6.83 (AA'XX', 4H), 6.57 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz), 6.50 (s, 2H), 6.47 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz), 5.24 (m, 2H), 5.02 (s, 2H), 4.93 (s, 4H), 3.83 (s, 3H), 3.78 (s, 6H), 3.69 (s, 3H), 2.61 (t, 2H, $J = 6.5$ Hz), 2.22 (m, 2H), 1.96 (m, 2H), 1.91 (m, 2H), 1.59 (m, 2H), 1.39 (m, 2H), 1.35 - 1.05 (m, 12H); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ [(*Z*)-Isomer] 7.41 (AA'XX', 2H), 7.14 (AA'XX', 4H), 6.94 (AA'XX', 2H), 6.82 (AA'XX', 4H), 6.54 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz), 6.49 (s, 2H), 6.47 (d, 1H, $J = 2.4$ Hz), 5.37 - 5.24 (m, 2H), 5.01 (s, 2H), 4.92 (s, 4H), 3.82 (s, 3H), 3.77 (s, 6H), 3.69 (s, 3H), 2.61 (t, 2H, $J = 6.2$ Hz), 2.24 (m, 2H), 2.05 - 1.87 (m, 4H), 1.63 - 1.02 (m, 16H); $^{13}\text{C NMR}$ (150.9 MHz, CD_2Cl_2) δ [(*E*)-Isomer] 159.9, 159.5, 159.5, 158.8, 157.5, 144.9, 143.7, 131.5, 130.6, 130.2, 129.9, 129.8, 128.8, 116.3, 114.2, 114.0, 113.8, 107.2, 106.2, 96.9, 70.3, 70.1, 55.9, 55.6, 55.5, 36.6, 34.5, 33.4, 31.8, 31.8, 31.3, 29.8, 29.6, 29.0, 28.5, 28.5, 27.8; $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ [(*Z*)-Isomer] 159.9, 159.5, 159.5, 158.8, 157.5, 144.9, 143.7, 130.5, 130.2, 129.9, 129.9, 129.8, 128.8, 116.3, 114.2, 114.0, 113.7, 107.3, 106.5, 96.9, 70.3, 70.0, 55.9, 55.6, 55.5, 36.8, 35.0, 31.6, 30.9, 30.5, 29.8, 29.7, 29.1, 28.7, 28.6, 27.8, 26.8; IR [*E:Z* = 5.8:1] 3062, 2997, 2927, 2852, 1612, 1602, 1576, 1514, 1461, 1440, 1418, 1370, 1321, 1302, 1249, 1174, 1151, 1100, 1034, 1000, 967, 822, 753, 626, 511 cm^{-1} ; [(*Z*)-Isomer] 3064, 3001, 2926, 2851, 1618, 1600, 1585, 1573, 1515, 1462, 1419, 1375, 1338, 1301, 1249, 1191, 1157, 1113, 1031, 1000, 856, 824, 758, 708, 644, 632, 596, 517 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) [*E:Z* = 5.8:1] 785 (3), 784 ($[\text{M}^+]$ 5), 664 (7), 663 (13), 543 (1), 241 (1), 122 (13), 121 (100); m/z (rel. Intensität) [(*Z*)-Isomer] 785 (3), 784 ($[\text{M}^+]$ 5), 665 (2), 664 (5), 663 (9), 543 (1), 241 (1), 122 (9), 121 (100); MS (ESIpos) 785 [$[\text{M} + \text{H}]^+$]; HR-MS (CI, *i*-Butan) ($\text{C}_{51}\text{H}_{60}\text{O}_7 + \text{H}$) ber. 785.4417, gef. 785.4414; [(*Z*)-Isomer] ($\text{C}_{51}\text{H}_{60}\text{O}_7 + \text{H}$) ber. 785.4417, gef. 785.4411; $\text{C}_{51}\text{H}_{60}\text{O}_7$ (785.03) ber. C, 78.03; H, 7.70; gef. C, 78.11; H, 7.79.

2-Methoxy-4,2',6'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-6,4'-[4]tetradecino-biphenyl (**141**)



Methode a) Eine Lösung von **123** (63.0 mg, 0.075 mmol) in Toluol (40 ml) wird mit dem Wolfram-Alkylidin-Katalysator **11** (3.6 mg, 0.0075 mmol, 10 Mol-%) versetzt, und es wird 16 h auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 15$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (6:1 \rightarrow 4:1) gereinigt. Man erhält

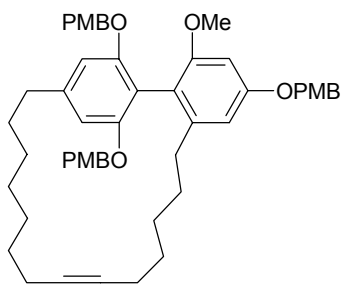
141 als farbloses Öl (38.0 mg, 0.049 mmol, 64 % d. Th.).

Methode b) Eine Lösung von **123** (200 mg, 0.239 mmol) in Chlorbenzol (60 ml) wird mit Molybdänhexacarbonyl (6.3 mg, 0.0239 mmol, 10 Mol-%) und 4-Trifluormethylphenol (38.7 mg, 0.239 mmol, 1 Äq.) versetzt. Es wird Argon durch die Lösung geleitet und 4 h zum Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an neutralem Alox (l = 10 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1 → 6:1) gereinigt. Man erhält **141** als farbloses Öl (155 mg, 0.198 mmol, 83 % d. Th.).

Methode c) In einem 5 ml-Reaktionsgefäß (Spezialgefäß für Mikrowellenexperimente) wird **123** (20.0 mg, 0.024 mmol) in Chlorbenzol (2.5 ml) gelöst und mit Molybdänhexacarbonyl (0.6 mg, 0.002 mmol, 10 Mol-%) und 4-Trifluormethylphenol (3.9 mg, 0.024 mmol, 1 Äq.) versetzt. Das Gefäß wird verschlossen und evakuiert. Dann wird in der Mikrowelle 5 min auf 150 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an neutralem Alox (l = 10 cm, Ø = 1 cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1 → 6:1) gereinigt. Man erhält **141** als farbloses Öl (13.0 mg, 0.017 mmol, 69 % d. Th.).

Schmp. 136 - 139 °C; R_f 0.46 (Hexan/Ethylacetat 2:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.39 (AA'XX', 2H), 7.15 (AA'XX', 4H), 6.93 (AA'XX', 2H), 6.82 (AA'XX', 4H), 6.55 (m, 2H), 6.49 (d, 1H, $J = 2.4$ Hz), 6.47 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz), 4.99 (s, 2H), 4.92 (s, 4H), 3.82 (s, 3H), 3.77 (s, 6H), 3.67 (s, 3H), 2.64 (t, 2H, $J = 6.4$ Hz), 2.42 (m, 2H), 2.08 - 1.93 (m, 4H), 1.72 - 1.20 (m, 16H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 159.9, 159.5, 159.4, 158.9, 157.7, 143.9, 143.7, 130.2, 129.8, 128.9, 116.5, 114.2, 114.0, 113.5, 107.0, 106.5, 97.0, 80.4, 80.3, 70.4, 70.1, 56.0, 55.6, 55.6, 36.2, 33.8, 30.4, 29.4, 28.2, 28.2, 28.0, 28.0, 27.4, 27.1, 19.1, 18.3; IR 3072, 3035, 2997, 2928, 2853, 1612, 1602, 1576, 1514, 1461, 1440, 1418, 1375, 1321, 1302, 1248, 1174, 1152, 1103, 1034, 1000, 941, 823, 768, 625, 516 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 783 (3), 782 ($[\text{M}^+]$ 4), 663 (2), 662 (6), 661 (9), 541 (2), 122 (9), 121 (100); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($\text{C}_{51}\text{H}_{58}\text{O}_7 + \text{H}$) ber. 783.4261, gef. 783.4266; $\text{C}_{51}\text{H}_{58}\text{O}_7$ (783.02) ber. C, 78.23; H, 7.47; gef. C, 78.18; H, 7.46.

2-Methoxy-4,2',6'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-6,4'-[6]tetradecino-biphenyl (**142**)



Methode a) Eine Lösung von **124** (80.0 mg, 0.096 mmol) in Toluol (20 ml) wird mit dem Wolfram-Alkylidin-Katalysator **11** (4.5 mg, 0.0096 mmol, 10 Mol-%) versetzt, und es wird 16 h auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 10 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1 → 6:1 → 4:1) gereinigt.

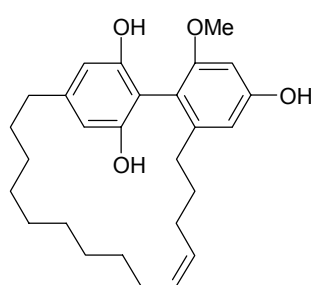
Man erhält **142** als farbloses Öl (46.0 mg, 0.059 mmol, 61 % d. Th.).

Methode b) Eine Lösung von **124** (45.0 mg, 0.054 mmol) in Chlorbenzol (30 ml) wird mit Molybdänhexacarbonyl (1.4 mg, 0.0054 mmol, 10 Mol-%) und 4-Trifluormethylphenol (8.7 mg, 0.054 mmol, 1 Äq.) versetzt. Es wird Argon durch die Lösung geleitet und 6 h zum Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an neutralem Alox (l = 10 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1 → 6:1) gereinigt. Man erhält **142** als farbloses Öl (32.0 mg, 0.041 mmol, 76 % d. Th.).

Methode c) In einem 5 ml-Reaktionsgefäß (Spezialgefäß für Mikrowellenexperimente) wird **124** (27.0 mg, 0.032 mmol) in Chlorbenzol (3 ml) gelöst und mit Molybdänhexacarbonyl (0.9 mg, 0.003 mmol, 10 Mol-%) und 4-Trifluormethylphenol (5.2 mg, 0.032 mmol, 1 Äq.) versetzt. Das Gefäß wird verschlossen und evakuiert. Dann wird in der Mikrowelle 5 min auf 150 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an neutralem Alox (l = 10 cm, Ø = 1 cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1 → 6:1) gereinigt. Man erhält **142** als farbloses Öl (18.0 mg, 0.023 mmol, 71 % d. Th.).

Schmp. 131 - 134 °C; R_f 0.45 (Hexan/Ethylacetat 2:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.41 (AA'XX', 2H), 7.15 (AA'XX', 4H), 6.94 (AA'XX', 2H), 6.83 (AA'XX', 4H), 6.56 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz), 6.51 (m, 2H), 6.47 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz), 5.01 (s, 2H), 4.94 (s, 4H), 3.82 (s, 3H), 3.78 (s, 6H), 3.69 (s, 3H), 2.63 (t, 2H, $J = 6.4$ Hz), 2.25 (m, 2H), 2.16 - 2.03 (m, 4H), 1.68 - 1.05 (m, 16H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 159.9, 159.5, 158.8, 157.6, 144.8, 143.5, 130.2, 129.8, 129.8, 128.7, 116.3, 114.2, 114.0, 113.7, 107.1, 106.1, 96.9, 80.7, 80.3, 70.2, 70.0, 55.9, 55.6, 55.5, 36.2, 34.3, 31.6, 30.8, 29.8, 29.2, 28.8, 28.6, 28.4, 28.0, 19.3, 18.7; IR 3063, 3036, 3013, 2927, 2852, 1612, 1600, 1585, 1573, 1514, 1461, 1443, 1418, 1375, 1356, 1338, 1301, 1247, 1194, 1173, 1157, 1115, 1074, 1053, 1030, 1000, 954, 927, 855, 838, 824, 774, 759, 730, 710, 665, 646, 632, 604, 517 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 783 (2), 782 ($[\text{M}^+]$ 3), 663 (1), 662 (4), 661 (9), 241 (1), 122 (10), 121 (100), 77 (1); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($\text{C}_{51}\text{H}_{58}\text{O}_7 + \text{H}$) ber. 783.4261, gef. 783.4259; $\text{C}_{51}\text{H}_{58}\text{O}_7$ (783.02) ber. C, 78.23; H, 7.47; gef. C, 78.20; H, 7.55.

(Z)-2-Methoxy-4,2',6'-trihydroxy-6,4'-[4]tetradeceno-biphenyl, Turrianderivat 25



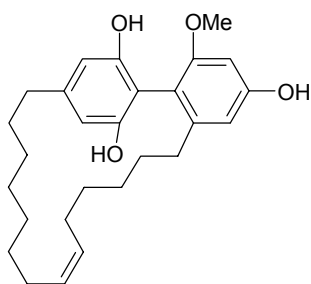
Methode a) (**Z**)-**139** (80.0 mg, 0.102 mmol) wird bei 70 °C in geschmolzenem 1,3,5-Trimethoxybenzol (ca. 2 g, 11.89 mmol) gelöst. Zinn(II)-chlorid (19.3 mg, 0.102 mmol, 1 Äq.) und Chlortrimethylsilan (111 mg, 129 μl , 1.019 mmol, 10 Äq.) werden zugesetzt, dann wird 30 min bei 70 °C gerührt. Nach Zugabe von H_2O wird mit

Ethylacetat extrahiert. Es wird über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 15 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1 (750 ml) → 6:1 → 4:1 → 2:1) gereinigt. Das erhaltene Gemisch wird über präparative HPLC getrennt (Shimadzu LC-8A; 250 mm Dynamax-C18, 21.4 mm i. D.; Methanol/Wasser = 85:15; Flußgeschw.: 20.0 ml/min). Man erhält **25** als farblosen Feststoff (17.0 mg, 0.040 mmol, 39 % d. Th.).

Methode b) Bei – 20 °C wird BF₃·OEt₂ (134 mg, 118 µl, 0.943 mmol, 20 Äq.) innerhalb von 2 min zu einer Lösung von (*Z*)-**139** (37.0 mg, 0.047 mmol) in Ethanthiol (2 ml) zugetropft, anschließend wird 16 h bei RT gerührt. Es wird mit ges. NaHCO₃-Lösung gequenchet und mit Ethylacetat extrahiert. Es wird über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 10 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1 → 6:1 → 4:1 → 2:1) gereinigt. Das erhaltene Gemisch wird über präparative HPLC getrennt (siehe oben). Man erhält **25** als farblosen Feststoff (10.0 mg, 0.024 mmol, 50 % d. Th.).

R_f 0.15 (Hexan/Ethylacetat 2:1); ¹H NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂) δ 6.50 (d, 1H, *J* = 2.3 Hz), 6.43 (d, 1H, *J* = 2.3 Hz), 6.38 (s, 2H), 5.40 - 5.24 (m, 2H + OH), 4.63 (br. s, 2H, OH), 3.71 (s, 3H), 2.60 (t, 2H, *J* = 6.2 Hz), 2.27 (m, 2H), 1.87 (m, 4H), 1.68 - 1.58 (m, 2H), 1.50 - 1.42 (m, 2H), 1.35 - 1.15 (m, 12H); ¹³C NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂) δ 160.3, 158.5, 154.2, 148.0, 144.8, 130.7, 129.5, 109.2, 109.1, 107.9, 97.9, 56.2, 35.7, 33.6, 31.8, 30.4, 29.1, 28.8, 28.5, 28.2, 28.0, 27.1, 27.1, 26.3; IR 3411, 3004, 2927, 2855, 1633, 1604, 1585, 1522, 1457, 1433, 1336, 1259, 1188, 1158, 1105, 1085, 1036, 1001, 841, 818, 721, 700, 637, 521 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 426 (5), 425 (30), 424 ([M⁺] 100), 423 (5), 273 (3), 272 (4), 271 (3), 261 (3), 260 (18), 259 (3), 257 (6), 245 (5), 244 (3), 243 (9), 241 (5), 229 (3), 227 (4), 213 (3), 163 (3), 137 (3), 81 (3), 69 (3), 67 (3), 55 (6), 41 (4); HR-MS (EI) (C₂₇H₃₆O₄) ber. 424.2614, gef. 424.2615; C₂₇H₃₆O₄ (424.58) ber. C, 76.38; H, 8.55; gef. C, 76.31; H, 8.46.

(*Z*)-2-Methoxy-4,2',6'-trihydroxy-6,4'-[6]tetradeceno-biphenyl, Turrianderivat 26



Methode a) (*Z*)-**140** (80.0 mg, 0.102 mmol) wird bei 70 °C in geschmolzenem 1,3,5-Trimethoxybenzol (ca. 2 g, 11.89 mmol) gelöst. Zinn(II)-chlorid (19.3 mg, 0.102 mmol, 1 Äq.) und Chlortrimethylsilan (111 mg, 129 µl, 1.019 mmol, 10 Äq.) werden zugesetzt, dann wird 30 min bei 70 °C gerührt. Nach Zugabe von H₂O wird mit Ethylacetat extrahiert. Es wird über Na₂SO₄ getrocknet und im

Vakuum eingeengt. Der Rückstand wird durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 15$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1 (750 ml) \rightarrow 6:1 \rightarrow 4:1 \rightarrow 2:1) gereinigt. Das erhaltene Gemisch wird über präparative HPLC getrennt (Shimadzu LC-8A; 250 mm Dynamax-C18, 21.4 mm i. D.; Methanol/Wasser = 85:15; Flußgeschw.: 20.0 ml/min). Man erhält **26** als farblosen Feststoff (20.0 mg, 0.047 mmol, 46 % d. Th.).

Methode b) (*Z*)-**140** (35.0 mg, 0.045 mmol) wird bei RT in Ethanthiol (2 ml) gelöst. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (127 mg, 112 μl , 0.892 mmol, 20 Äq.) wird innerhalb von 2 min zugetropft, anschließend wird 12 h bei RT gerührt. Man setzt ges. NaHCO_3 -Lösung zu und extrahiert mit Ethylacetat. Es wird über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wird durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 10$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1 \rightarrow 6:1 \rightarrow 4:1 \rightarrow 2:1) gereinigt. Das erhaltene Gemisch wird über präparative HPLC getrennt (siehe oben). Man erhält **26** als farblosen Feststoff (9.0 mg, 0.021 mmol, 48 % d. Th.).

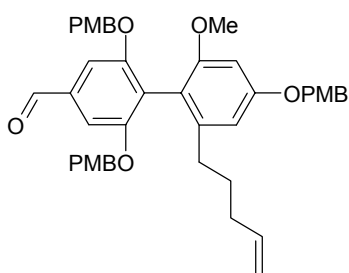
Methode c) (*Z*)-**140** (55.0 mg, 0.070 mmol) wird bei -20 °C in Ethanthiol (3 ml) gelöst. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (199 mg, 176 μl , 1.401 mmol, 20 Äq.) wird innerhalb von 2 min zugetropft, anschließend wird 16 h bei RT gerührt. Man setzt ges. NaHCO_3 -Lösung zu und extrahiert mit Ethylacetat. Es wird über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wird durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 10$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1 \rightarrow 6:1 \rightarrow 4:1 \rightarrow 2:1) gereinigt. Das erhaltene Gemisch wird über präparative HPLC getrennt (siehe oben). **26** wird als farbloser Feststoff erhalten (16.0 mg, 0.038 mmol, 54 % d. Th.).

R_f 0.15 (Hexan/Ethylacetat 2:1); ^1H NMR (400.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 6.48 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz), 6.44 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz), 6.35 (s, 2H), 5.30 (m, 2H), 5.15 (br. s, 1H, OH), 4.62 (br. s, 2H, OH), 3.73 (s, 3H), 2.57 (t, 2H, $J = 6.3$ Hz), 2.24 (m, 2H), 1.94 (m, 4H), 1.63 - 1.10 (m, 16H); ^{13}C NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2) δ 160.4, 158.4, 154.1, 148.3, 145.1, 130.3, 130.1, 109.5, 109.0, 108.1, 108.0, 97.8, 56.2, 36.3, 34.5, 31.4, 31.2, 30.3, 29.8, 29.5, 29.2, 28.8, 28.7, 27.7, 26.9; IR 3495, 3323, 3001, 2926, 2853, 1628, 1615, 1587, 1538, 1485, 1462, 1425, 1364, 1337, 1317, 1270, 1213, 1185, 1152, 1092, 1067, 1025, 1003, 834, 818, 713, 667, 637 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 426 (5), 425 (29), 424 ($[\text{M}^+]$ 100), 423 (4), 272 (3), 260 (11), 257 (4), 245 (5), 243 (8), 241 (4), 227 (3), 137 (3), 67 (3), 55 (5), 41 (4); HR-MS (EI) ($\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{O}_4$) ber. 424.2614, gef. 424.2612; $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{O}_4$ (424.58) ber. C, 76.38; H, 8.55; gef. C, 76.46; H, 8.40.

2'-Methoxy-2,6,4'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-6'-pent-4-enyl-biphenyl-4-carbaldehyd (143)

132 (50.0 mg, 0.072 mmol) wird in CH_2Cl_2 (15 ml) gelöst und mit Mangandioxid (62.9 mg, 0.724 mmol, 10 Äq.) versetzt. Es wird 16 h bei RT gerührt. Es wird über Kieselgel filtriert und

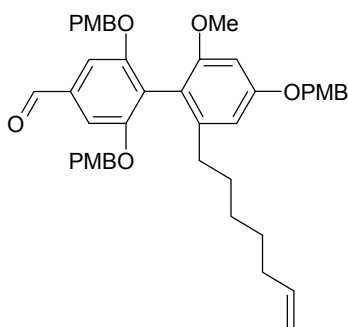
im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wird durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 10 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (3:1) gereinigt. **143** wird als farbloses Öl erhalten (47.0 mg, 0.068 mmol, 94 % d. Th.).



R_f 0.37 (Hexan/Ethylacetat 2:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 9.91 (s, 1H), 7.40 (AA'XX', 2H), 7.19 (s, 2H), 7.16 (AA'XX', 4H), 6.94 (AA'XX', 2H), 6.84 (AA'XX', 4H), 6.56 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz), 6.49 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz), 5.60 (ddt, 1H, $J = 17.0, 10.2, 6.6$ Hz), 5.03 (br. s, 4H), 5.02 (s, 2H), 4.88 - 4.80 (m, 2H), 3.82 (s, 3H), 3.78 (s, 6H), 3.66 (s, 3H), 2.32 (t, 2H, $J = 7.8$ Hz), 1.86

(m, 2H), 1.46 (m, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 192.0, 160.0, 159.9, 159.7, 158.4, 158.4, 143.7, 139.1, 137.3, 129.8, 129.6, 129.3, 128.8, 123.3, 115.1, 114.4, 114.3, 114.1, 107.1, 106.6, 97.0, 70.5, 70.1, 56.0, 55.6, 55.6, 33.7, 33.7, 29.8; IR 3071, 2990, 2933, 2867, 2835, 2725, 1692, 1639, 1612, 1575, 1515, 1462, 1431, 1392, 1379, 1367, 1314, 1304, 1251, 1176, 1148, 1093, 1032, 995, 946, 909, 858, 824, 771, 731, 648, 629, 568, 514 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 690 (1), 689 (5), 688 ($[\text{M}^+]$ 9), 567 (2), 241 (<1), 122 (14), 121 (100), 78 (1), 77 (2); $\text{C}_{43}\text{H}_{44}\text{O}_8$ (688.82) ber. C, 74.98; H, 6.44; gef. C, 75.11; H, 6.40.

6'-Hept-6-enyl-2'-methoxy-2,6,4'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-biphenyl-4-carbaldehyd (**144**)

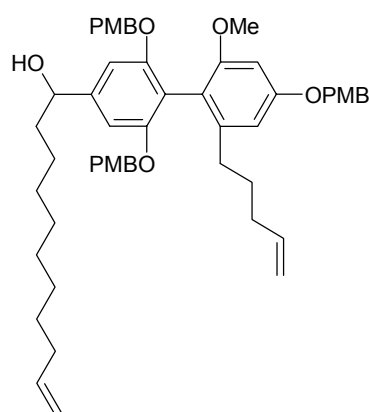


133 (50.0 mg, 0.070 mmol) wird in CH_2Cl_2 (20 ml) gelöst und mit Mangandioxid (60.5 mg, 0.696 mmol, 10 Äq.) versetzt. Es wird 16 h bei RT gerührt. Es wird über Kieselgel filtriert und im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wird durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 10 cm, Ø = 1 cm) mit Hexan/Ethylacetat (3:1) gereinigt. **144** wird als farbloses Öl erhalten (49.0 mg, 0.068 mmol, 98 % d. Th.).

R_f 0.38 (Hexan/Ethylacetat 2:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 9.92 (s, 1H), 7.41 (AA'XX', 2H), 7.20 (s, 2H), 7.17 (AA'XX', 4H), 6.95 (AA'XX', 2H), 6.85 (AA'XX', 4H), 6.57 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz), 6.50 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz), 5.72 (ddt, 1H, $J = 17.0, 10.2, 6.6$ Hz), 5.04 (s, 4H), 5.03 (s, 2H), 4.94 - 4.85 (m, 2H), 3.83 (s, 3H), 3.78 (s, 6H), 3.67 (s, 3H), 2.31 (t, 2H, $J = 7.8$ Hz), 1.88 (m, 2H), 1.39 (m, 2H), 1.25 - 1.08 (m, 4H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 192.0, 160.0, 159.9, 159.7, 158.4, 158.3, 144.1, 139.5, 137.3, 129.8, 129.7, 129.3, 128.8, 123.4, 115.1, 114.3, 114.1, 107.1, 106.6, 96.9, 70.5, 70.1, 55.9, 55.6, 55.6, 34.1, 33.9, 30.4, 29.2, 29.0; IR 3072, 3036, 2998, 2931, 2855, 2835, 2725, 1694, 1639, 1612, 1576, 1515, 1462, 1432, 1419, 1378,

1321, 1303, 1249, 1175, 1148, 1101, 1033, 998, 912, 822, 731, 645, 628, 514 cm^{-1} ;
 MS (EI) m/z (rel. Intensität) 718 (1), 717 (3), 716 ($[\text{M}^+]$ 6), 596 (1), 595 (2), 241 (<1), 122 (13),
 121 (100), 91 (1), 77 (1); $\text{C}_{45}\text{H}_{48}\text{O}_8$ (716.87) ber. C, 75.40; H, 6.75; gef. C, 75.48; H, 6.82.

1-[2'-Methoxy-2,6,4'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-6'-pent-4-enyl-biphenyl-4-yl]-undec-10-en-1-ol (145)

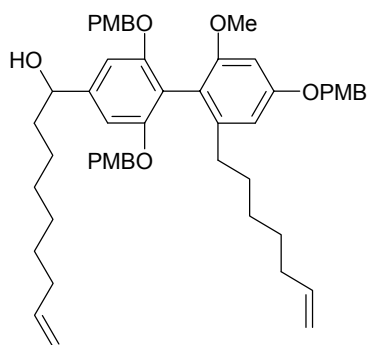


Bei 0 °C wird Dec-9-enylmagnesiumbromid (**136**, $m = 3$) (0.3 M in THF, 1.45 ml, 0.436 mmol, 3 Äq.) zu einer Lösung von **143** (100 mg, 0.145 mmol) in THF (15 ml) zugetropft. Es wird 1 h bei 0 °C und 3 h bei RT gerührt. Es wird mit ges. NH_4Cl -Lösung gequenchet und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 10$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit

Hexan/Ethylacetat (4:1 \rightarrow 2:1) gereinigt. **145** wird als farbloses Öl isoliert (102 mg, 0.123 mmol, 85 % d. Th.).

R_f 0.35 (Hexan/Ethylacetat 2:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.40 (AA'XX', 2H), 7.13 (AA'XX', 4H), 6.93 (AA'XX', 2H), 6.82 (AA'XX', 4H), 6.71 (s), 6.66 (s) [2H], 6.54 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz), 6.47 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz), 5.83 (ddt, 1H, $J = 17.0, 10.1, 6.7$ Hz), 5.59 (ddt, 1H, $J = 17.0, 10.3, 6.6$ Hz), 5.03 - 4.80 (m, 4H), 5.01 (m, 2H), 4.93 (m, 4H), 4.62 ((t), 1H, $J = 5.9$ Hz), 3.82 (m, 3H), 3.77 (m, 6H), 3.67 (m, 3H), 2.32 (t, 2H, $J = 7.8$ Hz), 2.05 (m, 2H), 1.94 (br. s, 1H), 1.86 (m, 2H), 1.74 (m, 2H), 1.51 - 1.30 (m, 14H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 159.9, 159.5, 159.5, 158.7, 157.8, 157.7, 146.5, 144.2, 139.7, 139.3, 130.0, 129.8, 128.8, 116.1, 115.2, 114.3, 114.2, 114.2, 114.0, 106.5, 104.2, 103.8, 97.0, 75.1, 70.3, 70.1, 55.9, 55.6, 55.6, 39.5, 34.2, 33.8, 33.7, 30.0, 29.9, 29.9, 29.8, 29.5, 29.4, 26.3; IR 3443, 3073, 2998, 2928, 2854, 1639, 1612, 1602, 1584, 1515, 1462, 1431, 1418, 1375, 1321, 1303, 1249, 1192, 1175, 1152, 1103, 1036, 1000, 910, 824, 756, 629, 512 cm^{-1} ;
 MS (EI) m/z (rel. Intensität) 829 (2), 828 ($[\text{M}^+]$ 3), 709 (3), 708 (7), 707 (11), 588 (1), 587 (1), 241 (1), 237 (1), 122 (15), 121 (100); $\text{C}_{53}\text{H}_{64}\text{O}_8$ (829.09) ber. C, 76.78; H, 7.78; gef. C, 76.71; H, 7.68.

1-[6'-Hept-6-enyl-2'-methoxy-2,6,4'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-biphenyl-4-yl]-non-8-en-1-ol (146)

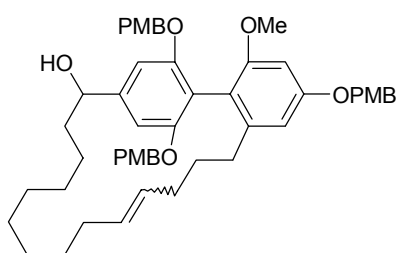


Bei 0 °C wird Oct-7-enylmagnesiumbromid (**136**, $m = 1$) (0.4 M in THF, 439 μl , 0.176 mmol, 3 Äq.) zu einer Lösung von **144** (42.0 mg, 0.059 mmol) in THF (10 ml) zugetropft. Es wird 1 h bei 0 °C und 3 h bei RT gerührt. Es wird mit ges. NH_4Cl -Lösung gequenchet und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird durch

Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 10 \text{ cm}$, $\varnothing = 1 \text{ cm}$) mit Hexan/Ethylacetat (4:1 \rightarrow 3:1) gereinigt. **146** wird als farbloses Öl isoliert (36.0 mg, 0.043 mmol, 74 % d. Th.).

R_f 0.37 (Hexan/Ethylacetat 2:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.41 (AA'XX', 2H), 7.14 (AA'XX', 4H), 6.94 (AA'XX', 2H), 6.82 (AA'XX', 4H), 6.68 (m, 2H), 6.55 (d, 1H, $J = 2.4 \text{ Hz}$), 6.47 (d, 1H, $J = 2.3 \text{ Hz}$), 5.84 (ddt, 1H, $J = 17.0, 10.2, 6.7 \text{ Hz}$), 5.73 (ddt, 1H, $J = 17.0, 10.3, 6.6 \text{ Hz}$), 5.05 - 4.85 (m, 4H), 5.02 (s, 2H), 4.94 (m, 4H), 4.62 (t, 1H, $J = 6.2 \text{ Hz}$), 3.82 (s, 3H), 3.77 (m, 6H), 3.67 (m, 3H), 2.30 (t, 2H, $J = 7.8 \text{ Hz}$), 2.06 (m, 2H), 1.95 (br. s, 1H), 1.87 (m, 2H), 1.73 (m, 2H), 1.50 - 1.06 (m, 14H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 159.9, 159.5, 159.5, 158.7, 157.8, 157.7, 146.5, 144.5, 139.7, 139.6, 130.0, 129.8, 128.8, 116.1, 115.3, 114.2, 114.1, 114.0, 106.5, 104.2, 103.9, 96.9, 75.1, 70.3, 70.0, 55.9, 55.6, 55.6, 39.5, 34.1, 33.9, 30.4, 29.8, 29.5, 29.3, 29.2, 28.9, 26.2; IR 3444, 3073, 2997, 2928, 2855, 1639, 1612, 1602, 1583, 1515, 1462, 1431, 1418, 1375, 1321, 1303, 1249, 1175, 1151, 1102, 1036, 1000, 911, 824, 727, 634, 514 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 829 (2), 828 ($[\text{M}^+]$ 3), 709 (3), 708 (8), 707 (11), 587 (1), 241 (<1), 122 (9), 121 (100), 91 (1); HR-MS (ESIpos) ($\text{C}_{53}\text{H}_{64}\text{O}_8 + \text{Na}$) ber. 851.4499, gef. 851.4496; $\text{C}_{53}\text{H}_{64}\text{O}_8$ (829.09) ber. C, 76.78; H, 7.78; gef. C, 76.70; H, 7.69.

2-Methoxy-4,2',6'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-6,4'-[14-hydroxytetradec-4-eno]-biphenyl (147)



Methode a) ($E:Z = 1:1$)

145 (98.0 mg, 0.118 mmol) wird in CH_2Cl_2 (40 ml) gelöst und mit dem dem Ruthenium-Katalysator **3** (4.9 mg, 0.0059 mmol, 5 Mol-%) versetzt. Es wird 2 h zum Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 10 \text{ cm}$, $\varnothing = 2 \text{ cm}$) mit Hexan/Ethylacetat (2:1)

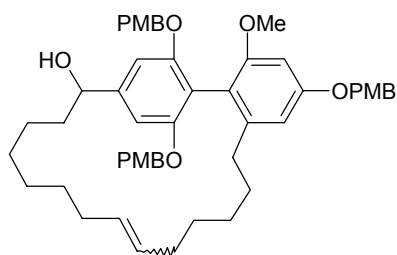
gereinigt. Man erhält (*E/Z*)-**147** als schwach gelbes Öl (81.0 mg, 0.101 mmol, 86 % d. Th.). Das Produkt besteht aus einem Gemisch von Isomeren (*E:Z* = 1:1).

Methode b) (*E:Z* = 1:1)

145 (38.0 mg, 0.046 mmol) wird in CH₂Cl₂ (10 ml) gelöst und mit dem Ruthenium-Phenylindenylyliden-Katalysator **8** (2.1 mg, 0.0023 mmol, 5 Mol-%) versetzt. Es wird 2 h zum Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 10 cm, Ø = 1 cm) mit Hexan/Ethylacetat (2:1) gereinigt. (*E/Z*)-**147** wird als schwach gelbes Öl erhalten (29.0 mg, 0.036 mmol, 79 % d. Th.). Das Produkt besteht aus einem Gemisch von Isomeren (*E:Z* = 1:1).

R_f 0.20, 0.15 (Hexan/Ethylacetat 2:1); ¹H NMR (600.2 MHz, CD₂Cl₂) δ [(*E*)-Isomer] 7.42 (7.41) (AA'XX', 2H), 7.15 (m, 4H), 6.95 (AA'XX', 2H), 6.89 (d, 1H, *J* = 1.2 Hz), 6.83 (m, 4H), 6.56 (d, 1H, *J* = 2.4 Hz), 6.53 (d, 1H, *J* = 1.2 Hz), 6.48 (d, 1H, *J* = 1.2 Hz), 5.25 (m, 1H), 5.05 (m, 1H), 5.02 (s, 2H), 5.00 - 4.89 (m, 4H), 4.65 (m, 1H), 3.83 (s, 3H), 3.78 (m, 6H), 3.67 (s, 3H), 2.36 (m, 2H), 2.05 (m, 1H, OH), 1.93 - 1.72 (m), 1.52 - 1.02 (m) [20H]; δ [(*Z*)-Isomer] 7.41 (7.42) (AA'XX', 2H), 7.15 (m, 4H), 6.95 (AA'XX', 2H), 6.88 (d, 1H, *J* = 1.2 Hz), 6.83 (m, 4H), 6.58 (d, 1H, *J* = 2.4 Hz), 6.51 (d, 1H, *J* = 1.2 Hz), 6.47 (d, 1H, *J* = 1.2 Hz), 5.36 (m, 1H), 5.29 (m, 1H), 5.02 (s, 2H), 5.00 - 4.89 (m, 4H), 4.66 (m, 1H), 3.83 (s, 3H), 3.78 (m, 6H), 3.68 (s, 3H), 2.29 (m, 2H), 2.05 (m, 1H, OH), 1.93 - 1.72 (m), 1.52 - 1.02 (m) [20H]; ¹³C NMR (150.9 MHz, CD₂Cl₂) δ [(*E*)-Isomer] 159.9, 159.6, 159.6, 159.5, 158.7, 158.4, 157.3, 146.3, 144.5, 130.6, 130.4, 130.0 (130.1), 130.0, 129.8, 129.8, 128.9 (129.0), 128.8, 116.2 (116.1), 115.3, 114.2, 114.1, 114.0, 106.6, 105.6, 102.8, 96.9, 75.3, 70.4, 70.4, 70.1, 55.9, 55.6, 55.5, 55.5, 38.8, 33.6, 32.5, 31.5, 30.2, 27.9, 27.7, 27.2, 27.0, 26.2, 24.3; δ [(*Z*)-Isomer] 159.9, 159.6, 159.6, 159.6, 158.7, 158.3, 157.2, 145.7, 144.6, 130.2, 130.1, 130.1 (130.0), 130.0, 129.8, 129.8, 129.0 (128.9), 128.9, 116.1 (116.2), 115.4, 114.2, 114.1, 114.0, 106.0, 106.0, 102.7, 97.0, 75.4, 70.4, 70.4, 70.1, 55.9, 55.6, 55.5, 55.5, 38.7, 34.2, 31.5, 29.0, 28.8, 28.3, 28.0, 28.0, 26.9, 26.2, 24.0; IR 3418, 3061, 3031, 2999, 2926, 2856, 1613, 1603, 1578, 1515, 1458, 1431, 1418, 1377, 1321, 1302, 1248, 1174, 1151, 1099, 1032, 999, 967, 824, 625 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 800 ([M⁺] 1), 681 (1), 680 (3), 679 (4), 241 (1), 237 (2), 222 (2), 122 (14), 121 (100), 77 (1); MS (ESIpos) 823 [800 [M] + Na]⁺.

2-Methoxy-4,2',6'-tris-(4-methoxy-benzyloxy)-6,4'-[14-hydroxytetradec-6-eno]-biphenyl (148)



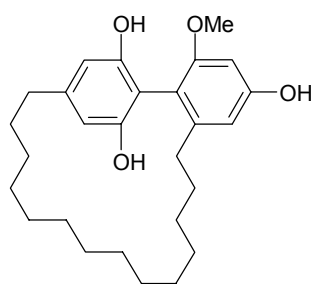
Methode a) (***E:Z* = 3.5:1**)

146 (23.0 mg, 0.028 mmol) wird in CH₂Cl₂ (10 ml) gelöst und mit dem Ruthenium-Katalysator **3** (1.1 mg, 0.0014 mmol, 5 Mol-%) versetzt. Es wird 2 h zum Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 10 cm, Ø = 1 cm) mit Hexan/Ethylacetat (2:1) gereinigt. Man erhält (*E/Z*)-**148** als schwach gelbes Öl (20.0 mg, 0.025 mmol, 90 % d. Th.). Das Produkt besteht aus einem Gemisch von Isomeren (*E:Z* = 3.5:1).

Methode b) (***E:Z* = 3.6:1**)

146 (55.0 mg, 0.066 mmol) wird in CH₂Cl₂ (30 ml) gelöst und mit dem Ruthenium-Phenylindenylyden-Komplex **8** (3.1 mg, 0.0033 mmol, 5 Mol-%) versetzt. Es wird 1 h zum Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 10 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (2:1) gereinigt. (*E/Z*)-**148** wird als schwach gelbes Öl erhalten (46.0 mg, 0.057 mmol, 87 % d. Th.). Das Produkt besteht aus einem Gemisch von Isomeren (*E:Z* = 3.6:1).

R_f 0.15 (Hexan/Ethylacetat 2:1); ¹H NMR (600.2 MHz, CD₂Cl₂) δ [(*E*)-Isomer] 7.41 (AA'XX', 2H), 7.15 (m, 2H), 7.14 (m, 2H), 6.94 (AA'XX', 2H), 6.84 (m, 1H), 6.82 (m, 4H), 6.57 (d, 1H, *J* = 2.4 Hz), 6.47 (d, 1H, *J* = 2.4 Hz), 6.45 (m, 1H), 5.22 (m, 2H), 5.02 (s, 2H), 4.97 (s, 2H), 4.93 (s, 2H), 4.62 (m, 1H), 3.82 (s, 3H), 3.78 (s, 6H), 3.68 (s, 3H), 2.21 (m, 2H), 1.95 (m, 2H), 1.92 (m, 2H), 1.77 (m, 1H), 1.65 (m, 1H), 1.38 (m, 2H), 1.27 (m, 2H), 1.25 (m, 1H), 1.20 - 1.01 (m, 8H), 0.89 (m, 1H), OH nicht aufgelöst; ¹³C NMR (150.9 MHz, CD₂Cl₂) δ [(*E*)-Isomer] 159.9, 159.6, 159.5, 159.5, 158.6, 158.2, 157.1, 145.9, 144.8, 131.5, 130.6, 130.1, 130.0, 129.8, 129.8, 128.9, 128.8, 116.0, 115.5, 114.3, 114.0, 114.0, 106.2, 105.8, 102.8, 96.9, 75.4, 70.3, 70.3, 70.1, 55.9, 55.6, 55.5, 55.5, 39.5, 34.5, 33.5, 31.8, 31.7, 29.9, 29.6, 29.0, 28.4, 27.9, 25.6; IR 3432, 3067, 2997, 2928, 2852, 1612, 1602, 1581, 1514, 1462, 1432, 1418, 1372, 1322, 1303, 1249, 1174, 1151, 1100, 1034, 1000, 969, 822, 756, 727, 627, 513 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 801 (2), 800 ([M⁺] 2), 680 (3), 679 (6), 122 (9), 121 (100), 40 (1); MS (ESIpos) 823 [800 [M] + Na]⁺.

2-Methoxy-4,2',6'-trihydroxy-6,4'-tetradeceno-biphenyl, Turrianderivat 23

Methode a) Eine Lösung von (*E/Z*)-**140** (*E:Z* = 5.8:1) (40.0 mg, 0.051 mmol) in Ethylacetat/Ethanol (1:1, 15 ml) wird mit Pd/C (10 %ig, 40 mg) und zwei Tropfen H₂O versetzt. Die Apparatur wird zweimal evakuiert (– 78 °C) und mit Wasserstoff befüllt. Es wird 24 h bei RT unter Wasserstoff (1 atm) gerührt. Es wird über Celite filtriert und im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird durch

Flashchromatographie an Kieselgel (l = 10 cm, Ø = 1 cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1 → 4:1 → 2:1) gereinigt. Man isoliert **23** als schwach gelbes Öl (19.0 mg, 0.045 mmol, 87 % d. Th.).

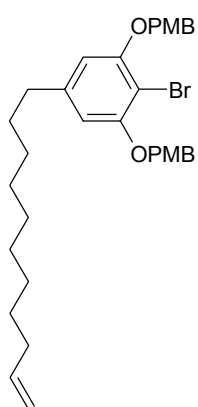
Methode b) Eine Lösung von (*E/Z*)-**147** (*E:Z* = 1:1) (80.0 mg, 0.100 mmol) in Essigsäure/Ethylacetat (10:1, 11 ml) wird mit Pd(OH)₂/C (20 %ig, 40 mg) versetzt. Die Apparatur wird zweimal evakuiert (– 78 °C) und mit Wasserstoff befüllt. Es wird 48 h bei RT unter Wasserstoff (1 atm) gerührt. Es wird über Celite filtriert, mit Ethylacetat versetzt und mit ges. NaHCO₃-Lösung gewaschen. Es wird über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 15 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1 → 4:1 → 2:1) gereinigt. Man isoliert **23** als schwach gelbes Öl (31.0 mg, 0.073 mmol, 73 % d. Th.).

R_f 0.16 (Hexan/Ethylacetat 2:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂) δ 6.49 (d, 1H, *J* = 2.3 Hz), 6.42 (d, 1H, *J* = 2.3 Hz), 6.37 (s, 2H), 4.64 (br. s, < 3H, OH), 3.71 (s, 3H), 2.57 (t, 2H, *J* = 6.7 Hz), 2.27 (m, 2H), 1.67 - 1.05 (m, 24H); ¹³C NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂) δ 160.3, 158.4, 154.2, 148.3, 145.1, 109.3, 109.0, 107.9, 107.7, 97.8, 56.2, 35.8, 33.9, 31.7, 30.8, 29.5, 28.7, 28.3, 28.0, 27.8, 27.8, 27.7, 27.4, 27.4, 27.2; IR 3409, 2926, 2854, 1635, 1605, 1584, 1523, 1459, 1435, 1334, 1259, 1157, 1105, 1082, 1033, 1000, 943, 838, 723, 636, 583, 520 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 428 (5), 427 (29), 426 ([M⁺] 100), 425 (4), 384 (4), 260 (10), 245 (4), 243 (6), 137 (2); HR-MS (EI) (C₂₇H₃₈O₄) ber. 426.2770, gef. 426.2771; C₂₇H₃₈O₄ (426.60) ber. C, 76.02; H, 8.98; gef. C, 76.15; H, 9.06.

2-Brom-1,3-bis-(4-methoxy-benzyloxy)-5-(undec-10-enyl)-benzol (151)

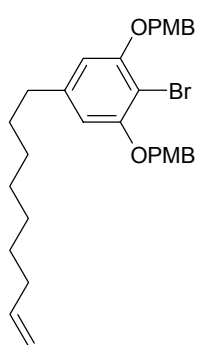
Bei – 30 °C wird eine Lösung von Dec-9-enylmagnesiumbromid (**136**, *m* = 3) (0.3 M in THF, 3.51 ml, 1.053 mmol, 1.1 Äq.) in THF (2 ml) innerhalb von 20 min zu einer Lösung von **116** (500 mg, 0.957 mmol) und Li₂CuCl₄ (0.1 M in THF, 479 µl, 0.048 mmol, 5 Mol-%) in THF (25 ml) zugetropft (Farbumschlag rot → schwarz). Es wird 3 h bei – 30 °C bis – 10 °C gerührt. Es wird mit 2 N HCl gequench und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen

Phasen werden mit ges. NaHCO₃-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 15 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1 → 8:1) gereinigt. **151** wird als farbloses Öl isoliert (402 mg, 0.691 mmol, 72 % d. Th.).



R_f 0.69 (Hexan/Ethylacetat 2:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.41 (AA'XX', 4H), 6.93 (AA'XX', 4H), 6.51 (s, 2H), 5.83 (ddt, 1H, $J = 17.0, 10.2, 6.7$ Hz), 5.05 (s, 4H), 5.00 (dm, 1H, $J = 17.0$ Hz), 4.93 (dm, 1H, $J = 10.2$ Hz), 3.81 (s, 6H), 2.56 (t, 2H, $J = 7.6$ Hz), 2.05 (m, 2H), 1.59 (m, 2H), 1.44 - 1.28 (m, 12H); ¹³C NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂) δ 159.9, 156.5, 144.2, 139.7, 129.4, 129.2, 114.2, 114.2, 107.5, 99.5, 71.2, 55.6, 36.6, 34.2, 31.6, 29.9, 29.9, 29.5, 29.4; IR 3073, 3035, 2926, 2853, 1639, 1613, 1585, 1514, 1463, 1435, 1419, 1372, 1303, 1248, 1175, 1105, 1036, 995, 910, 822, 757, 722, 652, 588, 512 cm⁻¹; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 582 ($[M + 2]^+$ <1), 580 ($[M]^+$ <1), 501 (<1), 461 (<1), 459 (<1), 379 (<1), 241 (1), 199 (<1), 122 (13), 121 (100), 91 (1), 78 (1), 77 (1); HR-MS (ESIpos) (C₃₃H₄₁BrO₄ + H) ber. 581.2267, gef. 581.2273; C₃₃H₄₁BrO₄ (581.59) ber. C, 68.15; H, 7.11; gef. C, 68.22; H, 7.16.

2-Brom-1,3-bis-(4-methoxy-benzyloxy)-5-(non-8-enyl)-benzol (**152**)



Bei - 30 °C wird Oct-7-enylmagnesiumbromid (**136**, $m = 1$) (0.4 M in THF, 5.79 ml, 2.317 mmol, 1.1 Äq.) innerhalb von 20 min zu einer Lösung von **116** (1.100 g, 2.106 mmol) und Li₂CuCl₄ (0.1 M in THF, 1.05 ml, 0.105 mmol, 5 Mol-%) in THF (60 ml) zugetropft (Farbumschlag rot → schwarz). Es wird 3 h bei - 30 °C bis - 10 °C gerührt. Es wird mit 2 N HCl gequench und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaHCO₃-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1 → 8:1) gereinigt. **152** wird als farbloses Öl isoliert (743 mg, 1.342 mmol, 64 % d. Th.).

R_f 0.65 (Hexan/Ethylacetat 2:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.42 (AA'XX', 4H), 6.94 (AA'XX', 4H), 6.52 (s, 2H), 5.85 (ddt, 1H, $J = 17.0, 10.2, 6.7$ Hz), 5.06 (s, 4H), 5.00 - 4.92 (m, 2H), 3.82 (s, 6H), 2.58 (t, 2H, $J = 7.6$ Hz), 2.07 (m, 2H), 1.61 (m, 2H), 1.43 - 1.27 (m, 8H); ¹³C NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂) δ 159.9, 156.5, 144.2, 139.6, 129.4, 129.2, 114.3, 114.2, 107.5, 99.6, 71.2, 55.6, 36.6, 34.2, 31.6, 29.7, 29.5, 29.4, 29.3; IR 3073, 2998, 2928, 2854, 1639, 1613,

1586, 1515, 1463, 1435, 1419, 1372, 1303, 1248, 1175, 1103, 1035, 996, 911, 822, 651, 512 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 554 ($[\text{M} + 2]^+$ <1), 552 ($[\text{M}^+]$ <1), 473 (<1), 351 (<1), 241 (1), 122 (14), 121 (100), 91 (2), 78 (1), 77 (2); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($\text{C}_{31}\text{H}_{37}\text{BrO}_4 + \text{H}$) ber. 553.1954, gef. 553.1959.

6.6 Biochemische Untersuchungen

6.6.1 Allgemeines

Es wurde jeweils destilliertes, deionisiertes und sterilisiertes Wasser verwendet. Gel-Elektrophoresen wurden in Tris/Borsäure-Puffer (89 mmol Tris, 89 mmol Borsäure, 2 mmol EDTA, pH 8.3; BioRad Laboratories) durchgeführt. Die Reaktionsgemische wurden mit „loading buffer“ folgender Zusammensetzung gequenchet: 25 % Glycerin, 50 mM Tris/HCl pH 8.0, 5 mM EDTA, 0.2 % Bromphenolblau, 0.2 % Xylencyanol FF (BioRad Laboratories).

6.6.2 Herstellung von Agarose-Gel

Agarose (0.8 - 1.0 g) wird unter Rühren zu Tris/Borsäure-Puffer (100 ml) gegeben. Es wird erhitzt und so lange gerührt, bis eine klare Lösung entsteht. Es wird langsam abgekühlt und bei ca. 60 °C Ethidiumbromid-Lösung [1 μl (Ethidiumbromid-Lösung ($c = 10 \text{ mg/ml}$)) / 10 ml (Tris/Borsäure-Puffer)] zugesetzt. Danach wird das Gel auf eine Elektrophorese-Platte mit eingesetzten Kämmen gegossen. Nach ca. 1 h werden die Kämmen entfernt und das Gel mit Tris/Borsäure-Puffer überdeckt.

6.6.3 DNA-Reinigung

ΦX174 RF1 DNA-Lösung (100 μl , $c = 500 \text{ }\mu\text{g/ml}$; MBI Fermentas GmbH) in Tris/HCl-Puffer (19 mmol) und EDTA-Lösung (2 mmol) wird gemäß des Qiaex II Protokolls zum Entsalzen und Konzentrieren von DNA mittels eines Qiaex II Gel Extraktionskits gereinigt.

- 90 μl der ΦX174 RF1 DNA-Lösung werden auf 9 Proben zu je 10 μl verteilt. Zu jeder Probe werden 30 μl QX1 Puffer und 20 μl Wasser gegeben.
- Zu jeder Probe werden 11 μl einer homogenisierten (30 s lang in Minishaker gemischt) QX2 Lösung gegeben. Es wird 10 min bei RT inkubiert, wobei jede Probe alle 2 min kurz gemischt wird.

- Zu jeder Probe werden 500 µl PE Puffer gegeben, und es wird kurz gemischt. Nach Zentrifugieren (1 min, 13000 rpm) wird die überstehende Flüssigkeit vollständig abpipettiert. Der Waschvorgang wird 2 mal ausgeführt.
- Die Proben werden an der Luft getrocknet. (Das Pellet sollte schneeweiß werden.)
- Zu jeder Probe werden 20 µl Wasser gegeben, und es wird kurz gemischt. Nach Zentrifugieren (1 min, 13000 rpm) werden die wäßrigen Phasen abpipettiert (ohne feste Phase) und vereinigt.
- Die wäßrige DNA-Lösung wird anschließend in einem Vakuumkonzentrator (50 mbar, 25 °C) auf 100 µl eingeengt.

Die auf diese Weise erhaltene wäßrige DNA-Lösung wird mit der originalen DNA im Elektrophorese-Test verglichen und die Konzentration visuell abgeschätzt. Die behandelte DNA-Lösung besitzt demnach eine Konzentration von ca. 400 µg/ml.

6.6.4 Darstellung von linearer DNA mit einer Restriktionsendonuclease (Xho I)

Ansatz 1: 1 µl DNA-Lösung und 9 µl Wasser werden kurz gemischt und 90 min bei 37 °C inkubiert. Anschließend wird die Reaktionslösung mit 5 µl „loading buffer“ gequencht.

Ansatz 2: 1 µl DNA-Lösung, 1 µl Restriktionsendonuclease-Puffer, 0.25 µl Xho I (10 u) und 7.75 µl Wasser werden kurz gemischt und 90 min bei 37 °C inkubiert. Dann wird die Reaktionslösung mit 5 µl „loading buffer“ gequencht.

Elektrophorese-Bedingungen: 85 V, 1 h, 0.8 %iges Agarose-Gel.

Elektrophorese-Gel: Position (1): 2.5 µl DNA-Marker (500 bp), (2): 5 µl DNA-Lösung aus Ansatz 1, (3): 5 µl DNA-Lösung aus Ansatz 2.

→ Elektropherogramm: siehe Abb. 55.

6.6.5 DNA-Spaltungsversuche - Allgemeine Vorschrift:

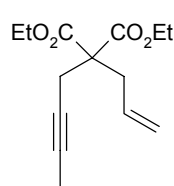
Das Reaktionsgemisch aus gereinigter Plasmid-DNA (2 µl einer Stammlösung mit ca. 400 µg/ml) [Φ X174 RF1 DNA], dem entsprechenden Turrianderivat (2 µl einer 2 mM Stammlösung), Cu(OAc)₂ (2 µl einer 1 mM Stammlösung), n-Butylamin (2 µl einer 20 mM Stammlösung) und aq. NaCl (3 µl einer 0.5 mM Stammlösung) in Wasser (zu einem Gesamtvolumen von 20 µl auffüllen) wird bei 37 °C für die in den Abbildungen angegebene Zeit inkubiert. Die Mischung wird mit „loading buffer“ gequencht und die DNA durch Elektrophorese (Powerpac 300, BioRad; 85 V, 1 h) auf einem 0.8 %igen Agarose-Gel in

Tris/Borsäure-Puffer aufgetrennt. Die mittels UV detektierten Banden werden mit Hilfe der Bio Doc II Software (Biometra) analysiert und bearbeitet.

→ Elektropherogramme: siehe Abb. 56, Abb. 57 und Abb. 58.

6.7 Ruthenium-katalysierte Enin-Metathese – Herstellung der Substrate

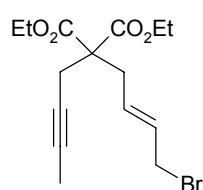
2-Allyl-2-but-2-ynyl-malonsäure-diethylester (**162**)



Bei 0 °C wird 2-Allyl-malonsäure-diethylester (**160**) (3.000 g, 14.98 mmol) innerhalb von 15 min zu einer Suspension von Natriumhydrid (539 mg, 22.47 mmol, 1.5 Äq.) in DMF (30 ml) zugetropft. Es wird 30 min bei RT gerührt. Dann wird eine Lösung von 1-Brom-but-2-in (2.590 g, 1.71 ml, 19.48 mmol, 1.3 Äq.) in DMF (10 ml) über 15 min zugetropft. Es wird weitere 12 h bei RT gerührt. Es wird mit H₂O gequench und mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Es wird im Vakuum eingeeengt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 4 cm) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) gereinigt. Man erhält **162** als farblose Flüssigkeit (3.120 g, 12.37 mmol, 83 % d. Th.).

R_f 0.35 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CDCl₃) δ 5.60 (ddt, 1H, *J* = 17.1, 10.1, 7.5 Hz), 5.15 - 5.04 (m, 2H), 4.15 (q, 4H, *J* = 7.1 Hz), 2.73 (d(m), 2H, *J* = 7.4 Hz), 2.68 (q, 2H, *J* = 2.6 Hz), 1.71 (t, 3H, *J* = 2.6 Hz), 1.20 (t, 6H, *J* = 7.1 Hz); ¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃) δ 170.0, 132.1, 119.3, 78.7, 73.3, 61.4, 56.9, 36.4, 22.8, 14.0, 3.4; IR 3080, 2982, 2923, 2873, 2235, 1736, 1642, 1465, 1440, 1390, 1367, 1326, 1288, 1249, 1214, 1192, 1137, 1096, 1068, 1036, 1016, 924, 860, 779, 658, 578 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 252 ([M⁺] <1), 223 (4), 211 (23), 207 (12), 199 (17), 179 (52), 178 (91), 165 (57), 153 (38), 151 (29), 150 (17), 149 (18), 137 (14), 135 (11), 133 (26), 125 (15), 119 (12), 107 (19), 106 (19), 105 (93), 93 (10), 91 (41), 79 (29), 77 (25), 65 (13), 57 (10), 55 (14), 53 (30), 43 (16), 41 (23), 39 (19), 29 (100), 27 (33); HR-MS (EI) (C₁₄H₂₀O₄) ber. 252.1362, gef. 252.1360.

2-((*E*)-4-Brom-but-2-enyl)-2-but-2-ynyl-malonsäure-diethylester (**165**)

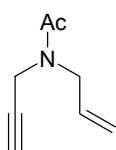


2-But-2-ynyl-malonsäure-diethylester (**163**) (900 mg, 4.241 mmol) wird nach **AAV 9** mit Natriumhydrid (204 mg, 8.483 mmol, 2 Äq.) und (*E*)-1,4-Dibrom-but-2-en (**164**) (907 mg, 4.241 mmol, 1 Äq.) in THF (30 ml) umgesetzt (48 h).

Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 20 \text{ cm}$, $\varnothing = 4 \text{ cm}$) mit Hexan/Ethylacetat (10:1) wird **165** als farblose Flüssigkeit erhalten (900 mg, 2.607 mmol, 61 % d. Th.).

R_f 0.44 (Hexan/Ethylacetat 4:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3) δ 5.80 (dt, 1H, $J = 15.0, 7.5, 1.0 \text{ Hz}$), 5.60 (dt(t), 1H, $J = 15.0, 7.5, 0.6 \text{ Hz}$), 4.17 (q, 4H, $J = 7.1 \text{ Hz}$), 3.87 (dd, 2H, $J = 7.5, 0.5 \text{ Hz}$), 2.76 (d, 2H, $J = 7.4 \text{ Hz}$), 2.69 (q, 2H, $J = 2.6 \text{ Hz}$), 1.73 (t, 3H, $J = 2.6 \text{ Hz}$), 1.22 (t, 6H, $J = 7.1 \text{ Hz}$); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3) δ 169.8, 130.9, 129.4, 79.0, 73.1, 61.6, 57.0, 34.8, 32.3, 23.1, 14.1, 3.5; IR 3039, 2983, 2923, 1735, 1661, 1465, 1438, 1388, 1367, 1325, 1281, 1243, 1203, 1144, 1094, 1055, 1031, 969, 915, 860, 682, 611 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 346 ($[\text{M} + 2]^+ < 1$), 345 ($[\text{M} + 1]^+ < 1$), 272 (6), 270 (6), 265 (55), 192 (13), 191 (100), 165 (12), 163 (15), 145 (15), 119 (22), 118 (17), 117 (67), 91 (26), 79 (13), 65 (9), 55 (11), 53 (18), 41 (13), 39 (10), 29 (49), 27 (13); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{BrO}_4 + \text{H}$) ber. 345.0702, gef. 345.0699; $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{BrO}_4$ (345.23) ber. C, 52.19; H, 6.13; gef. C, 52.25; H, 6.05.

N-Allyl-*N*-prop-2-ynyl-acetamid (**167**)



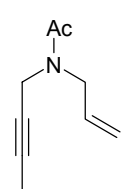
Bei 0 °C wird eine Lösung von *N*-Allyl-acetamid (**166**) (510 mg, 5.146 mmol) in THF (10 ml) über 10 min zu einer Suspension von Natriumhydrid (247 mg, 10.29 mmol, 2 Äq.) in THF (20 ml) zugetropft. Es wird 30 min bei RT gerührt. Eine Lösung von Propargylbromid (80 %ig in Toluol, 1.225 g, 1.15 ml, 10.29 mmol, 2 Äq.) in THF (5 ml) wird innerhalb von 15 min zugetropft. Es wird weitere 10 h bei RT gerührt. Es wird mit H_2O gequench und mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 20 \text{ cm}$, $\varnothing = 4 \text{ cm}$) mit Hexan/Ethylacetat (2:1 \rightarrow 1:1) gereinigt. Man erhält **167** als schwach gelbe Flüssigkeit (543 mg, 3.958 mmol, 77 % d. Th.).

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten Daten überein.¹³⁹

R_f 0.22 (Hexan/Ethylacetat 1:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3) δ 5.84 - 5.65 (m, 1H), 5.23 - 5.13 (m, 2H), 4.18 (d, $J = 2.4 \text{ Hz}$), 3.95 (d, $J = 2.4 \text{ Hz}$) [2H], 4.05 (d(m), $J = 6.1 \text{ Hz}$), 4.00 (dt, $J = 5.1, 1.5 \text{ Hz}$) [2H], 2.25 (t, $J = 2.4 \text{ Hz}$), 2.16 ((t), $J = 2.5 \text{ Hz}$) [1H], 2.16 (s), 2.07 (s) [3H]; $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3) δ 170.4, 170.2, 132.8, 132.1, 118.0, 117.2, 79.0, 78.4, 72.4, 71.5, 49.9, 47.7, 37.1, 34.0, 21.6, 21.2; IR 3292, 3236, 3084, 3012, 2983, 2923, 2116, 1652, 1468, 1416, 1362, 1349, 1284, 1246, 1187, 1139, 1067, 1036, 989, 928, 777, 675, 602, 569 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 138 (< 1), 137 ($[\text{M}^+] 4$), 136 (3), 122 (3), 98 (22), 96 (25), 95 (30),

94 (56), 93 (5), 80 (21), 68 (48), 67 (9), 66 (5), 56 (71), 54 (38), 53 (6), 43 (100), 42 (7), 41 (43), 40 (6), 39 (51), 38 (8), 30 (5), 28 (10), 27 (8); HR-MS (EI) (C₈H₁₁NO) ber. 137.0841, gef. 137.0844; C₈H₁₁NO (137.18) ber. C, 70.04; H, 8.08; N, 10.21; gef. C, 70.12; H, 8.08; N, 10.24.

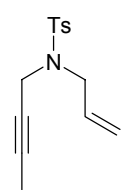
N-Allyl-*N*-but-2-ynyl-acetamid (**168**)



Bei 0 °C wird eine Lösung von *N*-Allyl-acetamid (**166**) (510 mg, 5.146 mmol) in DMF (10 ml) über 10 min zu einer Suspension von Natriumhydrid (247 mg, 10.29 mmol, 2 Äq.) in DMF (20 ml) zugetropft. Es wird 30 min bei RT gerührt. Eine Lösung von 1-Brom-but-2-in (1.027 g, 676 µl, 7.719 mmol, 1.5 Äq.) in DMF (5 ml) wird innerhalb von 15 min zugetropft. Es wird weitere 10 h bei RT gerührt. Es wird mit H₂O gequench und mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 4 cm) mit Hexan/Ethylacetat (2:1 → 1:1) gereinigt. Man erhält **168** als schwach gelbe Flüssigkeit (545 mg, 3.604 mmol, 70 % d. Th.).

R_f 0.22 (Hexan/Ethylacetat 1:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CDCl₃) δ 5.82 - 5.64 (m, 1H), 5.20 - 5.10 (m, 2H), 4.11 (q, *J* = 2.3 Hz), 3.88 (q, *J* = 2.3 Hz) [2H], 4.02 (d(m), *J* = 6.0 Hz), 3.98 (dt, *J* = 5.0, 1.6 Hz) [2H], 2.14 (s), 2.05 (s) [3H], 1.76 (m, 3H); ¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃) δ 170.3, 133.0, 132.4, 117.5, 116.8, 80.0, 79.2, 74.1, 73.6, 49.8, 47.5, 37.6, 34.4, 32.6, 21.3, 3.5, 3.4; IR 3083, 3011, 2982, 2921, 2858, 2295, 2227, 1653, 1468, 1416, 1351, 1282, 1245, 1188, 1139, 1036, 985, 928, 778, 659, 599, 567 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 152 (2), 151 ([M⁺] 15), 150 (3), 136 (8), 110 (85), 109 (13), 108 (29), 98 (21), 94 (20), 82 (29), 80 (10), 68 (77), 56 (73), 53 (46), 51 (10), 43 (100), 42 (16), 41 (37), 39 (26), 30 (17), 27 (27); HR-MS (EI) (C₉H₁₃NO) ber. 151.0997, gef. 151.1003; C₉H₁₃NO (151.21) ber. C, 71.49; H, 8.67; N, 9.26; gef. C, 71.42; H, 8.62; N, 9.12.

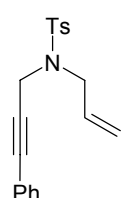
N-Allyl-*N*-but-2-ynyl-4-methyl-benzolsulfonamid (**171**)



169 (500 mg, 2.366 mmol) wird nach **AAV 10** (Variante a) mit Natriumhydrid (68.1 mg, 2.839 mmol, 1.2 Äq.) und 1-Brom-but-2-in (472 mg, 311 µl, 3.549 mmol, 1.5 Äq.) in DMF (15 ml) umgesetzt (12 h). Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 4 cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1) wird **171** als farbloses Öl isoliert (592 mg, 2.248 mmol, 95 % d. Th.).

R_f 0.34 (Hexan/Ethylacetat 4:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.71 (AA'XX', 2H), 7.33 (AA'XX', 2H), 5.73 (ddt, 1H, $J = 17.0, 10.0, 6.4$ Hz), 5.27 (dd(t), 1H, $J = 17.1, 1.5, 1.5$ Hz), 5.21 (dd(t), 1H, $J = 10.1, 1.4, 1.2$ Hz), 3.99 (q, 2H, $J = 2.4$ Hz), 3.79 (d, 2H, $J = 6.3$ Hz), 2.42 (s, 3H), 1.54 (t, 3H, $J = 2.4$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 143.9, 136.6, 132.8, 129.7, 128.1, 119.5, 82.0, 71.8, 49.4, 36.7, 21.6, 3.2; IR 3083, 3029, 2981, 2920, 2857, 2298, 2224, 1644, 1598, 1495, 1442, 1419, 1348, 1306, 1290, 1259, 1163, 1117, 1092, 1058, 1018, 992, 931, 899, 816, 802, 754, 707, 664, 638, 573, 546 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 263 ($[\text{M}^+]$ 2), 248 (3), 198 (4), 184 (13), 155 (37), 139 (12), 109 (7), 108 (85), 107 (15), 106 (11), 92 (17), 91 (100), 81 (17), 80 (27), 79 (20), 68 (15), 67 (11), 65 (36), 53 (40), 42 (27), 41 (40), 39 (27), 27 (19).

***N*-Allyl-4-methyl-*N*-(3-phenyl-prop-2-ynyl)-benzolsulfonamid (172)**



$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (29.0 mg, 0.025 mmol, 2.5 Mol-%) und Kupfer(I)-iodid (19.0 mg, 0.100 mmol, 10 Mol-%) werden in Pyrrolidin (5 ml) suspendiert. Iodobenzol (204 mg, 112 μl , 1.000 mmol, 1 Äq.) und **170** (249 mg, 1.000 mmol) werden bei 0 °C zugegeben. Nach 15 min wird auf RT erwärmt und für weitere 6 h gerührt. Die

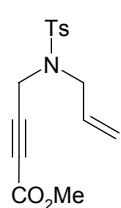
Reaktionsmischung wird in Ethylacetat (50 ml) aufgenommen und mit ges. NH_4Cl -Lösung gewaschen. Es wird über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand wird durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 15$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (15:1) gereinigt. Das **172** wird als farbloses Öl erhalten (322 mg, 0.990 mmol, 99 % d. Th.).

$^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.76 (AA'XX', 2H), 7.33 - 7.23 (m, 5H), 7.10 (AA'XX', 2H), 5.82 (ddt, 1H, $J = 17.1, 10.0, 6.4$ Hz), 5.34 (dd, 1H, $J = 17.1, 1.2$ Hz), 5.27 (dd, 1H, $J = 10.0, 1.2$ Hz), 4.30 (s, 2H), 3.90 (d, 2H, $J = 6.4$ Hz), 2.33 (s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 144.1, 136.4, 132.6, 131.8, 129.9, 128.8, 128.5, 128.1, 122.6, 119.8, 85.9, 82.1, 49.7, 37.1, 21.5; IR 3086, 3014, 2961, 2909, 2858, 1645, 1596, 1489, 1441, 1423, 1399, 1381, 1350, 1324, 1304, 1289, 1255, 1162, 1129, 1091, 1061, 1016, 997, 960, 944, 903, 817, 799, 766, 716, 695, 665, 645, 587, 544 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 325 ($[\text{M}^+]$ 3), 260 (5), 222 (8), 192 (5), 170 (90), 155 (9), 142 (71), 128 (19), 115 (100), 91 (54), 65 (24), 41 (36); HR-MS (EI) ($\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$) ber. 325.1137, gef. 325.1138.

4-[Allyl-(toluol-4-sulfonyl)-amino]-but-2-insäure-methylester (174)

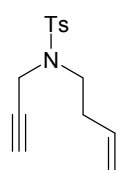
170 (1.000 g, 4.011 mmol) wird nach **AAV 11** (Variante a) mit n -Butyllithium (1.6 M in Hexan, 3.26 ml, 5.215 mmol, 1.3 Äq.) und Chlorameisensäuremethylester (569 mg, 463 μl , 6.017 mmol,

1.5 Äq.) in THF (15 ml, 10 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 4 cm) mit Hexan/Ethylacetat (4:1) erhält man **174** als schwach gelbes Öl (1.010 g, 3.286 mmol, 82 % d. Th.).



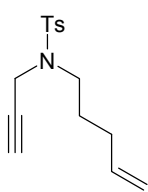
R_f 0.24 (Hexan/Ethylacetat 4:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.76 (AA'XX', 2H), 7.39 (AA'XX', 2H), 5.78 (ddt, 1H, $J = 17.0, 10.0, 6.5$ Hz), 5.34 (dd(t), 1H, $J = 17.2, 1.4, 1.2$ Hz), 5.31 (dd(t), 1H, $J = 10.0, 1.3, 1.1$ Hz), 4.23 (s, 2H), 3.85 ((d), 2H, $J = 6.5$ Hz), 3.73 (s, 3H), 2.47 (s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 153.2, 144.6, 135.8, 132.0, 130.1, 127.9, 120.5, 80.8, 77.2, 53.0, 50.0, 36.2, 21.6; IR 3069, 2955, 2924, 2860, 2241, 1718, 1644, 1598, 1495, 1435, 1351, 1306, 1259, 1164, 1092, 1068, 1054, 998, 938, 896, 816, 752, 706, 666, 600, 546 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 307 ($[\text{M}^+]$ 3), 276 (5), 248 (3), 210 (8), 155 (36), 152 (48), 122 (11), 120 (12), 94 (16), 93 (15), 92 (28), 91 (100), 65 (29), 41 (25), 39 (17); HR-MS (EI) ($\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{S}$) ber. 307.0878, gef. 307.0878; $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{S}$ (307.37) ber. C, 58.62; H, 5.58, N, 4.56; gef. C, 58.56; H, 5.55; N, 4.62.

***N*-But-3-enyl-4-methyl-*N*-prop-2-ynyl-benzolsulfonamid (177)**



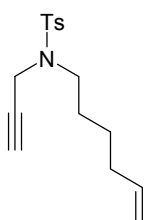
175 (500 mg, 2.389 mmol) wird nach **AAV 10** (Variante a) mit Natriumhydrid (86.0 mg, 3.585 mmol, 1.5 Äq.) und 4-Brom-but-1-en (484 mg, 364 μl , 3.585 mmol, 1.5 Äq.) in DMF (10 ml) umgesetzt (12 h). Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 4 cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1) wird **177** als farbloses Öl erhalten (580 mg, 2.202 mmol, 92 % d. Th.).

R_f 0.33 (Hexan/Ethylacetat 4:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3) δ 7.70 (AA'XX', 2H), 7.26 (AA'XX', 2H), 5.74 (ddt, 1H, $J = 17.0, 10.2, 6.8$ Hz), 5.08 (dd(t), 1H, $J = 17.0, 1.7, 1.6$ Hz), 5.03 (dd(t), 1H, $J = 10.2, 1.7, (1.2)$ Hz), 4.12 (d, 2H, $J = 2.5$ Hz), 3.24 (t, 2H, $J = 7.4$ Hz), 2.39 (s, 3H), 2.32 (m, 2H), 2.01 (t, 1H, $J = 2.4$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3) δ 143.5, 135.8, 134.5, 129.4, 127.6, 117.2, 76.5, 73.7, 45.6, 36.3, 32.1, 21.5; IR 3278, 3077, 2978, 2925, 2869, 2119, 1642, 1598, 1494, 1454, 1400, 1347, 1306, 1289, 1236, 1160, 1121, 1092, 1053, 1018, 998, 912, 875, 815, 732, 661, 580, 547 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 263 ($[\text{M}^+]$ <1), 224 (5), 223 (12), 222 (89), 157 (4), 156 (7), 155 (80), 92 (8), 91 (100), 66 (6), 65 (20), 41 (7), 39 (17); HR-MS (EI) ($\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}$) ber. 263.0980, gef. 263.0986; $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}$ (263.36) ber. C, 63.85; H, 6.51; N, 5.32; gef. C, 63.92; H, 6.46; N, 5.26.

4-Methyl-N-pent-4-enyl-N-prop-2-ynyl-benzolsulfonamid (178)

175 (500 mg, 2.389 mmol) wird nach **AAV 10** (Variante a) mit Natriumhydrid (68.8 mg, 2.867 mmol, 1.2 Äq.) und 5-Brom-pent-1-en (712 mg, 565 μ l, 4.778 mmol, 2 Äq.) in DMF (20 ml) umgesetzt (12 h). Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, \varnothing = 4 cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1) erhält man **178** als farbloses Öl (619 mg, 2.231 mmol, 93 % d. Th.).

R_f 0.38 (Hexan/Ethylacetat 4:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3) δ 7.70 (AA'XX', 2H), 7.26 (AA'XX', 2H), 5.78 (ddt, 1H, $J = 17.0, 10.2, 6.6$ Hz), 5.02 (dd(t), 1H, $J = 17.1, 1.8, 1.6$ Hz), 4.96 (m, 1H), 4.11 (d, 2H, $J = 2.5$ Hz), 3.17 (d, 2H, $J = 7.3$ Hz), 2.40 (s, 3H), 2.07 (m, 2H), 1.99 (t, 1H, $J = 2.5$ Hz), 1.65 (m, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3) δ 143.4, 137.4, 135.9, 129.4, 127.7, 115.3, 76.6, 73.6, 45.8, 36.3, 30.6, 26.7, 21.5; IR 3291, 3076, 3031, 2977, 2928, 2869, 2119, 1641, 1598, 1494, 1451, 1400, 1380, 1348, 1306, 1288, 1218, 1161, 1120, 1092, 1044, 995, 915, 854, 815, 737, 702, 660, 582, 559, 546 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 277 ($[\text{M}^+] < 1$), 222 (26), 156 (7), 155 (84), 123 (8), 122 (84), 92 (10), 91 (100), 68 (18), 65 (21), 41 (13), 39 (18); HR-MS (EI) ($\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$) ber. 277.1137, gef. 277.1138; $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$ (277.39) ber. C, 64.95; H, 6.90; N, 5.05; gef. C, 64.82; H, 6.84; N, 5.11.

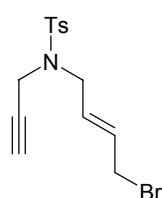
N-Hex-5-enyl-4-methyl-N-prop-2-ynyl-benzolsulfonamid (179)

175 (500 mg, 2.389 mmol) wird nach **AAV 10** (Variante a) mit Natriumhydrid (68.8 mg, 2.867 mmol, 1.2 Äq.) und 6-Brom-hex-1-en (779 mg, 639 μ l, 4.778 mmol, 2 Äq.) in DMF (20 ml) umgesetzt (12 h). Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, \varnothing = 4 cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1) isoliert man **179** als farbloses Öl (647 mg, 2.220 mmol, 93 % d. Th.).

R_f 0.38 (Hexan/Ethylacetat 4:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3) δ 7.70 (AA'XX', 2H), 7.26 (AA'XX', 2H), 5.75 (ddt, 1H, $J = 16.9, 10.2, 6.7$ Hz), 4.98 (dd(t), 1H, $J = 17.1, 1.8, 1.6$ Hz), 4.93 (m, 1H), 4.10 (d, 2H, $J = 2.5$ Hz), 3.17 (t, 2H, $J = 7.2$ Hz), 2.40 (s, 3H), 2.05 (m, 2H), 1.98 (t, 1H, $J = 2.4$ Hz), 1.56 (m, 2H), 1.40 (m, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3) δ 143.4, 138.3, 135.9, 129.4, 127.7, 114.8, 76.6, 73.6, 46.0, 36.1, 33.1, 26.7, 25.7, 21.5; IR 3292, 3074, 3031, 2976, 2931, 2865, 2119, 1640, 1598, 1494, 1452, 1400, 1380, 1348, 1306, 1290, 1212, 1161, 1120, 1092, 1018, 997, 913, 865, 869, 815, 752, 726, 702, 660, 582, 561, 546 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 291 ($[\text{M}^+] < 1$), 235 (4), 223 (6), 222 (43), 156 (8), 155 (94), 136 (60), 94 (7), 92 (10), 91 (100), 81 (10), 80 (9), 68 (14), 65 (19), 41 (18), 39 (17);

HR-MS (EI) (C₁₆H₂₁NO₂S) ber. 291.1293, gef. 291.1293; C₁₆H₂₁NO₂S (291.42) ber. C, 65.95; H, 7.26; N, 4.81; gef. C, 66.08; H, 7.18; N, 4.86.

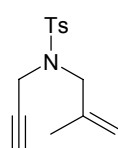
***N*-((*E*)-4-Brom-but-2-enyl)-4-methyl-*N*-prop-2-ynyl-benzolsulfonamid (**180**)**



Nach **AAV 10** (Variante b) wird **175** (1.000 g, 4.778 mmol) mit Natriumhydrid (229 mg, 9.556 mmol, 2 Äq.) und (*E*)-1,4-Dibrom-but-2-en (**164**) (1.226 g, 5.733 mmol, 1.2 Äq.) in THF (50 ml) umgesetzt (12 h). Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 25 cm, Ø = 4 cm) mit Hexan/Ethylacetat (4:1) wird **180** als schwach gelbes Öl isoliert (730 mg, 2.133 mmol, 45 % d. Th.).

R_f 0.30 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CDCl₃) δ 7.70 (AA'XX', 2H), 7.27 (AA'XX', 2H), 5.91 (dt, 1H, *J* = 15.1, 7.5, 1.1 Hz), 5.66 (dt(t), 1H, *J* = 15.1, 6.5, 0.9 Hz), 3.98 (d, 2H, *J* = 2.5 Hz), 3.89 (dd, 2H, *J* = 7.5, 0.6 Hz), 3.82 (d, 2H, *J* = 6.5 Hz), 2.40 (s, 3H), 2.01 (t, 1H, *J* = 2.5 Hz); ¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃) δ 143.7, 135.7, 131.4, 129.5, 128.7, 127.7, 76.3, 74.0, 47.4, 36.0, 31.1, 21.5; IR 3292, 3031, 2964, 2922, 2860, 2120, 1597, 1494, 1437, 1400, 1349, 1306, 1290, 1250, 1207, 1184, 1160, 1120, 1094, 1047, 1018, 970, 925, 899, 815, 742, 703, 660, 581, 556, 543 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 341 ([M⁺] <1), 264 (6), 263 (15), 262 (90), 208 (2), 157 (5), 156 (6), 155 (69), 139 (12), 107 (12), 106 (44), 92 (10), 91 (100), 79 (9), 77 (8), 65 (19), 54 (6), 53 (9), 41 (8), 39 (19).

4-Methyl-*N*-(2-methyl-allyl)-*N*-prop-2-ynyl-benzolsulfonamid (181**)**

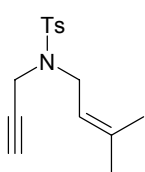


175 (1.000 g, 4.778 mmol) wird nach **AAV 10** (Variante a) mit Natriumhydrid (149 mg, 6.211 mmol, 1.3 Äq.) und 3-Brom-2-methyl-propen (968 mg, 723 µl, 7.167 mmol, 1.5 Äq.) in DMF (20 ml) umgesetzt (12 h). Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 22 cm, Ø = 4 cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1) erhält man **181** als farblose Kristalle (1.200 g, 4.556 mmol, 95 % d. Th.).

Schmp. 63 - 64 °C; R_f 0.39 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.72 (AA'XX', 2H), 7.33 (AA'XX', 2H), 4.98 (m, 2H), 4.03 (d, 2H, *J* = 2.4 Hz), 3.73 (br. s, 2H), 2.43 (s, 3H), 2.03 (t, 1H, *J* = 2.5 Hz), 1.75 (m, 3H); ¹³C NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂) δ 144.1, 139.8, 136.5, 129.8, 128.1, 115.4, 76.8, 73.9, 52.8, 35.9, 21.6, 19.8; IR 3262, 3079, 2984, 2913, 2860, 2117, 1657, 1599, 1495, 1443, 1429, 1404, 1377, 1342, 1323, 1296, 1245, 1188, 1160, 1118, 1094, 1037, 1019, 941, 920, 895, 815, 800, 767, 714, 695, 662, 610, 572, 540 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 263 ([M⁺] 3), 248 (9), 222 (9), 198 (10), 184 (9), 155 (63), 108 (73),

107 (29), 93 (10), 92 (17), 91 (100), 81 (19), 80 (11), 79 (12), 65 (27), 55 (11), 41 (15), 39 (31); HR-MS (EI) (C₁₄H₁₇NO₂S) ber. 263.0980, gef. 263.0977.

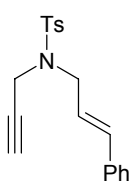
4-Methyl-N-(3-methyl-but-2-enyl)-N-prop-2-ynyl-benzolsulfonamid (**182**)



175 (500 mg, 2.389 mmol) wird nach **AAV 10** (Variante a) mit Natriumhydrid (68.8 mg, 2.867 mmol, 1.2 Äq.) und 1-Brom-3-methyl-but-2-en (534 mg, 413 µl, 3.583 mmol, 1.5 Äq.) in DMF (15 ml) umgesetzt (12 h). Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 4 cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1) erhält man **182** als farblose Kristalle (632 mg, 2.278 mmol, 95 % d. Th.).

Schmp. 60 - 61 °C; R_f 0.34 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.71 (AA'XX', 2H), 7.32 (AA'XX', 2H), 5.09 (tm, 1H, J = 7.3 Hz), 4.05 (d, 2H, J = 2.4 Hz), 3.81 (d, 2H, J = 7.3 Hz), 2.42 (s, 3H), 2.06 (t, 1H, J = 2.4 Hz), 1.72 ((d), 3H, J = 0.8 Hz), 1.67 ((s), 3H); ¹³C NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂) δ 144.0, 139.4, 136.6, 129.8, 128.0, 118.2, 77.5, 73.6, 44.4, 35.8, 25.9, 21.6, 17.9; IR 3274, 3030, 2973, 2924, 2869, 2118, 1675, 1598, 1494, 1445, 1379, 1346, 1306, 1260, 1205, 1161, 1093, 1071, 1019, 948, 924, 897, 846, 815, 744, 704, 660, 583, 564, 547 cm⁻¹; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 277 ([M⁺] <1), 222 (3), 155 (22), 139 (8), 122 (87), 121 (20), 120 (9), 107 (9), 106 (20), 95 (11), 94 (35), 92 (19), 91 (100), 82 (29), 80 (25), 79 (19), 69 (32), 68 (23), 67 (16), 66 (44), 65 (38), 55 (10), 53 (15), 42 (12), 41 (65), 39 (55), 27 (12); HR-MS (CI, *i*-Butan) (C₁₅H₁₉NO₂S + H) ber. 278.1215, gef. 278.1211.

4-Methyl-N-((E)-3-phenyl-allyl)-N-prop-2-ynyl-benzolsulfonamid (**183**)

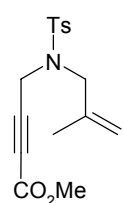


175 (1.000 g, 4.778 mmol) wird nach **AAV 10** (Variante a) mit Natriumhydrid (138 mg, 5.733 mmol, 1.2 Äq.) und Cinnamylbromid (989 mg, 742 µl, 5.017 mmol, 1.05 Äq.) in DMF (20 ml) umgesetzt (6 h). Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1) wird **183** als schwach gelbes Öl isoliert (1.460 g, 4.487 mmol, 94 % d. Th.).

Schmp. 78 - 80 °C; R_f 0.36 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.75 (AA'XX', 2H), 7.37 - 7.22 (m, 7H), 6.59 (d, 1H, J = 15.8 Hz), 6.08 (dt, 1H, J = 15.8, 6.8 Hz), 4.12 (d, 2H, J = 2.4 Hz), 3.99 (dd, 2H, J = 6.8, 1.1 Hz), 2.44 (s, 3H), 2.13 (t, 1H, J = 2.4 Hz); ¹³C NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂) δ 144.2, 136.6, 136.4, 135.0, 129.9, 128.9, 128.3, 128.0, 126.8, 123.4, 77.0, 74.0, 49.0, 36.3, 21.6; IR 3250, 3081, 3054, 3023, 2923, 2900, 2853, 2117, 1599, 1576, 1495, 1445, 1415, 1371, 1347, 1333, 1313, 1291, 1239, 1204, 1163, 1138, 1091, 1066, 1020, 972, 955, 929, 897, 839, 810, 750, 738, 707, 692, 661, 616, 582, 568, 545 cm⁻¹;

MS (EI) m/z (rel. Intensität) 325 ($[M^+]$ 1), 324 (4), 184 (3), 171 (13), 170 (99), 169 (24), 168 (100), 155 (12), 143 (24), 142 (82), 141 (47), 130 (18), 128 (15), 117 (40), 115 (31), 91 (58), 66 (45), 65 (16), 39 (24); HR-MS (EI) ($C_{19}H_{19}NO_2S$) ber. 325.1137, gef. 325.1126.

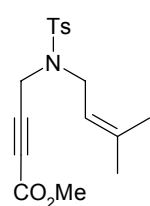
4-[(2-Methyl-allyl)-(toluol-4-sulfonyl)-amino]-but-2-insäure-methylester (**184**)



181 (500 mg, 1.898 mmol) wird nach **AAV 11** (Variante a) mit ⁿButyllithium (1.6 M in Hexan, 1.54 ml, 2.468 mmol, 1.3 Äq.) und Chlorameisensäuremethylester (269 mg, 219 μ l, 2.847 mmol, 1.5 Äq.) in THF (15 ml, 10 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, \varnothing = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (4:1) wird **184** als farbloses Öl isoliert (512 mg, 1.593 mmol, 84 % d. Th.).

R_f 0.25 (Hexan/Ethylacetat 4:1); 1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.72 (AA'XX', 2H), 7.34 (AA'XX', 2H), 5.00 (br. s, 1H), 4.96 (br. s, 1H), 4.14 (s, 2H), 3.71 (s, 2H), 3.67 (s, 3H), 2.42 (s, 3H), 1.75 (s, 3H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 153.2, 144.6, 139.5, 135.8, 130.1, 128.0, 116.0, 80.7, 77.3, 53.4, 53.0, 35.9, 21.6, 19.7; IR 3080, 3031, 2975, 2954, 2922, 2863, 2240, 1718, 1657, 1598, 1495, 1435, 1377, 1351, 1306, 1258, 1164, 1097, 1063, 1017, 940, 903, 816, 764, 751, 710, 663, 577, 545 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 321 ($[M^+]$ <1), 289 (11), 262 (3), 184 (4), 166 (23), 155 (40), 136 (36), 134 (23), 108 (13), 107 (15), 106 (19), 94 (11), 92 (13), 91 (100), 79 (10), 65 (25), 55 (16), 42 (11), 41 (11), 39 (17); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($C_{16}H_{19}NO_4S + H$) ber. 322.1113, gef. 322.1110.

4-[(3-Methyl-but-2-enyl)-(toluol-4-sulfonyl)-amino]-but-2-insäure-methylester (**185**)

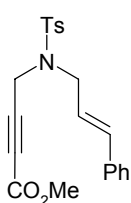


182 (500 mg, 1.802 mmol) wird nach **AAV 11** (Variante a) mit ⁿButyllithium (1.6 M in Hexan, 1.46 ml, 2.343 mmol, 1.3 Äq.) und Chlorameisensäuremethylester (256 mg, 208 μ l, 2.704 mmol, 1.5 Äq.) in THF (15 ml, 10 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, \varnothing = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (4:1) wird **185** als farbloses Öl erhalten (508 mg, 1.515 mmol, 84 % d. Th.).

R_f 0.24 (Hexan/Ethylacetat 4:1); 1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.71 (AA'XX', 2H), 7.34 (AA'XX', 2H), 5.08 (dm, 1H, J = 7.3 Hz), 4.16 (s, 2H), 3.79 (d, 2H, J = 7.3 Hz), 3.67 (s, 3H), 2.42 (s, 3H), 1.73 (s, 3H), 1.66 (s, 3H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 153.3, 144.4, 140.2, 135.9, 130.0, 128.0, 117.7, 81.3, 77.0, 53.0, 44.9, 35.9, 25.9, 21.6, 17.9; IR 3029, 2973, 2954, 2926, 2239, 1719, 1675, 1598, 1495, 1436, 1379, 1349, 1306, 1257, 1163, 1093, 1061, 1019, 943, 899, 846, 816, 739, 704, 664, 607, 565, 547 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 335 ($[M^+]$ <1), 276 (18), 238 (9), 181 (10), 180 (86), 155 (26), 151 (11), 148 (32), 139 (12), 121 (13),

120 (32), 93 (18), 92 (18), 91 (100), 82 (15), 69 (39), 68 (20), 67 (12), 65 (26), 53 (11), 42 (14), 41 (58), 39 (18); HR-MS (CI, *i*-Butan) (C₁₇H₂₁NO₄S + H) ber. 336.1270, gef. 336.1265; C₁₇H₂₁NO₄S (335.42) ber. C, 60.87; H, 6.31, N, 4.18; gef. C, 60.68; H, 6.36; N, 4.16.

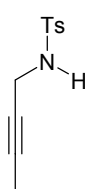
4-[(3-Phenyl-allyl)-(toluol-4-sulfonyl)-amino]-but-2-insäure-methylester (186)



183 (275 mg, 0.845 mmol) wird nach **AAV 11** (Variante a) mit ⁿButyllithium (1.6 M in Hexan, 634 µl, 1.014 mmol, 1.2 Äq.) und Chlorameisensäuremethylester (120 mg, 98 µl, 1.268 mmol, 1.5 Äq.) in THF (10 ml, 10 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 4 cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1) erhält man **186** als schwach gelbes Öl (254 mg, 0.662 mmol, 78 % d. Th.).

R_f 0.20 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.76 (AA'XX', 2H), 7.38 - 7.23 (m, 7H), 6.59 (d, 1H, *J* = 15.8 Hz), 6.09 (dt, 1H, *J* = 15.8, 6.8 Hz), 4.24 (s, 2H), 3.98 (dd, 2H, *J* = 6.8, 1.0 Hz), 3.69 (s, 3H), 2.44 (s, 3H); ¹³C NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂) δ 153.2, 144.6, 136.4, 135.8, 135.4, 130.1, 128.9, 128.5, 128.0, 126.9, 123.0, 80.9, 77.3, 53.0, 49.7, 36.4, 21.6; IR 3059, 3028, 2954, 2924, 2855, 2241, 1717, 1653, 1598, 1578, 1495, 1448, 1435, 1400, 1350, 1306, 1258, 1185, 1163, 1093, 1067, 1018, 945, 902, 843, 816, 751, 734, 694, 664, 605, 570, 545 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 383 ([M⁺] 2), 352 (5), 351 (19), 324 (10), 286 (11), 229 (11), 228 (67), 227 (16), 226 (35), 200 (20), 199 (51), 197 (18), 196 (87), 195 (15), 169 (33), 168 (73), 167 (33), 155 (28), 142 (11), 141 (45), 130 (32), 117 (49), 116 (12), 115 (53), 103 (10), 96 (14), 92 (12), 91 (100), 77 (13), 69 (10), 65 (18), 42 (13), 40 (26), 39 (10).

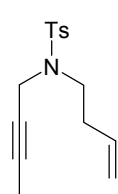
N-But-2-inyl-4-methyl-benzolsulfonamid (187)



Bei 0 °C wird eine Lösung von Pyridin (961 mg, 978 µl, 12.16 mmol, 1.2 Äq.) in CH₂Cl₂ (5 ml) über 5 min zu einer Lösung von Tosylchlorid (2.124 g, 11.14 mmol, 1.1 Äq.) in CH₂Cl₂ (20 ml) zugetropft. Anschließend wird eine Lösung von But-2-inylamin (700 mg, 10.13 mmol) in CH₂Cl₂ (5 ml) zur Reaktionsmischung zugetropft. Es wird noch 30 min bei 0°C gerührt, dann setzt man eine katalytische Menge 4-Dimethylaminopyridin zu und beläßt weitere 12 h bei RT. Man setzt 1 N HCl zu und extrahiert mit Ethylacetat. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 4 cm) mit Hexan/Ethylacetat (5:1 → 3:1) gereinigt. Man erhält **187** als farblose Kristalle (1.420 g, 6.395 mmol, 63 % d. Th.).

Schmp. 68 - 70 °C; R_f 0.18 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CDCl_3) δ 7.75 (AA'XX', 2H), 7.29 (AA'XX', 2H), 4.60 (t, 1H, $J = 5.7$ Hz), 3.73 (m, 2H), 2.40 (s, 3H), 1.57 (t, 3H, $J = 2.4$ Hz); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3) δ 143.5, 136.7, 129.5, 127.4, 81.0, 73.2, 33.4, 21.5, 3.3; IR 3259, 3063, 2977, 2944, 2919, 2851, 2300, 2228, 1598, 1494, 1445, 1420, 1375, 1324, 1310, 1238, 1214, 1161, 1140, 1092, 1045, 1022, 996, 841, 810, 767, 722, 687, 630, 573, 557, 530 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 223 ($[\text{M}^+]$ 3), 160 (21), 155 (9), 144 (7), 139 (23), 130 (7), 117 (7), 92 (22), 91 (74), 68 (100), 65 (28), 53 (7), 41 (14), 39 (18); HR-MS (EI) ($\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}$) ber. 223.0667, gef. 223.0673; $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}$ (223.30) ber. C, 59.17; H, 5.87; N, 6.27; gef. C, 58.87; H, 5.89; N, 6.20.

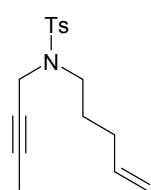
N-But-3-enyl-*N*-but-2-ynyl-4-methyl-benzolsulfonamid (**188**)



187 (200 mg, 0.896 mmol) wird nach **AAV 10** (Variante a) mit Natriumhydrid (25.8 mg, 1.075 mmol, 1.2 Äq.) und 4-Brom-but-1-en (242 mg, 182 μl , 1.791 mmol, 2 Äq.) in DMF (15 ml) umgesetzt (6 h). Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 20$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1) wird **188** als farbloses Öl isoliert (220 mg, 0.793 mmol, 89 % d. Th.).

R_f 0.38 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CDCl_3) δ 7.70 (AA'XX', 2H), 7.26 (AA'XX', 2H), 5.75 (ddt, 1H, $J = 17.0, 10.2, 6.8$ Hz), 5.08 (dd(t), 1H, $J = 17.1, 1.6, 1.6$ Hz), 5.03 (m, 1H), 4.04 (q, 2H, $J = 2.3$ Hz), 3.20 (t, 2H, $J = 7.4$ Hz), 2.39 (s, 3H), 2.30 (m, 2H), 1.53 (t, 3H, $J = 2.4$ Hz); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3) δ 143.1, 136.1, 134.7, 129.2, 127.8, 117.0, 81.5, 71.7, 45.7, 36.9, 32.3, 21.5, 3.2; IR 3076, 3029, 2978, 2921, 2866, 2297, 2224, 1642, 1598, 1494, 1452, 1401, 1347, 1306, 1289, 1234, 1161, 1119, 1091, 1047, 1019, 997, 916, 876, 815, 744, 728, 702, 658, 573, 549 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 277 ($[\text{M}^+]$ <1), 238 (6), 237 (16), 236 (100), 184 (8), 155 (54), 139 (10), 92 (7), 91 (84), 80 (7), 65 (13), 53 (19), 41 (7), 39 (8); HR-MS (EI) ($\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$) ber. 277.1137, gef. 277.1144; $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$ (277.39) ber. C, 64.95; H, 6.90; N, 5.05; gef. C, 65.10; H, 6.83; N, 4.94.

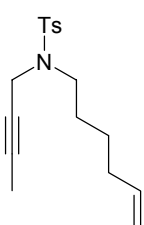
N-But-2-ynyl-4-methyl-*N*-pent-4-enyl-benzolsulfonamid (**189**)



187 (200 mg, 0.896 mmol) wird nach **AAV 10** (Variante a) mit Natriumhydrid (25.8 mg, 1.075 mmol, 1.2 Äq.) und 5-Brom-pent-1-en (267 mg, 212 μl , 1.791 mmol, 2 Äq.) in DMF (15 ml) umgesetzt (6 h). Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 20$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1) erhält man **189** als farbloses Öl (243 mg, 0.834 mmol, 93 % d. Th.).

R_f 0.39 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CDCl_3) δ 7.70 (AA'XX', 2H), 7.26 (AA'XX', 2H), 5.78 (ddt, 1H, $J = 16.9, 10.2, 6.6$ Hz), 5.01 (dd(t), 1H, $J = 17.1, 1.7, 1.6$ Hz), 4.96 (m, 1H), 4.03 (q, 2H, $J = 2.3$ Hz), 3.14 (t, 2H, $J = 7.3$ Hz), 2.39 (s, 3H), 2.07 (m, 2H), 1.63 (m, 2H), 1.52 (t, 3H, $J = 2.4$ Hz); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3) δ 143.1, 137.6, 136.0, 129.2, 127.8, 115.1, 81.4, 71.7, 45.8, 36.7, 30.6, 26.8, 21.5, 3.2; IR 3075, 3030, 2976, 2921, 2867, 2297, 2224, 1641, 1598, 1494, 1444, 1380, 1347, 1306, 1288, 1214, 1161, 1118, 1092, 1019, 993, 913, 854, 815, 737, 725, 657, 573, 559, 547 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 291 ($[\text{M}^+]$ <1), 236 (19), 184 (7), 155 (45), 139 (8), 137 (10), 136 (100), 92 (6), 91 (63), 80 (6), 65 (11), 53 (18), 42 (6), 41 (11), 39 (7); HR-MS (EI) ($\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{S}$) ber. 291.1293, gef. 291.1298; $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{S}$ (291.42) ber. C, 65.95; H, 7.26; N, 4.81; gef. C, 66.08; H, 7.21; N, 4.89.

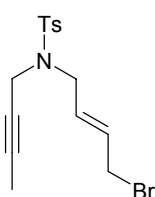
N-But-2-ynyl-*N*-hex-5-enyl-4-methyl-benzolsulfonamid (**190**)



187 (80.0 mg, 0.358 mmol) wird nach **AAV 10** (Variante a) mit Natriumhydrid (11.2 mg, 0.466 mmol, 1.3 Äq.) und 6-Brom-hex-1-en (87.6 mg, 72 μl , 0.537 mmol, 1.5 Äq.) in DMF (10 ml) umgesetzt (12 h). Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 15$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1) wird **190** als farbloses Öl erhalten (101 mg, 0.331 mmol, 92 % d. Th.).

R_f 0.41 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.70 (AA'XX', 2H), 7.31 (AA'XX', 2H), 5.81 (ddt, 1H, $J = 17.0, 10.2, 6.7$ Hz), 4.99 (dd(t), 1H, $J = 17.0, 1.9, 1.6$ Hz), 4.95 (m, 1H), 4.02 (q, 2H, $J = 2.3$ Hz), 3.14 (t, 2H, $J = 7.1$ Hz), 2.42 (s, 3H), 2.07 (m, 2H), 1.55 (m, 2H), 1.54 (t, 3H, $J = 2.4$ Hz), 1.42 (m, 2H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 143.7, 138.9, 136.5, 129.6, 128.1, 114.8, 81.7, 72.1, 46.5, 37.0, 33.6, 27.3, 26.2, 21.6, 3.2; IR 3074, 3029, 2975, 2922, 2863, 2297, 2223, 1640, 1598, 1494, 1448, 1380, 1347, 1306, 1289, 1212, 1161, 1118, 1091, 1019, 911, 869, 815, 748, 721, 701, 656, 574, 561, 545 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 305 ($[\text{M}^+]$ 2), 290 (3), 249 (6), 237 (8), 236 (56), 184 (13), 155 (73), 150 (100), 139 (13), 92 (10), 91 (99), 82 (12), 80 (10), 65 (16), 53 (29), 41 (21), 39 (10), 27 (9); HR-MS (EI) ($\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{S}$) ber. 305.1450, gef. 305.1445.

N-((*E*)-4-Brom-but-2-enyl)-*N*-but-2-ynyl-4-methyl-benzolsulfonamid (**191**)

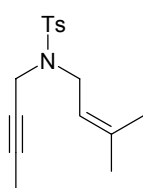


Nach **AAV 10** (Variante b) wird **187** (800 mg, 3.583 mmol) mit Natriumhydrid (215 mg, 8.957 mmol, 2.5 Äq.) und (*E*)-1,4-Dibrom-but-2-en (**164**) (1.150 g, 5.374 mmol, 1.5 Äq.) in THF (50 ml) umgesetzt (12 h). Nach Aufarbeitung und

Flashchromatographie an Kieselgel (l = 25 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (4:1) erhält man **191** als schwach gelbes Öl (608 mg, 1.706 mmol, 48 % d. Th.).

R_f 0.31 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CDCl₃) δ 7.70 (AA'XX', 2H), 7.27 (AA'XX', 2H), 5.89 (dt, 1H, J = 15.1, 7.5, 1.1 Hz), 5.66 (dt(t), 1H, J = 15.2, 6.5, 0.9 Hz), 3.98 (q, 2H, J = 2.3 Hz), 3.89 (d(d), 2H, J = 7.3, (0.5) Hz), 3.78 (d, 2H, J = 6.4 Hz), 2.40 (s, 3H), 1.53 (t, 3H, J = 2.4 Hz); ¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃) δ 143.4, 135.9, 131.0, 129.3, 129.1, 127.8, 81.8, 71.5, 47.4, 36.6, 31.3, 21.5, 3.2; IR 3029, 2963, 2920, 2855, 2300, 2225, 1664, 1598, 1494, 1437, 1401, 1346, 1306, 1289, 1250, 1207, 1184, 1160, 1119, 1093, 1042, 1018, 969, 905, 815, 803, 739, 704, 657, 635, 572, 565 cm⁻¹; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 355 ([M⁺] <1), 277 (11), 276 (63), 155 (52), 139 (12), 121 (15), 120 (45), 93 (13), 92 (11), 91 (100), 77 (10), 65 (15), 53 (30), 41 (10); HR-MS (CI, *i*-Butan) (C₁₅H₂₈BrNO₂S + H) ber. 356.0320, gef. 356.0317; C₁₅H₂₈BrNO₂S (356.28) ber. C, 50.57; H, 5.09; N, 3.93; gef. C, 50.36; H, 5.15; N, 4.04.

***N*-But-2-inyl-4-methyl-*N*-(3-methyl-but-2-enyl)-benzolsulfonamid (**192**)**



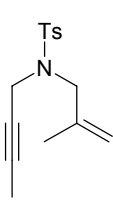
Methode a) Nach **AAV 10** (Variante a) setzt man **187** (220 mg, 0.985 mmol) mit Natriumhydrid (28.4 mg, 1.182 mmol, 1.2 Äq.) und 1-Brom-3-methyl-but-2-en (220 mg, 170 µl, 1.478 mmol, 1.5 Äq.) in DMF (10 ml) um (12 h). Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1) wird **192** als farbloses Öl isoliert (264 mg, 0.906 mmol, 92 % d. Th.).

Methode b) Bei – 78 °C wird eine Lösung von ⁿButyllithium (1.6 M in Hexan, 849 µl, 1.359 mmol, 1.3 Äq.) in THF (5 ml) innerhalb von 10 min zu einer Lösung von **182** (290 mg, 1.045 mmol) in THF (10 ml) zugetropft. Es wird 1 h bei – 78 °C gerührt. Dann wird Methyljodid (297 mg, 130 µl, 2.091 mmol, 2 Äq.) zugespritzt. Es wird 1 h bei – 78 °C und weitere 12 h bei RT gerührt. Es wird mit ges. NH₄Cl-Lösung gequench und mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand wird durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1) gereinigt. Man erhält **192** als farbloses Öl (266 mg, 0.913 mmol, 87 % d. Th.).

R_f 0.34 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.71 (AA'XX', 2H), 7.32 (AA'XX', 2H), 5.09 (tm, 1H, J = 7.3 Hz), 3.96 (q, 2H, J = 2.4 Hz), 3.76 (d, 2H, J = 7.3 Hz), 2.42 (s, 3H), 1.72 ((d), 3H, J = 1.1 Hz), 1.66 ((d), 3H, J = 0.9 Hz), 1.53 (t, 3H, J = 2.4 Hz); ¹³C NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂) δ 143.7, 139.0, 136.7, 129.6, 128.2, 118.5, 81.6, 72.3, 44.3, 36.3, 25.9, 21.6, 17.9, 3.2; IR 3028, 2971, 2920, 2859, 2299, 2222, 1673, 1598, 1494, 1444, 1378,

1346, 1306, 1260, 1204, 1161, 1093, 1068, 1019, 904, 847, 815, 739, 657, 564, 547 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 291 ($[\text{M}^+]$ <1), 276 (11), 155 (22), 139 (11), 136 (61), 135 (37), 120 (28), 94 (25), 93 (15), 92 (15), 91 (100), 82 (22), 80 (21), 69 (25), 68 (22), 67 (17), 65 (31), 55 (10), 53 (60), 42 (34), 41 (63), 39 (22), 27 (22); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{S} + \text{H}$) ber. 292.1371, gef. 292.1372; $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{S}$ (291.42) ber. C, 65.95; H, 7.26, N, 4.81; gef. C, 66.05; H, 7.21; N, 4.76.

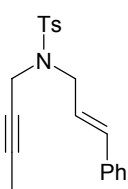
***N*-But-2-ynyl-4-methyl-*N*-(2-methyl-allyl)-benzolsulfonamid (193)**



187 (250 mg, 1.120 mmol) wird nach **AAV 10** (Variante a) mit Natriumhydrid (34.9 mg, 1.455 mmol, 1.3 Äq.) und 3-Brom-2-methyl-propen (227 mg, 169 μl , 1.679 mmol, 1.5 Äq.) in DMF (10 ml) umgesetzt (12 h). Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 20 \text{ cm}$, $\varnothing = 2 \text{ cm}$) mit Hexan/Ethylacetat (10:1) erhält man **193** als farblose Kristalle (297 mg, 1.071 mmol, 96 % d. Th.).

Schmp. 49 - 51 $^{\circ}\text{C}$; R_f 0.39 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.72 (AA'XX', 2H), 7.32 (AA'XX', 2H), 4.95 (m, 2H), 3.95 (q, 2H, $J = 2.3 \text{ Hz}$), 3.69 (br. s, 2H), 2.42 (s, 3H), 1.74 (s, 3H), 1.50 (t, 3H, $J = 2.4 \text{ Hz}$); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 143.8, 140.1, 136.6, 129.6, 128.2, 115.0, 81.9, 71.7, 52.8, 36.4, 21.6, 19.8, 3.2; IR 3078, 3030, 2974, 2920, 2856, 2300, 2222, 1657, 1598, 1495, 1441, 1401, 1377, 1349, 1333, 1306, 1288, 1247, 1163, 1097, 1016, 906, 815, 802, 764, 709, 696, 657, 569, 543 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 277 ($[\text{M}^+]$ 2), 262 (15), 184 (15), 155 (63), 139 (11), 122 (55), 121 (22), 120 (11), 95 (14), 94 (88), 93 (10), 92 (12), 91 (100), 79 (29), 65 (26), 55 (18), 53 (33), 42 (26), 41 (13), 39 (19), 27 (15); HR-MS (EI) ($\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$) ber. 277.1137, gef. 277.1136; $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$ (277.39) ber. C, 64.95; H, 6.90, N, 5.05; gef. C, 64.81; H, 6.82; N, 5.10.

***N*-But-2-ynyl-4-methyl-*N*-((*E*)-3-phenyl-allyl)-benzolsulfonamid (194)**

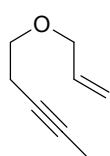


187 (80.0 mg, 0.358 mmol) wird nach **AAV 10** (Variante a) mit Natriumhydrid (10.3 mg, 0.430 mmol, 1.2 Äq.) und Cinnamylbromid (74.1 mg, 56 μl , 0.376 mmol, 1.05 Äq.) in DMF (15 ml) umgesetzt (6 h). Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 15 \text{ cm}$, $\varnothing = 2 \text{ cm}$) mit Hexan/Ethylacetat (10:1) erhält man **194** als schwach gelbes Öl (100 mg, 0.295 mmol, 82 % d. Th.).

Schmp. 68 $^{\circ}\text{C}$; R_f 0.37 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.75 (AA'XX', 2H), 7.38 - 7.22 (m, 7H), 6.57 (d, 1H, $J = 15.8 \text{ Hz}$), 6.10 (dt, 1H, $J = 15.8, 6.8 \text{ Hz}$), 4.04 (q, 2H, $J = 2.3 \text{ Hz}$), 3.96 (dd, 2H, $J = 6.8, 1.2 \text{ Hz}$), 2.44 (s, 3H), 1.57 (t, 3H, $J = 2.3 \text{ Hz}$);

^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 143.9, 136.7, 136.5, 134.6, 129.7, 128.9, 128.2, 128.1, 126.8, 123.8, 82.1, 71.9, 49.0, 36.9, 21.6, 3.3; IR 3085, 3047, 3028, 2969, 2933, 2918, 2854, 2304, 2222, 1676, 1595, 1577, 1494, 1448, 1423, 1399, 1362, 1344, 1306, 1292, 1236, 1210, 1162, 1110, 1090, 1062, 1017, 987, 966, 945, 898, 843, 817, 802, 755, 734, 696, 655, 570, 542, 504 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 339 ($[\text{M}^+] < 1$), 338 (3), 184 (46), 183 (21), 182 (43), 168 (18), 167 (12), 157 (21), 156 (100), 155 (82), 142 (11), 141 (24), 130 (19), 129 (16), 117 (41), 115 (32), 91 (64), 80 (13), 65 (11), 53 (40), 42 (40); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{S} + \text{H}$) ber. 340.1371, gef. 340.1371; $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{S}$ (339.46) ber. C, 70.77; H, 6.24; N, 4.13; gef. C, 70.88; H, 6.30; N, 4.10.

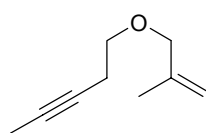
5-Allyloxy-pent-2-in (196)



Pent-3-in-1-ol (**195**) (2.000 g, 23.78 mmol) wird nach **AAV 12** mit Natriumhydrid (799 mg, 33.29 mmol, 1.4 Äq.) und Allylbromid (3.452 g, 2.47 ml, 28.53 mmol, 1.2 Äq.) in THF (20 ml) umgesetzt (12 h). Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 25$ cm, $\varnothing = 4$ cm) mit Pentan/Diethylether (40:1) wird **196** als farblose Flüssigkeit isoliert (2.300 g, 18.52 mmol, 78 % d. Th.).

R_f 0.42 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CDCl_3) δ 5.87 (ddt, 1H, $J = 17.1, 10.4, 5.6$ Hz), 5.24 (dd(t), 1H, $J = 17.2, 1.6, 1.6$ Hz), 5.14 (dm, 1H, $J = 10.5$ Hz), 3.97 (dm, 2H, $J = 5.6$ Hz), 3.48 (t, 2H, $J = 7.1$ Hz), 2.38 (m, 2H), 1.74 (t, 3H, $J = 2.5$ Hz); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3) δ 134.6, 117.0, 76.6, 75.8, 71.8, 68.7, 20.0, 3.4; IR 3081, 3014, 2920, 2859, 1647, 1479, 1422, 1361, 1349, 1285, 1263, 1224, 1147, 1133, 1105, 1066, 1016, 994, 924 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 124 ($[\text{M}^+] < 1$), 109 (24), 79 (18), 77 (15), 71 (11), 69 (12), 68 (15), 67 (16), 65 (11), 53 (30), 41 (100), 39 (35), 27 (16); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O} + \text{H}$) ber. 125.0966, gef. 125.0966; $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$ (124.18) ber. C, 77.38; H, 9.74; gef. C, 77.26; H, 9.70.

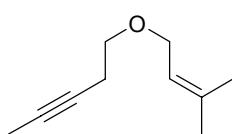
5-(2-Methyl-allyloxy)-pent-2-in (197)



Pent-3-in-1-ol (**195**) (2.000 g, 23.78 mmol) wird nach **AAV 12** mit Natriumhydrid (799 mg, 33.29 mmol, 1.4 Äq.) und 3-Brom-2-methyl-propen (3.852 g, 2.83 ml, 28.53 mmol, 1.2 Äq.) in THF (20 ml) umgesetzt (12 h). Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 25$ cm, $\varnothing = 4$ cm) mit Pentan/Diethylether (40:1) wird **197** als farblose Flüssigkeit erhalten (2.351 g, 17.01 mmol, 72 % d. Th.).

R_f 0.44 (Hexan/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3) δ 4.92 (m, 1H), 4.85 (m, 1H), 3.86 (s, 2H), 3.43 (t(d), 2H, $J = 7.0, 1.1$ Hz), 2.37 (m, 2H), 1.73 (m, 3H), 1.69 (s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3) δ 142.1, 112.2, 76.5, 75.9, 74.7, 68.4, 20.0, 19.3, 3.4; IR 3076, 2973, 2920, 2858, 2737, 1656, 1452, 1373, 1351, 1336, 1254, 1223, 1145, 1105, 1001, 983, 943, 901, 823, 708, 563 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 138 ($[\text{M}^+]$ <1), 123 (30), 97 (16), 95 (16), 93 (18), 91 (18), 77 (18), 69 (12), 67 (27), 65 (17), 55 (100), 53 (25), 41 (43), 39 (37), 29 (27), 27 (25); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O} + \text{H}$) ber. 139.1123, gef. 139.1124.

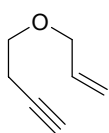
5-(3-Methyl-but-2-enyloxy)-pent-2-in (198)



Nach **AAV 12** wird Pent-3-in-1-ol (**195**) (2.000 g, 23.78 mmol) mit Natriumhydrid (799 mg, 33.29 mmol, 1.4 Äq.) und 1-Brom-3-methyl-but-2-en (4.252 g, 3.29 ml, 28.53 mmol, 1.2 Äq.) in THF (20 ml) umgesetzt (12 h). Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 25$ cm, $\varnothing = 4$ cm) mit Pentan/Diethylether (40:1) erhält man **198** als farblose Flüssigkeit (2.654 g, 17.44 mmol, 73 % d. Th.).

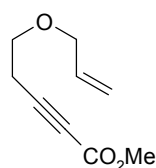
R_f 0.47 (Hexan/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3) δ 5.30 (m, 1H), 3.94 (m, 2H), 3.45 (t, 2H, $J = 7.2$ Hz), 2.36 (tq, 2H, $J = 7.2, 2.6$ Hz), 1.73 (t, 3H, $J = 2.5$ Hz), 1.70 (d, 3H, $J = 1.2$ Hz), 1.63 (m, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3) δ 137.0, 121.0, 76.5, 75.9, 68.6, 67.2, 25.7, 20.1, 17.9, 3.4; IR 3016, 2971, 2920, 2859, 2794, 2732, 1676, 1446, 1377, 1365, 1332, 1263, 1201, 1145, 1092, 1028, 983, 944, 840, 815, 780 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 152 ($[\text{M}^+]$ <1), 137 (68), 107 (9), 96 (5), 83 (5), 70 (5), 69 (96), 68 (7), 67 (36), 65 (9), 53 (17), 43 (5), 42 (5), 41 (100), 39 (26), 29 (9), 27 (20); HR-MS (EI) ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$) ber. 152.1201, gef. 152.1196.

4-Allyloxy-but-1-in (199)



Nach **AAV 12** wird But-3-in-1-ol (3.000 g, 42.80 mmol) mit Natriumhydrid (1.335 g, 55.64 mmol, 1.3 Äq.) und Allylbromid (6.214 g, 4.44 ml, 51.36 mmol, 1.2 Äq.) in THF (35 ml) umgesetzt (12 h). Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 20$ cm, $\varnothing = 4$ cm) mit Pentan/Diethylether (40:1) wird **199** als farblose Flüssigkeit isoliert (3.720 g, 33.76 mmol, 79 % d. Th.).

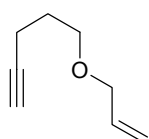
Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten Daten überein.¹⁴⁸

5-Allyloxy-pent-2-insäure-methylester (200)

Methode a) **199** (1.000 g, 9.074 mmol) wird nach **AAV 11** (Variante a) mit ⁿButyllithium (1.6 M in Hexan, 6.80 ml, 10.89 mmol, 1.2 Äq.) und Chlorameisensäuremethylester (1.286 g, 1.05 ml, 13.61 mmol, 1.5 Äq.) in THF (15 ml, 15 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 4 cm) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) wird **200** als farblose Flüssigkeit isoliert (1.315 g, 7.818 mmol, 86 % d. Th.).

Methode b) Bei – 78 °C wird eine Lösung von **199** (1.200 g, 10.89 mmol) in THF (10 ml) innerhalb von 20 min zu einer Lösung von KHMDS (2.824 g, 14.16 mmol, 1.3 Äq.) in THF (30 ml) zugetropft. Es wird 1 h bei – 78 °C gerührt. Dann wird die Reaktionslösung in eine auf – 50 °C vorgekühlte Lösung von Chlorameisensäuremethylester (1.544 g, 1.26 ml, 16.33 mmol, 1.5 Äq.) in THF (10 ml) überführt. Es wird noch 1 h bei – 50 °C und 12 h bei RT gerührt. Es wird mit ges. NH₄Cl-Lösung gequenchet und mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 4 cm) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) gereinigt. Man erhält **200** als farblose Flüssigkeit (1.310 g, 7.788 mmol, 72 % d. Th.).

R_f 0.21 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CDCl₃) δ 5.83 (ddt, 1H, J = 17.2, 10.4, 5.6 Hz), 5.23 (dd(t), 1H, J = 17.2, 1.6, 1.6 Hz), 5.14 (dd(t), 1H, J = 10.5, 1.5, 1.3 Hz), 3.95 (d(t), 2H, J = 5.6, 1.4 Hz), 3.69 (s, 3H), 3.55 (t, 2H, J = 6.9 Hz), 2.56 (t, 2H, J = 6.8 Hz); ¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃) δ 153.9, 134.2, 117.2, 86.3, 73.4, 71.8, 66.8, 52.4, 20.0; IR 3082, 3008, 2955, 2868, 2243, 1716, 1647, 1503, 1435, 1348, 1331, 1260, 1191, 1134, 1104, 1078, 992, 929, 821, 799, 753, 564 cm⁻¹; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 168 ([M⁺] <1), 167 (<1), 137 (6), 127 (5), 112 (9), 107 (9), 79 (36), 77 (13), 71 (28), 66 (14), 59 (11), 53 (14), 41 (100), 39 (28); HR-MS (CI, *i*-Butan) (C₉H₁₂O₃ + H) ber. 169.0865, gef. 169.0863; C₉H₁₂O₃ (168.19) ber. C, 64.27; H, 7.19; gef. C, 64.18; H, 7.12.

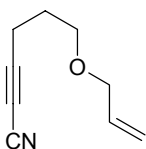
5-Allyloxy-pent-1-in (201)

Pent-4-in-1-ol (**329**) (4.180 g, 49.69 mmol) wird nach **AAV 12** mit Natriumhydrid (1.550 g, 64.60 mmol, 1.3 Äq.) und Allylbromid (7.214 g, 5.16 ml, 59.63 mmol, 1.2 Äq.) in THF (35 ml) umgesetzt (12 h). Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 25 cm, Ø = 4 cm) mit Pentan/Diethylether (40:1) erhält man **201** als farblose Flüssigkeit (5.310 g, 42.75 mmol, 86 % d. Th.).

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten Daten überein.^{148a,149}

R_f 0.44 (Hexan/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3) δ 5.88 (ddt, 1H, $J = 17.3, 10.4, 5.6$ Hz), 5.24 (dd(t), 1H, $J = 17.3, 1.7, 1.7$ Hz), 5.14 (dd(t), 1H, $J = 10.5, 1.8, 1.4$ Hz), 3.95 (dt, 2H, $J = 5.6, 1.4$ Hz), 3.50 (t, 2H, $J = 6.2$ Hz), 2.27 (td, 2H, $J = 7.1, 2.7$ Hz), 1.91 (t, 1H, $J = 2.7$ Hz), 1.78 (tt, 2H, $J = 7.0, 6.3$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3) δ 134.9, 116.8, 83.9, 71.8, 68.5, 68.4, 28.6, 15.2; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 124 ($[\text{M}^+]$ <1), 123 (4), 109 (4), 96 (6), 95 (10), 83 (9), 82 (10), 81 (7), 68 (6), 67 (23), 66 (9), 65 (14), 58 (10), 57 (11), 55 (15), 53 (9), 43 (6), 42 (8), 41 (100), 40 (9), 39 (42), 29 (12), 27 (16).

6-Allyloxy-hex-2-innitril (**202**)

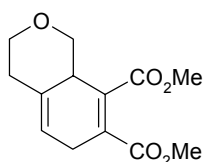


201 (500 mg, 4.026 mmol) wird nach **AAV 13** mit n -Butyllithium (1.6 M in Hexan, 3.27 ml, 5.233 mmol, 1.3 Äq.) und Tosylcyanid (1.094 g, 6.039 mmol, 1.5 Äq.) in THF (10 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) wird **202** als farblose Flüssigkeit erhalten (315 mg, 2.111 mmol, 52 % d. Th.).

R_f 0.21 (Hexan/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3) δ 5.86 (ddt, 1H, $J = 17.3, 10.4, 5.6$ Hz), 5.24 (dd(t), 1H, $J = 17.3, 1.6, 1.6$ Hz), 5.17 (dd(t), 1H, $J = 10.4, 1.6, 1.3$ Hz), 3.94 (dt, 2H, $J = 5.6, 1.4$ Hz), 3.47 (t, 2H, $J = 5.8$ Hz), 2.47 (t, 2H, $J = 7.1$ Hz), 1.84 (tt, 2H, $J = 7.0, 5.9$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3) δ 134.4, 117.1, 105.2, 86.9, 71.9, 67.7, 55.3, 27.3, 15.8; IR 3082, 3015, 2934, 2861, 2314, 2263, 1647, 1479, 1442, 1421, 1398, 1346, 1284, 1192, 1143, 1108, 1019, 995, 927, 501 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 149 ($[\text{M}^+]$ <1), 148 (4), 134 (3), 121 (12), 120 (8), 107 (15), 106 (8), 93 (14), 92 (32), 91 (9), 79 (18), 78 (11), 66 (12), 65 (55), 64 (17), 58 (41), 57 (35), 42 (9), 41 (100), 39 (42), 29 (18), 27 (18); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO} + \text{H}$) ber. 150.0920, gef. 150.0919; $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}$ (149.19) ber. C, 72.46; H, 7.43; N, 9.39; gef. C, 72.38; H, 7.40; N, 9.48.

6.8 Ruthenium-katalysierte Enin-Metathese

3,4,6,8a-Tetrahydro-1*H*-isochromen-7,8-dicarbonsäure-dimethylester (**213**)

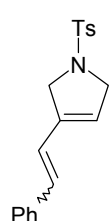


Eine Lösung von **199** (110 mg, 1.000 mmol) in Toluol (20 ml) wird mit dem Rutheniumkomplex **9** (8.4 mg, 0.010 mmol, 1 Mol-%) versetzt und 45 min auf 80 °C erhitzt. Dann wird Acetylendicarbonsäure-dimethylester (711 mg,

615 μl , 5.000 mmol, 5 Äq.) zugesetzt, und die Reaktionsmischung wird 4.5 h zum Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 15 cm, \varnothing = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (6:1) gereinigt. Man erhält **213** als farbloses Öl (20.0 mg, 0.079 mmol, 8 % d. Th.).

R_f 0.20 (Hexan/Ethylacetat 4:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 5.48 (m, 1H), 4.02 (m, 2H), 3.74 (s, 3H), 3.72 (s, 3H), 3.33 (ddd, 1H, J = 12.3, 10.8, 2.7 Hz), 3.31 - 3.23 (m, 1H), 3.10 (t, 1H, J = 10.5 Hz), 3.05 (ddd, 1H, J = 7.3, 3.4, 1.8 Hz), 2.94 (dddd, 1H, J = 23.4, 8.0, 3.1, 2.9 Hz), 2.35 (m, 1H), 2.15 (dm, 1H, J = 13.3 Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 168.4, 168.0, 133.7, 133.6, 132.0, 115.3, 72.3, 70.2, 52.4, 52.4, 40.5, 35.6, 28.0; IR 2995, 2949, 2906, 2877, 2836, 1709, 1646, 1517, 1468, 1439, 1411, 1396, 1379, 1365, 1288, 1265, 1224, 1187, 1147, 1101, 1080, 1060, 1033, 1004, 968, 950, 895, 835, 818, 793, 779, 759, 672, 659, 593 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 253 (5), 252 ($[\text{M}^+]$ 36), 222 (11), 221 (36), 220 (35), 192 (12), 191 (23), 190 (49), 189 (16), 177 (18), 176 (40), 164 (11), 163 (100), 161 (10), 133 (15), 132 (18), 131 (34), 119 (16), 105 (14), 104 (28), 103 (34), 91 (27), 78 (13), 77 (33), 59 (39), 51 (13), 45 (24); HR-MS (EI) ($\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_5$) ber. 252.0998, gef. 252.0997.

3-Styryl-1-(toluol-4-sulfonyl)-2,5-dihydro-1H-pyrrol (216)

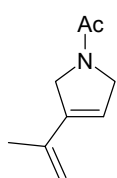


Eine Lösung von **183** (81.3 mg, 0.250 mmol) in Toluol (5 ml) wird mit dem Rutheniumkomplex **9** (10.6 mg, 0.0125 mmol, 5 Mol-%) versetzt und 30 min auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, \varnothing = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1) gereinigt. Man erhält **216** als schwach gelbes Öl (66.0 mg, 0.203 mmol, 81 % d. Th.). Das Produkt ist ein Gemisch aus Isomeren ($E:Z$ = 3.4:1).

R_f 0.25 (Hexan/Ethylacetat 4:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ [(E)-Isomer] 7.75 (AA'XX', 2H), 7.41 - 7.22 (m, 7H), 6.81 (dd, 1H, J = 16.5, 0.6 Hz), 6.37 (d, 1H, J = 16.4 Hz), 5.71 (m, 1H), 4.32 (m, 2H), 4.21 (m, 2H), 2.42 (s, 3H); δ [(Z)-Isomer] 7.56 (AA'XX', 2H), 7.41 - 7.22 (m, 5H), 7.12 (m, 2H), 6.59 (d, 1H, J = 12.0 Hz), 6.14 (m, 1H), 5.63 (m, 1H), 4.04 (m, 2H), 3.70 (m, 2H), 2.44 (s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ [(E)-Isomer] 144.1, 137.6, 136.8, 134.3, 131.6, 130.2, 129.0, 128.4, 127.8, 126.8, 124.0, 121.8, 55.6, 54.1, 21.6; δ [(Z)-Isomer, aufgelöste Signale] 144.1, 137.8, 136.4, 134.0, 132.3, 130.1, 128.9, 128.3, 127.9, 126.0, 123.7, 55.3, 54.6, 21.6; IR 3026, 2922, 2899, 2832, 1596, 1492, 1461, 1450, 1398, 1379, 1345, 1302, 1291, 1263, 1208, 1183, 1163, 1106, 1072, 1016, 985, 960, 828, 812, 792, 752, 722, 708, 693, 670, 603, 572, 546, 529 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 326 (8), 325 ($[\text{M}^+]$ 31), 171

(13), 170 (100), 169 (66), 168 (55), 167 (12), 155 (12), 154 (12), 153 (53), 143 (44), 142 (11), 141 (29), 128 (35), 115 (31), 92 (27), 91 (90), 65 (35), 42 (12), 39 (13); HR-MS (EI) (C₁₉H₁₉NO₂S) ber. 325.1137, gef. 325.1131; C₁₉H₁₉NO₂S (325.43) ber. C, 70.12; H, 5.89; N, 4.30; gef. C, 69.94; H, 6.11; N, 4.06.

1-(3-Isopropenyl-2,5-dihydro-pyrrol-1-yl)-ethanon (**221**)

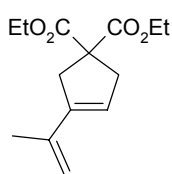


Eine Lösung von **168** (75.6 mg, 0.500 mmol) in Toluol (10 ml) wird mit dem Rutheniumkomplex **9** (4.2 mg, 0.005 mmol, 1 Mol-%) versetzt und 30 min auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 15 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat

(1:1 → EE) gereinigt. Man erhält **221** als farbloses Öl (62.0 mg, 0.410 mmol, 82 % d. Th.).

R_f 0.16 (Hexan/Ethylacetat 1:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂) δ 5.82 (m), 5.75 (m) [1H], 5.03 (m, 1H), 4.92 (m), 4.83 (m) [1H], 4.36 (m), 4.25 (m) [2H], 4.32 (br. s, 2H), 2.04 (s), 2.01 (s) [3H], 1.94 (s, 3H); ¹³C NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂) δ 168.9, 140.2, 139.3, 137.7, 137.4, 122.2, 120.8, 114.7, 113.7, 55.2, 54.1, 53.8, 52.8, 22.2, 21.9, 20.1, 20.1; IR 3089, 2951, 2929, 2902, 2868, 2845, 1649, 1628, 1603, 1420, 1686, 1356, 1306, 1211, 1075, 1040, 1019, 1000, 968, 896, 868, 822, 706, 651, 602, 572, 545 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 152 (11), 151 ([M⁺] 100), 136 (4), 109 (35), 108 (89), 94 (65), 93 (20), 92 (16), 91 (11), 81 (15), 80 (25), 79 (13), 77 (12), 68 (97), 67 (27), 65 (10), 53 (11), 43 (74), 41 (32), 39 (25); HR-MS (EI) (C₉H₁₃NO) ber. 151.0997, gef. 151.0998.

3-Isopropenyl-cyclopent-3-en-1,1-dicarbonsäure-diethylester (**222**)



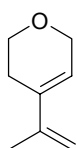
Eine Lösung von **162** (126 mg, 0.500 mmol) in Toluol (50 ml) wird mit dem Rutheniumkomplex **9** (4.2 mg, 0.005 mmol, 1 Mol-%) versetzt und 1.5 h auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 2 cm) mit

Hexan/Ethylacetat (20:1) gereinigt. Man erhält **222** als farbloses Öl (112 mg, 0.444 mmol, 89 % d. Th.).

R_f 0.35 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂) δ 5.61 (m, 1H), 4.95 (s, 1H), 4.91 (d, 1H, *J* = 0.6 Hz), 4.17 (q, 4H, *J* = 7.1 Hz), 3.14 (m, 2H), 3.08 (m, 2H), 1.91 (s, 3H), 1.24 (t, 6H, *J* = 7.1 Hz); ¹³C NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂) δ 172.3, 141.8, 139.5, 124.3, 113.3, 61.9, 59.2, 41.4, 40.8, 20.5, 14.2; IR 3089, 3062, 2981, 2939, 2907, 2868, 1733, 1634, 1603, 1445, 1385, 1367, 1250, 1183, 1161, 1119, 1068, 1016, 987, 888, 820, 709 cm⁻¹;

MS (EI) m/z (rel. Intensität) 253 (4), 252 ($[M^+]$ 22), 207 (10), 179 (31), 178 (100), 150 (13), 133 (20), 119 (21), 106 (18), 105 (48), 91 (40), 79 (14), 77 (13), 29 (53), 27 (12); HR-MS (EI) ($C_{14}H_{20}O_4$) ber. 252.1362, gef. 252.1367; $C_{14}H_{20}O_4$ (252.31) ber. C, 66.65; H, 7.99; gef. C, 66.78; H, 8.07.

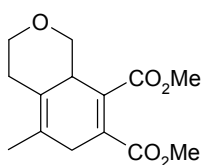
4-Isopropenyl-3,6-dihydro-2H-pyran (**223**)



Eine Lösung von **196** (124 mg, 1.000 mmol) in CH_2Cl_2 (20 ml) wird mit dem Rutheniumkomplex **9** (8.4 mg, 0.010 mmol, 1 Mol-%) versetzt und 1 h zum Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 15$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit CH_2Cl_2 gereinigt. Man erhält **223** als farblose Flüssigkeit (101 mg, 0.813 mmol, 81 % d. Th.). **223** ist instabil und zersetzt sich sehr schnell. Die nachfolgende Umsetzung zum DIELS-ALDER-Addukt **224** ermöglicht eine vollständige Charakterisierung.

R_f 0.31 (Hexan/Ethylacetat 10:1); 1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 5.82 (m, 1H), 4.99 (m, 1H), 4.91 (m, 1H), 4.22 (m, 2H), 3.79 (t, 2H, $J = 5.5$ Hz), 2.28 (m, 2H), 1.90 (m, 3H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 142.8, 134.7, 123.2, 110.7, 66.0, 64.7, 26.1, 20.0; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 125 (5), 124 ($[M^+]$ 67), 123 (5), 110 (7), 109 (100), 95 (14), 93 (7), 91 (12), 83 (26), 81 (45), 79 (37), 77 (26), 67 (46), 65 (14), 55 (41), 53 (32), 52 (6), 51 (16), 43 (13), 41 (35), 39 (44), 29 (13), 27 (27).

5-Methyl-3,4,6,8a-tetrahydro-1H-isochromen-7,8-dicarbonsäure-dimethylester (**224**), DIELS-ALDER-Addukt von **223** mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester

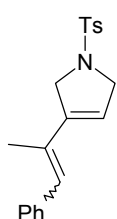


Eine Lösung von **196** (124 mg, 1.000 mmol) in Toluol (20 ml) wird mit dem Rutheniumkomplex **9** (8.4 mg, 0.010 mmol, 1 Mol-%) versetzt und 1 h auf 80 °C erhitzt. Dann wird Acetylendicarbonsäure-dimethylester (711 mg, 615 μ l, 5.000 mmol, 5 Äq.) zugesetzt, und die Reaktionsmischung wird 4 h zum Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 20$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (6:1) gereinigt. Man erhält **224** als farblose Kristalle (202 mg, 0.759 mmol, 76 % d. Th.).

Schmp. 140 - 142 °C; R_f 0.2 (Hexan/Ethylacetat 4:1); 1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 4.00 (dd, 2H, $J = 10.2, 4.2$ Hz), 3.73 (s, 3H), 3.72 (s, 3H), 3.33 - 3.19 (m, 2H), 3.07 (t, 1H, $J = 10.4$ Hz), 2.99 (d, 1H, $J = 7.2$ Hz), 2.86 (m, 1H), 2.58 (m, 1H), 2.07 (m, 1H), 1.69 (s, 3H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 168.4, 167.8, 133.9, 132.4, 126.0, 120.8, 72.4, 69.5, 52.4, 52.3,

41.7, 33.8, 30.3, 17.5; IR 2996, 2970, 2951, 2906, 2871, 2849, 1730, 1714, 1655, 1440, 1406, 1376, 1280, 1271, 1243, 1227, 1188, 1154, 1124, 1102, 1083, 1068, 1024, 968, 911, 898, 839, 790, 759, 666, 628, 576 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 267 (3), 266 ($[\text{M}^+]$ 22), 235 (27), 234 (39), 219 (35), 205 (12), 204 (34), 203 (12), 191 (12), 190 (29), 189 (10), 178 (13), 177 (100), 175 (10), 146 (12), 145 (39), 133 (10), 118 (16), 117 (22), 115 (19), 105 (12), 103 (11), 91 (25), 77 (13), 59 (22), 45 (12); HR-MS (EI) ($\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_5$) ber. 266.1154, gef. 266.1153; $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_5$ (266.29) ber. C, 63.15; H, 6.81; gef. C, 63.22; H, 6.77.

3-(1-Methyl-2-phenyl-vinyl)-1-(toluol-4-sulfonyl)-2,5-dihydro-1H-pyrrol (226)

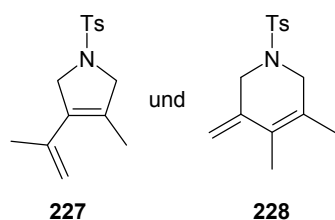


Eine Lösung von **194** (67.0 mg, 0.197 mmol) in Toluol (5 ml) wird mit dem Rutheniumkomplex **9** (8.4 mg, 0.0099 mmol, 5 Mol-%) versetzt und 12 h auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 15$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1) gereinigt. Man erhält **226** als schwach gelbes Öl (45.0 mg, 0.133 mmol,

67 % d. Th.). Das Produkt ist ein Gemisch aus Isomeren ($E:Z = 2:1$).

R_f 0.27 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ [(*E*)-Isomer] 7.75 (AA'XX', 2H), 7.44 - 7.20 (m, 7H), 6.32 (s, 1H), 5.73 (m, 1H), 4.37 (m, 2H), 4.22 (m, 2H), 2.43 (s, 3H), 1.99 (d, 3H, $J = 0.9$ Hz); δ [(*Z*)-Isomer] 7.54 (AA'XX', 2H), 7.44 - 7.20 (m, 5H), 7.06 (m, 2H), 6.48 (s, 1H), 5.58 (m, 1H), 4.11 - 4.03 (m, 2H), 3.75 - 3.71 (m, 2H), 2.45 (s, 3H), 1.94 (d, 3H, $J = 1.4$ Hz); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ [(*E*)-Isomer] 144.1, 140.9, 137.5, 134.2, 130.7, 130.2, 129.6, 128.5, 127.8, 127.3, 123.6, 121.0, 55.9, 54.8, 21.6, 15.3; δ [(*Z*)-Isomer] 144.0, 139.0, 138.2, 133.9, 131.0, 130.0, 129.0, 128.9, 128.3, 127.3, 125.8, 122.6, 55.5, 54.9, 24.3, 19.3; IR 3056, 3025, 2950, 2919, 2856, 1597, 1492, 1473, 1444, 1399, 1345, 1305, 1290, 1165, 1099, 1070, 1018, 991, 919, 834, 816, 792, 754, 706, 668, 605, 575, 550 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 340 (16), 339 ($[\text{M}^+]$ 66), 185 (14), 184 (100), 183 (55), 182 (56), 169 (16), 168 (47), 167 (73), 157 (43), 156 (34), 155 (34), 143 (11), 142 (21), 141 (22), 129 (23), 128 (15), 115 (28), 106 (11), 92 (10), 91 (84), 65 (18), 42 (16); HR-MS (EI) ($\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{S}$) ber. 339.1293, gef. 339.1292; $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{S}$ (339.46) ber. C, 70.77; H, 6.24; N, 4.13; gef. C, 70.58; H, 6.30; N, 4.06.

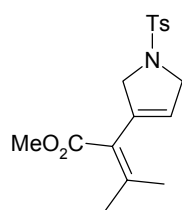
3-Isopropenyl-4-methyl-1-(toluol-4-sulfonyl)-2,5-dihydro-1H-pyrrol (**227**) und 4,5-Dimethyl-3-methylen-1-(toluol-4-sulfonyl)-1,2,3,6-tetrahydropyridin (**228**)



Eine Lösung von **193** (69.4 mg, 0.250 mmol) in Toluol (25 ml) wird mit dem Rutheniumkomplex **9** (2.1 mg, 0.0025 mmol, 1 Mol-%) versetzt und 14 h auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) gereinigt. Man erhält ein farbloses Öl (45.0 mg, 0.162 mmol, 65 % d. Th.). Das Produkt ist ein Gemisch aus den beiden Isomeren **227** und **228** (**227:228** ≈ 1.1:1), die nicht getrennt werden können (Präparative HPLC → Zersetzung).

R_f 0.37 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.70 (AA'XX'), 7.64 (AA'XX') [2H], 7.35 (AA'XX'), 7.32 (AA'XX') [2H], 4.96 (s), 4.94 (s), [1H], 4.85 (s), 4.74 (s) [1H], 4.15 (m), 4.06 (m) [2H], 3.74 (s), 3.58 (d, $J = 0.6$ Hz) [2H], 2.42 (s), 2.41 (s) [3H], 1.87 (m), 1.74 (m) [3H], 1.69 (br. s), 1.67 (m) [3H]; ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 144.1, 144.0, 139.6, 128.3, 134.3, 133.7, 131.2, 130.1, 129.9, 129.6, 129.0, 128.1, 127.8, 126.1, 115.4, 108.5, 60.5, 57.4, 50.5, 50.1, 22.5, 21.6, 17.5, 13.1; IR 3091, 9029, 2921, 2858, 1733, 1647, 1598, 1494, 1452, 1382, 1345, 1306, 1290, 1237, 1213, 1164, 1101, 1056, 1018, 971, 939, 891, 843, 816, 711, 691, 663, 585, 549, 518 cm^{-1} ; MS (ESIpos) 300 [277 [M] + Na] $^+$.

3-Methyl-2-[1-(toluol-4-sulfonyl)-2,5-dihydro-1H-pyrrol-3-yl]-but-2-ensäure-methylester (**235**)

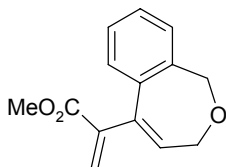


Eine Lösung von **185** (168 mg, 0.500 mmol) in Toluol (10 ml) wird mit dem Rutheniumkomplex **9** (4.2 mg, 0.005 mmol, 1 Mol-%) versetzt und 16 h auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (6:1) gereinigt. Man erhält **235** als schwach gelbes Öl (33.0 mg, 0.098 mmol, 20 % d. Th.).

R_f 0.16 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.71 (AA'XX', 2H), 7.35 (AA'XX', 2H), 5.38 (m, 1H), 4.16 (m, 2H), 4.12 (m, 2H), 3.60 (s, 3H), 2.43 (s, 3H), 2.01 (s, 3H), 1.69 (s, 3H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 167.3, 149.7, 144.1, 135.9, 134.5, 130.1, 127.8, 124.3, 122.5, 57.1, 55.6, 51.7, 23.6, 22.7, 21.6; IR 3065, 3028, 2989, 2950, 2918, 2867, 1717, 1620, 1598, 1494, 1434, 1399, 1372, 1346, 1306, 1285, 1223, 1163, 1093, 1017, 1007, 985, 921, 885, 816, 777, 760, 709, 669, 603, 549 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 336 (7), 335

($[M^+]$ 35), 180 (24), 148 (27), 121 (11), 120 (100), 93 (15), 91 (39), 77 (11), 65 (12); HR-MS (EI) ($C_{17}H_{21}NO_4S$) ber. 335.1191, gef. 335.1194; $C_{17}H_{21}NO_4S$ (335.42) ber. C, 60.87; H, 6.31; N, 4.18; gef. C, 60.94; H, 6.26; N, 4.10.

2-(1,3-Dihydro-benzo[*c*]oxepin-5-yl)-acrylsäure-methylester (237)

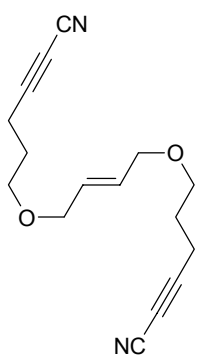


Eine Lösung von **204** (115.2 mg, 0.500 mmol) in Toluol (10 ml) wird mit dem Rutheniumkomplex **9** (21.2 mg, 0.025 mmol, 5 Mol-%) versetzt und 4 h auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 15$ cm, $\varnothing = 2$ cm)

mit Hexan/Ethylacetat (20:1) gereinigt. **237** wird als schwach gelbes Öl erhalten (48.0 mg, 0.208 mmol, 42 % d. Th.).

R_f 0.26 (Hexan/Ethylacetat 4:1); 1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.33 - 7.27 (m, 3H), 7.16 (m, 1H), 6.35 (d, 1H, $J = 1.6$ Hz), 6.17 (t, 1H, $J = 5.1$ Hz), 5.85 (d, 1H, $J = 1.7$ Hz), 4.55 (s, 2H), 4.17 (d, 2H, $J = 5.1$ Hz), 3.60 (s, 3H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 167.1, 143.1, 140.8, 139.0, 138.5, 130.8, 129.2, 128.2, 128.1, 128.0, 127.9, 70.4, 67.1, 52.2; IR 3099, 3060, 3022, 2994, 2951, 2916, 2856, 1723, 1618, 1572, 1488, 1448, 1436, 1379, 1361, 1320, 1303, 1271, 1235, 1210, 1149, 1113, 1098, 1057, 1041, 985, 953, 898, 881, 860, 830, 812, 775, 761, 735, 714, 610, 594 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 231 (5), 230 ($[M^+]$ 35), 202 (20), 197 (11), 187 (20), 186 (10), 171 (14), 170 (26), 169 (34), 155 (12), 153 (31), 144 (13), 143 (96), 142 (53), 141 (100), 139 (16), 129 (26), 128 (81), 127 (18), 115 (67), 91 (12), 89 (12), 77 (10), 63 (14), 51 (10), 39 (12); HR-MS (EI) ($C_{14}H_{14}O_3$) ber. 230.0943, gef. 230.0944; $C_{14}H_{14}O_3$ (230.26) ber. C, 73.03; H, 6.13; gef. C, 73.15; H, 6.06.

6-[(*E*)-4-(5-Cyano-pent-4-inyloxy)-but-2-enyloxy]-hex-2-innitril (241)



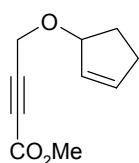
Eine Lösung von **202** (74.6 mg, 0.500 mmol) in Toluol (10 ml) wird mit dem Rutheniumkomplex **9** (4.2 mg, 0.005 mmol, 1 Mol-%) versetzt und 12 h auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 10$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (5:1) gereinigt. **241** wird als schwach gelbes Öl erhalten (19.0 mg, 0.070 mmol, 28 % d. Th.).

R_f 0.32 (Hexan/Ethylacetat 1:1); 1H NMR (300.1 MHz, $CDCl_3$) δ 5.77 (m, 2H), 3.96 (dd, 4H, $J = 2.7, 1.3$ Hz), 3.48 (t, 4H, $J = 5.9$ Hz), 2.48 (t, 4H, $J = 7.0$ Hz), 1.84 (tt, 4H, $J = 7.0, 5.9$ Hz); ^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ 129.2, 105.2, 86.9, 70.8, 67.9, 55.4,

27.3, 15.8; IR 3295, 3013, 2932, 2860, 2797, 2738, 2313, 2262, 2147, 1649, 1479, 1442, 1420, 1365, 1348, 1284, 1241, 1190, 1110, 1066, 1018, 972, 932, 916, 890, 764, 714, 656, 501 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 269 ($[M - H]^+ < 1$), 162 (11), 161 (27), 148 (38), 133 (7), 121 (7), 120 (7), 109 (17), 107 (8), 93 (9), 92 (100), 71 (15), 70 (24), 69 (8), 66 (10), 65 (66), 64 (14), 58 (43), 54 (10), 43 (17), 41 (18), 39 (20), 27 (9); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2 + \text{H}$) ber. 271.1447, gef. 271.1448.

6.9 Platin-katalysierte Cycloisomerisierungen – Herstellung der Substrate

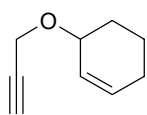
4-(Cyclopent-2-enyloxy)-but-2-ensäure-methylester (253)



252 (600 mg, 4.910 mmol) wird nach **AAV 11** (Variante a) mit *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 3.38 ml, 5.401 mmol, 1.1 Äq.) und Chlorameisensäuremethylester (1.392 g, 14.73 mmol, 3 Äq.) in THF (10 ml, 5 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, \varnothing = 2 cm) mit Pentan/MTBE (20:1) wird **253** als farblose Flüssigkeit isoliert (650 mg, 3.607 mmol, 73 % d. Th.).

R_f 0.32 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CDCl_3) δ 6.04 (dtd, 1H, $J = 5.6, 2.3, 1.1$ Hz), 5.84 (ddd, 1H, $J = 5.9, 4.3, 2.2$ Hz), 4.72 (m, 1H), 4.24 (d, 2H, $J = 1.2$ Hz), 3.74 (s, 3H), 2.46 (m, 1H), 2.31 - 2.07 (m, 2H), 1.78 (m, 1H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3) δ 153.6, 136.9, 129.8, 84.8, 84.5, 77.1, 55.4, 52.7, 31.0, 29.5; IR 3058, 2954, 2854, 2237, 1717, 1617, 1505, 1435, 1384, 1359, 1252, 1159, 1115, 1082, 1053, 1034, 941, 872, 817, 750 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 180 ($[M^+] < 1$), 179 (3), 152 (20), 139 (13), 121 (15), 120 (10), 98 (26), 94 (11), 93 (16), 91 (19), 83 (51), 69 (12), 67 (100), 66 (46), 65 (15), 55 (91), 54 (11), 53 (14), 41 (34), 39 (36), 29 (29), 27 (19); $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (180.20) ber. C, 66.65; H, 6.71; gef. C, 66.72; H, 6.79.

3-Prop-2-inyloxy-cyclohexen (255)

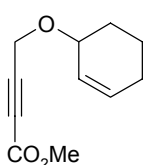


Cyclohex-2-enol (**254**) (1.082 g, 11.02 mmol) wird nach **AAV 14** mit *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 10.3 ml, 16.54 mmol, 1.5 Äq.) und Propargylbromid (80 %ig in Toluol, 5.902 g, 5.53 ml, 49.61 mmol, 4.5 Äq.) in DMSO/Toluol 1:1 (30 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, \varnothing = 4 cm) mit Pentan/MTBE (30:1) wird **255** als schwach gelbes Öl isoliert (922 mg, 6.769 mmol, 61 % d. Th.).

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten Daten überein.¹⁷⁴

¹H NMR (300.1 MHz, CDCl₃) δ 5.86 (dtd, 1H, $J = 10.1, 3.5, 1.2$ Hz), 5.75 (d(dt), 1H, $J = 10.1, 3.4, 2.2$ Hz), 4.18 (m, 2H), 4.06 (m, 1H), 2.38 (t, 1H, $J = 2.4$ Hz), 2.11 - 1.47 (m, 6H);
¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃) δ 131.5, 127.0, 80.4, 73.8, 71.7, 55.2, 28.0, 25.1, 19.0.

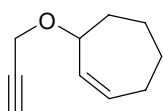
4-(Cyclohex-2-enyloxy)-but-2-insäure-methylester (256)



255 (350 mg, 2.570 mmol) wird nach **AAV 11** (Variante a) mit ⁿButyllithium (1.6 M in Hexan, 1.60 ml, 2.570 mmol, 1 Äq.) und Chlorameisensäuremethylester (486 mg, 396 μ l, 5.140 mmol, 2 Äq.) in THF (10 ml, 5 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 15 cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) wird **256** als schwach gelbes Öl isoliert (320 mg, 1.648 mmol, 64 % d. Th.).

R_f 0.57 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CDCl₃) δ 5.90 (dtd, 1H, $J = 10.1, 3.6, 1.2$ Hz), 5.73 (d(dt), 1H, $J = 10.1, 3.5, 2.1$ Hz), 4.30 (s, 2H), 4.04 (m, 1H), 3.75 (s, 3H), 2.10 - 1.46 (m, 6H); ¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃) δ 153.6, 121.0, 126.5, 84.5, 77.2, 72.3, 54.9, 52.7, 27.9, 25.1, 18.8; IR 3029, 2939, 2865, 2842, 2238, 1719, 1650, 1502, 1436, 1397, 1346, 1321, 1256, 1162, 1140, 1088, 1055, 1017, 939, 915, 901, 860, 812, 751, 728, 663, 565 cm⁻¹; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 194 ([M⁺] <1), 193 (2), 179 (2), 166 (5), 165 (8), 138 (9), 136 (10), 135 (21), 134 (11), 121 (9), 112 (10), 108 (13), 107 (22), 106 (10), 105 (18), 97 (20), 91 (18), 83 (13), 82 (13), 81 (68), 80 (40), 79 (100), 78 (10), 77 (44), 69 (56), 68 (14), 67 (29), 66 (44), 59 (10), 55 (43), 54 (18), 53 (47), 51 (14), 41 (88), 40 (13), 39 (53), 38 (15), 29 (26), 27 (30); HR-MS (CI, *i*-Butan) (C₁₁H₁₄O₃ + H) ber. 195.1021, gef. 195.1023; C₁₁H₁₄O₃ (194.23) ber. C, 68.02; H, 7.27; gef. C, 67.88; H, 7.21.

3-Prop-2-inyloxy-cyclohepten (261)



Methode a) Cyclohept-2-enol (**260**) (1.200 g, 10.69 mmol) wird nach **AAV 14** mit ⁿButyllithium (1.6 M in Hexan, 10.0 ml, 16.04 mmol, 1.5 Äq.) und Propargylbromid (80 %ig in Toluol, 5.726 g, 5.36 ml, 48.13 mmol, 4.5 Äq.) in DMSO/Toluol 1:1 (25 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, $\varnothing = 4$ cm) mit Pentan/MTBE (30:1) wird **261** als schwach gelbes Öl erhalten (932 mg, 6.205 mmol, 58 % d. Th.).

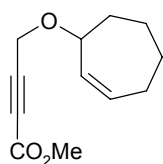
Methode b) **258** (5.994 g, 25.94 mmol) wird nach **AAV 15** mit DBU (19.75 g, 19.4 ml, 129.7 mmol, 5 Äq.) umgesetzt. Nach Aufarbeitung (50 ml Diethylether) und Flashchromato-

graphie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 4 cm) mit Pentan/MTBE (20:1) wird **261** als schwach gelbes Öl isoliert (3.342 g, 22.24 mmol, 86 % d. Th.).

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten Daten überein.¹⁷⁴

¹H NMR (300.1 MHz, CDCl₃) δ 5.80 (m, 1H), 5.73 (m, 1H), 4.21 - 4.09 (m, 3H), 2.37 (t, 1H, *J* = 2.4 Hz), 2.21 - 2.10 (m, 1H), 2.06 - 1.82 (m, 3H), 1.67 - 1.48 (m, 3H), 1.39 - 1.25 (m, 1H); ¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃) δ 135.2, 131.4, 80.2, 78.2, 73.7, 55.6, 32.6, 28.4, 27.1, 26.5; MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 150 ([M⁺] <1), 149 (3), 135 (4), 122 (4), 121 (14), 108 (6), 107 (20), 105 (5), 96 (9), 95 (22), 94 (22), 93 (30), 92 (8), 91 (27), 83 (12), 82 (26), 81 (53), 80 (10), 79 (65), 77 (33), 69 (14), 68 (13), 67 (81), 66 (12), 65 (12), 55 (100), 54 (10), 53 (23), 43 (17), 41 (79), 39 (69), 29 (21), 27 (24).

4-(Cyclohept-2-enyloxy)-but-2-insäure-methylester (**262**)



261 (220 mg, 1.465 mmol) wird nach **AAV 11** (Variante a) mit ⁿButyllithium (1.6 M in Hexan, 1.01 ml, 1.612 mmol, 1.1 Äq.) und Chlorameisensäuremethylester (277 mg, 2.930 mmol, 2 Äq.) in THF (5 ml, 5 ml) umgesetzt. Nach

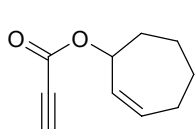
Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 2 cm) mit Pentan/MTBE (30:1) isoliert man **262** als schwach gelbe Flüssigkeit (190 mg, 0.912 mmol, 62 % d. Th.).

R_f 0.62 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CDCl₃) δ 5.82 (m, 1H), 5.70 (m, 1H), 4.27 (m, 2H), 4.16 (m, 1H), 3.75 (s, 3H), 2.15 (m, 1H), 2.06 - 1.78 (m, 3H), 1.67 - 1.48 (m, 3H), 1.40 - 1.27 (m, 1H); ¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃) δ 153.6, 134.4, 132.0, 84.3, 78.7, 77.1, 55.3, 52.7, 32.4, 28.4, 26.9, 26.5; IR 3418, 3023, 2927, 2857, 2307, 2235, 1717, 1652, 1505, 1435, 1397, 1384, 1350, 1309, 1249, 1198, 1155, 1089, 1054, 1006, 937, 897, 856, 820, 787, 751, 689, 631, 561 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 208 ([M⁺] <1), 193 (1), 179 (4), 165 (5), 149 (9), 147 (9), 140 (9), 125 (9), 121 (12), 119 (15), 112 (19), 111 (17), 109 (10), 108 (23), 107 (10), 105 (14), 98 (17), 97 (12), 95 (23), 94 (21), 93 (31), 91 (40), 83 (15), 82 (12), 81 (39), 79 (73), 77 (32), 69 (35), 68 (13), 67 (93), 66 (46), 65 (13), 55 (100), 54 (18), 53 (35), 43 (20), 42 (13), 41 (95), 39 (50), 29 (24), 27 (24); HR-MS (CI, *i*-Butan) (C₁₂H₁₆O₃ + H) ber. 209.1178, gef. 209.1180; C₁₂H₁₆O₃ (208.26) ber. C, 69.21; H, 7.74; gef. C, 69.21; H, 7.70.

Propinsäure-cyclohept-2-enylester (**263**)

Cyclohept-2-enol (**260**) (2.000 g, 17.83 mmol) und Propinsäure (1.374 g, 1.21 ml, 19.61 mmol, 1.1 Äq.) werden nach **AAV 16** mit Dicyclohexylcarbodiimid (4.138 g, 20.05 mmol, 1.125 Äq.)

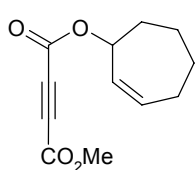
und 4-Dimethylaminopyridin (163 mg, 1.337 mmol, 0.075 Äq.) in Diethylether (5 ml, 15 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 3 cm) mit Pentan/MTBE (30:1) erhält man **263** als farblose Flüssigkeit (1.391 g, 8.471 mmol, 48 % d. Th.).



R_f 0.65 (Hexan/Ethylacetat 4:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3) δ 5.84 (m, 1H), 5.64 (m, 1H), 5.48 (m, 1H), 2.85 (s, 1H), 2.20 (m, 1H), 2.06 (m, 1H), 1.98 - 1.83 (m, 2H), 1.78 - 1.56 (m, 3H), 1.47 - 1.33 (m, 1H);

$^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3) δ 152.1, 132.5, 132.1, 76.5, 75.0, 74.4, 32.5, 28.4, 26.4, 26.3; IR 3279, 3032, 2931, 2859, 2118, 1712, 1655, 1512, 1447, 1401, 1354, 1313, 1235, 1202, 1126, 1073, 980, 965, 854, 832, 757, 688, 603 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 164 ($[\text{M}^+]$ <1), 119 (3), 95 (12), 94 (22), 93 (10), 91 (12), 79 (100), 77 (17), 67 (13), 66 (11), 55 (14), 53 (35), 41 (19), 39 (15); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2 + \text{H}$) ber. 165.0916, gef. 165.0913; $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (164.2) ber. C, 73.15; H, 7.37; gef. C, 73.10; H, 7.30.

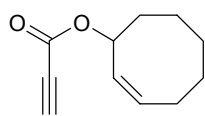
Acetylendicarbonsäure-cyclohept-2-enylester-methylester (**264**)



263 (228 mg, 1.389 mmol) wird nach **AAV 17** mit n -Butyllithium (1.6 M in Hexan, 955 μl , 1.528 mmol, 1.1 Äq.), Hexamethyldisilazan (247 mg, 316 μl , 1.528 mmol, 1.1 Äq.) und Chlorameisensäuremethylester (394 mg, 321 μl , 4.167 mmol, 3 Äq.) in THF umgesetzt. Nach Aufarbeitung und

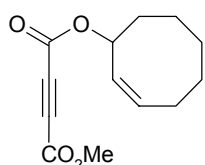
Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 2 cm) mit Pentan/MTBE (30:1) wird **264** als schwach gelbes Öl erhalten (150 mg, 0.675 mmol, 49 % d. Th.).

R_f 0.26 (Hexan/Ethylacetat 30:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3) δ 5.87 (m, 1H), 5.63 (m, 1H), 5.51 (m, 1H), 3.82 (s, 3H), 2.27 - 1.56 (m, 7H), 1.49 - 1.35 (m, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3) δ 152.3, 151.2, 133.1, 131.5, 77.3, 75.3, 74.2, 53.4, 32.4, 28.4, 26.4, 26.1; IR 3432, 3033, 2929, 2860, 1717, 1655, 1496, 1436, 1402, 1355, 1313, 1246, 1202, 1126, 1072, 1031, 960, 942, 915, 858, 828, 784, 747, 698, 681, 653, 560 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 222 ($[\text{M}^+]$ 1), 176 (3), 162 (12), 145 (9), 117 (13), 111 (35), 95 (33), 94 (40), 93 (15), 80 (11), 79 (100), 77 (11), 67 (21), 66 (10), 55 (26), 53 (12), 41 (33), 39 (38), 27 (10); HR-MS (EI) ($\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$) ber. 222.0892, gef. 222.0891.

Propinsäure-cyclooct-2-enylester (266)

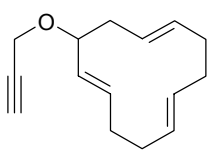
Cyclooct-2-enol (**265**) (500 mg, 3.962 mmol) und Propinsäure (305 mg, 269 μ l, 4.358 mmol, 1.1 Äq.) werden nach **AAV 16** mit Dicyclohexylcarbodiimid (920 mg, 4.457 mmol, 1.125 Äq.) und 4-Dimethylaminopyridin (36.3 mg, 0.297 mmol, 0.075 Äq.) in Diethylether (5 ml, 10 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 25 cm, \varnothing = 3 cm) mit Pentan/MTBE (30:1) wird **266** als viskose farblose Flüssigkeit erhalten (328 mg, 1.841 mmol, 46 % d. Th.).

R_f 0.71 (Hexan/Ethylacetat 4:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3) δ 5.73 (m, 1H), 5.66 (m, 1H), 5.49 (ddd, 1H, J = 10.7, 7.1, 1.2 Hz), 2.84 (s, 1H), 2.28 - 2.05 (m, 2H), 1.93 (m, 1H), 1.72 - 1.32 (m, 7H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3) δ 152.1, 130.4, 129.4, 75.0, 74.8, 74.2, 34.8, 28.7, 26.3, 25.7, 23.2; IR 3261, 3029, 2931, 2858, 2117, 1713, 1655, 1451, 1405, 1302, 1229, 1149, 1135, 1021, 1013, 951, 907, 781, 758, 714, 601 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 178 ($[\text{M}^+]$ <1), 149 (2), 135 (4), 121 (8), 109 (8), 108 (28), 107 (15), 95 (14), 93 (60), 91 (18), 82 (12), 81 (29), 80 (66), 79 (100), 78 (10), 77 (19), 68 (11), 67 (54), 66 (21), 65 (11), 55 (42), 54 (12), 53 (94), 41 (38), 39 (28), 29 (12), 28 (12), 27 (16); HR-MS (FE) ($\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$) ber. 178.0994, gef. 178.0994; $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (178.23) ber. C, 74.13; H, 7.92; gef. C, 74.20; H, 8.06.

Acetylendicarbonsäure-cyclooct-2-enylester-methylester (267)

266 (300 mg, 1.684 mmol) wird nach **AAV 17** mit n -Butyllithium (1.6 M in Hexan, 1.16 ml, 1.852 mmol, 1.1 Äq.), Hexamethyldisilazan (299 mg, 383 μ l, 1.852 mmol, 1.1 Äq.) und Chlorameisensäuremethylester (477 mg, 389 μ l, 5.051 mmol, 3 Äq.) in THF umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 25 cm, \varnothing = 2 cm) mit Pentan/MTBE (30:1) wird **267** als schwach gelbe Flüssigkeit isoliert (196 mg, 0.829 mmol, 49 % d. Th.).

R_f 0.25 (Hexan/Ethylacetat 30:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3) δ 5.79 - 5.65 (m, 2H), 5.47 (ddd, 1H, J = 10.8, 7.1, 1.1 Hz), 3.82 (s, 3H), 2.26 - 2.06 (m, 2H), 1.92 (m, 1H), 1.73 - 1.31 (m, 7H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3) δ 152.3, 151.1, 130.8, 129.0, 75.6, 75.3, 74.1, 53.4, 34.7, 28.6, 26.3, 25.7, 23.2; IR 3434, 3029, 2931, 2859, 1727, 1657, 1451, 1436, 1263, 1150, 1037, 1010, 945, 915, 836, 781, 757, 748, 714, 685, 631, 564 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 236 ($[\text{M}^+]$ <1), 176 (5), 159 (7), 153 (10), 131 (10), 112 (14), 111 (67), 109 (18), 108 (23), 107 (13), 93 (53), 91 (18), 82 (10), 81 (34), 80 (82), 79 (100), 77 (16), 67 (65), 66 (17), 65 (10), 59 (15), 55 (57), 54 (11), 53 (31), 43 (14), 41 (46), 39 (67), 29 (18), 27 (14); HR-MS (EI) ($\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4$) ber. 236.1049, gef. 236.1051; $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (236.26) ber. C, 66.09; H, 6.83; gef. C, 65.84; H, 6.90.

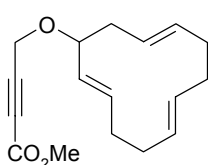
(1E,5E,9E)-3-Prop-2-inyloxy-cyclododeca-1,5,9-trien (271)

Methode a) **270** (1.000 g, 5.609 mmol) wird nach **AAV 14** mit *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 5.26 ml, 8.414 mmol, 1.5 Äq.) und Propargylbromid (80 %ig in Toluol, 2.002 g, 1.87 ml, 16.86 mmol, 3 Äq.) in DMSO/Toluol 1:1 (16 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel

(l = 20 cm, Ø = 4 cm) mit Pentan/MTBE (30:1) erhält man **271** als schwach gelbes Öl (800 mg, 3.699 mmol, 66 % d. Th.).

Methode b) Bei RT werden **270** (1.000 g, 5.609 mmol), Natriumhydroxid (897 mg, 22.44 mmol, 4 Äq.) und *n*-Bu₄NHSO₄ (95.0 mg, 0.280 mmol, 5 Mol-%) in H₂O (7 ml) vorgelegt. Zu der stark gerührten Reaktionsmischung wird innerhalb von 20 min Propargylbromid (80 %ig in Toluol, 1.001 g, 937 µl, 8.414 mmol, 1.5 Äq.) zugetropft, anschließend wird noch 16 h bei RT gerührt. Es wird mit ges. NH₄Cl-Lösung versetzt und mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NH₄Cl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Es wird im Vakuum eingeeengt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 4 cm) mit Pentan/MTBE (20:1) gereinigt. Man isoliert **271** als schwach gelbes Öl (730 mg, 3.375 mmol, 60 % d. Th.).

R_f 0.77 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CDCl₃) δ 5.26 (m, 1H), 5.08 - 5.01 (m, 2H), 4.97 - 4.86 (m, 3H), 4.15 (dd, 1H, *J* = 15.7, 2.4 Hz), 4.00 (dd, 1H, *J* = 15.7, 2.4 Hz), 3.84 (ddd, 1H, *J* = 10.7, 9.0, 3.7 Hz), 2.44 (m, 1H), 2.36 (t, 1H, *J* = 2.4 Hz), 2.28 - 1.80 (m, 9H); ¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃) δ 135.6, 133.5, 131.5, 131.2, 130.8, 126.9, 80.4, 79.8, 73.6, 54.9, 38.8, 32.3, 32.2, 31.9, 31.8; IR 3302, 3030, 2986, 2912, 2846, 2115, 1670, 1437, 1357, 1326, 1297, 1261, 1199, 1151, 1087, 1066, 1020, 1010, 957, 916, 887, 859, 824, 773, 663, 626, 558, 506 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 216 ([M⁺] 4), 177 (8), 160 (26), 134 (12), 133 (14), 132 (14), 131 (16), 119 (13), 117 (13), 109 (10), 108 (94), 107 (30), 105 (17), 95 (22), 93 (21), 92 (13), 91 (35), 81 (16), 80 (25), 79 (100), 78 (12), 77 (35), 69 (13), 68 (20), 67 (41), 65 (12), 55 (27), 54 (42), 53 (19), 41 (68), 39 (66), 29 (12), 27 (15); HR-MS (EI) (C₁₅H₂₀O) ber. 216.1514, gef. 216.1506; C₁₅H₂₀O (216.32) ber. C, 83.29; H, 9.32; gef. C, 83.15; H, 9.38.

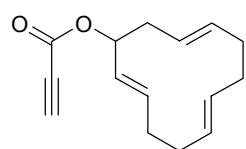
4-((2E,6E,10E)-Cyclododeca-2,6,10-trienyloxy)-but-2-insäure-methylester (272)

271 (400 mg, 1.849 mmol) wird nach **AAV 11** (Variante a) mit *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 1.16 ml, 1.849 mmol, 1 Äq.) und Chlorameisensäure-methylester (350 mg, 285 µl, 3.698 mmol, 2 Äq.) in THF (10 ml, 5 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel

($l = 20$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Pentan/MTBE (40:1) wird **272** als schwach gelbes Öl erhalten (363 mg, 1.323 mmol, 72 % d. Th.).

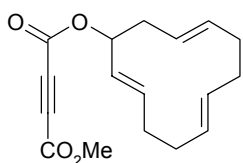
R_f 0.61 (Hexan/Ethylacetat 4:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3) δ 5.28 (m, 1H), 5.15 - 4.84 (m, 5H), 4.26 (d, 1H, $J = 16.7$ Hz), 4.16 (d, 1H, $J = 16.8$ Hz), 3.83 (m, 1H), 3.76 (s, 3H), 2.44 (m, 1H), 2.30 - 2.16 (m, 4H), 2.10 - 1.79 (m, 5H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3) δ 153.7, 136.3, 133.7, 131.5, 130.8, 130.8, 126.7, 84.6, 80.3, 77.1, 54.6, 52.7, 37.7, 32.3, 32.1, 31.9, 31.8; IR 3420, 3030, 2987, 2912, 2846, 2237, 1718, 1670, 1626, 1503, 1434, 1360, 1347, 1326, 1249, 1200, 1151, 1090, 1051, 1020, 1006, 956, 888, 822, 773, 751, 638, 562, 513 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 274 ($[\text{M}^+]$ 2), 215 (5), 197 (4), 185 (4), 179 (5), 177 (17), 166 (33), 160 (22), 159 (16), 153 (11), 151 (11), 145 (11), 140 (18), 137 (17), 134 (15), 133 (24), 132 (14), 131 (22), 121 (11), 119 (16), 117 (18), 109 (10), 108 (17), 107 (33), 106 (17), 105 (24), 98 (22), 95 (16), 93 (34), 92 (17), 91 (57), 81 (22), 80 (39), 79 (100), 78 (22), 77 (39), 69 (49), 68 (25), 67 (57), 66 (37), 65 (15), 59 (15), 55 (33), 54 (57), 53 (26), 41 (97), 39 (51), 29 (17), 27 (19); HR-MS (EI) ($\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_3$) ber. 274.1569, gef. 274.1267; $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (274.36) ber. C, 74.42; H, 8.08; gef. C, 74.29; H, 8.01.

Propinsäure-(2*E*,6*E*,10*E*)-cyclododeca-2,6,10-trienylester (**273**)



270 (580 mg, 3.253 mmol) und Propinsäure (251 mg, 221 μl , 3.578 mmol, 1.1 Äq.) werden nach **AAV 16** mit Dicyclohexylcarbodiimid (755 mg, 3.660 mmol, 1.125 Äq.) und 4-Dimethylaminopyridin (29.8 mg, 0.244 mmol, 0.075 Äq.) in Diethylether (10 ml, 10 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 20$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Pentan/MTBE (20:1) wird **273** als schwach gelbes Öl isoliert (309 mg, 1.342 mmol, 41 % d. Th.).

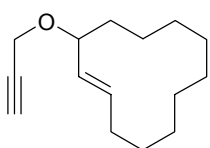
R_f 0.75 (Hexan/Ethylacetat 4:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3) δ 5.34 (m, 1H), 5.24 - 4.95 (m, 6H), 2.83 (s, 1H), 2.44 (m, 1H), 2.24 - 2.14 (m, 5H), 1.98 - 1.86 (m, 4H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3) δ 151.9, 136.0, 134.9, 131.5, 130.8, 128.6, 125.3, 77.5, 75.0, 74.2, 37.6, 32.2, 32.1, 31.8, 31.7; IR 3408, 3276, 3031, 2993, 2914, 2846, 1639, 1455, 2117, 1712, 1674, 1509, 1436, 1365, 1347, 1329, 1299, 1230, 1117, 1093, 1021, 955, 938, 919, 881, 860, 824, 755, 665, 616, 500 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 230 ($[\text{M}^+]$ 1), 161 (17), 160 (65), 132 (14), 131 (17), 122 (19), 119 (12), 117 (15), 107 (15), 106 (41), 105 (16), 94 (30), 93 (21), 92 (11), 91 (35), 80 (20), 79 (42), 78 (13), 77 (17), 67 (34), 66 (25), 65 (12), 55 (12), 54 (32), 53 (100), 41 (45), 39 (25), 28 (22), 27 (11); HR-MS (EI) ($\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$) ber. 230.1307, gef. 230.1308.

Acetylendicarbonsäure-(2*E*,6*E*,10*E*)-cyclododeca-2,6,10-trienylester-methylester (274)

273 (293 mg, 1.272 mmol) wird nach **AAV 17** mit ⁿButyllithium (1.6 M in Hexan, 874 μ l, 1.399 mmol, 1.1 Äq.), Hexamethyldisilazan (226 mg, 290 μ l, 1.399 mmol, 1.1 Äq.) und Chlorameisensäuremethylester (361 mg, 294 μ l, 3.816 mmol, 3 Äq.) in THF umgesetzt. Nach Aufarbeitung und

Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, \varnothing = 2 cm) mit Pentan/MTBE (100:1) wird **274** als schwach gelbes Öl erhalten (190 mg, 0.659 mmol, 52 % d. Th.).

R_f 0.30 (Hexan/Ethylacetat 30:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CDCl₃) δ 5.34 (m, 1H), 5.22 (ddd, 1H, J = 10.4, 8.6, 3.7 Hz), 5.15 - 4.94 (m, 5H), 3.81 (s, 3H), 2.43 (m, 1H), 2.26 - 2.14 (m, 5H), 1.99 - 1.83 (m, 4H); ¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃) δ 152.3, 151.0, 136.4, 135.2, 131.6, 130.7, 128.2, 124.9, 78.3, 75.3, 74.0, 53.4, 37.5, 32.2, 32.1, 31.8, 31.6; IR 3431, 3031, 2993, 2914, 2847, 1726, 1673, 1522, 1495, 1436, 1365, 1331, 1256, 1118, 1078, 1033, 955, 924, 885, 841, 824, 774, 748, 681, 615, 561, 505 cm⁻¹; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 288 ([M⁺] 1), 258 (1), 227 (1), 199 (1), 180 (8), 165 (15), 161 (38), 160 (93), 133 (17), 132 (20), 131 (27), 124 (14), 121 (11), 119 (18), 117 (22), 111 (100), 108 (11), 107 (31), 106 (55), 105 (24), 104 (11), 96 (14), 95 (18), 93 (33), 92 (14), 91 (51), 81 (17), 80 (35), 79 (79), 78 (17), 77 (25), 66 (10), 65 (15), 59 (22), 55 (17), 54 (44), 53 (19), 41 (71), 39 (97), 29 (14), 27 (15); HR-MS (EI) (C₁₇H₂₀O₄) ber. 288.1362, gef. 288.1363; C₁₇H₂₀O₄ (288.34) ber. C, 70.81; H, 6.99; gef. C, 70.90; H, 7.10.

(*E*)-3-Prop-2-inyloxy-cyclododecen (278)

Methode a) **277** (2.200 g, 12.07 mmol) wird nach **AAV 14** mit ⁿButyllithium (1.6 M in Hexan, 11.3 ml, 18.10 mmol, 1.5 Äq.) und Propargylbromid (80 %ig in Toluol, 4.307 g, 4.03 ml, 36.20 mmol, 3 Äq.) in DMSO/Toluol 1:1 (30 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel

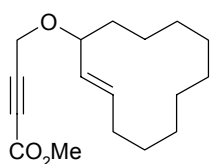
(l = 20 cm, \varnothing = 4 cm) mit Pentan/MTBE (30:1) wird **278** als schwach gelbe Flüssigkeit isoliert (1.620 g, 7.350 mmol, 61 % d. Th.).

Methode b) Bei RT werden **277** (500 mg, 2.743 mmol), Natriumhydroxid (439 mg, 10.97 mmol, 4 Äq.) und ⁿBu₄NHSO₄ (46.6 mg, 0.137 mmol, 5 Mol-%) in H₂O (8 ml) vorgelegt. Unter starkem Rühren wird innerhalb von 10 min Propargylbromid (80 %ig in Toluol, 490 mg, 458 μ l, 4.115 mmol, 1.5 Äq.) zugetropft, und es wird 16 h bei RT gerührt. Es wird mit ges. NH₄Cl-Lösung gequenchet und mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NH₄Cl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Es wird im Vakuum eingeeengt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, \varnothing = 4 cm) mit

Pentan/MTBE (30:1) gereinigt. Man isoliert **278** als schwach gelbes Öl (300 mg, 1.362 mmol, 50 % d. Th.).

R_f 0.65 (Hexan/Ethylacetat 4:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3) δ 5.65 (ddd, 1H, $J = 15.4, 10.2, 4.6$ Hz), 5.20 (dddd, 1H, $J = 15.4, 9.0, 1.5, 0.6$ Hz), 4.13 (dd, 1H, $J = 15.6, 2.4$ Hz), 3.99 (dd, 1H, $J = 15.6, 2.4$ Hz), 3.86 (td, 1H, $J = 9.3, 4.0$ Hz), 2.35 (t, 1H, $J = 2.4$ Hz), 2.24 (m, 1H), 2.03 (m, 1H), 1.81 (m, 1H), 1.63 - 1.06 (m, 15H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3) δ 136.2, 130.4, 80.5, 80.5, 73.5, 54.7, 32.8, 31.7, 25.9, 25.7, 25.1, 24.8, 24.4, 24.4, 22.7; IR 3310, 2928, 2857, 2115, 1662, 1462, 1445, 1349, 1295, 1261, 1076, 1010, 981, 939, 910, 697, 661, 623 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 221 (1), 220 ($[\text{M}^+]$ 5), 219 (2), 181 (3), 177 (3), 163 (4), 149 (7), 138 (11), 135 (14), 121 (50), 109 (26), 108 (30), 107 (23), 96 (22), 95 (34), 94 (21), 93 (32), 91 (17), 83 (22), 82 (53), 81 (50), 80 (24), 79 (53), 77 (20), 69 (31), 68 (16), 67 (69), 57 (29), 55 (77), 54 (22), 53 (18), 43 (33), 42 (10), 41 (100), 39 (62), 29 (32), 27 (18); HR-MS (EI) ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$) ber. 220.1827, gef. 220.1824; $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ (220.36) ber. C, 81.76; H, 10.98; gef. C, 81.70; H, 11.10.

4-((*E*)-Cyclododec-2-enyloxy)-but-2-insäure-methylester (**279**)



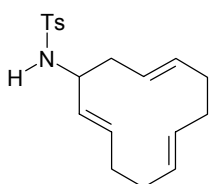
278 (200 mg, 0.907 mmol) wird nach **AAV 11** (Variante a) mit n -Butyllithium (1.6 M in Hexan, 624 μl , 0.998 mmol, 1.1 Äq.) und Chlorameisensäuremethylester (257 mg, 209 μl , 2.721 mmol, 3 Äq.) in THF (10 ml, 5 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel

($l = 20$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Pentan/MTBE (20:1) wird **279** als schwach gelbes Öl erhalten (170 mg, 0.611 mmol, 67 % d. Th.).

R_f 0.39 (Hexan/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3) δ 5.66 (ddd, 1H, $J = 15.4, 10.2, 4.6$ Hz), 5.19 (ddd, 1H, $J = 15.4, 9.0, 1.0$ Hz), 4.24 (d, 1H, $J = 16.8$ Hz), 4.14 (d, 1H, $J = 16.8$ Hz), 3.84 (td, 1H, $J = 9.4, 4.0$ Hz), 3.75 (s, 3H), 2.24 (m, 1H), 2.02 (m, 1H), 1.80 (m, 1H), 1.62 - 1.03 (m, 15H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3) δ 153.7, 136.9, 130.0, 84.7, 81.2, 54.4, 52.7, 32.8, 31.7, 25.8, 25.7, 24.8, 24.4, 24.3, 22.6; IR 3027, 2933, 2858, 2238, 1721, 1663, 1462, 1435, 1347, 1250, 1160, 1084, 1053, 981, 940, 818, 751, 699, 636, 564 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 278 ($[\text{M}^+]$ 2), 247 (6), 219 (6), 179 (16), 165 (11), 152 (22), 151 (15), 147 (11), 141 (24), 140 (33), 138 (10), 137 (18), 134 (10), 133 (12), 125 (13), 121 (17), 119 (15), 112 (13), 109 (12), 108 (11), 107 (18), 105 (13), 98 (26), 96 (13), 95 (33), 93 (30), 91 (23), 55 (89), 54 (25), 53 (18), 43 (37), 42 (14), 41 (100), 40 (24), 39 (29), 29 (32), 27 (16);

HR-MS (EI) ($C_{17}H_{26}O_3$) ber. 278.1882, gef. 278.1880; $C_{17}H_{26}O_3$ (278.39) ber. C, 73.35; H, 9.41; gef. C, 73.21; H, 9.36.

N-(2*E*,6*E*,10*E*)-Cyclododeca-2,6,10-trienyl-4-methyl-benzolsulfonamid (**280**)

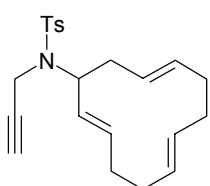


Chloramin T (7.100 g, 31.20 mmol, 1.67 Äq.) und Selen (1.295 g, 16.40 mmol, 0.875 Äq.) werden in CH_2Cl_2 (50 ml) suspendiert. Es wird 24 h bei RT gerührt. Innerhalb von 2 h wird eine Lösung von (1*E*,5*E*,9*E*)-Cyclododeca-1,5,9-trien (**268**) (3.038 g, 18.72 mmol) in CH_2Cl_2 (10 ml) zugegeben.

Es wird 48 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in einem Gemisch aus Ethylacetat/MTBE (1:1, 300 ml) und 1 N NaOH/ges. NaCl-Lösung (2:1, 225 ml) aufgenommen. Es wird 30 min bei RT gerührt, über Celite filtriert und die organische Phase mit 1 N NaOH/ges. NaCl-Lösung (2:1, 2 × 100 ml) gewaschen. Nach Trocknung über $NaSO_4$ wird die Lösung im Vakuum eingedampft. Das Rohprodukt wird in Aceton (50 ml) aufgenommen und mit Aktivkohle (ca. 300 mg) versetzt. Es wird 10 min zum Rückfluß erhitzt. Es wird über Celite filtriert und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 20$ cm, $\varnothing = 4$ cm) mit Pentan/MTBE (5:1) gereinigt. Man erhält **280** als farblose Kristalle (2.500 g, 7.542 mmol, 40 % d. Th.).

Schmp. 105 - 107 °C; R_f 0.26 (Hexan/Ethylacetat 4:1); 1H NMR (300.1 MHz, $CDCl_3$) δ 7.70 (AA'XX', 2H), 7.24 (AA'XX', 2H), 5.05 - 4.85 (m, 5H), 4.68 (m, 2H), 3.66 (m, 1H), 2.39 (s, 3H), 2.30 (m, 1H), 2.16 - 2.02 (m, 3H), 1.99 - 1.63 (m, 6H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ 143.0, 138.0, 134.2, 133.0, 131.4, 130.8, 130.5, 129.3, 127.3, 126.4, 56.4, 39.5, 32.1, 32.0, 31.7, 31.7, 21.5; IR 3277, 3028, 2991, 2976, 2922, 2903, 2843, 1672, 1598, 1495, 1437, 1402, 1381, 1324, 1306, 1290, 1247, 1160, 1153, 1091, 1055, 1019, 973, 959, 925, 879, 812, 774, 743, 704, 673, 622, 576, 548, 505 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 332 (2), 331 ($[M^+]$ 8), 225 (6), 224 (14), 223 (100), 210 (13), 177 (11), 176 (80), 155 (37), 92 (10), 91 (90), 79 (12), 68 (48), 67 (12), 65 (17), 54 (11), 41 (26), 39 (11); HR-MS (EI) ($C_{19}H_{25}NO_2S$) ber. 331.1606, gef. 331.1606; $C_{19}H_{25}NO_2S$ (331.48) ber. C, 68.85; H, 7.60; N, 4.23; gef. C, 68.83; H, 7.66; N, 4.14.

N-(2*E*,6*E*,10*E*)-Cyclododeca-2,6,10-trienyl-4-methyl-*N*-prop-2-ynyl-benzolsulfonamid (**281**)

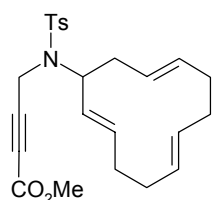


280 (1.000 g, 3.017 mmol) wird nach AAV 10 (Variante c) mit Natriumhydrid (109 mg, 4.525 mmol, 1.5 Äq.) und Propargylbromid (80 %ig in Toluol, 1.077 g, 1.01 ml, 9.051 mmol, 3 Äq.) in THF (50 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 25$ cm, $\varnothing = 3$ cm)

mit Pentan/MTBE (10:1) wird **281** als schwach gelbes Öl erhalten (796 mg, 2.154 mmol, 71 % d. Th.).

R_f 0.43 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CDCl_3) δ 7.74 (AA'XX', 2H), 7.25 (AA'XX', 2H), 5.20 - 4.93 (m, 6H), 4.17 (m, 1H), 4.13 (dd, 1H, $J = 18.5, 2.5$ Hz), 4.04 (dd, 1H, $J = 18.5, 2.5$ Hz), 2.40 (s, 3H), 2.36 (m, 2H), 2.26 - 2.06 (m, 4H), 2.17 (t, 1H, $J = 2.5$ Hz), 1.95 - 1.63 (m, 4H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3) δ 143.0, 137.7, 135.7, 133.7, 131.5, 130.7, 129.2, 128.0, 127.7, 127.5, 80.0, 72.5, 60.8, 37.9, 33.4, 32.3, 32.1, 31.8, 21.5; IR 3294, 3030, 2976, 2913, 2845, 2121, 1669, 1598, 1495, 1435, 1401, 1335, 1306, 1289, 1233, 1201, 1161, 1093, 1049, 1018, 979, 957, 887, 836, 814, 781, 762, 744, 706, 663, 584, 548, 508 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 370 (3), 369 ($[\text{M}^+]$ 11), 262 (5), 261 (23), 248 (9), 235 (31), 215 (10), 214 (59; 196 (27), 182 (10), 160 (10), 155 (22), 107 (12), 106 (99), 105 (19), 92 (14), 91 (100), 80 (28), 79 (45), 78 (11), 77 (36), 68 (10), 67 (20), 66 (10), 65 (21), 54 (12), 53 (12), 41 (21), 39 (33); HR-MS (EI) ($\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NO}_2\text{S}$) ber. 369.1763, gef. 369.1750; $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NO}_2\text{S}$ (369.53) ber. C, 71.51; H, 7.37; N, 3.79; gef. C, 71.64; H, 7.33; N, 3.71.

4-[(2E,6E,10E)-Cyclododeca-2,6,10-trienyl-(toluol-4-sulfonyl)-amino]-but-2-ensäuremethylester (**282**)

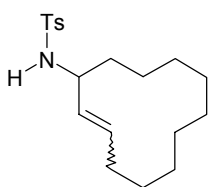


281 (750 mg, 2.030 mmol) wird nach **AAV 11** (Variante a) mit "Butyllithium (1.6 M in Hexan, 462 μl , 2.436 mmol, 1.2 Äq.) und Chlorameisensäuremethylester (575 mg, 469 μl , 6.089 mmol, 3 Äq.) in THF (15 ml, 5 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 25$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Pentan/MTBE (10:1) wird **282** als farbloses Öl isoliert (582 mg, 1.361 mmol, 67 % d. Th.).

R_f 0.32 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CDCl_3) δ 7.72 (AA'XX', 2H), 7.24 (AA'XX', 2H), 5.14 - 4.89 (m, 6H), 4.19 (d, 1H, $J = 4.0$ Hz), 4.14 (m, 1H), 3.72 (s, 3H), 2.38 (s, 3H), 2.34 - 2.01 (m, 6H), 1.92 - 1.66 (m, 4H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3) δ 153.3, 143.4, 137.2, 136.2, 134.0, 131.6, 130.6, 129.4, 127.6, 127.3, 83.8, 75.8, 60.6, 52.7, 37.7, 33.2, 32.2, 32.1, 31.8, 21.5; IR 3410, 3030, 2975, 2912, 2845, 2242, 1718, 1671, 1598, 1495, 1435, 1346, 1305, 1257, 1203, 1162, 1092, 1064, 1046, 979, 957, 888, 836, 815, 780, 752, 706, 663, 586, 564, 549, 506 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 428 (1), 427 ($[\text{M}^+]$ 4), 368 (6), 319 (7), 306 (5), 293 (23), 273 (10), 272 (53), 164 (36), 155 (24), 138 (25), 134 (16), 132 (16), 106 (14), 105 (11), 104 (23), 92 (13), 91 (100), 80 (13), 79 (25), 77 (14), 67 (15), 54 (10), 41 (19), 39 (11);

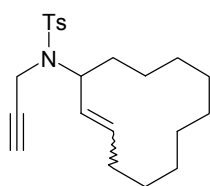
HR-MS (EI) (C₂₄H₂₉NO₄S) ber. 427.1817, gef. 427.1813; C₂₄H₂₉NO₄S (427.56) ber. C, 67.42; H, 6.84; N, 3.28; gef. C, 67.51; H, 6.92; N, 3.18.

N-Cyclododec-2-enyl-4-methyl-benzolsulfonamid (283)



Chloramin T (4.563 g, 20.04 mmol, 1.67 Äq.) und Selen (831 mg, 10.52 mmol, 0.875 Äq.) werden in CH₂Cl₂ (50 ml) suspendiert. Es wird 24 h bei RT gerührt. Innerhalb von 2 h wird eine Lösung von Cyclododecen (**275**, *E:Z* = 4:1) (2.000 g, 12.03 mmol) in CH₂Cl₂ (10 ml) zugetropft. Es wird weitere 48 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in einem Gemisch aus Ethylacetat/MTBE (1:1, 200 ml) und 1 N NaOH/ges. NaCl-Lösung (2:1, 150 ml) aufgenommen. Es wird 30 min bei RT gerührt, über Celite filtriert und die organische Phase mit 1 N NaOH/ges. NaCl-Lösung (2:1, 2 × 80 ml) gewaschen. Nach Trocknung über NaSO₄ wird die Lösung im Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wird in Aceton (40 ml) aufgenommen und mit Aktivkohle (ca. 200 mg) versetzt. Es wird 10 min zum Rückfluß erhitzt, über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 3 cm) mit Pentan/MTBE (5:1) gereinigt und/oder aus Hex/EE (10:1) kristallisiert. Man erhält **283** als farblose Kristalle (2.650 g, 7.899 mmol, 66 % d. Th.). Das Produkt ist ein Gemisch aus Isomeren (*E:Z* = 4:1).

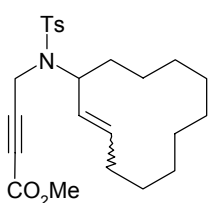
R_f 0.27 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CDCl₃) δ [(*E*)-Isomer] 7.69 (AA'XX', 2H), 7.24 (AA'XX', 2H), 5.33 (ddd, 1H, *J* = 15.1, 9.8, 5.1 Hz), 4.95 (m, 1H), 4.59 (d, 1H, *J* = 6.6 Hz), 3.68 (m, 1H), 2.39 (s, 3H), 1.94 (m, 1H), 1.72 (m, 2H), 1.51 - 1.05 (m, 15H); ¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃) δ [(*E*)-Isomer] 143.0, 138.1, 134.1, 129.6, 129.3, 127.3, 57.0, 33.9, 31.4, 25.7, 24.9, 24.6, 24.2, 22.6, 21.5; IR 3285, 3032, 2976, 2928, 2857, 1667, 1598, 1496, 1460, 1434, 1384, 1325, 1304, 1289, 1258, 1207, 1184, 1154, 1092, 1045, 977, 918, 903, 854, 813, 740, 705, 669, 620, 571, 550 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) [(*E*)-Isomer] 336 (1), 335 ([M⁺] 7), 252 (5), 238 (8), 236 (21), 223 (8), 210 (9), 181 (11), 180 (83), 164 (14), 163 (13), 155 (48), 135 (12), 121 (13), 96 (10), 95 (13), 93 (10), 92 (12), 91 (100), 82 (19), 81 (22), 80 (24), 79 (14), 69 (11), 68 (19), 67 (24), 65 (21), 56 (19), 55 (24), 43 (11), 41 (34), 39 (10), 30 (19); *m/z* (rel. Intensität) [(*Z*)-Isomer] 336 (1), 335 ([M⁺] 6), 238 (7), 236 (15), 223 (7), 210 (9), 181 (10), 180 (76), 164 (14), 163 (12), 155 (41), 135 (12), 121 (12), 96 (11), 95 (14), 93 (9), 92 (11), 91 (100), 82 (19), 81 (23), 80 (24), 79 (15), 69 (12), 68 (21), 67 (23), 65 (19), 56 (20), 55 (24), 43 (11), 41 (33), 39 (10), 30 (20), 29 (10); MS (ESIpos) 367 [335 [M] + MeOH]⁺; C₁₉H₂₉NO₂S (335.51) ber. C, 68.02; H, 8.71; N, 4.17; gef. C, 67.96; H, 8.71; N, 4.20.

N-Cyclododec-2-enyl-4-methyl-N-prop-2-ynyl-benzolsulfonamid (284)

283 (800 mg, 2.385 mmol) wird nach **AAV 10** (Variante c) mit Natriumhydrid (86.0 mg, 3.577 mmol, 1.5 Äq.) und Propargylbromid (80 %ig in Toluol, 851 mg, 797 μ l, 7.155 mmol, 3 Äq.) in THF (50 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm,

$\varnothing = 4$ cm) mit Pentan/MTBE (10:1) isoliert man **284** als farblose Kristalle (637 mg, 1.705 mmol, 72 % d. Th.). Das Produkt ist ein Gemisch aus Isomeren (*E*:*Z* = 4.7:1), die über präparative HPLC getrennt werden können (System 1: Shimadzu LC-8A; Merk NW50, 191·48 mm i. D.; ICN-Silica-100-C18/A; Methanol/Wasser = 75:25; Flußgeschw.: 50.0 ml/min. System 2: Shimadzu LC-6A; 125 mm BIAX-Säule, 20 mm i. D.; Nucleosil-7-100-C18/A, 95/25; Methanol/Wasser = 75:25; Flußgeschw.: 10.0 ml/min).

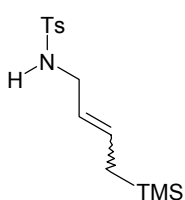
Schmp. [*E*-Isomer] 85 - 87 °C; Schmp. [*Z*-Isomer] 101 - 103 °C; R_f 0.38 (Hexan/Ethylacetat 4:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3) δ [*E*-Isomer] 7.71 (AA'XX', 2H), 7.22 (AA'XX', 2H), 5.50 - 5.33 (m, 2H), 4.17 (m, 1H), 4.09 (dd, 1H, $J = 18.5, 2.5$ Hz), 4.01 (dd, 1H, $J = 18.5, 2.4$ Hz), 2.37 (s, 3H), 2.14 (t, 1H, $J = 2.5$ Hz), 2.05 (m, 1H), 1.81 (m, 1H), 1.66 (m, 2H), 1.59 - 1.01 (m, 14H); δ [*Z*-Isomer] 7.74 (AA'XX', 2H), 7.22 (AA'XX', 2H), 5.47 (td, 1H, $J = 10.6, 1.8$ Hz), 5.36 (td, 1H, $J = 11.3, 4.0$ Hz), 4.81 (td, 1H, $J = 10.0, 7.1$ Hz), 4.06 (d, 2H, $J = 2.4$ Hz), 2.38 (s, 3H), 2.13 (t, 1H, $J = 2.4$ Hz), 1.76 - 1.62 (m, 3H), 1.54 - 1.01 (m, 15H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3) δ [*E*-Isomer] 142.9, 137.8, 136.6, 129.1, 127.5, 126.7, 80.0, 72.4, 61.4, 33.3, 31.9, 31.6, 26.1, 25.7, 25.2, 24.5, 24.3, 24.0, 23.5, 21.4; δ [*Z*-Isomer] 143.0, 137.8, 133.9, 129.2, 127.6, 127.2, 80.1, 72.3, 52.2, 32.6, 31.6, 26.5, 24.8, 24.6, 24.3, 23.9, 22.7, 22.0, 21.8, 21.5; IR [*E*-Isomer] 3288, 3028, 2924, 2858, 2121, 1658, 1598, 1498, 1462, 1446, 1346, 1335, 1302, 1286, 1163, 1091, 1060, 981, 932, 907, 880, 819, 685, 664, 583, 547 cm^{-1} ; [*Z*-Isomer] 3291, 3067, 3013, 2929, 2861, 2121, 1598, 1497, 1468, 1445, 1424, 1334, 1308, 1292, 1152, 1092, 1059, 929, 899, 878, 815, 725, 714, 685, 660, 581, 545 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) [*E*-Isomer] 374 (4), 373 ($[\text{M}^+]$ 9), 274 (5), 262 (7), 261 (5), 236 (17), 235 (51), 234 (11), 219 (30), 218 (100), 155 (32), 106 (21), 95 (14), 94 (16), 93 (12), 92 (15), 91 (88), 83 (11), 81 (23), 80 (44), 79 (17), 77 (10), 69 (12), 68 (16), 67 (24), 65 (15), 55 (29), 43 (10), 41 (32), 39 (20); MS (ESIpos) 405 [$373 [\text{M}] + \text{MeOH}$] $^+$; HR-MS (EI) ($\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{NO}_2\text{S}$) ber. 373.2076, gef. 373.2077; $\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{NO}_2\text{S}$ (373.56) ber. C, 70.74; H, 8.36; N, 3.75; gef. C, 70.65; H, 8.40; N, 3.69.

4-[Cyclododec-2-enyl-(toluol-4-sulfonyl)-amino]-but-2-insäure-methylester (285)

284 (*E:Z* = 4.7:1) (230 mg, 0.616 mmol) wird nach **AAV 11** (Variante a) mit ⁿButyllithium (1.6 M in Hexan, 462 μ l, 0.739 mmol, 1.2 Äq.) und Chlorameisensäuremethylester (175 mg, 142 μ l, 1.848 mmol, 3 Äq.) in THF (10 ml, 5 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an

Kieselgel (l = 25 cm, \varnothing = 2 cm) mit Pentan/MTBE (10:1) isoliert man **285** als farbloses Öl (180 mg, 0.417 mmol, 68 % d. Th.). Das Produkt ist ein Gemisch aus Isomeren (*E:Z* = 4.7:1).

R_f 0.33 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CDCl₃) δ [(*E*)-Isomer] 7.73 (AA'XX', 2H), 7.25 (AA'XX', 2H), 5.49 (ddd, 1H, *J* = 15.1, 10.0, 4.4 Hz), 5.31 (ddd, 1H, *J* = 15.2, 9.2, 1.2 Hz), 4.20 (m, 1H), 4.18 (d, 2H, *J* = 2.3 Hz), 3.73 (s, 3H), 2.39 (s, 3H), 2.07 (m, 1H), 1.84 (m, 1H), 1.70 - 0.99 (m, 16H); ¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃) δ [(*E*)-Isomer] 153.4, 143.3, 137.3, 129.4, 127.6, 126.2, 84.0, 75.8, 61.2, 52.7, 33.1, 32.0, 31.6, 26.2, 25.8, 25.2, 24.5, 24.2, 24.1, 23.5, 21.5; IR [(*E*)-Isomer] 3028, 2929, 2858, 2241, 1718, 1662, 1598, 1495, 1461, 1435, 1346, 1305, 1256, 1160, 1092, 1062, 1017, 979, 941, 894, 876, 814, 775, 752, 734, 705, 662, 584, 546 cm⁻¹; MS (ESIpos) 463 [431 [M] + MeOH]⁺; HR-MS (EI) (C₂₄H₃₃NO₄S) ber. 431.2130, gef. 431.2131; C₂₄H₃₃NO₄S (431.60) ber. C, 66.79; H, 7.71; N, 3.25; gef. C, 66.75; H, 7.83; N, 3.19.

4-Methyl-N-(4-trimethylsilanyl-but-2-enyl)-benzolsulfonamid (287)

Methode a) Eine Lösung von **169** (500 mg, 2.366 mmol) und Allyl-trimethylsilan (**286**) (541 mg, 4.733 mmol, 2 Äq.) in CH₂Cl₂ (30 ml) wird mit dem Ruthenium-Katalysator **3** (97.0 mg, 0.118 mmol, 5 Mol-%) versetzt. Es wird 48 h zum Rückfluß erhitzt (Reaktionskontrolle mittels GC-MS). Das

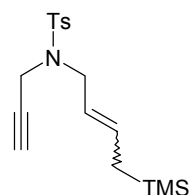
Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, \varnothing = 4 cm) mit Hexan/Ethylacetat (8:1) gereinigt. Man erhält **287** als farblose Flüssigkeit (245 mg, 0.824 mmol, 35 % d. Th.). Das Produkt ist ein Gemisch von Isomeren (*E:Z* = 8.5:1).

Methode b) Eine Lösung von **169** (1.000 g, 4.733 mmol) und Allyl-trimethylsilan (**286**) (1.082 g, 9.465 mmol, 2 Äq.) in CH₂Cl₂ (50 ml) wird mit dem Molybdän-Katalysator **1** (181 mg, 0.237 mmol, 5 Mol-%) versetzt. Es wird 48 h zum Rückfluß erhitzt (Reaktionskontrolle mittels GC-MS). Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, \varnothing = 4 cm) mit Hexan/Ethylacetat (8:1) gereinigt. Man erhält

287 als schwach gelbe Flüssigkeit (998 mg, 3.355 mmol, 71 % d. Th.). Das Produkt besteht aus einem Gemisch von Isomeren ($E:Z = 3.7:1$).

R_f 0.35 (Hexan/Ethylacetat 4:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3) δ 7.74 (AA'XX'), 7.73 (AA'XX') [2H], 7.28 (AA'XX', 2H), 5.58 - 5.46 (m, 1H), 5.19 - 5.08 (m, 1H), 4.33 (t, $J = 5.9$ Hz), 4.28 (t, $J = 5.9$ Hz) [1H], 3.52 (t, $J = 5.9$ Hz), 3.48 (t, $J = 5.9$ Hz) [2H], 2.41 (s, 3H), 1.39 - 1.33 (m, 2H), - 0.08 (s, 9H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3) δ [(E)-Isomer] 143.3, 137.0, 132.0, 129.7, 127.1, 122.5, 45.7, 22.7, 21.5, - 2.1; δ [(Z)-Isomer] 143.4, 137.0, 131.2, 129.7, 127.2, 121.0, 39.9, 21.5, 18.9, - 2.0; IR 3284, 3029, 2954, 2895, 1661, 1599, 1496, 1420, 1327, 1306, 1290, 1248, 1162, 1095, 1040, 969, 851, 815, 749, 697, 664, 571, 552, 527 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) [(E)-Isomer] 297 ($[\text{M}^+]$ <1), 282 (1), 242 (2), 228 (34), 149 (11), 138 (28), 131 (29), 105 (12), 102 (11), 91 (31), 75 (43), 74 (100), 73 (68), 65 (12), 45 (16); m/z (rel. Intensität) [(Z)-Isomer] 297 ($[\text{M}^+]$ <1), 282 (1), 242 (2), 228 (35), 149 (11), 138 (28), 131 (28), 105 (12), 102 (11), 91 (31), 75 (42), 74 (100), 73 (61), 65 (11), 45 (16); HR-MS (EI) ($\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{SSi}$) ber. 297.1219, gef. 297.1219; $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{SSi}$ (297.50) ber. C, 56.52; H, 7.79; N, 4.71; gef. C, 56.40; H, 7.76; N, 4.82.

4-Methyl-*N*-prop-2-ynyl-*N*-(4-trimethylsilylanyl-but-2-enyl)-benzolsulfonamid (**289**)



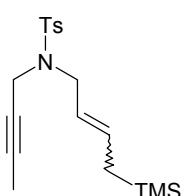
Nach **AAV 10** (Variante b) wird **287** ($E:Z = 3.7:1$) (400 mg, 1.345 mmol) mit Natriumhydrid (97.0 mg, 4.034 mmol, 3 Äq.) und Propargylbromid (80 %ig in Toluol, 480 mg, 450 μl , 4.034 mmol, 3 Äq.) in THF (20 ml) umgesetzt (12 h).

Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 20$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1) wird **289** als schwach gelbes Öl erhalten (405 mg, 1.207 mmol, 90 % d. Th.). Das Produkt ist ein Gemisch von Isomeren ($E:Z = 3.7:1$).

R_f 0.44 (Hexan/Ethylacetat 4:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3) δ 7.72 (AA'XX'), 7.70 (AA'XX') [2H], 7.26 (AA'XX', 2H), 5.73 - 5.60 (m, 1H), 5.24 - 5.08 (m, 1H), 4.06 (d, 2H, $J = 2.4$ Hz), 3.80 (d, $J = 7.1$ Hz), 3.73 (d, $J = 7.0$ Hz) [2H], 2.41 (s), 2.40 (s) [3H], 1.98 (t, $J = 2.5$ Hz), 1.95 (t, $J = 2.5$ Hz) [1H], 1.52 (d(d), $J = 8.8, 1.2$ Hz), 1.45 (d, $J = 8.3$ Hz) [2H], - 0.03 (s), - 0.04 (s) [9H]; $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3) δ [(E)-Isomer] 143.4, 136.0, 134.1, 129.4, 127.8, 121.1, 76.6, 73.5, 48.6, 35.2, 23.0, 21.5, - 2.0; δ [(Z)-Isomer] 143.4, 136.1, 132.7, 129.4, 127.8, 120.2, 76.6, 73.4, 42.7, 35.5, 21.5, 18.9, - 1.9; IR 3275, 3030, 2954, 2897, 2118, 1658, 1598, 1495, 1447, 1428, 1405, 1349, 1306, 1289, 1248, 1162, 1094, 1070, 1019, 971, 923, 895, 853, 815, 757, 741, 699, 659, 581, 561, 546 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 336 (<1), 335 ($[\text{M}^+]$ 2), 320 (3), 280 (3), 266 (12), 256 (32), 228 (12), 222 (10), 180 (59), 155 (11), 149 (46),

139 (13), 91 (37), 75 (10), 73 (100), 45 (13); HR-MS (EI) ($C_{17}H_{25}NO_2SSi$) ber. 335.1375, gef. 335.1380.

***N*-But-2-ynyl-4-methyl-*N*-(4-trimethylsilylbut-2-enyl)-benzolsulfonamid (290)**

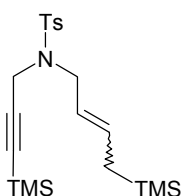


287 (*E:Z* = 3.7:1) (300 mg, 1.008 mmol) wird nach **AAV 10** (Variante b) mit Natriumhydrid (73.0 mg, 3.025 mmol, 3 Äq.) und 1-Brom-but-2-in (402 mg, 265 μ l, 3.025 mmol, 3 Äq.) in THF (15 ml) umgesetzt (12 h). Nach

Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 20$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1) wird **290** als schwach gelbes Öl isoliert (339 mg, 0.970 mmol, 96 % d. Th.). Das Produkt besteht aus einem Gemisch von Isomeren (*E:Z* = 3.7:1).

R_f 0.45 (Hexan/Ethylacetat 4:1); 1H NMR (300.1 MHz, $CDCl_3$) δ 7.71 (AA'XX', 2H), 7.26 (AA'XX', 2H), 5.70 - 5.58 (m, 1H), 5.24 - 5.08 (m, 1H), 3.98 (q, 2H, $J = 2.3$ Hz), 3.77 (d, $J = 7.3$ Hz), 3.69 (d, $J = 7.0$ Hz) [2H], 2.41 (s), 2.40 (s) [3H], 1.51 (t, 3H, $J = 2.3$ Hz), 1.52 (m), 1.44 (d, $J = 8.3$ Hz) [2H], - 0.02 (s), - 0.04 (s) [9H]; ^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ [(*E*)-Isomer] 143.0, 136.2, 133.6, 129.1, 127.9, 121.4, 81.2, 71.7, 48.6, 35.7, 22.9, 21.5, 3.2, - 2.0; δ [(*Z*)-Isomer] 143.0, 136.2, 132.3, 129.2, 127.9, 120.6, 81.2, 72.1, 42.7, 36.0, 21.5, 18.8, 3.2, - 1.8; IR 3028, 2954, 2921, 2899, 2860, 2225, 1658, 1599, 1495, 1444, 1406, 1349, 1306, 1289, 1248, 1162, 1093, 1069, 1019, 970, 900, 854, 816, 755, 738, 701, 656, 563, 545 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 350 (3), 349 ($[M^+]$ 12), 280 (11), 256 (14), 236 (14), 180 (47), 149 (36), 139 (13), 121 (10), 97 (15), 92 (27), 91 (34), 73 (100), 53 (12), 45 (12); HR-MS (EI) ($C_{18}H_{27}NO_2SSi$) ber. 349.1532, gef. 349.1543; $C_{18}H_{27}NO_2SSi$ (349.57) ber. C, 61.85; H, 7.79; N, 4.01; gef. C, 61.80; H, 7.85; N, 4.10.

4-Methyl-*N*-(4-trimethylsilylbut-2-enyl)-*N*-(3-trimethylsilylprop-2-ynyl)-benzolsulfonamid (291)



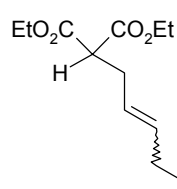
Nach **AAV 10** (Variante b) wird **287** (*E:Z* = 3.7:1) (205 mg, 0.689 mmol) mit Natriumhydrid (49.6 mg, 2.067 mmol, 3 Äq.) und 3-(Trimethylsilyl)propargylbromid (263 mg, 216 μ l, 1.378 mmol, 2 Äq.) in THF (15 ml) umgesetzt (12 h). Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel

($l = 20$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) wird **291** als schwach gelbes Öl erhalten (215 mg, 0.527 mmol, 77 % d. Th.). Das Produkt ist ein Gemisch von Isomeren (*E:Z* = 3.7:1).

R_f 0.55 (Hexan/Ethylacetat 4:1); 1H NMR (300.1 MHz, $CDCl_3$) δ 7.70 (AA'XX', 2H), 7.26 (AA'XX', 2H), 5.66 (m, 1H), 5.18 (m, 1H), 4.06 (s, 2H), 3.80 (d, $J = 7.6$ Hz), 3.73

(d, $J = 7.1$ Hz) [2H], 2.39 (s, 3H), 1.55 (d(d), $J = 9.0, 1.1$ Hz), 1.45 (d, $J = 8.2$ Hz) [2H], -0.02 (s), -0.04 (s), -0.04 (s) [18H]; ^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3) δ [(*E*)-Isomer] 143.2, 136.0, 134.0, 129.4, 127.8, 121.1, 97.9, 90.8, 48.5, 36.3, 23.0, 21.5, -0.4 , -2.0 ; δ [(*Z*)-Isomer] 143.2, 136.2, 132.7, 129.4, 127.8, 120.4, 98.5, 90.6, 42.6, 36.4, 21.5, 19.0, -0.4 , -1.9 ; IR 3028, 2957, 2923, 2898, 2175, 1661, 1598, 1494, 1444, 1429, 1407, 1384, 1349, 1330, 1305, 1286, 1248, 1165, 1117, 1093, 1061, 1029, 997, 967, 902, 856, 842, 813, 759, 742, 700, 666, 642, 595, 563, 544 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 408 (2), 407 ($[\text{M}^+]$ 5), 392 (4), 338 (10), 294 (14), 256 (7), 252 (7), 228 (14), 212 (8), 180 (40), 164 (9), 155 (10), 151 (11), 150 (14), 149 (25), 139 (9), 91 (17), 83 (11), 74 (8), 73 (100), 45 (8); HR-MS (EI) ($\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{NO}_2\text{SSi}$) ber. 407.1771, gef. 407.1765; $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{NO}_2\text{SSi}$ (407.73) ber. C, 58.92; H, 8.16; N, 3.44; gef. C, 58.84; H, 8.10; N, 3.49.

2-(4-Trimethylsilylbut-2-enyl)-malonsäure-diethylester (**292**)



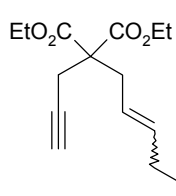
Methode a) Eine Lösung von 2-Allyl-malonsäure-diethylester (**160**) (500 mg, 2.498 mmol) und Allyl-trimethylsilan (**286**) (571 mg, 4.995 mmol, 2 Äq.) in CH_2Cl_2 (30 ml) wird mit dem Ruthenium-Katalysator **3** (62.0 mg, 0.075 mmol, 3 Mol-%) versetzt. Es wird 48 h zum Rückfluß erhitzt (Reaktionskontrolle mittels GC-MS). Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 25$ cm, $\varnothing = 4$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) gereinigt. Man erhält **292** als farblose Flüssigkeit (320 mg, 1.117 mmol, 45 % d. Th.). Das Produkt besteht aus einem Gemisch von Isomeren ($E:Z = 1.2:1$).

Methode b) Eine Lösung von 2-Allyl-malonsäure-diethylester (**160**) (1.000 g, 4.995 mmol) und Allyl-trimethylsilan (**286**) (1.142 g, 9.990 mmol, 2 Äq.) in CH_2Cl_2 (40 ml) wird mit dem Molybdän-Katalysator **1** (153 mg, 0.200 mmol, 4 Mol-%) versetzt. Es wird 48 h zum Rückfluß erhitzt (Reaktionskontrolle mittels GC-MS). Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 20$ cm, $\varnothing = 4$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) gereinigt. Man erhält **292** als farblose Flüssigkeit (1.140 g, 3.980 mmol, 80 % d. Th.). Das Produkt ist ein Gemisch von Isomeren ($E:Z = 2.8:1$).

R_f 0.31 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CDCl_3) δ 5.55 - 5.43 (m, 1H), 5.21 - 5.11 (m, 1H), 4.21 - 4.12 (m, 4H), 3.32 (t, $J = 7.6$ Hz), 3.31 (t, $J = 7.6$ Hz) [1H], 2.59 - 2.52 (m, 2H), 1.48 (m), 1.37 (dd, $J = 8.0, 0.9$ Hz) [2H], 1.24 (t, $J = 7.1$ Hz), 1.23 (t, $J = 7.1$ Hz) [6H], -0.02 (s), -0.06 (s) [9H]; ^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3) δ [(*E*)-Isomer] 169.1, 130.0, 123.6, 61.2, 52.7, 32.0, 22.7, 14.1, -2.1 ; δ [(*Z*)-Isomer] 169.2, 128.8, 122.2,

61.3, 52.1, 26.4, 18.6, 14.1, – 1.8; IR 2983, 2956, 2908, 1752, 1735, 1660, 1465, 1446, 1393, 1369, 1335, 1301, 1248, 1229, 1177, 1154, 1097, 1036, 968, 855, 750, 696 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) [(*E*)-Isomer] 286 ($[\text{M}^+] < 1$), 271 (2), 232 (14), 217 (18), 173 (14), 161 (14), 160 (26), 143 (7), 117 (70), 116 (16), 75 (30), 73 (100), 45 (20), 29 (17); m/z (rel. Intensität) [(*Z*)-Isomer] 286 ($[\text{M}^+] < 1$), 271 (2), 232 (13), 217 (19), 173 (16), 161 (16), 160 (28), 143 (10), 117 (74), 116 (17), 75 (33), 73 (100), 45 (21), 29 (16); HR-MS (EI) ($\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{Si}$) ber. 286.1600, gef. 286.1598; $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{Si}$ (286.44) ber. C, 58.70; H, 9.15; gef. C, 58.59; H, 9.20.

2-Prop-2-ynyl-2-(4-trimethylsilylbut-2-enyl)-malonsäure-diethylester (293)



292 (*E:Z* = 2.8:1) (260 mg, 0.907 mmol) wird nach **AAV 9** mit Natriumhydrid (65.0 mg, 2.723 mmol, 3 Äq.) und Propargylbromid (80 %ig in Toluol, 324 mg, 303 μl , 2.723 mmol, 3 Äq.) in THF (20 ml) umgesetzt (24 h). Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel

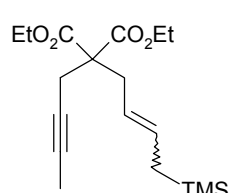
($l = 20 \text{ cm}$, $\varnothing = 2 \text{ cm}$) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) wird **293** als schwach gelbes Öl isoliert (287 mg, 0.884 mmol, 97 % d. Th.). Das Produkt ist ein Gemisch von Isomeren (*E:Z* = 2.8:1).

R_f 0.33 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CDCl_3) δ 5.62 - 5.50 (m, 1H), 5.07 - 4.94 (m, 1H), 4.22 - 4.14 (m, 4H), 2.77 - 2.71 (m, 4H), 1.97 (t, 1H, $J = 2.6 \text{ Hz}$), 1.52 (d, $J = 8.9 \text{ Hz}$), 1.40 (d, $J = 8.0 \text{ Hz}$) [2H], 1.23 (t, 6H, $J = 7.1 \text{ Hz}$), – 0.02 (s), – 0.04 (s) [9H]; ^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3) δ [(*E*)-Isomer] 169.9, 132.3, 120.8, 79.1, 71.1, 61.5, 56.9, 35.3., 23.1, 22.3, 14.1, – 2.0; δ [(*Z*)-Isomer] 170.0, 130.7, 119.5, 79.4, 71.1, 61.6, 56.9, 29.3, 22.4, 18.8, 14.1, – 1.8; IR 3285, 2982, 2956, 2905, 2123, 1736, 1658, 1465, 1446, 1391, 1367, 1281, 1248, 1209, 1188, 1155, 1096, 1070, 1054, 1023, 969, 948, 856, 746, 728, 693, 644 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) [(*E*)-Isomer] 324 ($[\text{M}^+] < 1$), 309 (3), 255 (4), 239 (4), 211 (4), 197 (30), 133 (11), 105 (13), 79 (15), 75 (20), 73 (100), 45 (14), 29 (10); m/z (rel. Intensität) [(*Z*)-Isomer] 324 ($[\text{M}^+] < 1$), 309 (2), 255 (4), 239 (4), 211 (5), 197 (35), 133 (11), 105 (13), 79 (17), 75 (21), 73 (100), 45 (15), 29 (11); HR-MS (EI) ($\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Si}$) ber. 324.1757, gef. 324.1755; $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Si}$ (324.49) ber. C, 62.92; H, 8.70; gef. C, 62.89; H, 8.79.

2-But-2-ynyl-2-(4-trimethylsilylbut-2-enyl)-malonsäure-diethylester (294)

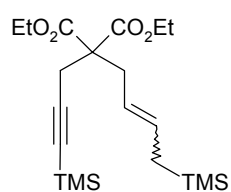
292 (*E:Z* = 2.8:1) (308 mg, 1.075 mmol) wird nach **AAV 9** mit Natriumhydrid (77.0 mg, 3.226 mmol, 3 Äq.) und 1-Brom-but-2-in (358 mg, 235 μl , 2.689 mmol, 2.5 Äq.) in THF (30 ml) umgesetzt (24 h). Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 20 \text{ cm}$,

Ø = 4 cm) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) wird **294** als farbloses Öl erhalten (316 mg, 0.934 mmol, 87 % d. Th.). Das Produkt ist ein Gemisch von Isomeren (*E*:*Z* = 2.7:1).



R_f 0.32 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CDCl_3) δ 5.59 - 5.46 (m, 1H), 5.08 - 4.95 (m, 1H), 4.16 (q, $J = 7.1$ Hz), 4.15 (q, $J = 7.1$ Hz), [4H], 2.74 - 2.67 (m, 4H), 1.72 (t, $J = 2.5$ Hz), 1.71 (t, $J = 2.5$ Hz) [3H], 1.52 (d(d), $J = 8.7, 1.3$ Hz), 1.39 (d(d), $J = 8.2, 0.9$ Hz) [2H], 1.21 (t, 6H, $J = 7.1$ Hz), - 0.02 (s), - 0.04 (s) [9H]; ^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3) δ [(*E*)-Isomer] 170.3, 131.8, 121.1, 78.4, 73.6, 61.3, 57.2, 35.3, 23.0, 22.6, 14.1, 3.4, - 2.1; δ [(*Z*)-Isomer] 170.3, 130.3, 119.9, 78.5, 73.9, 61.4, 57.1, 29.3, 22.7, 18.7, 14.0, 3.4, - 1.8; IR 3471, 2981, 2955, 2923, 2904, 2237, 1737, 1658, 1465, 1445, 1390, 1367, 1325, 1285, 1248, 1207, 1189, 1144, 1096, 1069, 1054, 1032, 968, 943, 856, 773, 726, 700 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) [(*E*)-Isomer] 338 ($[\text{M}^+]$ <1), 323 (2), 239 (5), 211 (14), 191 (13), 137 (11), 119 (19), 117 (10), 93 (26), 75 (18), 73 (100), 45 (14); m/z (rel. Intensität) [(*Z*)-Isomer] 338 ($[\text{M}^+]$ <1), 323 (3), 239 (6), 211 (12), 191 (13), 137 (10), 119 (19), 117 (10), 93 (23), 75 (16), 73 (100), 45 (13); $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{Si}$ (338.52) ber. C, 63.87; H, 8.93; gef. C, 63.85; H, 8.86.

2-(4-Trimethylsilyl-but-2-enyl)-2-(3-trimethylsilyl-prop-2-ynyl)-malonsäure-diethylester (**295**)

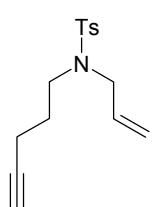


292 (*E*:*Z* = 2.8:1) (250 mg, 0.873 mmol) wird nach **AAV 9** mit Natriumhydrid (62.8 mg, 2.619 mmol, 3 Äq.) und 3-(Trimethylsilyl)-propargylbromid (334 mg, 274 μl , 1.746 mmol, 2 Äq.) in THF (15 ml) umgesetzt (24 h). Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (30:1) wird **295** als farbloses Öl erhalten (291 mg, 0.734 mmol, 84 % d. Th.). Das Produkt ist ein Gemisch von Isomeren (*E*:*Z* = 2.7:1).

R_f 0.39 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CDCl_3) δ 5.56 (m, 1H), 5.00 (m, 1H), 4.17 (m, 4H), 2.77 (s, 2H), 2.71 (d, 2H, $J = 7.8$ Hz), 1.55 (m), 1.40 (d, $J = 8.0$ Hz) [2H], 1.23 (t, 6H, $J = 7.1$ Hz), 0.10 (s), 0.10 (s) [9H], - 0.02 (s), - 0.03 (s) [9H]; ^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3) δ [(*E*)-Isomer] 169.9, 132.1, 121.0, 101.7, 87.8, 61.4, 57.1, 35.3, 23.7, 23.1, 14.1, 0.0, - 2.0; δ [(*Z*)-Isomer] 169.9, 130.7, 119.9, 101.7, 87.6, 61.5, 57.1, 29.3, 23.7, 18.8, 14.1, 0.0, - 1.8; IR 2981, 2958, 2901, 2180, 1738, 1658, 1465, 1446, 1420, 1367, 1278, 1249, 1207, 1186, 1154, 1096, 1071, 1034, 968, 845, 761, 697, 642 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 397 (3), 396 ($[\text{M}^+]$ 10), 381 (6), 323 (10), 269 (14), 221 (6), 205 (8), 177 (10), 151 (17), 147 (13), 131 (11), 103 (8), 75 (15), 74 (8), 73 (100), 45 (10);

HR-MS (EI) ($C_{20}H_{36}O_4Si_2$) ber. 396.2152, gef. 396.2153; $C_{20}H_{36}O_4Si$ (396.68) ber. C, 60.56; H, 9.15; gef. C, 60.63; H, 9.08.

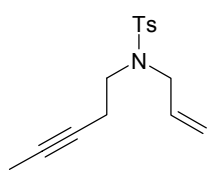
N-Allyl-4-methyl-*N*-pent-4-ynyl-benzolsulfonamid (**296**)



169 (400 mg, 1.893 mmol) wird nach **AAV 10** (Variante a) mit Natriumhydrid (54.5 mg, 2.272 mmol, 1.2 Äq.) und 5-Iod-pent-1-in (551 mg, 2.840 mmol, 1.5 Äq.) in DMF (15 ml) umgesetzt (6 h). Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 4 cm) mit Hexan/Ethylacetat (4:1) erhält man **296** als farbloses Öl (503 mg, 1.813 mmol, 96 % d. Th.).

R_f 0.35 (Hexan/Ethylacetat 4:1); 1H NMR (300.1 MHz, $CDCl_3$) δ 7.68 (AA'XX', 2H), 7.28 (AA'XX', 2H), 5.61 (ddt, 1H, $J = 17.1, 10.1, 6.5$ Hz), 5.16 (dd(t), 1H, $J = 17.1, 1.4, 1.4$ Hz), 5.11 ((d)d(t), 1H, $J = (10.1), 1.2, 1.0$ Hz), 3.77 (d, 2H, $J = 6.5$ Hz), 3.18 (t, 2H, $J = 7.4$ Hz), 2.40 (s, 3H), 2.18 (td, 2H, $J = 7.0, 2.6$ Hz), 1.92 (t, 1H, $J = 2.6$ Hz), 1.74 (quint, 2H, 7.2 Hz); ^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ 143.2, 136.8, 133.0, 129.7, 127.2, 119.0, 83.2, 68.9, 51.1, 46.4, 27.3, 21.5, 15.8; IR 3291, 3082, 3067, 3029, 2978, 2925, 2872, 2118, 1643, 1598, 1495, 1449, 1381, 1341, 1305, 1287, 1213, 1160, 1120, 1093, 992, 929, 891, 844, 816, 769, 740, 706, 663, 637, 576, 549 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 277 ($[M^+]$ <1), 250 (2), 224 (22), 156 (5), 155 (61), 123 (8), 122 (92), 120 (16), 94 (7), 92 (10), 91 (100), 68 (22), 65 (25), 42 (7), 41 (38), 39 (19); HR-MS (EI) ($C_{15}H_{19}NO_2S$) ber. 277.1137, gef. 277.1127; $C_{15}H_{19}NO_2S$ (277.39) ber. C, 64.95; H, 6.90; N, 5.05; gef. C, 65.00; H, 6.89; N, 5.11.

N-Allyl-4-methyl-*N*-pent-3-ynyl-benzolsulfonamid (**297**)

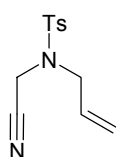


169 (400 mg, 1.893 mmol) wird nach **AAV 10** (Variante a) mit Natriumhydrid (54.5 mg, 2.272 mmol, 1.2 Äq.) und 5-Iod-pent-2-in (551 mg, 2.840 mmol, 1.5 Äq.) in DMF (15 ml) umgesetzt (12 h). Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 4 cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1 → 8:1) wird **297** als farbloses Öl isoliert (32.0 mg, 0.115 mmol, 6 % d. Th.). Zusätzlich kann man das restliche Ausgangsmaterial **169** zurückgewinnen.

R_f 0.33 (Hexan/Ethylacetat 4:1); 1H NMR (300.1 MHz, $CDCl_3$) δ 7.68 (AA'XX', 2H), 7.27 (AA'XX', 2H), 5.63 (ddt, 1H, $J = 17.1, 10.1, 6.4$ Hz), 5.16 (dd(t), 1H, $J = 17.1, 1.4, 1.3$ Hz), 5.13 (dd(t), 1H, $J = 10.1, 1.3, 1.1$ Hz), 3.81 (d, 2H, $J = 6.4$ Hz), 3.21 ((t), 2H, $J = 7.7$ Hz), 2.40 (s, 3H), 2.34 (m, 2H), 1.71 (t, 3H, $J = 2.6$ Hz); ^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ 143.3, 136.9, 133.0, 129.7, 127.1, 119.0, (77.4), 75.7, 51.1, 46.4, 21.5, 19.4, 3.4; IR 3083, 3067, 3028, 2920,

2857, 2238, 1643, 1598, 1494, 1450, 1420, 1403, 1343, 1305, 1288, 1235, 1159, 1121, 1093, 1018, 986, 921, 871, 815, 741, 663, 624, 550 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 277 ($[\text{M}^+]$ <1), 226 (6), 225 (13), 224 (100), 156 (6), 155 (74), 92 (9), 91 (99), 68 (25), 65 (20), 41 (28), 39 (13); HR-MS (EI) ($\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$) ber. 277.1137, gef. 277.1144; $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$ (277.39) ber. C, 64.95; H, 6.90; N, 5.05; gef. C, 65.10; H, 6.84; N, 4.96.

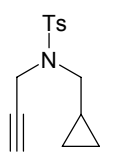
***N*-Allyl-*N*-cyanomethyl-4-methyl-benzolsulfonamid (298)**



Bei 0 °C wird eine Lösung von **169** (1.000 g, 4.733 mmol) in DMF (10 ml) über 10 min zu einer Suspension von Natriumhydrid (170 mg, 7.098 mmol, 1.5 Äq.) in DMF (25 ml) zugetropft. Es wird 30 min bei RT gerührt. Eine Lösung von Bromacetonitril (852 mg, 478 μl , 7.098 mmol, 1.5 Äq.) in DMF (10 ml) wird innerhalb von 15 min zugetropft. Es wird weitere 12 h bei RT gerührt. Es wird mit H_2O gequench und mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 20 \text{ cm}$, $\varnothing = 4 \text{ cm}$) mit Hexan/Ethylacetat (3:1) gereinigt. Man erhält **298** als farbloses Öl (980 mg, 3.915 mmol, 83 % d. Th.).

R_f 0.21 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CDCl_3) δ 7.72 (AA'XX', 2H), 7.35 (AA'XX', 2H), 5.70 (ddt, 1H, $J = 16.7, 9.9, 6.6 \text{ Hz}$), 5.33 (m, 2H), 4.19 (s, 2H), 3.80 (d, 2H, $J = 6.6 \text{ Hz}$), 2.43 (s, 3H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3) δ 144.7, 134.2, 130.7, 130.1, 127.6, 121.7, 113.4, 50.2, 34.4, 21.6; IR 3067, 2986, 2924, 2862, 2249, 1645, 1597, 1495, 1448, 1420, 1354, 1307, 1291, 1261, 1165, 1093, 1066, 1018, 998, 936, 898, 884, 816, 759, 706, 666, 584, 547 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 251 (1), 250 ($[\text{M}^+]$ 9), 155 (40), 95 (71), 92 (17), 91 (100), 68 (9), 65 (22), 41 (11); HR-MS (EI) ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$) ber. 250.0776, gef. 250.0786; $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (250.32) ber. C, 57.58; H, 5.64; N, 11.19; gef. C, 57.48; H, 5.58; N, 11.26.

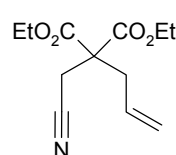
***N*-Cyclopropylmethyl-4-methyl-*N*-prop-2-ynyl-benzolsulfonamid (299)**



175 (500 mg, 2.389 mmol) wird nach AAV **10** (Variante a) mit Natriumhydrid (86.0 mg, 3.583 mmol, 1.5 Äq.) und (Brommethyl)-cyclopropan (484 mg, 342 μl , 3.583 mmol, 1.5 Äq.) in DMF (20 ml) umgesetzt (4 h). Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 15 \text{ cm}$, $\varnothing = 2 \text{ cm}$) mit Hexan/Ethylacetat (10:1) erhält man **299** als farblosen Feststoff (562 mg, 2.041 mmol, 85 % d. Th.).

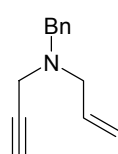
Schmp. 41 - 43 °C; R_f 0.32 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ^1H NMR (400.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.69 (AA'XX', 2H), 7.31 (AA'XX', 2H), 4.27 (d, 2H, $J = 2.5$ Hz), 3.08 (d, 2H, $J = 6.9$ Hz), 2.41 (s, 3H), 2.08 (t, 1H, $J = 2.4$ Hz), 0.97 - 0.87 (m, 1H), 0.56 - 0.48 (m, 2H), 0.26 - 0.22 (m, 2H); ^{13}C NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2) δ 144.0, 136.6, 129.8, 128.0, 77.3, 73.9, 51.2, 36.5, 21.6, 9.3, 3.7; IR 3257, 3040, 3005, 2982, 2962, 2938, 2901, 2857, 2117, 1597, 1493, 1463, 1448, 1431, 1393, 1344, 1331, 1309, 1288, 1266, 1164, 1140, 1092, 1073, 1034, 1017, 982, 939, 907, 892, 832, 809, 780, 750, 728, 699, 659, 584, 562, 546 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 264 (2), 263 ($[\text{M}^+]$ 11), 262 (3), 222 (21), 198 (8), 184 (3), 170 (5), 157 (4), 156 (6), 155 (64), 139 (12), 108 (39), 107 (5), 106 (6), 105 (4), 94 (6), 92 (14), 91 (100), 89 (5), 81 (10), 80 (21), 79 (6), 68 (6), 66 (8), 65 (22), 55 (22), 54 (5), 53 (14), 41 (11), 39 (24), 29 (8), 27 (5); HR-MS (EI) ($\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}$) ber. 263.0980, gef. 263.0979.

2-Allyl-2-cyanomethyl-malonsäure-diethylester (300)



Bei 0 °C wird eine Lösung von 2-Allyl-malonsäure-diethylester (**160**) (2.000 g, 9.990 mmol) in DMF (10 ml) über 10 min zu einer Suspension von Natriumhydrid (360 mg, 14.99 mmol, 1.5 Äq.) in DMF (25 ml) zugetropft. Es wird 30 min bei RT gerührt. Eine Lösung von Bromacetonitril (1.898 g, 1.01 ml, 14.99 mmol, 1.5 Äq.) in DMF (10 ml) wird innerhalb von 15 min zugetropft. Es wird weitere 12 h bei RT gerührt. Es wird mit H_2O gequencht und mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, $\varnothing = 4$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1) gereinigt. Man erhält **300** als farblose Flüssigkeit (2.300 g, 9.610 mmol, 96 % d. Th.).

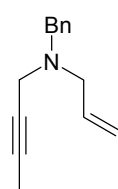
R_f 0.30 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CDCl_3) δ 5.59 (ddt, 1H, $J = 17.3, 10.0, 7.5$ Hz), 5.25 (dd(t), 1H, $J = 17.0, 1.7, 1.3$ Hz), 5.19 (ddt, 1H, $J = 10.0, 1.6, 0.8$ Hz), 4.23 (q, 4H, $J = 7.1$ Hz), 2.88 (s, 2H), 2.81 (d(t), 2H, $J = 7.5, 1.0$ Hz), 1.26 (t, 6H, $J = 7.1$ Hz); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3) δ 168.3, 130.5, 121.3, 116.2, 62.5, 54.9, 37.2, 21.6, 13.9; IR 3083, 2984, 2940, 2909, 2876, 2249, 1737, 1642, 1467, 1445, 1417, 1391, 1368, 1324, 1290, 1219, 1198, 1147, 1096, 1071, 1034, 1010, 935, 857, 802, 659, 597 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 240 (1), 239 ($[\text{M}^+]$ 5), 200 (6), 199 (51), 166 (35), 154 (9), 153 (100), 148 (11), 138 (26), 137 (20), 125 (22), 120 (21), 119 (14), 110 (10), 97 (7), 95 (9), 92 (8), 69 (8), 67 (24), 66 (20), 65 (13), 41 (19), 39 (13), 29 (63), 27 (19); HR-MS (EI) ($\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_4$) ber. 239.1158, gef. 239.1158; $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_4$ (239.27) ber. C, 60.24; H, 7.16; N, 5.85; gef. C, 60.36; H, 7.20; N, 5.81.

Allyl-benzyl-prop-2-inylamin (302)

Natriumhydrid (127 mg, 5.299 mmol, 1.5 Äq.) wird in THF (25 ml) suspendiert. Bei 0 °C wird eine Lösung von Allyl-benzylamin (**301**) (520 mg, 3.533 mmol) in THF (10 ml) innerhalb von 15 min zugetropft. Es wird 30 min bei RT gerührt. Dann wird eine Lösung von Propargylbromid (80 %ig in Toluol, 517 mg, 340 µl, 3.886 mmol, 1.1 Äq.) in THF (10 ml) über 10 min zugetropft. Es wird weitere 12 h bei RT gerührt. Es wird mit H₂O gequench und mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 4 cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1) gereinigt. **302** wird als farbloses Öl erhalten (524 mg, 2.629 mmol, 74 % d. Th.).

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten Daten überein.²¹⁵

R_f 0.57 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.36 - 7.20 (m, 5H), 5.86 (ddt, 1H, *J* = 17.1, 10.1, 6.6 Hz), 5.27 (dd(t), 1H, *J* = 17.1, 1.8, 1.5 Hz), 5.16 (ddt, 1H, *J* = 10.1, 2.2, 1.2 Hz), 3.63 (s, 2H), 3.30 (d, 2H, *J* = 2.3 Hz), 3.17 (dt, 2H, *J* = 6.5, 1.3 Hz), 2.22 (t, 1H, *J* = 2.4 Hz); ¹³C NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂) δ 138.5, 135.5, 129.1, 128.3, 127.1, 118.0, 78.5, 73.2, 57.2, 56.5, 41.2; IR 3300, 3065, 3029, 2979, 2922, 2884, 2817, 2104, 1643, 1603, 1495, 1454, 1427, 1370, 1329, 1289, 1252, 1208, 1149, 1118, 1074, 1029, 990, 965, 924, 848, 825, 742, 699, 653, 629 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 186 (12), 185 ([M⁺] 79), 184 (32), 159 (6), 158 (43), 146 (13), 115 (5), 108 (21), 104 (5), 94 (40), 92 (14), 91 (100), 65 (15), 41 (15), 39 (20); HR-MS (EI) (C₁₃H₁₅N) ber. 185.1205, gef. 185.1201; C₁₃H₁₅N (185.27) ber. C, 84.28; H, 8.16; N, 7.56; gef. C, 84.36; H, 8.06; N, 7.50.

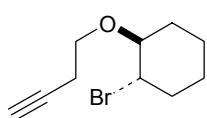
Allyl-benzyl-but-2-inylamin (303)

Natriumhydrid (127 mg, 5.299 mmol, 1.5 Äq.) wird in THF (25 ml) suspendiert. Bei 0 °C wird eine Lösung von Allyl-benzylamin (**301**) (520 mg, 3.533 mmol) in THF (10 ml) innerhalb von 15 min zugetropft. Es wird 30 min bei RT gerührt. Dann wird eine Lösung von 1-Brom-but-2-in (517 mg, 340 µl, 3.886 mmol, 1.1 Äq.) in THF (10 ml) über 10 min zugetropft. Es wird weitere 12 h bei RT gerührt. Es wird mit H₂O gequench und mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 4 cm) mit

Hexan/Ethylacetat (10:1) gereinigt. **303** wird als farbloses Öl erhalten (524 mg, 2.629 mmol, 74 % d. Th.).

R_f 0.58 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.37 - 7.21 (m, 5H), 5.88 (ddt, 1H, $J = 17.2, 10.2, 6.4$ Hz), 5.26 (dd(t), 1H, $J = 17.2, 1.9, 1.5$ Hz), 5.15 (ddt, 1H, $J = 10.2, 2.3, 1.1$ Hz), 3.61 (s, 2H), 3.22 (q, 3H, $J = 2.3$ Hz), 3.15 (dt, 2H, $J = 6.4, 1.4$ Hz), 1.87 (t, 3H, $J = 2.4$ Hz); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 139.6, 136.5, 129.4, 128.5, 127.3, 117.6, 80.9, 74.1, 57.6, 56.8, 42.1, 3.5; IR 3064, 3028, 2978, 2919, 2814, 2271, 1642, 1603, 1586, 1495, 1453, 1432, 1419, 1368, 1330, 1253, 1151, 1123, 1073, 1029, 988, 966, 922, 850, 825, 773, 740, 699, 668, 597, 564 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 200 (8), 199 ($[\text{M}^+]$ 55), 198 (34), 184 (16), 172 (34), 156 (5), 146 (10), 122 (25), 108 (36), 92 (12), 91 (100), 68 (7), 65 (16), 53 (17), 42 (12), 41 (21), 39 (12), 27 (10); HR-MS (EI) ($\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}$) ber. 199.1361, gef. 199.1362; $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}$ (199.30) ber. C, 84.37; H, 8.60; N, 7.03; gef. C, 84.26; H, 8.71; N, 7.10.

(1*RS*,2*RS*)-1-Brom-2-but-3-inyloxy-cyclohexan (**305**)

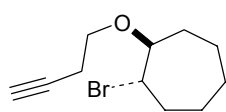


Nach **AAV 18** wird Cyclohexen (**304**) (3.630 g, 44.23 mmol) mit But-3-in-1-ol (9.300 g, 132.7 mmol, 3 Äq.) und *N*-Bromsuccinimid (8.660 g, 48.65 mmol, 1.1 Äq.) in CH_2Cl_2 (50 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und

Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 20\text{ cm}$, $\varnothing = 4\text{ cm}$) mit Hexan/Ethylacetat (40:1) isoliert man **305** als schwach gelbe Flüssigkeit (4.150 g, 17.96 mmol, 41 % d. Th.).

R_f 0.44 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CDCl_3) δ 3.93 (ddd, 1H, $J = 10.2, 8.3, 4.3$ Hz), 3.67 (m, 2H), 3.32 (m, 1H), 2.48 - 2.42 (m, 2H), 2.30 (m, 1H), 2.12 (m, 1H), 1.95 (t, 1H, $J = 2.7$ Hz), 1.84 - 1.58 (m, 3H), 1.39 - 1.20 (m, 3H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3) δ 82.1, 81.3, 69.3, 68.0, 55.4, 35.5, 30.9, 25.3, 23.2, 20.2; IR 3298, 2938, 2862, 2121, 1448, 1435, 1364, 1332, 1257, 1188, 1151, 1118, 1105, 1074, 956, 933, 902, 860, 843, 795, 692, 643 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 230 ($[\text{M}^+]$ <1), 193 (6), 191 (7), 163 (17), 161 (18), 109 (13), 96 (16), 82 (8), 81 (100), 79 (31), 69 (13), 67 (9), 57 (9), 54 (14), 53 (48), 41 (25), 39 (18), 27 (24); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{BrO} + \text{H}$) ber. 231.0385, gef. 231.0385.

(1*RS*,2*RS*)-1-Brom-2-but-3-inyloxy-cycloheptan (**306**)

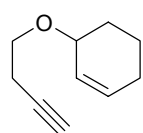


Nach **AAV 18** wird Cyclohepten (**257**) (1.493 g, 15.52 mmol) mit But-3-in-1-ol (2.720 g, 38.81 mmol, 2.5 Äq.) und *N*-Bromsuccinimid (3.039 g, 17.08 mmol, 1.1 Äq.) in CH_2Cl_2 (20 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und

Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 20$ cm, $\varnothing = 4$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (30:1) wird **306** als schwach gelbe Flüssigkeit erhalten (1.853 g, 7.557 mmol, 49 % d. Th.).

R_f 0.45 (Hexan/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3) δ 4.17 (ddd, 1H, $J = 7.7, 7.11, 3.7$ Hz), 3.68 - 3.55 (m, 3H), 2.45 (m, 2H), 2.18 (m, 1H), 2.02 (m, 1H), 1.95 (t, 1H, $J = 2.7$ Hz), 1.86 (m, 1H), 1.77 - 1.61 (m, 3H), 1.58 - 1.34 (m, 4H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3) δ 86.7, 81.3, 69.2, 67.9, 59.3, 34.8, 30.0, 28.0, 24.6, 22.3, 20.2; IR 3299, 2931, 2863, 2121, 1456, 1400, 1368, 1352, 1331, 1255, 1204, 1100, 1018, 949, 875, 843, 684, 640 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 246 (<1), 245 (<1), 244 ($[\text{M}^+]$ <1), 177 (15), 175 (15), 135 (8), 109 (9), 107 (8), 96 (36), 95 (100), 93 (21), 81 (10), 79 (39), 67 (31), 57 (11), 55 (20), 54 (19), 53 (60), 41 (27), 39 (17), 29 (10), 27 (23); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{BrO} + \text{H}$) ber. 245.0541, gef. 245.0535.

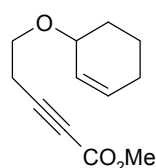
3-But-3-inyloxy-cyclohexen (**307**)



305 (4.150 g, 17.96 mmol) wird nach **AAV 15** mit DBU (13.67 g, 13.4 ml, 89.97 mmol, 5 Äq.) umgesetzt. Nach Aufarbeitung (20 ml Diethylether) und Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 25$ cm, $\varnothing = 4$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (40:1) wird **307** als farblose Flüssigkeit isoliert (2.450 g, 16.31 mmol, 91 % d. Th.).

R_f 0.43 (Hexan/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 5.83 (dtd, 1H, $J = 10.1, 3.5, 1.3$ Hz), 5.73 (m, 1H), 3.87 (m, 1H), 3.61 (dt, 1H, $J = 9.2, 7.1$ Hz), 3.55 (dt, 1H, $J = 9.1, 6.9$ Hz), 2.42 (td, 2H, $J = 6.9, 2.6$ Hz), 2.10 - 1.93 (m, 2H), 2.00 (t, 1H, $J = 2.6$ Hz), 1.87 - 1.47 (m, 4H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 131.0, 128.2, 82.1, 73.5, 69.1, 66.6, 28.8, 25.5, 20.6, 19.7; IR 3303, 3027, 2938, 2864, 2838, 2121, 1666, 1650, 1477, 1450, 1436, 1396, 1347, 1322, 1221, 1163, 1139, 1100, 962, 929, 901, 811, 727, 637, 573, 519 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 150 ($[\text{M}^+]$ 2), 149 (4), 135 (10), 122 (24), 121 (15), 109 (10), 98 (11), 81 (100), 80 (11), 79 (36), 70 (15), 69 (10), 55 (16), 53 (50), 41 (32), 39 (23), 27 (15); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O} + \text{H}$) ber. 151.1123, gef. 151.1121; $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ (150.22) ber. C, 79.96; H, 9.39; gef. C, 80.11; H, 9.44.

5-(Cyclohex-2-enyloxy)-pent-2-ensäure-methylester (**308**)

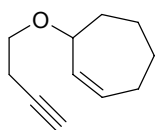


307 (1.250 g, 8.322 mmol) wird nach **AAV 11** (Variante a) mit *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 6.25 ml, 9.982 mmol, 1.2 Äq.) und Chlorameisensäuremethylester (1.573 g, 1.28 ml, 16.64 mmol, 2 Äq.) in THF (15 ml, 15 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 25$ cm,

Ø = 4 cm) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) erhält man **308** als schwach gelbe Flüssigkeit (1.155 g, 5.545 mmol, 67 % d. Th.).

R_f 0.22 (Hexan/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3) δ 5.85 (dtd, 1H, $J = 10.1, 3.6, 1.3$ Hz), 5.73 (dtd, 1H, $J = 10.1, 2.8, 2.2$ Hz), 3.88 (m, 1H), 3.72 (s, 3H), 3.66 (dt, 1H, $J = 9.1, 6.8$ Hz), 3.60 (dt, 1H, $J = 9.2, 6.6$ Hz), 2.58 (t, 2H, $J = 6.7$ Hz), 2.11 - 1.46 (m, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3) δ 154.3, 131.2, 127.9, 87.2, 73.6, 73.6, 65.4, 52.8, 28.7, 25.5, 21.0, 19.6; IR 3027, 2939, 2866, 2241, 1716, 1651, 1504, 1435, 1389, 1327, 1259, 1191, 1163, 1139, 1100, 1078, 958, 937, 900, 799, 753, 728, 675, 593, 561 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 208 ($[\text{M}^+] < 1$), 193 (4), 177 (8), 149 (13), 148 (12), 121 (15), 98 (10), 97 (13), 83 (15), 81 (100), 80 (16), 79 (29), 55 (10), 53 (18), 41 (14); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3 + \text{H}$) ber. 209.1178, gef. 209.1181; $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (208.26) ber. C, 69.21; H, 7.74; gef. C, 69.30; H, 7.71.

3-But-3-inyloxy-cyclohepten (309)

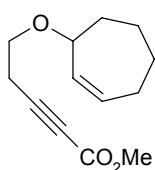


306 (3.300 g, 13.46 mmol) wird nach **AAV 15** mit DBU (10.24 g, 10.1 ml, 67.29 mmol, 5 Äq.) umgesetzt. Nach Aufarbeitung (10 ml Diethylether) und Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 20$ cm, Ø = 4 cm) mit Hexan/Ethylacetat

(40:1) wird **309** als schwach gelbe Flüssigkeit isoliert (1.789 g, 10.90 mmol, 81 % d. Th.).

R_f 0.46 (Hexan/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 5.84 - 5.72 (m, 2H), 4.01 (m, 1H), 3.55 (m, 2H), 2.42 (td, 2H, $J = 6.9, 2.7$ Hz), 2.17 (m, 1H), 2.07 - 1.83 (m, 3H), 1.99 (t, 1H, $J = 2.7$ Hz), 1.70 - 1.25 (m, 4H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 136.7, 131.0, 82.1, 79.9, 69.1, 66.9, 33.3, 28.8, 27.8, 27.1, 20.5; IR 3307, 3025, 2926, 2857, 2121, 1651, 1619, 1477, 1446, 1387, 1351, 1315, 1266, 1199, 1154, 1102, 1061, 1014, 925, 830, 786, 688, 636 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 164 ($[\text{M}^+] < 1$), 163 (4), 149 (11), 135 (18), 121 (16), 109 (9), 105 (14), 97 (12), 96 (53), 95 (100), 94 (24), 93 (24), 91 (21), 84 (10), 83 (27), 81 (15), 80 (11), 79 (54), 77 (20), 69 (13), 68 (17), 67 (70), 66 (14), 65 (10), 55 (47), 54 (15), 53 (98), 51 (12), 43 (16), 41 (65), 40 (12), 39 (45), 29 (18), 27 (53); HR-MS (EI) ($\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O} - \text{H}$) ber. 163.1123, gef. 163.1121; $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$ (164.25) ber. C, 80.44; H, 9.82; gef. C, 80.19; H, 9.74.

5-(Cyclohept-2-enyloxy)-pent-2-ensäure-methylester (310)

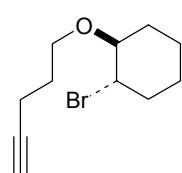


309 (370 mg, 2.253 mmol) wird nach **AAV 11** (Variante a) mit n -Butyllithium (1.6 M in Hexan, 1.55 ml, 2.479 mmol, 1.1 Äq.) und Chlorameisensäure-methylester (426 mg, 347 μl , 4.907 mmol, 2 Äq.) in THF (15 ml, 5 ml)

umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 20 \text{ cm}$, $\varnothing = 2 \text{ cm}$) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) wird **310** als farblose Flüssigkeit erhalten (407 mg, 1.831 mmol, 81 % d. Th.).

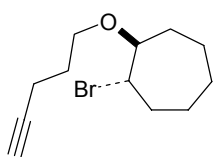
R_f 0.25 (Hexan/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 5.85 - 5.71 (m, 2H), 4.02 (m, 1H), 3.72 (s, 3H), 3.61 (dt, 1H, $J = 6.6, 2.6 \text{ Hz}$), 3.58 (dt, 1H, $J = 6.6, 2.5 \text{ Hz}$), 2.58 (t, 2H, $J = 6.6 \text{ Hz}$), 2.17 (m, 1H), 2.07 - 1.83 (m, 3H), 1.69 - 1.45 (m, 3H), 1.33 (m, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 154.3, 136.3, 131.2, 87.2, 80.0, 73.6, 65.8, 52.8, 33.3, 28.8, 27.7, 27.0, 20.8; IR 3025, 2927, 2858, 2242, 1717, 1652, 1506, 1435, 1387, 1330, 1257, 1154, 1104, 1078, 1019, 912, 829, 799, 753, 689, 563 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 222 ($[\text{M}^+] < 1$), 207 (7), 191 (4), 163 (18), 141 (10), 126 (11), 111 (14), 98 (11), 97 (17), 95 (100), 94 (52), 93 (21), 91 (17), 83 (30), 81 (16), 79 (48), 77 (16), 69 (16), 68 (24), 67 (57), 66 (12), 65 (10), 59 (13), 55 (37), 53 (47), 52 (17), 51 (14), 43 (13), 41 (61), 39 (33), 29 (18), 27 (19); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3 + \text{H}$) ber. 223.1334, gef. 223.1332; $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (222.28) ber. C, 70.24; H, 8.16; gef. C, 70.16; H, 8.04.

(1*RS*,2*RS*)-1-Brom-2-pent-4-inyloxy-cyclohexan (**311**)



Nach **AAV 18** wird Cyclohexen (**304**) (1.953 g, 23.78 mmol) mit Pent-4-in-1-ol (**329**) (5.000 g, 59.44 mmol, 2.5 Äq.) und *N*-Bromsuccinimid (5.500 g, 30.91 mmol, 1.3 Äq.) in CH_2Cl_2 (3 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 20 \text{ cm}$, $\varnothing = 4 \text{ cm}$) mit Hexan/Ethylacetat (40:1) wird **311** als farblose Flüssigkeit erhalten (4.330 g, 17.66 mmol, 74 % d. Th.).

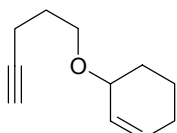
R_f 0.44 (Hexan/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3) δ 3.90 (ddd, 1H, $J = 10.1, 8.3, 4.3 \text{ Hz}$), 3.62 (dt, 1H, $J = 9.3, 6.0 \text{ Hz}$), 3.52 (dt, 1H, $J = 9.3, 6.1 \text{ Hz}$), 3.24 (m, 1H), 2.28 (dt, 2H, $J = 7.0, 2.6 \text{ Hz}$), 2.23 (m, 1H), 2.08 (m, 1H), 1.87 (t, 1H, $J = 2.6 \text{ Hz}$), 1.82 - 1.56 (m, 5H), 1.33 - 1.17 (m, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3) δ 84.1, 81.8, 68.4, 67.8, 55.6, 35.5, 30.7, 28.9, 25.4, 23.2, 15.2; IR 3299, 2938, 2861, 2792, 2118, 1474, 1448, 1433, 1401, 1365, 1330, 1285, 1259, 1188, 1151, 1117, 1078, 1013, 970, 909, 859, 798, 693, 639 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 246 ($[\text{M} + 2]^+ < 1$), 245 ($[\text{M} + 1]^+ < 1$), 244 ($[\text{M}^+] < 1$), 165 (7), 137 (5), 123 (57), 95 (23), 84 (50), 81 (78), 79 (13), 67 (63), 66 (12), 65 (18), 57 (34), 55 (13), 53 (16), 41 (100), 40 (11), 39 (41), 29 (10), 27 (17); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{BrO} + \text{H}$) ber. 245.0541, gef. 245.0537.

(1*RS*,2*RS*)-1-Brom-2-pent-4-inyloxy-cycloheptan (312)

Nach **AAV 18** setzt man Cyclohepten (**257**) (915 mg, 9.510 mmol) mit Pent-4-in-1-ol (**329**) (2.000 g, 23.78 mmol, 2.5 Äq.) und *N*-Bromsuccinimid (2.201 g, 12.36 mmol, 1.3 Äq.) in CH₂Cl₂ (3 ml) um. Nach Aufarbeitung und

Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 4 cm) mit Hexan/Ethylacetat (40:1) wird **312** als farblose Flüssigkeit erhalten (1.79 g, 6.906 mmol, 73 % d. Th.).

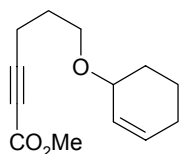
R_f 0.48 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CDCl₃) δ 4.16 (ddd, 1H, *J* = 7.6, 6.9, 3.7 Hz), 3.60 (m, 2H), 3.50 (ddd, 1H, *J* = 9.3, 6.1, 5.9 Hz), 2.31 (dt, 2H, *J* = 7.1, 2.6 Hz), 2.18 (m, 1H), 2.00 (m, 1H), 1.91 (t, 1H, *J* = 2.6 Hz), 1.89 - 1.34 (m, 10H); ¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃) δ 86.3, 84.1, 68.4, 67.8, 59.5, 34.9, 29.7, 28.9, 28.0, 24.6, 22.3, 15.3; IR 3299, 2931, 2861, 2118, 1456, 1444, 1433, 1402, 1369, 1350, 1330, 1283, 1205, 1103, 1081, 1030, 949, 874, 684, 633 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 260 ([M + 2]⁺ <1), 259 ([M + 1]⁺ <1), 179 (22), 123 (58), 97 (18), 95 (100), 84 (14), 81 (24), 68 (9), 67 (79), 65 (20), 57 (30), 55 (25), 53 (13), 43 (12), 41 (91), 40 (10), 39 (36), 29 (15), 27 (17); HR-MS (CI, *i*-Butan) (C₁₂H₁₉BrO + H) ber. 259.0698, gef. 259.0709.

3-Pent-4-inyloxy-cyclohexen (313)

Nach **AAV 15** wird **311** (4.270 g, 17.41 mmol) mit DBU (10.60 g, 10.4 ml, 69.66 mmol, 4 Äq.) umgesetzt. Nach Aufarbeitung (20 ml Diethylether) und

Flashchromatographie an Kieselgel (l = 25 cm, Ø = 7 cm) mit Hexan/Ethylacetat (50:1) isoliert man **313** als farblose Flüssigkeit (2.800 g, 17.05 mmol, 98 % d. Th.).

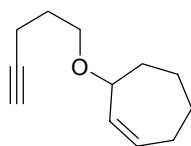
R_f 0.43 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂) δ 5.81 (dtd, 1H, *J* = 10.1, 3.4, 1.2 Hz), 5.73 (m, 1H), 3.81 (m, 1H), 3.57 (dt, 1H, *J* = 9.3, 6.2 Hz), 3.51 (dt, 1H, *J* = 9.3, 6.1 Hz), 2.27 (td, 2H, 7.1, 2.7 Hz), 2.10 - 1.92 (m, 2H), 1.96 (t, 1H, *J* = 2.7 Hz), 1.92 - 1.47 (m, 6H); ¹³C NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂) δ 130.6, 128.5, 84.5, 73.3, 68.4, 66.7, 29.6, 28.8, 25.6, 19.7, 15.5; IR 3304, 3027, 2937, 2862, 2118, 1666, 1650, 1474, 1435, 1391, 1346, 1319, 1233, 1189, 1163, 1138, 1100, 1008, 986, 931, 911, 726, 632 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 164 ([M⁺] 5), 163 (9), 149 (24), 136 (54), 135 (72), 123 (11), 121 (18), 108 (46), 107 (26), 98 (31), 97 (37), 94 (14), 93 (14), 83 (25), 81 (100), 80 (35), 79 (55), 77 (16), 70 (65), 69 (22), 68 (13), 67 (30), 66 (24), 65 (20), 55 (24), 53 (23), 51 (10), 41 (74), 39 (39), 27 (19); HR-MS (EI) (C₁₁H₁₆O) ber. 164.1201, gef. 164.1203; C₁₁H₁₆O (164.25) ber. C, 80.44; H, 9.82; gef. C, 80.31; H, 9.74.

6-(Cyclohex-2-enyloxy)-hex-2-ensäure-methylester (314)

313 (600 mg, 3.654 mmol) wird nach **AAV 11** (Variante a) mit ⁿButyllithium (1.6 M in Hexan, 2.74 ml, 4.385 mmol, 1.2 Äq.) und Chlorameisensäuremethylester (691 mg, 562 μ l, 7.308 mmol, 2 Äq.) in THF (15 ml, 15 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel

(l = 25 cm, \varnothing = 4 cm) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) wird **314** als farblose Flüssigkeit erhalten (565 mg, 2.542 mmol, 70 % d. Th.).

R_f 0.22 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂) δ 5.82 (dtd, 1H, J = 10.1, 3.5, 1.2 Hz), 5.72 (dm, 1H, J = 10.1 Hz), 3.82 (m, 1H), 3.72 (s, 3H), 3.56 (dt, 1H, J = 9.5, 6.0 Hz), 3.50 (dt, 1H, J = 9.4, 5.8 Hz), 2.44 (t, 2H, J = 7.1 Hz), 1.97 (m, 2H), 1.93 - 1.47 (m, 6H); ¹³C NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂) δ 154.4, 130.8, 128.3, 89.6, 73.3, 73.2, 66.4, 52.8, 28.8, 28.6, 25.6, 19.7, 15.9; IR 3027, 2937, 2863, 2237, 1716, 1475, 1435, 1391, 1347, 1320, 1257, 1192, 1163, 1138, 1101, 1075, 982, 932, 912, 818, 753, 727, 674, 560 cm⁻¹; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 222 ([M⁺] <1), 207 (11), 193 (14), 191 (29), 163 (35), 162 (23), 149 (12), 143 (15), 136 (10), 135 (46), 134 (19), 125 (32), 121 (12), 111 (33), 107 (16), 98 (20), 97 (64), 93 (25), 83 (19), 82 (10), 81 (100), 80 (39), 79 (53), 77 (15), 70 (27), 69 (19), 67 (17), 66 (29), 65 (23), 59 (12), 55 (20), 53 (24), 43 (11), 41 (42), 39 (23), 27 (15); HR-MS (CI, *i*-Butan) (C₁₃H₁₈O₃ + H) ber. 223.1334, gef. 223.1335; C₁₃H₁₈O₃ (222.28) ber. C, 70.24; H, 8.16; gef. C, 70.32; H, 8.06.

3-Pent-4-inyloxy-cyclohepten (315)

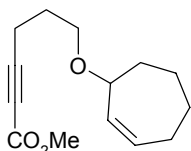
312 (1.127 g, 4.348 mmol) wird nach **AAV 15** mit DBU (3.310 g, 3.25 ml, 21.74 mmol, 5 Äq.) umgesetzt. Nach Aufarbeitung (15 ml Diethylether) und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 25 cm, \varnothing = 4 cm) mit Hexan/Ethylacetat (40:1) erhält man **315** als farblose Flüssigkeit (712 mg,

3.993 mmol, 92 % d. Th.).

R_f 0.45 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂) δ 5.83 - 5.72 (m, 2H), 3.95 (m, 1H), 3.52 (dt, 1H, J = 9.3, 6.2 Hz), 3.48 (dt, 1H, J = 9.3, 6.2 Hz), 2.28 (td, 2H, J = 7.1, 2.7 Hz), 2.16 (m, 1H), 2.07 - 1.83 (m, 3H), 1.97 (t, 1H, J = 2.7 Hz), 1.74 (tt, 2H, J = 6.9, 6.3 Hz), 1.69 - 1.25 (m, 4H); ¹³C NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂) δ 137.1, 130.7, 84.5, 79.7, 68.4, 67.0, 33.4, 29.4, 28.9, 27.8, 27.1, 15.6; IR 3307, 3025, 2926, 2854, 2119, 1649, 1475, 1445, 1389, 1346, 1312, 1239, 1201, 1153, 1105, 1026, 829, 787, 688, 630 cm⁻¹; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 178 ([M⁺] 2), 177 (6), 163 (6), 150 (10), 149 (22), 136 (10), 135 (29), 121 (10), 112 (11), 110 (17),

107 (14), 97 (27), 95 (39), 94 (30), 93 (19), 91 (14), 84 (30), 83 (48), 82 (20), 81 (21), 80 (10), 79 (50), 77 (14), 70 (16), 69 (18), 68 (20), 67 (74), 66 (23), 65 (27), 57 (11), 55 (42), 53 (20), 43 (15), 41 (100), 40 (12), 39 (52), 29 (12), 27 (17); HR-MS (EI) (C₁₂H₁₈O) ber. 178.1358, gef. 178.1352; C₁₂H₁₈O (178.28) ber. C, 80.85; H, 10.18; gef. C, 80.73; H, 10.12.

6-(Cyclohept-2-enyloxy)-hex-2-ensäure-methylester (316)

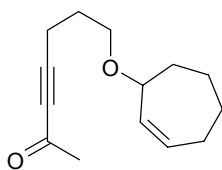


315 (1.000 g, 5.609 mmol) wird nach **AAV 11** (Variante a) mit ⁿButyllithium (1.6 M in Hexan, 4.56 ml, 7.290 mmol, 1.3 Äq.) und Chlorameisensäuremethylester (795 mg, 647 µl, 8.413 mmol, 1.5 Äq.) in THF (15 ml, 15 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel

(l = 25 cm, Ø = 4 cm) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) wird **316** als farblose Flüssigkeit isoliert (1.171 g, 4.956 mmol, 88 % d. Th.).

R_f 0.22 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂) δ 5.83 - 5.71 (m, 2H), 3.96 (m, 1H), 3.72 (s, 3H), 3.52 (dt, 1H, *J* = 9.5, 6.1 Hz), 3.48 (dt, 1H, *J* = 9.5, 6.1 Hz), 2.45 (t, 2H, *J* = 7.1 Hz), 2.15 (m, 1H), 2.07 - 1.81 (m, 3H), 1.80 (tt, 2H, *J* = 7.1, 6.0 Hz), 1.69 - 1.25 (m, 4H); ¹³C NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂) δ 154.4, 136.9, 130.9, 89.6, 79.8, 73.2, 66.7, 52.8, 33.3, 28.9, 28.5, 27.8, 27.1, 15.9; IR 3025, 2926, 2854, 2236, 1716, 1650, 1475, 1435, 1389, 1346, 1314, 1256, 1193, 1153, 1106, 1076, 1023, 945, 919, 855, 829, 818, 787, 752, 689, 562 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 236 ([M⁺] <1), 235 (2), 221 (8), 207 (8), 193 (14), 177 (41), 176 (15), 175 (13), 155 (11), 150 (10), 149 (16), 148 (17), 147 (14), 143 (10), 135 (14), 133 (14), 131 (13), 125 (32), 117 (11), 112 (16), 111 (60), 105 (11), 98 (20), 97 (31), 95 (82), 94 (100), 93 (40), 91 (22), 84 (18), 83 (48), 82 (18), 81 (21), 80 (11), 79 (86), 77 (23), 70 (12), 69 (21), 68 (17), 67 (85), 66 (59), 65 (45), 59 (26), 57 (11), 55 (53), 54 (12), 53 (29), 43 (28), 42 (13), 41 (82), 40 (13), 39 (43), 29 (20), 27 (19); HR-MS (EI) (C₁₄H₂₀O₃) ber. 236.1412, gef. 236.1403; C₁₄H₂₀O₃ (236.31) ber. C, 71.16; H, 8.53; gef. C, 71.20; H, 8.46.

7-(Cyclohept-2-enyloxy)-hept-3-in-2-on (317)



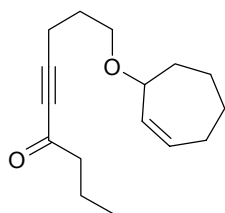
Bei - 78 °C wird eine Lösung von ⁿButyllithium (1.6 M in Hexan, 1.93 ml, 3.085 mmol, 1.1 Äq.) in THF (3 ml) innerhalb von 15 min zu einer Lösung von **315** (500 mg, 2.804 mmol) in THF (15 ml) zugetropft. Es wird noch 30 min bei - 78 °C gerührt. Man läßt auf - 30 °C erwärmen und setzt dann

eine Lösung von wasserfreiem Zinkchlorid (420 mg, 3.085 mmol, 1.1 Äq.) in THF (10 ml) zu. Nach 10 min bei - 30 °C läßt man auf - 10 °C erwärmen und gibt dann Acetylchlorid (242 mg,

219 μl , 3.085 mmol, 1.1 Äq.) zu. Es wird 12 h bei RT gerührt, mit ges. NH_4Cl -Lösung gequench und mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 25 \text{ cm}$, $\varnothing = 4 \text{ cm}$) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) gereinigt. **317** wird als farblose Flüssigkeit isoliert (535 mg, 2.429 mmol, 87 % d. Th.).

R_f 0.23 (Hexan/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 5.83 - 5.71 (m, 2H), 3.96 (m, 1H), 3.51 (m, 2H), 2.47 (t, 2H, $J = 7.1 \text{ Hz}$), 2.28 (s, 3H), 2.17 (m, 1H), 2.07 - 1.76 (m, 5H), 1.70 - 1.25 (m, 4H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 184.8, 136.9, 130.9, 93.6, 81.6, 79.8, 66.7, 33.3, 33.0, 28.9, 28.7, 27.8, 27.1, 16.1; IR 3024, 2927, 2856, 2210, 1677, 1475, 1445, 1423, 1389, 1358, 1315, 1229, 1105, 1021, 960, 855, 829, 787, 688, 657, 582 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 220 ($[\text{M}^+] < 1$), 205 (8), 177 (24), 149 (13), 111 (33), 109 (19), 95 (37), 94 (27), 93 (20), 83 (21), 82 (44), 81 (11), 79 (33), 67 (33), 66 (10), 55 (26), 53 (14), 43 (100), 41 (36), 39 (19), 27 (11); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2 + \text{H}$) ber. 221.1542, gef. 221.1541; $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (220.31) ber. C, 76.33; H, 9.15; gef. C, 76.18; H, 9.11.

9-(Cyclohept-2-enyloxy)-non-5-in-4-on (**318**)



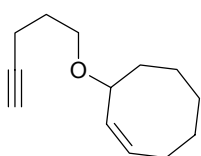
Bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ wird eine Lösung von n -Butyllithium (1.6 M in Hexan, 1.93 ml, 3.085 mmol, 1.1 Äq.) in THF (3 ml) innerhalb von 15 min zu einer Lösung von **315** (500 mg, 2.804 mmol) in THF (15 ml) zugetropft. Es wird 30 min bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Man läßt auf $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmen und setzt dann eine Lösung von wasserfreiem Zinkchlorid (420 mg, 3.085 mmol, 1.1 Äq.) in

THF (10 ml) zu. Es wird 10 min bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, dann läßt man auf $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmen und setzt Buttersäurechlorid (329 mg, 323 μl , 3.085 mmol, 1.1 Äq.) zu. Es wird 12 h bei RT gerührt, mit ges. NH_4Cl -Lösung gequench und mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 25 \text{ cm}$, $\varnothing = 4 \text{ cm}$) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) gereinigt. Man erhält **318** als farblose Flüssigkeit (542 mg, 2.182 mmol, 78 % d. Th.).

R_f 0.26 (Hexan/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 5.83 - 5.71 (m, 2H), 3.96 (m, 1H), 3.51 (m, 2H), 2.48 (t, 2H, $J = 7.4 \text{ Hz}$), 2.48 (t, 2H, $J = 7.1 \text{ Hz}$), 2.23 - 1.25 (m, 12), 0.93 (t, 3H, $J = 7.4 \text{ Hz}$); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 188.3, 136.9, 130.9, 93.7, 81.2, 79.8, 66.8, 47.8, 33.3, 28.9, 28.7, 27.8, 27.1, 18.0, 16.2, 13.7; IR 3024, 2960, 2928, 2855, 2212, 1674, 1445, 1404, 1386, 1355, 1314, 1247, 1172, 1105, 1024, 1000, 975, 895, 856, 828, 788, 752, 688,

563 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 248 ($[\text{M}^+]$ 2), 233 (8), 220 (13), 219 (54), 205 (50), 191 (11), 189 (11), 179 (14), 177 (57), 163 (13), 159 (13), 155 (23), 149 (18), 137 (22), 135 (15), 133 (14), 131 (13), 123 (18), 121 (11), 112 (11), 111 (73), 110 (33), 109 (19), 107 (10), 97 (18), 96 (10), 95 (100), 94 (53), 93 (39), 91 (19), 83 (23), 82 (48), 81 (22), 79 (62), 77 (18), 71 (90), 69 (16), 68 (12), 67 (79), 66 (30), 65 (21), 55 (50), 53 (22), 43 (67), 41 (82), 39 (32), 29 (15), 27 (21); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_2 + \text{H}$) ber. 249.1855, gef. 249.1855; $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (248.37) ber. C, 77.38; H, 9.74; gef. C, 77.44; H, 9.70.

3-Pent-4-inyloxy-cycloocten (319)



Bei 0 °C wird ⁿButyllithium (1.6 M in Hexan, 7.43 ml, 11.87 mmol, 1.5 Äq.) innerhalb von 15 min zu einer Lösung von Cyclooct-2-enol (**265**) (1.000 g, 7.924 mmol) im Zweiphasensystem DMSO/Toluol (15 ml/15 ml) zugetropft.

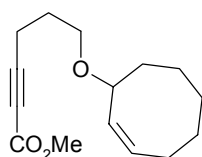
Bei 0 → 5 °C wird dann 5-Iod-pent-1-in (3.075 g, 15.85 mmol, 2 Äq.) über 5 min zugetropft. Es wird 12 h bei RT gerührt. Es wird ges. NH_4Cl -Lösung zugesetzt und mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl -Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 20 \text{ cm}$, $\varnothing = 4 \text{ cm}$) mit Hexan/Ethylacetat (40:1) gereinigt. Man isoliert **319** als farblose Flüssigkeit (427 mg, 2.220 mmol, 28 % d. Th.).

R_f 0.47 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 5.68 (dddd, 1H, $J = 10.7, 9.0, 7.3, 1.6 \text{ Hz}$), 5.45 (ddd, 1H, $J = 10.9, 7.1, 1.2 \text{ Hz}$), 4.22 (m, 1H), 3.55 (dt, 1H, $J = 9.5, 6.3 \text{ Hz}$), 3.39 (dt, 1H, $J = 9.5, 6.1 \text{ Hz}$), 2.35 - 1.83 (m, 4H), 2.27 (td, 2H, $J = 7.1, 2.7 \text{ Hz}$), 1.96 (t, 1H, $J = 2.7 \text{ Hz}$), 1.78 - 1.29 (m, 8H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 134.6, 130.1, 84.5, 77.0, 68.4, 67.2, 36.2, 29.6, 29.4, 26.8, 26.7, 24.1, 15.6; IR 3308, 3016, 2928, 2857, 2119, 1651, 1451, 1391, 1340, 1253, 1147, 1101, 1047, 995, 964, 889, 848, 781, 756, 714, 631 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 192 ($[\text{M}^+]$ 3), 177 (2), 164 (4), 149 (33), 135 (27), 121 (11), 110 (21), 108 (15), 107 (15), 97 (16), 95 (12), 93 (25), 91 (15), 84 (19), 83 (67), 82 (29), 81 (21), 80 (18), 79 (40), 77 (10), 70 (23), 69 (12), 67 (76), 66 (14), 65 (26), 57 (14), 55 (41), 53 (15), 43 (16), 39 (45), 29 (19), 27 (19); HR-MS (EI) ($\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$) ber. 192.1514, gef. 192.1513; $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$ (192.30) ber. C, 81.20; H, 10.48; gef. C, 81.16; H, 10.37.

6-(Cyclooct-2-enyloxy)-hex-2-insäure-methylester (320)

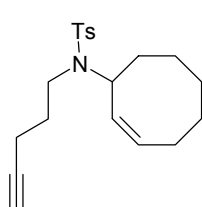
319 (403 mg, 2.096 mmol) wird nach **AAV 11** (Variante a) mit ⁿButyllithium (1.6 M in Hexan, 1.57 ml, 2.515 mmol, 1.2 Äq.) und Chlorameisensäuremethylester (396 mg, 323 μl , 4.191 mmol,

2 Äq.) in THF (15 ml, 15 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 25 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) wird **320** als farblose Flüssigkeit isoliert (375 mg, 1.498 mmol, 71 % d. Th.).



R_f 0.26 (Hexan/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 5.68 (dddd, 1H, $J = 10.7, 9.0, 7.3, 1.6$ Hz), 5.45 (ddd, 1H, $J = 10.8, 7.1, 1.3$ Hz), 4.22 (m, 1H), 3.72 (s, 3H), 3.54 (dt, 1H, $J = 9.6, 6.1$ Hz), 3.41 (dt, 1H, $J = 9.6, 5.9$ Hz), 2.44 (t, 2H, $J = 7.1$ Hz), 2.20 - 2.02 (m, 2H), 1.92 - 1.75 (m, 3H), 1.67 - 1.32 (m, 7H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 154.4, 134.4, 130.3, 89.6, 77.1, 73.2, 67.0, 52.8, 36.2, 29.6, 28.5, 26.8, 26.7, 24.1, 16.0; IR 3016, 2929, 2858, 2237, 1718, 1651, 1435, 1391, 1323, 1257, 1192, 1147, 1101, 1074, 1052, 993, 964, 918, 848, 817, 753, 715, 563 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 250 ($[\text{M}^+]$ 8), 235 (13), 218 (10), 207 (17), 192 (11), 191 (72), 190 (11), 189 (15), 175 (13), 168 (22), 161 (12), 155 (22), 149 (10), 147 (18), 145 (11), 137 (10), 136 (22), 135 (14), 131 (14), 125 (78), 123 (12), 121 (12), 111 (41), 109 (26), 108 (93), 107 (15), 105 (12), 98 (13), 97 (31), 95 (12), 93 (53), 91 (19), 83 (100), 82 (24), 81 (35), 80 (29), 79 (75), 78 (12), 77 (15), 71 (14), 70 (20), 69 (22), 67 (98), 66 (49), 65 (46), 59 (32), 57 (25), 55 (57), 54 (13), 53 (26), 43 (31), 42 (11), 41 (80), 39 (38), 29 (23), 27 (17); HR-MS (EI) ($\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$) ber. 250.1569, gef. 250.1566; $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (250.34) ber. C, 71.97; H, 8.86; gef. C, 72.10; H, 8.88.

***N*-Cyclooct-2-enyl-4-methyl-*N*-pent-4-ynyl-benzolsulfonamid (322)**

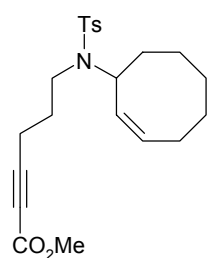


Nach **AAV 10** (Variante a) wird **321** (74.0 mg, 0.265 mmol) mit Natriumhydrid (8.3 mg, 0.344 mmol, 1.3 Äq.) und 5-Iod-pent-1-in (103 mg, 0.529 mmol, 2 Äq.) in DMF (10 ml) umgesetzt (12 h). Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 15 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1) wird **322** als schwach gelbes Öl erhalten (91.0 mg, 0.263 mmol, 99 % d. Th.).

R_f 0.42 (Hexan/Ethylacetat 4:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.65 (AA'XX', 2H), 7.27 (AA'XX', 2H), 5.56 (m, 1H), 5.24 (ddd, 1H, $J = 10.6, 8.4, 1.1$ Hz), 4.78 (m, 1H), 3.17 (m, 2H), 2.40 (s, 3H), 2.25 - 1.77 (m, 6H), 2.01 (t, 1H, 2.7 Hz), 1.74 - 1.23 (m, 8H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 143.5, 137.8, 130.8, 129.7, 128.4, 127.2, 83.8, 69.1, 56.4, 44.1, 35.6, 30.7, 29.3, 26.8, 26.5, 24.9, 21.6, 16.3; IR 3291, 3025, 2928, 2857, 2118, 1736, 1648, 1598, 1494, 1451, 1408, 1338, 1305, 1244, 1214, 1161, 1120, 1099, 1020, 973, 887, 845, 815, 740, 711, 663, 636, 575, 549 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 346 (4), 345 ($[\text{M}^+]$ 15), 302 (11), 264 (15), 263 (87), 248 (19), 237 (11), 191 (13), 190 (87), 155 (40), 147 (17), 146 (20), 134 (28),

133 (18), 132 (11), 120 (22), 109 (16), 108 (58), 107 (15), 106 (14), 105 (10), 96 (11), 94 (35), 93 (11), 92 (15), 91 (100), 82 (18), 81 (39), 80 (19), 79 (23), 68 (12), 67 (59), 65 (28), 55 (17), 41 (39), 39 (13); HR-MS (EI) (C₂₀H₂₇NO₂S) ber. 345.1762, gef. 345.1760; C₂₀H₂₇NO₂S (345.51) ber. C, 69.53; H, 7.88; N, 4.05; gef. C, 69.36; H, 7.80; N, 4.03.

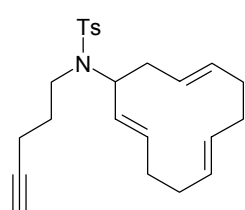
6-[Cyclooct-2-enyl-(toluol-4-sulfonyl)-amino]-hex-2-ensäure-methylester (**323**)



322 (210 mg, 0.608 mmol) wird nach **AAV 11** (Variante a) mit ⁿButyllithium (1.6 M in Hexan, 494 µl, 0.790 mmol, 1.3 Äq.) und Chlorameisensäuremethylester (115 mg, 94 µl, 1.216 mmol, 2 Äq.) in THF (15 ml, 5 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1) wird **323** als farbloses Öl erhalten (195 mg, 0.483 mmol, 80 % d. Th.).

R_f 0.24 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.66 (AA'XX', 2H), 7.27 (AA'XX', 2H), 5.57 (m, 1H), 5.21 (m, 1H), 4.79 (m, 1H), 3.73 (s, 3H), 3.15 (m, 2H), 2.40 (s, 3H), 2.39 (t, 2H, J = 7.0 Hz), 2.25 - 1.83 (m, 4H), 1.75 - 1.22 (m, 8H); ¹³C NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂) δ 154.3, 143.6, 137.5, 131.0, 129.7, 128.2, 127.8, 88.7, 73.7, 56.5, 52.8, 43.9, 35.6, 29.9, 29.3, 26.8, 26.5, 24.9, 21.6, 16.6; IR 3025, 2929, 2857, 2237, 1715, 1648, 1598, 1494, 1450, 1435, 1382, 1338, 1305, 1261, 1184, 1161, 1120, 1077, 1019, 955, 919, 887, 846, 815, 752, 711, 663, 577, 550 cm⁻¹; MS (ESIpos) 426 [403 [M] + Na]⁺; C₂₂H₂₉NO₄S (403.54) ber. C, 65.48; H, 7.24; N, 3.47; gef. C, 65.29; H, 7.20; N, 3.52.

N-(2*E*,6*E*,10*E*)-Cyclododeca-2,6,10-trienyl-4-methyl-*N*-pent-4-inyl-benzolsulfonamid (**324**)

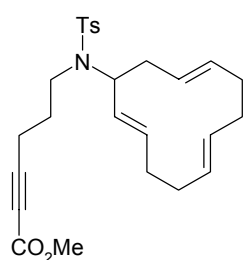


280 (484 mg, 1.460 mmol) wird nach **AAV 10** (Variante a) mit Natriumhydrid (45.6 mg, 1.898 mmol, 1.3 Äq.) und 5-Iod-pent-1-in (567 mg, 2.920 mmol, 2 Äq.) in DMF (15 ml) umgesetzt (24 h). Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1) wird **324** als farbloses Öl isoliert (516 mg, 1.298 mmol, 89 % d. Th.).

R_f 0.41 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.65 (AA'XX', 2H), 7.27 (AA'XX', 2H), 5.11 - 4.88 (m, 6H), 4.11 (ddd, 1H, J = 12.0, 8.9, 3.6 Hz), 3.18 (ddd, 2H, J = 9.0, 6.5, 2.6 Hz), 2.40 (s, 3H), 2.32 - 2.01 (m, 8H), 2.03 (t, 1H, 2.7 Hz), 1.97 - 1.65 (m, 6H); ¹³C NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂) δ 143.4, 138.2, 136.0, 133.9, 131.9, 131.1, 129.7, 128.4, 128.2, 127.7, 83.8, 69.0, 61.5, 44.1, 39.1, 32.6, 32.5, 32.2, 32.1, 30.4, 21.6, 16.2; IR 3302, 3029,

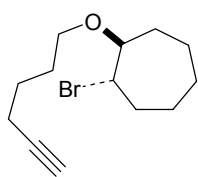
2977, 2912, 2845, 2118, 1668, 1599, 1495, 1435, 1400, 1370, 1337, 1288, 1267, 1213, 1161, 1127, 1097, 1064, 1020, 960, 897, 851, 815, 780, 705, 661, 582, 550, 511 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 399 (3), 398 (10), 397 ($[\text{M}^+]$ 33), 290 (11), 289 (54), 276 (18), 263 (33), 248 (15), 243 (11), 242 (57), 188 (10), 155 (31), 134 (74), 133 (33), 132 (32), 120 (14), 118 (12), 117 (13), 108 (11), 107 (32), 106 (17), 105 (20), 94 (26), 93 (11), 92 (17), 91 (100), 82 (11), 81 (13), 80 (19), 79 (38), 77 (12), 68 (14), 67 (40), 65 (23), 55 (11), 54 (13), 53 (11), 41 (48), 39 (14), 30 (17); HR-MS (EI) ($\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{NO}_2\text{S}$) ber. 397.2076, gef. 397.2079; $\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{NO}_2\text{S}$ (397.58) ber. C, 63.44; H, 7.86; N, 3.52; gef. C, 63.56; H, 7.94; N, 3.46.

6-[(2*E*,6*E*,10*E*)-Cyclododeca-2,6,10-trienyl-(toluol-4-sulfonyl)-amino]-hex-2-ensäuremethylester (**325**)



324 (441 mg, 1.109 mmol) wird nach **AAV 11** (Variante a) mit *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 901 μl , 1.442 mmol, 1.3 Äq.) und Chlorameisensäuremethylester (210 mg, 171 μl , 2.218 mmol, 2 Äq.) in THF (15 ml, 10 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, \varnothing = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1) wird **325** als farbloses Öl isoliert (385 mg, 0.845 mmol, 76 % d. Th.).

R_f 0.25 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.65 (AA'XX', 2H), 7.28 (AA'XX', 2H), 5.12 - 4.88 (m, 6H), 4.12 (ddd, 1H, J = 12.0, 9.1, 3.5 Hz), 3.74 (s, 3H), 3.17 (ddd, 2H, J = 8.4, 6.6, 2.9 Hz), 2.40 (s, 3H), 2.38 (m, 2H), 2.32 (m, 12H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 154.3, 143.6, 137.9, 136.3, 134.0, 131.9, 131.1, 129.7, 128.3, 128.0, 127.7, 88.8, 73.6, 61.5, 52.8, 43.9, 39.1, 32.6, 32.5, 32.2, 32.1, 29.6, 21.6, 16.5; IR 3029, 2978, 2913, 2845, 2237, 1715, 1670, 1598, 1494, 1435, 1370, 1337, 1259, 1161, 1076, 1020, 959, 912, 857, 815, 780, 752, 738, 706, 661, 585, 551 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 457 (3), 456 (8), 455 ($[\text{M}^+]$ 25), 347 (27), 334 (13), 321 (26), 301 (19), 300 (86), 246 (15), 192 (41), 191 (21), 178 (14), 166 (24), 165 (36), 160 (49), 155 (22), 152 (18), 134 (11), 133 (37), 132 (54), 131 (12), 120 (12), 117 (15), 106 (10), 105 (32), 93 (11), 92 (14), 91 (100), 82 (11), 81 (10), 80 (16), 79 (28), 77 (12), 67 (25), 65 (25), 59 (10), 55 (10), 54 (14), 53 (12), 41 (28), 39 (12); HR-MS (EI) ($\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{NO}_4\text{S}$) ber. 455.2130, gef. 455.2121; $\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{NO}_4\text{S}$ (455.62) ber. C, 68.54; H, 7.30; N, 3.07; gef. C, 68.36; H, 7.38; N, 2.96.

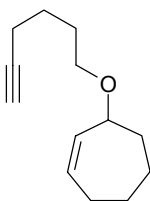
(1*RS*,2*RS*)-1-Brom-2-hex-5-inyloxy-cycloheptan (326)

Cyclohepten (**257**) (3.000 g, 31.19 mmol) wird nach **AAV 18** mit Hex-5-in-1-ol (7.652 g, 77.96 mmol, 2.5 Äq.) und *N*-Bromsuccinimid (6.106 g, 34.30 mmol, 1.1 Äq.) in CH₂Cl₂ (50 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und

Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 4 cm) mit

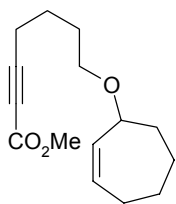
Hexan/Ethylacetat (50:1) wird **326** als farblose Flüssigkeit isoliert (4.420 g, 16.18 mmol, 52 % d. Th.).

R_f 0.48 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CDCl₃) δ 4.16 (ddd, 1H, *J* = 7.3, 7.3, 3.7 Hz), 3.60 - 3.40 (m, 3H), 2.18 (m, 3H), 2.06 - 1.78 (m, 2H), 1.92 (t, 1H, *J* = 2.6 Hz), 1.77 - 1.36 (m, 11H); ¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃) δ 86.3, 84.4, 69.0, 68.3, 59.6, 34.9, 29.8, 29.0, 28.0, 25.2, 24.6, 22.4, 18.1; IR 3301, 2932, 2862, 2793, 2117, 1455, 1434, 1402, 1369, 1352, 1329, 1204, 1102, 1040, 967, 949, 907, 877, 737, 684, 634, 553 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 273 ([M + 1]⁺ <1), 272 ([M⁺] <1), 245 (16), 243 (16), 193 (26), 137 (58), 111 (11), 98 (18), 96 (12), 95 (100), 93 (16), 81 (97), 80 (15), 79 (63), 77 (12), 69 (12), 67 (41), 57 (31), 55 (35), 53 (45), 43 (13), 41 (66), 39 (23), 29 (17), 27 (16); HR-MS (CI, *i*-Butan) (C₁₃H₂₁BrO + H) ber. 273.0854, gef. 273.0852.

3-Hex-5-inyloxy-cyclohepten (327)

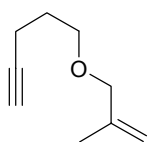
Nach **AAV 15** wird **326** (1.700 g, 6.223 mmol) mit DBU (4.736 g, 4.65 ml, 31.11 mmol, 5 Äq.) umgesetzt. Nach Aufarbeitung (15 ml Diethylether) und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 4 cm) mit Hexan/Ethylacetat (50:1) wird **327** als farblose Flüssigkeit erhalten (1.100 g, 5.720 mmol, 92 % d. Th.).

R_f 0.46 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂) δ 5.82 - 5.71 (m, 2H), 3.94 (m, 1H), 3.44 (m, 2H), 2.21 (td, 2H, *J* = 6.9, 2.7 Hz), 2.20 - 1.82 (m, 4H), 1.97 (t, 1H, 2.6 Hz), 1.69 - 1.25 (m, 8H); ¹³C NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂) δ 137.3, 130.6, 84.8, 79.7, 68.4, 68.2, 33.4, 29.6, 28.9, 27.9, 27.1, 25.8, 18.5; IR 3308, 3025, 2928, 2855, 2117, 1650, 1620, 1476, 1446, 1388, 1345, 1314, 1266, 1201, 1152, 1106, 1045, 922, 897, 832, 786, 688, 631 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 192 ([M⁺] <1), 191 (2), 163 (12), 149 (11), 112 (11), 98 (11), 97 (23), 95 (58), 94 (27), 93 (16), 91 (12), 84 (13), 83 (43), 81 (47), 80 (17), 79 (100), 77 (19), 70 (16), 69 (14), 68 (20), 67 (53), 66 (12), 65 (11), 55 (48), 53 (45), 43 (13), 41 (79), 39 (36), 29 (18), 27 (20); HR-MS (CI, *i*-Butan) (C₁₃H₂₀O + H) ber. 193.1592, gef. 193.1586; C₁₃H₂₀O (192.30) ber. C, 81.20; H, 10.48; gef. C, 81.28; H, 10.56.

7-(Cyclohept-2-enyloxy)-hept-2-ensäure-methylester (328)

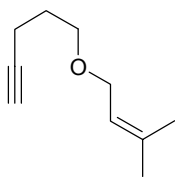
327 (500 mg, 2.600 mmol) wird nach **AAV 11** (Variante a) mit ⁿButyllithium (1.6 M in Hexan, 2.10 ml, 3.38 mmol, 1.3 Äq.) und Chlorameisensäuremethylester (491 mg, 400 µl, 5.200 mmol, 2 Äq.) in THF (15 ml, 10 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) erhält man **328** als farbloses Öl (565 mg, 2.257 mmol, 87 % d. Th.).

R_f 0.28 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂) δ 5.82 - 5.70 (m, 2H), 3.94 (m, 1H), 3.71 (s, 3H), 3.44 (m, 2H), 2.37 (m, 2H), 2.15 (m, 1H), 2.06 - 1.82 (m, 3H), 1.72 - 1.25 (m, 8H); ¹³C NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂) δ 154.4, 137.1, 130.7, 89.8, 79.7, 73.2, 67.9, 52.8, 33.4, 29.5, 28.9, 27.8, 27.1, 25.0, 18.8; IR 3024, 2928, 2856, 2237, 1717, 1650, 1503, 1444, 1435, 1389, 1344, 1310, 1256, 1200, 1105, 1077, 1043, 950, 820, 786, 753, 688, 563 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 250 ([M⁺] <1), 235 (3), 221 (5), 207 (9), 191 (23), 139 (14), 125 (19), 112 (23), 111 (36), 107 (15), 97 (21), 95 (56), 94 (57), 93 (17), 84 (12), 83 (26), 81 (25), 80 (17), 79 (100), 77 (29), 69 (10), 68 (13), 67 (47), 66 (18), 59 (23), 55 (38), 53 (18), 43 (13), 41 (51), 39 (21), 29 (14), 27 (11); HR-MS (CI, *i*-Butan) (C₁₅H₂₂O₃ + H) ber. 251.1647, gef. 251.1647; C₁₅H₂₂O₃ (250.34) ber. C, 71.97; H, 8.86; gef. C, 72.10; H, 8.82.

5-(2-Methyl-allyloxy)-pent-1-in (330)

Pent-4-in-1-ol (**329**) (2.000 g, 23.78 mmol) wird nach **AAV 12** mit Natriumhydrid (799 mg, 33.29 mmol, 1.4 Äq.) und 3-Brom-2-methyl-propen (3.850 g, 2.88 ml, 28.53 mmol, 1.2 Äq.) in THF (30 ml) umgesetzt (12 h). Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 25 cm, Ø = 4 cm) mit Pentan/Diethylether (40:1) erhält man **330** als farblose Flüssigkeit (3.110 g, 22.50 mmol, 95 % d. Th.).

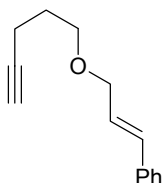
R_f 0.46 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CDCl₃) δ 4.91 (m, 1H), 4.84 (m, 1H), 3.84 (br. s, 2H), 3.45 (t, 2H, *J* = 6.2 Hz), 2.27 (td, 2H, *J* = 7.1, 2.7 Hz), 1.90 (t, 1H, *J* = 2.7 Hz), 1.76 (tt, 2H, *J* = 7.0, 6.2 Hz), 1.70 (br. s, 3H); ¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃) δ 142.3, 111.9, 83.9, 74.8, 68.3, 68.2, 28.6, 19.3, 15.2; IR 3304, 3076, 2924, 2856, 2797, 2119, 1658, 1478, 1446, 1435, 1373, 1348, 1286, 1260, 1194, 1107, 1084, 1055, 1022, 980, 901, 819, 635 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 138 (<1), 137 ([M⁺] 9), 123 (42), 97 (30), 96 (12), 95 (23), 81 (21), 72 (14), 67 (42), 66 (11), 65 (23), 57 (47), 56 (15), 55 (77), 53 (20), 43 (28), 42 (12), 41 (100), 40 (15), 39 (60), 29 (32), 28 (14), 27 (31); HR-MS (CI, *i*-Butan) (C₉H₁₄O + H) ber. 139.1123, gef. 139.1124; C₉H₁₄O (138.21) ber. C, 78.21; H, 10.21; gef. C, 78.29; H, 10.16.

5-(3-Methyl-but-2-enyloxy)-pent-1-in (331)

Pent-4-in-1-ol (**329**) (2.000 g, 23.78 mmol) wird nach **AAV 12** mit Natriumhydrid (799 mg, 33.29 mmol, 1.4 Äq.) und 1-Brom-3-methyl-but-2-en (4.250 g, 3.29 ml, 28.53 mmol, 1.2 Äq.) in THF (20 ml) umgesetzt (12 h). Nach

Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 25 cm, Ø = 4 cm) mit Pentan/Diethylether (40:1) wird **331** als farblose Flüssigkeit erhalten (3.140 g, 20.63 mmol, 87 % d. Th.).

R_f 0.45 (Hexan/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3) δ 5.32 (tm, 1H, $J = 6.9$ Hz), 3.92 (dm, 2H, $J = 7.6$ Hz), 3.47 (t, 2H, $J = 6.3$ Hz), 2.25 (td, 2H, $J = 7.1, 2.7$ Hz), 1.90 (t, 1H, $J = 2.7$ Hz), 1.76 (tt, 2H, $J = 6.9, 6.2$ Hz), 1.71 (d, 3H, $J = 1.0$ Hz), 1.64 (d, 3H, $J = 0.4$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3) δ 136.8, 121.1, 84.0, 68.4, 68.3, 67.3, 28.7, 25.7, 17.9, 15.3; IR 3302, 3015, 2969, 2926, 2859, 2796, 5119, 1675, 1477, 1445, 1377, 1367, 1324, 1284, 1271, 1248, 1203, 1100, 1078, 1024, 984, 783, 631 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 152 ($[\text{M}^+]$ <1), 137 (36), 109 (14), 95 (14), 84 (10), 81 (16), 71 (50), 69 (42), 67 (34), 65 (13), 55 (13), 53 (14), 43 (13), 41 (100), 39 (32), 29 (18), 27 (18); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O} + \text{H}$) ber. 153.1279, gef. 153.1277; $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (152.24) ber. C, 78.90; H, 10.59; gef. C, 79.10; H, 10.49.

((E)-3-Pent-4-inyloxy-propenyl)-benzol (332)

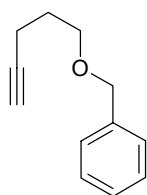
Eine Lösung von Pent-4-in-1-ol (**329**) (1.000 g, 11.89 mmol) in DMF (5 ml) wird bei 0 °C innerhalb von 10 min zu einer Suspension von Natriumhydrid (342 mg, 14.26 mmol, 1.2 Äq.) in DMF (10 ml) zugetropft. Es wird 30 min bei RT gerührt.

Dann wird eine Lösung von Cinnamylbromid (2.343 g, 1.76 ml, 11.89 mmol, 1 Äq.) in DMF (5 ml) zugegeben. Es wird 4 h bei RT gerührt. Es wird mit H_2O gequench und mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 4 cm) mit Pentan/Diethylether (40:1) gereinigt. Man erhält **332** als schwach gelbe Flüssigkeit (1.730 g, 8.637 mmol, 73 % d. Th.).

R_f 0.41 (Hexan/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.41 (m, 2H), 7.33 (m, 2H), 7.25 (m, 1H), 6.62 (d(t), 1H, $J = 16.0$ Hz), 6.31 (dt, 1H, $J = 15.9, 5.9$ Hz), 4.14 (dd, 2H, $J = 5.8, 1.5$ Hz), 3.57 (t, 2H, $J = 6.2$ Hz), 2.32 (td, 2H, $J = 7.1, 2.7$ Hz), 2.00 (t, 1H, $J = 2.7$ Hz), 1.82 (tt, 2H, $J = 7.0, 6.3$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 137.2, 131.9, 128.9, 127.9, 127.0, 126.7, 84.4, 71.6, 68.9, 68.6, 29.1, 15.5; IR 3298, 3082, 3059, 3026, 2952, 2925, 2854, 2794,

2117, 1654, 1599, 1578, 1495, 1477, 1448, 1433, 1365, 1326, 1283, 1254, 1204, 1110, 1074, 1030, 967, 913, 834, 742, 693, 635 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 201 (3), 200 ($[\text{M}^+]$ 20), 199 (21), 185 (6), 172 (7), 171 (8), 158 (13), 157 (18), 143 (11), 133 (12), 131 (12), 130 (18), 129 (21), 118 (12), 117 (81), 116 (31), 115 (70), 105 (100), 104 (15), 103 (19), 97 (12), 96 (14), 92 (20), 91 (57), 81 (17), 79 (20), 78 (18), 77 (28), 71 (11), 65 (19), 55 (11), 51 (17), 41 (38), 39 (34), 27 (15); HR-MS (EI) ($\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}$) ber. 200.1201, gef. 200.1201; $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}$ (200.28) ber. C, 83.96; H, 8.05; gef. C, 84.25; H, 7.75.

Pent-4-inyloxymethyl-benzol (333)

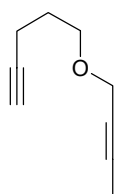


Pent-4-in-1-ol (**329**) (2.000 g, 23.78 mmol) wird nach **AAV 12** mit Natriumhydrid (1.141 g, 47.55 mmol, 2 Äq.) und Benzylbromid (4.270 g, 2.97 ml, 24.96 mmol, 1.05 Äq.) in THF (30 ml) umgesetzt (12 h). Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 20$ cm, $\varnothing = 4$ cm) mit Pentan/Diethylether (40:1) wird **333** als farblose Flüssigkeit isoliert (3.100 g, 17.80 mmol, 75 % d. Th.).

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten Daten überein.¹⁸⁶

R_f 0.43 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.40 - 7.26 (m, 5H), 4.51 (s, 2H), 3.58 (t, 2H, $J = 6.2$ Hz), 2.33 (td, 2H, $J = 7.2, 2.7$ Hz), 2.00 (t, 1H, $J = 2.7$ Hz), 1.83 (tt, 2H, $J = 7.1, 6.1$ Hz); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 139.2, 128.6, 127.9, 127.8, 84.4, 73.2, 69.1, 68.6, 29.2, 15.6; IR 3297, 3087, 3064, 3031, 3005, 2952, 2925, 2858, 2797, 2118, 1604, 1496, 1479, 1454, 1433, 1411, 1365, 1308, 1285, 1260, 1204, 1106, 1079, 1028, 909, 736, 698, 636 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 174 ($[\text{M}^+]$ 7), 173 (31), 159 (9), 145 (5), 131 (6), 118 (6), 117 (6), 107 (6), 105 (20), 104 (8), 92 (13), 91 (100), 79 (12), 77 (11), 65 (20), 51 (8), 41 (11), 39 (15), 27 (5); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O} + \text{H}$) ber. 175.1123, gef. 175.1120.

5-But-2-inyloxy-pent-1-in (334)

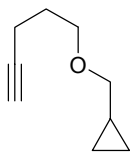


Pent-4-in-1-ol (**329**) (1.200 g, 14.27 mmol) wird nach **AAV 12** mit Natriumhydrid (480 mg, 19.97 mmol, 1.4 Äq.) und 1-Brom-but-2-in (2.280 g, 17.12 mmol, 1.2 Äq.) in THF (15 ml) umgesetzt (12 h). Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 20$ cm, $\varnothing = 4$ cm) mit Pentan/Diethylether (40:1) erhält man **334** als farblose Flüssigkeit (1.380 g, 10.13 mmol, 71 % d. Th.).

R_f 0.44 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CDCl_3) δ 4.05 (q, 2H, $J = 2.3$ Hz), 3.54 (t, 2H, $J = 6.2$ Hz), 2.26 (td, 2H, $J = 7.1, 2.7$ Hz), 1.91 (t, 1H, $J = 2.7$ Hz), 1.82 (t, 3H, $J = 2.3$ Hz), 1.77 (tt, 2H, $J = 7.0, 6.5$ Hz); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3) δ 83.8, 82.3, 75.1, 68.4,

68.2, 58.7, 28.4, 15.2, 3.6; IR 3295, 2953, 2922, 2856, 2799, 2292, 2244, 2216, 2118, 1476, 1444, 1435, 1360, 1268, 1195, 1155, 1137, 1098, 1082, 1027, 875, 770, 639 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 136 ($[\text{M}^+] < 1$), 135 (3), 121 (8), 108 (26), 93 (8), 91 (15), 80 (9), 79 (23), 77 (9), 69 (9), 67 (14), 66 (11), 65 (13), 55 (14), 54 (9), 53 (100), 51 (13), 43 (11), 41 (31), 39 (33), 27 (31); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O} + \text{H}$) ber. 137.0966, gef. 137.0968.

Pent-4-inyloxymethyl-cyclopropan (335)

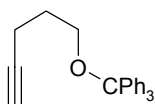


Eine Lösung von Pent-4-in-1-ol (**329**) (1.000 g, 11.89 mmol) in DMF (5 ml) wird bei 0 °C innerhalb von 15 min zu einer Suspension von Natriumhydrid (400 mg, 16.64 mmol, 1.4 Äq.) in DMF (15 ml) zugetropft. Es wird 30 min bei RT gerührt.

Dann wird eine Lösung von (Brommethyl)-cyclopropan (1.605 g, 11.89 mmol, 1 Äq.) in DMF (5 ml) zur Reaktionsmischung getropft. Es wird 12 h bei RT gerührt. Es wird mit H_2O gequench und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 15 \text{ cm}$, $\varnothing = 4 \text{ cm}$) mit Pentan/Diethylether (50:1) gereinigt. Man erhält **335** als farblose Flüssigkeit (1.220 g, 8.830 mmol, 74 % d. Th.).

R_f 0.42 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CDCl_3) δ 3.49 (t, 2H, $J = 6.3 \text{ Hz}$), 3.22 (d, 2H, $J = 6.9 \text{ Hz}$), 2.25 (td, 2H, $J = 7.1, 2.7 \text{ Hz}$), 1.90 (t, 1H, $J = 2.7 \text{ Hz}$), 1.76 (tt, 2H, $J = 6.8, 6.6 \text{ Hz}$), 1.02 (m, 1H), 0.48 (m, 2H), 0.16 (m, 2H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3) δ 84.0, 75.6, 68.8, 68.3, 28.6, 15.2, 10.6, 2.9; IR 3306, 3081, 3006, 2936, 2861, 2811, 2118, 1432, 1383, 1337, 1285, 1198, 1174, 1111, 1039, 1019, 929, 890, 829, 635 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 138 ($[\text{M}^+] < 1$), 137 (< 1), 123 (3), 109 (3), 97 (14), 95 (11), 82 (10), 81 (18), 69 (13), 67 (22), 66 (10), 65 (19), 55 (100), 54 (10), 53 (10), 41 (59), 39 (39), 29 (21), 27 (22); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O} + \text{H}$) ber. 139.1123, gef. 139.1122.

5-Triphenylmethoxy-pent-1-in (336)

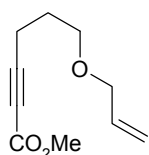


Bei RT wird Pent-4-in-1-ol (**329**) (3.000 g, 35.66 mmol) in DMF (50 ml) gelöst. Es werden Triethylamin (4.331 g, 5.96 ml, 42.80 mmol, 1.2 Äq.), 4-Dimethylaminopyridin (436 mg, 3.566 mmol, 0.1 Äq.) und Tritylchlorid (9.942 g, 35.66 mmol, 1 Äq.) zugegeben. Es wird 12 h bei RT gerührt. Es wird mit Eiswasser gequench und mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NH_4Cl -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird

durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 4 cm) mit Hexan/Ethylacetat (40:1) gereinigt. Man erhält **336** als farblosen Feststoff (9.550 g, 29.26 mmol, 82 % d. Th.).

Schmp. 77 °C; R_f 0.40 (Hexan/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.53 - 7.48 (m, 6H), 7.39 - 7.26 (m, 9H), 3.21 (t, 2H, $J = 6.1$ Hz), 2.40 (td, 2H, $J = 7.2, 2.6$ Hz), 1.97 (t, 1H, $J = 2.7$ Hz), 1.86 (tt, 2H, $J = 7.1, 6.3$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 144.7, 129.0, 128.1, 127.3, 86.8, 84.4, 68.6, 62.3, 29.5, 15.8; IR 3297, 3058, 3032, 3022, 2955, 2920, 2868, 2113, 1596, 1490, 1471, 1447, 1430, 1380, 1350, 1318, 1279, 1264, 1218, 1210, 1149, 1090, 1071, 1032, 1014, 1001, 952, 939, 926, 895, 848, 780, 760, 746, 707, 697, 638, 631, 542, 527 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 327 (7), 326 ($[\text{M}^+]$ 28), 250 (9), 249 (46), 244 (27), 243 (100), 241 (8), 183 (32), 166 (8), 165 (44), 105 (59), 77 (22), 41 (9).

6-Allyloxy-hex-2-ensäure-methylester (**337**)



Methode a) **201** (1.300 g, 10.47 mmol) wird nach **AAV 11** (Variante a) mit n -Butyllithium (1.6 M in Hexan, 8.50 ml, 13.61 mmol, 1.3 Äq.) und Chlorameisensäuremethylester (1.484 g, 1.21 ml, 15.70 mmol, 1.5 Äq.) in THF (15 ml, 15 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an

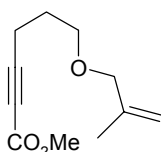
Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 4 cm) mit Hexan/Ethylacetat (30:1) wird **337** als farblose Flüssigkeit erhalten (1.220 g, 6.696 mmol, 64 % d. Th.).

Methode b) Bei - 78 °C wird eine Lösung von **201** (1.500 g, 12.08 mmol) in THF (5 ml) innerhalb von 15 min zu einer Lösung von KHMDS (2.891 g, 14.49 mmol, 1.2 Äq.) in THF (25 ml) zugetropft. Es wird 1 h bei - 78 °C gerührt. Die Reaktionslösung wird dann in eine auf - 50 °C vorgekühlte Lösung von Chlorameisensäuremethylester (1.712 g, 1.39 ml, 18.12 mmol, 1.5 Äq.) in THF (10 ml) überführt. Es wird noch 1 h bei - 50 °C und weitere 12 h bei RT gerührt. Es wird mit ges. NH_4Cl -Lösung versetzt und mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand wird durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 4 cm) mit Hexan/Ethylacetat (30:1) gereinigt. Man erhält **337** als farblose Flüssigkeit (1.550 g, 8.507 mmol, 70 % d. Th.).

R_f 0.26 (Hexan/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 5.90 (ddt, 1H, $J = 17.3, 10.6, 5.3$ Hz), 5.25 (dd(t), 1H, $J = 17.3, 1.8, 1.6$ Hz), 5.14 (m, 1H), 3.95 (dt, 2H, $J = 5.3, 1.5$ Hz), 3.71 (s, 3H), 3.49 (t, 2H, $J = 6.0$ Hz), 2.44 (t, 2H, $J = 7.2$ Hz), 1.82 (tt, 2H, $J = 7.1, 6.1$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 154.3, 135.4, 116.5, 89.3, 73.2, 72.1, 68.6, 52.8, 28.2, 15.8; IR 3081, 3008, 2954, 2860, 2237, 1716, 1647, 1503, 1478, 1435, 1401, 1345, 1323, 1258, 1194,

1140, 1108, 1075, 1019, 996, 927, 869, 817, 753, 561 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 181 ($[M-1]^+ < 1$), 167 (2), 149 (4), 139 (5), 125 (15), 123 (23), 122 (42), 111 (11), 109 (53), 98 (11), 95 (24), 94 (14), 93 (38), 91 (11), 82 (13), 81 (14), 79 (24), 67 (22), 66 (23), 65 (29), 59 (23), 57 (11), 53 (23), 43 (13), 41 (100), 29 (15), 27 (14); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3 + \text{H}$) ber. 183.1021, gef. 183.1022; $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (182.22) ber. C, 65.92; H, 7.74; gef. C, 65.86; H, 7.70.

6-(2-Methyl-allyloxy)-hex-2-ensäure-methylester (338)

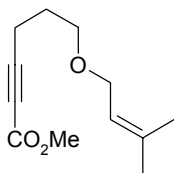


330 (1.000 g, 7.236 mmol) wird nach **AAV 11** (Variante b) mit n -Butyllithium (1.6 M in Hexan, 5.43 ml, 8.683 mmol, 1.2 Äq.) und Chlorameisensäuremethylester (1.025 g, 835 μl , 10.85 mmol, 1.5 Äq.) in THF (20 ml) umgesetzt.

Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 20 \text{ cm}$, $\varnothing = 4 \text{ cm}$) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) erhält man **338** als farblose Flüssigkeit (1.150 g, 5.861 mmol, 81 % d. Th.).

R_f 0.23 (Hexan/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 4.93 (m, 1H), 4.86 (m, 1H), 3.85 (br. s, 2H), 3.71 (s, 3H), 3.46 (t, 2H, $J = 6.0 \text{ Hz}$), 2.45 (t, 2H, $J = 7.2 \text{ Hz}$), 1.83 (tt, 2H, $J = 7.1, 6.1 \text{ Hz}$), 1.71 (s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 154.4, 143.0, 111.7, 89.4, 75.1, 73.2, 68.4, 52.7, 28.3, 19.5, 15.9; IR 3077, 2954, 2856, 2237, 1717, 1658, 1506, 1435, 1373, 1347, 1323, 1257, 1192, 1107, 1077, 1019, 901, 817, 753, 562 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 196 ($[M^+] < 1$), 181 (11), 165 (9), 137 (31), 136 (25), 125 (28), 123 (38), 121 (10), 111 (16), 109 (18), 108 (10), 107 (13), 101 (12), 98 (24), 95 (15), 93 (41), 91 (11), 82 (15), 79 (18), 75 (16), 72 (21), 71 (18), 69 (17), 67 (30), 66 (32), 65 (35), 59 (27), 57 (31), 56 (14), 55 (100), 54 (12), 53 (30), 43 (34), 42 (10), 41 (48), 39 (56), 29 (42), 27 (33); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3 + \text{H}$) ber. 197.1178, gef. 197.1179; $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (196.25) ber. C, 67.32; H, 8.22; gef. C, 67.26; H, 8.17.

6-(3-Methyl-but-2-enyloxy)-hex-2-ensäure-methylester (339)



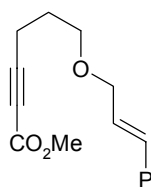
331 (1.500 g, 9.855 mmol) wird nach **AAV 11** (Variante a) mit n -Butyllithium (1.6 M in Hexan, 7.39 ml, 11.83 mmol, 1.2 Äq.) und Chlorameisensäuremethylester (1.397 g, 1.14 ml, 14.78 mmol, 1.5 Äq.) in THF (20 ml, 10 ml) umgesetzt.

Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 20 \text{ cm}$, $\varnothing = 4 \text{ cm}$) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) wird **339** als farblose Flüssigkeit erhalten (1.612 g, 7.665 mmol, 78 % d. Th.).

R_f 0.23 (Hexan/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 5.32 (m, 1H), 3.95 (d, 2H, $J = 6.8 \text{ Hz}$), 3.73 (s, 3H), 3.47 (t, 2H, $J = 6.0 \text{ Hz}$), 2.44 (t, 2H, $J = 7.2 \text{ Hz}$), 1.82 (tt, 2H, $J = 7.1,$

6.1 Hz), 1.75 (d, 3H, $J = 0.9$ Hz), 1.68 (br. s, 3H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 154.4, 136.8, 121.7, 89.4, 73.2, 68.2, 67.6, 52.7, 28.3, 25.8, 18.0, 15.9; IR 2954, 2929, 2859, 2797, 2237, 1717, 1677, 1435, 1678, 1367, 1323, 1257, 1203, 1100, 1074, 1018, 983, 817, 753, 559 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 210 ($[\text{M}^+]$ <1), 195 (16), 163 (8), 151 (36), 135 (16), 125 (33), 111 (26), 107 (9), 98 (15), 93 (19), 85 (46), 82 (26), 71 (29), 69 (72), 68 (32), 67 (26), 66 (19), 65 (19), 59 (12), 55 (12), 53 (25), 43 (17), 42 (11), 41 (100), 39 (32), 29 (20), 27 (20); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3 + \text{H}$) ber. 211.1334, gef. 211.1332; $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (210.27) ber. C, 68.55; H, 8.63; gef. C, 68.40; H, 8.56.

6-((*E*)-3-Phenyl-allyloxy)-hex-2-ensäure-methylester (**340**)

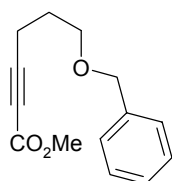


332 (750 mg, 3.744 mmol) wird nach **AAV 11** (Variante b) mit *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 2.81 ml, 4.493 mmol, 1.2 Äq.) und Chlorameisensäuremethylester (531 mg, 432 μl , 5.617 mmol, 1.5 Äq.) in THF (15 ml) umgesetzt.

Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 15$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1) wird **340** als schwach gelbes Öl isoliert (803 mg, 3.109 mmol, 83 % d. Th.).

R_f 0.19 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.40 (m, 2H), 7.32 (m, 2H), 7.24 (m, 1H), 6.61 (d(t), 1H, $J = 16.0$ Hz), 6.30 (dt, 1H, $J = 16.0, 5.8$ Hz), 4.13 (dd, 2H, $J = 5.8, 1.5$ Hz), 3.71 (s, 3H), 3.56 (t, 2H, $J = 6.0$ Hz), 2.48 (t, 2H, $J = 7.1$ Hz), 1.86 (tt, 2H, $J = 7.0, 6.1$ Hz); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 154.4, 137.2, 132.1, 128.9, 127.9, 126.7, 126.7, 89.4, 73.2, 71.7, 68.6, 52.8, 28.2, 15.9; IR 3082, 3059, 3026, 3003, 2953, 2855, 2795, 2236, 1715, 1599, 1578, 1495, 1478, 1448, 1435, 1366, 1323, 1260, 1192, 1110, 1075, 1029, 968, 915, 817, 752, 693 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 258 ($[\text{M}^+]$ 2), 227 (9), 226 (15), 199 (59), 198 (17), 197 (11), 181 (10), 170 (18), 169 (10), 167 (10), 155 (12), 142 (10), 133 (36), 131 (10), 129 (10), 118 (12), 117 (100), 116 (41), 115 (67), 105 (64), 103 (14), 98 (10), 91 (43), 79 (16), 78 (11), 77 (21), 66 (16), 65 (19), 55 (13), 51 (12), 41 (11), 39 (21); HR-MS (EI) ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3 - \text{H}$) ber. 257.1173, gef. 257.1167; $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (258.32) ber. C, 74.40; H, 7.02; gef. C, 74.28; H, 7.10.

6-Benzyloxy-hex-2-ensäure-methylester (**341**)

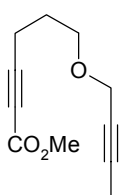


333 (1.200 g, 6.889 mmol) wird nach **AAV 11** (Variante a) mit *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 5.60 ml, 8.955 mmol, 1.3 Äq.) und Chlorameisensäuremethylester (976 mg, 795 μl , 10.33 mmol, 1.5 Äq.) in THF (20 ml, 15 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 20$

cm, $\varnothing = 4$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1) wird **341** als schwach gelbes Öl isoliert (1.520 g, 6.543 mmol, 95 % d. Th.).

R_f 0.19 (Hexan/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.39 - 7.28 (m, 5H), 4.51 (s, 2H), 3.73 (s, 3H), 3.57 (t, 2H, $J = 6.0$ Hz), 2.49 (t, 2H, $J = 7.2$ Hz), 1.88 (tt, 2H, $J = 7.1, 6.0$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 154.3, 139.0, 128.6, 127.9, 127.9, 89.3, 73.3, 73.2, 68.7, 52.7, 28.3, 15.9; IR 3064, 3031, 3005, 2953, 2860, 2797, 2237, 1716, 1496, 1479, 1454, 1435, 1366, 1323, 1259, 1205, 1106, 1075, 1028, 918, 874, 818, 752, 739, 699, 613, 562 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 232 ($[\text{M}^+]$ 4), 217 (6), 201 (9), 173 (21), 172 (9), 171 (9), 105 (9), 98 (12), 92 (11), 91 (100), 79 (10), 65 (19), 39 (10); HR-MS (EI) ($\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3$) ber. 232.1099, gef. 232.1101.

6-But-2-inyloxy-hex-2-ensäure-methylester (342)

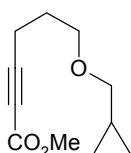


334 (800 mg, 5.874 mmol) wird nach **AAV 11** (Variante a) mit n -Butyllithium (1.6 M in Hexan, 4.77 ml, 7.636 mmol, 1.3 Äq.) und Chlorameisensäuremethylester (833 mg, 680 μl , 8.811 mmol, 1.5 Äq.) in THF (15 ml, 10 ml) umgesetzt. Nach

Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 15$ cm, $\varnothing = 4$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1) isoliert man **342** als schwach gelbe Flüssigkeit (802 mg, 4.130 mmol, 70 % d. Th.).

R_f 0.22 (Hexan/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 4.06 (q, 2H, $J = 2.4$ Hz), 3.72 (s, 3H), 3.53 (t, 2H, $J = 6.0$ Hz), 2.43 (t, 2H, $J = 7.2$ Hz), 1.83 (t, 3H, $J = 2.3$ Hz), 1.82 (tt, 2H, $J = 7.2, 6.0$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 154.3, 89.2, 82.5, 75.4, 73.2, 68.0, 58.9, 52.8, 28.0, 15.8, 3.5; IR 3000, 2954, 2924, 2856, 2237, 1716, 1503, 1476, 1435, 1361, 1324, 1259, 1192, 1155, 1137, 1099, 1075, 1019, 943, 918, 886, 872, 818, 753, 563 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 194 ($[\text{M}^+]$ <1), 179 (15), 163 (16), 151 (8), 135 (21), 134 (11), 111 (11), 109 (10), 93 (22), 91 (10), 79 (13), 69 (13), 67 (11), 66 (18), 65 (14), 59 (11), 53 (100), 52 (12), 51 (11), 43 (20), 41 (18), 40 (25), 39 (19), 27 (25); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3 + \text{H}$) ber. 195.1021, gef. 195.1022.

6-Cyclopropylmethoxy-hex-2-ensäure-methylester (343)

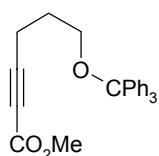


335 (500 mg, 3.618 mmol) wird nach **AAV 11** (Variante a) mit n -Butyllithium (1.6 M in Hexan, 2.94 ml, 4.703 mmol, 1.3 Äq.) und Chlorameisensäuremethylester (513 mg, 418 μl , 5.427 mmol, 1.5 Äq.) in THF (15 ml, 10 ml) umgesetzt. Nach

Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 15 \text{ cm}$, $\varnothing = 4 \text{ cm}$) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) wird **343** als farblose Flüssigkeit erhalten (595 mg, 3.033 mmol, 84 % d. Th.).

R_f 0.21 (Hexan/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 3.71 (s, 3H), 3.48 (t, 2H, $J = 6.1 \text{ Hz}$), 3.24 (d, 2H, $J = 6.8 \text{ Hz}$), 2.44 (t, 2H, $J = 7.2 \text{ Hz}$), 1.81 (tt, 2H, $J = 7.1, 6.2 \text{ Hz}$), 1.01 (m, 1H), 0.49 (m, 2H), 0.17 (m, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 154.4, 89.5, 75.8, 73.1, 68.8, 52.8, 28.3, 15.8, 10.9, 3.0; IR 3082, 3005, 2954, 2863, 2237, 1716, 1435, 1383, 1337, 1323, 1258, 1196, 1111, 1075, 1022, 935, 888, 818, 753, 564 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 196 ($[\text{M}^+]$ <1), 165 (3), 140 (7), 136 (5), 125 (7), 123 (17), 111 (18), 109 (10), 108 (21), 95 (14), 93 (15), 82 (9), 81 (25), 79 (18), 69 (15), 67 (17), 66 (17), 65 (20), 59 (16), 55 (100), 53 (20), 43 (11), 41 (22), 39 (29), 29 (25), 27 (15); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3 + \text{H}$) ber. 197.1178, gef. 197.1175.

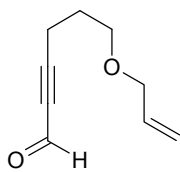
6-Triphenylmethoxy-hex-2-ensäure-methylester (**344**)



336 (2.000 g, 6.127 mmol) wird nach **AAV 11** (Variante b) bzw. analog Literaturvorschrift mit n -Butyllithium (1.6 M in Hexan, 4.98 ml, 7.966 mmol, 1.3 Äq.) und Chlorameisensäuremethylester (869 mg, 707 μl , 9.191 mmol, 1.5 Äq.) in THF (25 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 20 \text{ cm}$, $\varnothing = 4 \text{ cm}$) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) erhält man **344** als farblose Flüssigkeit (2.233 g, 5.806 mmol, 95 % d. Th.).

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten Daten überein.²¹⁴

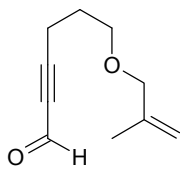
R_f 0.28 (Hexan/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.50 - 7.46 (m, 6H), 7.38 - 7.25 (m, 9H), 3.74 (s, 3H), 3.20 (t, 2H, $J = 5.9 \text{ Hz}$), 2.54 (t, 2H, $J = 7.2 \text{ Hz}$), 1.88 (tt, 2H, $J = 7.0, 6.1 \text{ Hz}$); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 154.3, 144.6, 128.9, 128.1, 127.3, 89.4, 86.8, 73.3, 62.0, 52.7, 28.5, 16.1; IR 3091, 3067, 3033, 3022, 2948, 2926, 2877, 2241, 1706, 1595, 1491, 1448, 1441, 1356, 1321, 1271, 1220, 1157, 1088, 1066, 1037, 1013, 945, 924, 896, 816, 780, 760, 747, 714, 706, 696, 648, 632, 560, 533 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 385 (4), 384 ($[\text{M}^+]$ 13), 325 (15), 308 (9), 307 (39), 244 (29), 243 (100), 183 (28), 166 (7), 165 (38), 105 (46), 77 (15); HR-MS (EI) ($\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_3$) ber. 384.1725, gef. 384.1725.

6-Allyloxy-hex-2-inal (345)

Eine Lösung von ⁿButyllithium (1.6 M in Hexan, 6.04 ml, 9.662 mmol, 1.2 Äq.) in THF (5 ml) wird bei – 50 °C innerhalb von 20 min zu einer Lösung von **201** (1.000 g, 8.052 mmol) in THF (15 ml) zugetropft. Es wird 15 min – 50 °C gerührt, dann wird DMF (1.177 g, 1.24 ml, 16.10 mmol, 2 Äq.) zugespritzt. Es

wird 30 min bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wird unter starkem Rühren in ein auf 5 °C vorgekühltes Zweiphasensystem aus einer 10 %igen wäßrigen Lösung von NaH₂PO₄ (3.864 g, 32.21 mmol, 4 Äq.) und MTBE (30 ml) überführt. Die organische Phase wird mit H₂O gewaschen, und die vereinigten wäßrigen Phasen werden mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand wird durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 15 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) gereinigt. Man erhält **345** als farblose Flüssigkeit (971 mg, 6.380 mmol, 79 % d. Th.).

R_f 0.21 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CDCl₃) δ 9.13 (t, 1H, *J* = 0.9 Hz), 5.85 (ddt, 1H, *J* = 17.2, 10.3, 5.6 Hz), 5.22 (dd(t), 1H, *J* = 17.2, 1.7, 1.6 Hz), 5.13 (dd(t), 1H, *J* = 10.3, 1.6, 1.4 Hz), 3.93 (dt, 2H, *J* = 5.6, 1.4 Hz), 3.47 (t, 2H, *J* = 6.0 Hz), 2.50 (td, 2H, *J* = 7.1, 0.7 Hz), 1.82 (tt, 2H, *J* = 7.1, 6.0 Hz); ¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃) δ 177.1, 134.6, 116.9, 98.5, 81.7, 71.8, 68.1, 27.7, 16.0; IR 3309, 3081, 3014, 2957, 2931, 2860, 2744, 2281, 2203, 1669, 1479, 1442, 1423, 1390, 1365, 1345, 1323, 1286, 1246, 1193, 1137, 1106, 1019, 996, 927, 890, 876, 820, 759 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 152 ([M⁺] <1), 151 (4), 137 (2), 135 (2), 123 (9), 109 (4), 96 (14), 95 (22), 82 (8), 81 (11), 79 (9), 77 (7), 68 (26), 67 (18), 66 (10), 65 (13), 58 (10), 57 (15), 55 (14), 53 (10), 42 (8), 41 (100), 39 (46), 29 (14), 27 (15); HR-MS (CI, *i*-Butan) (C₉H₁₂O₂ + H) ber. 153.0916, gef. 153.0915.

6-(2-Methyl-allyloxy)-hex-2-inal (346)

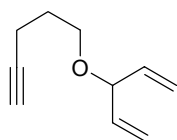
Eine Lösung von ⁿButyllithium (1.6 M in Hexan, 5.43 ml, 8.683 mmol, 1.2 Äq.) in THF (5 ml) wird bei – 50 °C innerhalb von 20 min zu einer Lösung von **330** (1.000 g, 7.236 mmol) in THF (15 ml) zugetropft. Es wird 15 min – 50 °C gerührt, dann wird DMF (1.058 g, 1.12 ml, 14.47 mmol, 2 Äq.) zugespritzt. Es

wird 30 min bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wird unter starkem Rühren in ein auf 5 °C vorgekühltes Zweiphasensystem aus einer 10 %igen wäßrigen Lösung von NaH₂PO₄ (3.473 g, 28.94 mmol, 4 Äq.) und MTBE (30 ml) überführt. Die organische Phase wird mit H₂O gewaschen, und die vereinigten wäßrigen Phasen werden mit MTBE extrahiert. Die vereinigten

organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 15 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) gereinigt. **346** wird als farblose Flüssigkeit erhalten (981 mg, 5.903 mmol, 82 % d. Th.).

R_f 0.23 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CDCl₃) δ 9.13 (t, 1H, *J* = 0.8 Hz), 4.90 (m, 1H), 4.84 (m, 1H), 3.83 (br. s, 2H), 3.44 (t, 2H, *J* = 5.9 Hz), 2.50 (dt, 2H, *J* = 7.1, 0.5 Hz), 1.82 (tt, 2H, *J* = 7.0, 5.9 Hz), 1.68 (br. s, 3H); ¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃) δ 177.0, 142.1, 112.0, 98.5, 81.6, 74.8, 67.8, 27.7, 19.3, 16.0; IR 3312, 3076, 2929, 2858, 2742, 2280, 2203, 1669, 1478, 1444, 1388, 1373, 1347, 1323, 1288, 1259, 1191, 1137, 1107, 1083, 1053, 1018, 969, 900, 819, 759, 579 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 166 ([M⁺] <1), 165 (5), 151 (24), 149 (6), 137 (7), 133 (6), 124 (6), 123 (13), 121 (9), 110 (19), 109 (15), 107 (7), 105 (7), 96 (16), 95 (41), 93 (13), 81 (20), 79 (13), 77 (7), 72 (14), 71 (30), 69 (9), 68 (48), 67 (36), 66 (25), 65 (22), 57 (51), 56 (14), 55 (89), 54 (10), 53 (24), 51 (12), 43 (33), 42 (13), 41 (100), 39 (85), 38 (9), 29 (53), 28 (12), 27 (43); HR-MS (CI, *i*-Butan) (C₁₀H₁₄O₂ + H) ber. 167.1072, gef. 167.1071.

3-Pent-4-inyloxy-penta-1,4-dien (**348**)

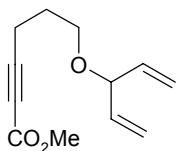


Bei 0 °C wird eine Lösung von Penta-1,4-dien-3-ol (**347**) (2.000 g, 23.78 mmol) in DMF (10 ml) innerhalb von 20 min zu einer Suspension von Natriumhydrid (799 mg, 33.29 mmol, 1.4 Äq.) in DMF (30 ml) zugetropft. Es wird weitere 15 min bei RT gerührt. Dann wird 5-Iod-pent-1-in (6.900 g, 35.66 mmol, 1.5 Äq.) zugegeben. Es wird 4 h bei RT gerührt. Es wird mit H₂O gequencht und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 4 cm) mit Pentan/Diethylether (40:1) gereinigt. Eine weitere Reinigung erfolgt über präparative GC. Man erhält **348** als farblose Flüssigkeit (1.430, 9.521 mmol, 40 % d. Th.).

R_f 0.45 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂) δ 5.78 (ddd, 1H, *J* = 17.2, 10.3, 6.4 Hz), 5.23 (ddd, 1H, *J* = 17.3, 1.4, 1.4 Hz), 5.16 (ddd, 1H, 10.3, 1.4, 1.4 Hz), 4.16 (tm, 1H, *J* = 6.4 Hz), 3.49 (t, 2H, *J* = 6.2 Hz), 2.28 (td, 2H, *J* = 7.1, 2.6 Hz), 1.97 (t, 1H, *J* = 2.7 Hz), 1.77 (tt, 2H, *J* = 7.0, 6.4 Hz); ¹³C NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂) δ 138.4, 116.3, 84.4, 82.2, 68.5, 66.9, 29.3, 15.6; IR 3307, 3081, 3016, 2981, 2955, 2927, 2861, 2119, 1638, 1476, 1433, 1419, 1304, 1196, 1163, 1122, 1083, 1023, 992, 926, 889, 635 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 150 ([M⁺] <1), 135 (3), 121 (5), 107 (13), 93 (9), 91 (10), 84 (10),

83 (25), 81 (14), 79 (21), 67 (100), 66 (16), 65 (40), 57 (18), 56 (10), 55 (46), 42 (12), 41 (96), 39 (59), 29 (12), 27 (25); HR-MS (CI, *i*-Butan) (C₁₀H₁₄O + H) ber. 151.1123, gef. 151.1122.

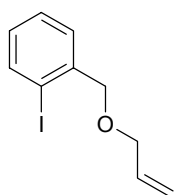
6-(1-Vinyl-allyloxy)-hex-2-ensäure-methylester (349)



348 (250 mg, 1.664 mmol) wird nach **AAV 11** (Variante a) mit ⁿButyllithium (1.6 M in Hexan, 1.35 ml, 2.163 mmol, 1.2 Äq.) und Chlorameisensäuremethylester (236 mg, 192 µl, 2.496 mmol, 1.5 Äq.) in THF (15 ml, 10 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (4:1) wird **349** als farbloses Öl erhalten (237 mg, 1.138 mmol, 68 % d. Th.).

R_f 0.28 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂) δ 5.76 (ddd, 2H, *J* = 17.2, 10.4, 6.5 Hz), 5.23 (ddd, 2H, *J* = 17.3, 1.5, 1.4 Hz), 5.17 (ddd, 2H, *J* = 10.3, 1.4, 1.3 Hz), 4.16 (tm, 1H, *J* = 6.4 Hz), 3.72 (s, 3H), 3.48 (t, 2H, *J* = 6.0 Hz), 2.45 (t, 2H, *J* = 7.2 Hz), 1.82 (tt, 2H, *J* = 7.1, 6.1 Hz); ¹³C NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂) δ 154.4, 138.2, 116.5, 89.5, 82.3, 73.2, 66.6, 52.8, 28.4, 15.9; IR 3082, 3014, 2981, 2954, 2863, 2237, 1717, 1638, 1592, 1476, 1435, 1350, 1322, 1257, 1194, 1121, 1075, 993, 928, 890, 818, 753, 558 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 208 ([M⁺] <1), 193 (3), 175 (2), 165 (5), 149 (20), 135 (8), 125 (19), 121 (20), 111 (11), 98 (7), 93 (23), 84 (25), 83 (24), 79 (11), 67 (100), 66 (27), 65 (32), 59 (15), 55 (26), 53 (14), 41 (52), 39 (38), 29 (12), 27 (18); HR-MS (CI, *i*-Butan) (C₁₂H₁₆O₃ + H) ber. 209.1178, gef. 209.1180; C₁₂H₁₆O₃ (208.26) ber. C, 69.21; H, 7.74; gef. C, 69.18; H, 7.63.

1-Allyloxymethyl-2-iod-benzol (350)



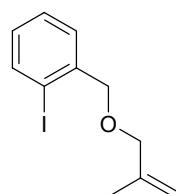
2-Iodbenzylalkohol (**203**) (2.000 g, 8.546 mmol) wird nach **AAV 12** mit Natriumhydrid (308 mg, 12.82 mmol, 1.5 Äq.) und Allylbromid (1.551 g, 1.11 ml, 12.82 mmol, 1.5 Äq.) in THF (20 ml) umgesetzt (4 h). Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 15 cm, Ø = 4 cm) mit Hexan/Ethylacetat (40:1) wird **350** als farblose Flüssigkeit erhalten (2.190 g, 7.989 mmol, 93 % d. Th.).

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten Daten überein.²¹⁶

R_f 0.46 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.85 (dd, 1H, *J* = 7.9, 1.0 Hz), 7.48 (dd, 1H, *J* = 7.7, 1.6 Hz), 7.38 (td, 1H, *J* = 7.4, 1.0 Hz), 7.02 (td, 1H, *J* = 7.8, 1.7 Hz), 6.02 (ddt, 1H, *J* = 17.2, 10.4, 5.6 Hz), 5.37 (dd(t), 1H, *J* = 17.2, 1.7, 1.7 Hz), 5.24 (ddt, 1H, *J* = 10.5, 1.6, 1.4 Hz), 4.51 (s, 2H), 4.13 (dt, 2H, *J* = 5.5, 1.5 Hz);

^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 141.1, 139.4, 135.1, 129.4, 129.0, 128.5, 117.0, 97.9, 76.2, 71.9; IR 3064, 3013, 2981, 2915, 2852, 1646, 1586, 1565, 1463, 1437, 1389, 1353, 1343, 1262, 1206, 1117, 1090, 1044, 1013, 988, 925, 748, 649 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 275 (3), 274 ($[\text{M}^+]$ 23), 244 (7), 232 (22), 231 (6), 230 (27), 218 (17), 217 (100), 105 (6), 104 (6), 91 (36), 90 (40), 89 (18), 78 (17), 63 (8), 51 (9), 41 (21), 39 (12).

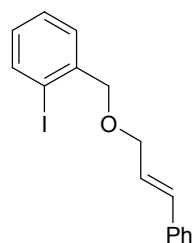
1-Iod-2-(2-methyl-allyloxymethyl)-benzol (351)



2-Iodbenzylalkohol (**203**) (4.000 g, 17.09 mmol) wird nach **AAV 12** mit Natriumhydrid (615 mg, 25.64 mmol, 1.5 Äq.) und 3-Brom-2-methyl-propen (3.460 g, 25.64 mmol, 1.5 Äq.) in THF (20 ml) umgesetzt (4 h). Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 15$ cm, $\varnothing = 4$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (40:1) erhält man **351** als farblose Flüssigkeit (4.750 g, 16.49 mmol, 96 % d. Th.).

R_f 0.47 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.84 (dd, 1H, $J = 7.9$, 1.1 Hz), 7.48 (dm, 1H, $J = 7.7$ Hz), 7.37 (td, 1H, $J = 7.6$, 1.1 Hz), 7.01 (td, 1H, $J = 7.8$, 1.8 Hz), 5.05 (m, 1H), 4.95 (m, 1H), 4.47 (s, 2H), 4.02 (br. s, 2H), 1.80 (br. s, 3H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 142.7, 141.2, 139.4, 129.4, 129.0, 128.5, 112.2, 97.8, 76.1, 74.9, 19.7; IR 3072, 2972, 2912, 2851, 2787, 1657, 1587, 1565, 1461, 1437, 1372, 1359, 1345, 1252, 1206, 1120, 1092, 1044, 1013, 986, 947, 901, 748, 656, 611 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 288 ($[\text{M}^+]$ 7), 258 (2), 244 (22), 233 (16), 232 (56), 218 (17), 217 (100), 104 (8), 91 (22), 90 (38), 89 (16), 78 (10), 55 (12), 39 (11); HR-MS (EI) ($\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{IO}$) ber. 288.0011, gef. 288.0011.

1-((E)-3-Phenyl-allyloxymethyl)-2-iod-benzol (352)

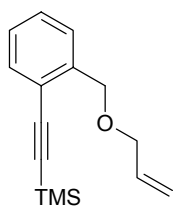


2-Iodbenzylalkohol (**203**) (1.730 g, 7.392 mmol) wird bei 0 °C zu einer Suspension von Natriumhydrid (231 mg, 9.609 mmol, 1.3 Äq.) in DMF (15 ml) zugetropft. Es wird 30 min bei RT gerührt, dann wird eine Lösung von Cinnamylbromid (1.457 g, 914 μl , 7.392 mmol, 1 Äq.) in DMF (10 ml) zur Reaktionsmischung getropft. Es wird weitere 4 h bei RT gerührt. Es wird mit H_2O gequencht und mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an neutralem Alox ($l = 25$ cm,

Ø = 4 cm) mit Hexan/Ethylacetat (60:1 → 30:1) gereinigt. Man erhält **352** als schwach gelbes Öl (1.940 g, 5.540 mmol, 75 % d. Th.).

R_f 0.44 (Hexan/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.88 (m, 1H), 7.55 - 7.26 (m, 7H), 7.04 (td, 1H, $J = 7.6, 1.6$ Hz), 6.72 (d, 1H, $J = 16.0$ Hz), 6.42 (dt, 1H, $J = 15.9, 5.9$ Hz), 4.58 (s, 2H), 4.30 (dd, 1H, $J = 5.9, 1.3$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 141.1, 139.5, 137.1, 132.5, 129.5, 129.2, 128.9, 128.6, 128.0, 126.8, 126.4, 98.1, 76.2, 71.6; IR 3080, 3058, 3025, 2848, 2784, 1598, 1578, 1564, 1495, 1463, 1448, 1437, 1404, 1357, 1272, 1242, 1205, 1121, 1078, 1044, 1013, 966, 747, 692, 657, 604, 541 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 350 ($[\text{M}^+]$ 4), 307 (7), 306 (45), 218 (9), 217 (35), 179 (4), 133 (35), 118 (13), 117 (18), 115 (17), 106 (9), 105 (100), 91 (16), 90 (18), 77 (9), 51 (5); HR-MS (EI) ($\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{IO}$) ber. 350.0168, gef. 350.0167; $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{IO}$ (350.20) ber. C, 54.88; H, 4.32; gef. C, 54.96; H, 4.28.

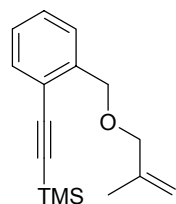
(2-Allyloxymethyl-phenylethynyl)-trimethylsilan (**353**)



350 (1.000 g, 3.648 mmol) wird nach **AAV 19** mit Trimethylsilylacetylen (537 mg, 773 μl , 5.472 mmol, 1.5 Äq.), Kupfer(I)-iodid (6.9 mg, 0.036 mmol, 1 Mol-%) und $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (25.6 mg, 0.036 mmol, 1 Mol-%) in Triethylamin (20 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an neutralem Alox (l = 20 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (40:1) wird **353** als farblose

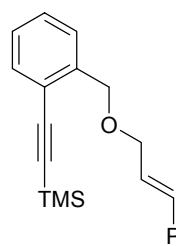
Flüssigkeit isoliert (744 mg, 3.044 mmol, 83 % d. Th.).

R_f 0.57 (Hexan/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.49 - 7.43 (m, 2H), 7.35 (td, 1H, $J = 7.6, 1.5$ Hz), 7.24 (td, 1H, $J = 7.5, 1.4$ Hz), 5.99 (ddt, 1H, $J = 17.3, 10.3, 5.6$ Hz), 5.34 (dd(t), 1H, $J = 17.3, 1.7, 1.7$ Hz), 5.21 (dd(t), 1H, $J = 10.5, 1.8, 1.5$ Hz), 4.66 (s, 2H), 4.09 (dt, 2H, $J = 5.5, 1.5$ Hz), 0.27 (s, 9H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 141.2, 135.4, 132.4, 129.0, 127.9, 127.5, 122.0, 116.9, 102.8, 99.3, 72.0, 70.5, 0.0; IR 3069, 2959, 2852, 2239, 2156, 1648, 1613, 1585, 1570, 1513, 1481, 1450, 1419, 1369, 1250, 1154, 1080, 1041, 1017, 989, 925, 867, 843, 759, 715, 700, 646, 590, 554 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 244 ($[\text{M}^+]$ 5), 243 (6), 229 (14), 203 (15), 188 (10), 173 (15), 171 (13), 155 (13), 145 (12), 128 (10), 75 (15), 73 (100), 59 (17); HR-MS (EI) ($\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{OSi}$) ber. 244.1283, gef. 244.1284; $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{OSi}$ (172.23) ber. C, 73.71; H, 8.25; gef. C, 73.79; H, 8.18.

Trimethyl-[2-(2-methyl-allyloxymethyl)-phenylethynyl]-silan (354)

351 (785 mg, 2.725 mmol) wird nach **AAV 19** mit Trimethylsilylacetylen (401 mg, 578 μ l, 4.087 mmol, 1.5 Äq.), Kupfer(I)-iodid (5.2 mg, 0.027 mmol, 1 Mol-%) und $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (19.1 mg, 0.027 mmol, 1 Mol-%) in Triethylamin (20 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an neutralem Alox (l = 20 cm, \varnothing = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (40:1) erhält man **354** als farblose Flüssigkeit (660 mg, 2.554 mmol, 94 % d. Th.).

R_f 0.57 (Hexan/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.49 (d(d), 1H, J = 7.5 Hz), 7.44 (dd, 1H, J = 7.6, 1.0 Hz), 7.35 (t(d), 1H, J = 7.6, 1.3 Hz), 7.24 (tm, 1H, J = 7.5 Hz), 5.03 (m, 1H), 4.93 (m, 1H), 4.64 (s, 2H), 4.00 (br. s, 2H), 1.78 (br. s, 3H), 0.27 (s, 9H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 142.9, 141.3, 132.4, 129.0, 127.8, 127.4, 122.0, 112.0, 102.8, 99.3, 75.0, 70.3, 19.7, – 0.01; IR 3071, 3029, 2960, 2899, 2852, 2156, 1655, 1482, 1449, 1360, 1250, 1192, 1112, 1083, 1041, 987, 899, 868, 843, 759, 715, 700, 647, 552 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 259 (2), 258 ($[\text{M}^+]$ 8), 243 (18), 217 (17), 203 (12), 187 (14), 185 (17), 173 (12), 169 (14), 167 (11), 145 (13), 129 (10), 128 (12), 75 (22), 73 (100), 59 (30); HR-MS (EI) ($\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{OSi}$) ber. 258.1440, gef. 258.1437; $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{OSi}$ (258.44) ber. C, 74.36; H, 8.58; gef. C, 74.26; H, 8.50.

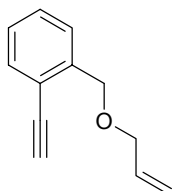
Trimethyl-[2-((E)-3-phenyl-allyloxymethyl)-phenylethynyl]-silan (355)

352 (1.500 g, 4.283 mmol) wird nach **AAV 19** mit Trimethylsilylacetylen (631 mg, 908 μ l, 6.425 mmol, 1.5 Äq.), Kupfer(I)-iodid (8.2 mg, 0.043 mmol, 1 Mol-%) und $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (30.1 mg, 0.043 mmol, 1 Mol-%) in Triethylamin (25 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an neutralem Alox (l = 25 cm, \varnothing = 4 cm) mit Hexan/Ethylacetat (50:1) erhält man **355** als schwach gelbes Öl (1.080 g, 3.370 mmol, 79 % d. Th.).

R_f 0.56 (Hexan/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.56 - 7.24 (m, 9H), 6.70 (d, 1H, J = 16.0 Hz), 6.40 (dt, 1H, J = 15.9, 5.9 Hz), 4.76 (s, 2H), 4.29 (dd, 2H, J = 5.9, 1.4 Hz), 0.29 (s, 9H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 141.2, 137.3, 132.5, 132.4, 129.1, 128.9, 128.0, 127.9, 127.6, 126.8, 126.7, 122.1, 102.9, 99.5, 71.7, 70.6, 0.1; IR 3061, 3028, 2958, 2898, 2851, 2155, 1653, 1599, 1578, 1495, 1483, 1449, 1407, 1385, 1359, 1250, 1192, 1118, 1075, 967, 868, 843, 760, 693, 646 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 321 (3), 320 ($[\text{M}^+]$ 11), 247 (14), 230 (8), 229 (19), 203 (16), 188 (22), 187 (18), 173 (10), 159 (12), 145 (12), 131 (9), 117 (36), 115 (24),

105 (26), 91 (14), 74 (8), 73 (100), 59 (56), 43 (6); HR-MS (EI) (C₂₁H₂₄OSi) ber. 320.1596, gef. 320.1600; C₂₁H₂₄OSi (320.51) ber. C, 78.70; H, 7.55; gef. C, 78.58; H, 7.43.

1-Allyloxymethyl-2-ethinyl-benzol (356)

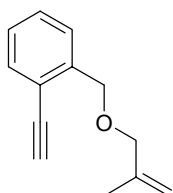


353 (805 mg, 3.294 mmol) wird in Methanol (10 ml) gelöst. Eine Lösung von Kaliumhydroxid (370 mg, 6.588 mmol, 2 Äq.) in H₂O (10 ml) wird zugesetzt, und es wird 2 h bei RT gerührt. Das Methanol wird im Vakuum entfernt, und der Rückstand wird mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das

Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 15 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) gereinigt. Man erhält **356** als schwach gelbe Flüssigkeit (460 mg, 2.671 mmol, 81 % d. Th.).

R_f 0.41 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.52 - 7.49 (m, 2H), 7.39 (td, 1H, *J* = 7.6, 1.5 Hz), 7.27 (t(d), 1H, *J* = 7.6, 1.3 Hz), 6.00 (ddt, 1H, *J* = 17.2, 10.3, 5.4 Hz), 5.34 (dd(t), 1H, *J* = 17.2, 1.8., 1.6 Hz), 5.21 (dm, 1H, *J* = 10.5 Hz), 4.69 (s, 2H), 4.10 (dt, 2H, *J* = 5.6, 1.5 Hz), 3.37 (s, 1H); ¹³C NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂) δ 141.4, 135.3, 132.9, 129.3, 127.9, 127.6, 120.9, 116.9, 82.0, 81.4, 71.9, 70.4; IR 3296, 3070, 3018, 2982, 2855, 2104, 1647, 1482, 1449, 1421, 1357, 1264, 1212, 1112, 1081, 1014, 990, 926, 760, 714, 654, 618, 558 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 172 ([M⁺] 3), 171 (12), 157 (9), 131 (15), 129 (12), 118 (12), 116 (27), 115 (100), 103 (17), 89 (11), 77 (13), 63 (8), 51 (5), 41 (7), 39 (9); HR-MS (EI) (C₁₂H₁₂O) ber. 172.0888, gef. 172.0885; C₁₂H₁₂O (172.23) ber. C, 83.69; H, 7.02; gef. C, 83.38; H, 6.89.

1-Ethinyl-2-(2-methyl-allyloxymethyl)-benzol (357)



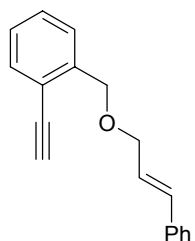
354 (1.700 g, 6.579 mmol) wird in Methanol (25 ml) gelöst. Eine Lösung von Kaliumhydroxid (738 mg, 13.16 mmol, 2 Äq.) in H₂O (25 ml) wird zugesetzt, und es wird 2 h bei RT gerührt. Das Methanol wird im Vakuum entfernt, und der Rückstand wird mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das

Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 15 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) gereinigt. Man erhält **357** als schwach gelbe Flüssigkeit (1.108 g, 5.947 mmol, 90 % d. Th.).

R_f 0.50 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.53 - 7.49 (m, 2H), 7.39 (td, 1H, *J* = 7.7, 1.4 Hz), 7.27 (t(d), 1H, *J* = 7.6, 1.3 Hz), 5.04 (m, 1H), 4.93 (m, 1H), 4.67

(s, 2H), 4.01 (s, 2H), 3.37 (s, 1H), 1.79 (br. s, 3H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 142.9, 141.5, 132.9, 129.3, 127.8, 127.5, 120.8, 112.0, 82.0, 81.5, 74.9, 70.2, 19.7; IR 3296, 3072, 3029, 2973, 2917, 2853, 2105, 1655, 1482, 1449, 1373, 1361, 1348, 1253, 1212, 1184, 1113, 1083, 1040, 986, 950, 901, 821, 760, 714, 652, 614 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 186 ($[\text{M}^+]$ 2), 185 (5), 171 (27), 157 (7), 145 (11), 143 (7), 129 (10), 116 (20), 115 (100), 103 (10), 89 (10), 77 (8), 63 (6), 39 (7); HR-MS (EI) ($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}$) ber. 186.1045, gef. 186.1043; $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}$ (186.25) ber. C, 83.83; H, 7.58; gef. C, 83.88; H, 7.52.

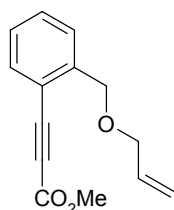
1-((*E*)-3-Phenyl-allyloxymethyl)-2-ethinyl-benzol (358)



Eine Lösung von **355** (925 mg, 2.886 mmol) in THF (15 ml) wird mit Tetrabutylammoniumfluorid (Trihydrat, 1.366 g, 4.329 mmol, 1.5 Äq.) versetzt. Es wird 30 min bei RT gerührt, dann wird die Lösung im Vakuum eingeeengt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, \varnothing = 4 cm) mit Hexan/Ethylacetat (40:1) gereinigt. Man erhält **358** als schwach gelbes Öl (605 mg, 2.437 mmol, 84 % d. Th.).

R_f 0.45 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.54 (m, 2H), 7.45 - 7.23 (m, 7H), 6.69 (dm, 1H, $J = 16.0$ Hz), 6.39 (dt, 1H, $J = 16.0, 5.9$ Hz), 4.76 (s, 2H), 4.27 (dd, 2H, $J = 5.8, 1.4$ Hz), 3.38 (s, 1H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 141.4, 137.2, 133.0, 132.4, 129.4, 128.9, 128.0, 128.0, 127.6, 126.8, 126.7, 121.0, 82.0, 81.5, 71.5, 70.4; IR 3293, 3060, 3026, 2919, 2850, 2787, 2104, 1656, 1599, 1577, 1495, 1482, 1448, 1386, 1359, 1330, 1243, 1206, 1118, 1075, 1040, 967, 913, 876, 829, 761, 744, 692, 714, 692, 657, 620, 563, 543 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 249 (3), 248 ($[\text{M}^+]$ 16), 247 (6), 204 (5), 157 (8), 145 (6), 133 (9), 118 (21), 117 (23), 116 (28), 115 (100), 105 (68), 103 (9), 91 (13), 89 (10), 77 (12), 65 (6); HR-MS (EI) ($\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}$) ber. 248.1201, gef. 248.1200; $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}$ (248.33) ber. C, 87.06; H, 6.49; gef. C, 87.19; H, 6.40.

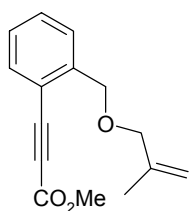
(2-Allyloxymethyl-phenyl)-propinsäure-methylester (204)



356 (355 mg, 2.062 mmol) wird nach **AAV 11** (Variante b) mit n -Butyllithium (1.6 M in Hexan, 1.68 ml, 2.680 mmol, 1.3 Äq.) und Chlorameisensäure-methylester (292 mg, 238 μl , 3.092 mmol, 1.5 Äq.) in THF (15 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, \varnothing = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) wird **204** als farbloses Öl erhalten (437 mg, 1.884 mmol, 91 % d. Th.).

R_f 0.26 (Hexan/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.60 - 7.45 (m, 3H), 7.32 (td, 1H, $J = 7.5, 1.5$ Hz), 5.99 (ddt, 1H, $J = 17.2, 10.4, 5.5$ Hz), 5.33 (dd(t), 1H, $J = 17.3, 1.8, 1.6$ Hz), 5.21 (dd(t), 1H, $J = 10.4, 1.8, 1.3$ Hz), 4.68 (br. s, 2H), 4.10 (dt, 2H, $J = 5.5, 1.4$ Hz), 3.82 (s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 154.5, 142.7, 135.1, 133.8, 131.2, 128.3, 127.9, 118.5, 117.1, 84.8, 84.1, 72.0, 70.2, 53.1; IR 3072, 3006, 2953, 2855, 2223, 1714, 1647, 1599, 1485, 1450, 1434, 1345, 1294, 1208, 1176, 1112, 1082, 998, 929, 885, 831, 762, 748, 713, 612 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 230 ($[\text{M}^+]$ <1), 229 (2), 215 (6), 199 (11), 174 (17), 173 (59), 171 (56), 170 (28), 169 (23), 157 (20), 153 (14), 146 (12), 145 (11), 144 (12), 143 (63), 142 (24), 141 (15), 131 (18), 130 (30), 129 (36), 128 (26), 116 (26), 115 (100), 114 (29), 113 (13), 103 (12), 102 (33), 101 (17), 91 (14), 89 (10), 88 (13), 75 (13), 63 (11), 59 (12), 41 (21), 39 (16); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3 + \text{H}$) ber. 231.1021, gef. 231.1020; $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (230.26) ber. C, 73.03; H, 6.13; gef. C, 72.89; H, 6.04.

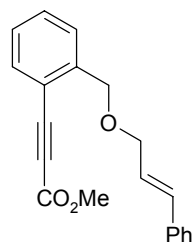
[2-(2-Methyl-allyloxymethyl)-phenyl]-propinsäure-methylester (205)



357 (395 mg, 2.120 mmol) wird nach **AAV 11** (Variante b) mit n -Butyllithium (1.6 M in Hexan, 1.72 ml, 2.756 mmol, 1.3 Äq.) und Chlorameisensäuremethylester (301 mg, 245 μl , 3.180 mmol, 1.5 Äq.) in THF (15 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 15$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1) wird **205** als farbloses Öl isoliert

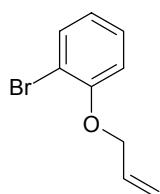
(425 mg, 1.740 mmol, 82 % d. Th.).

R_f 0.29 (Hexan/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.60 - 7.53 (m, 2H), 7.48 (td, 1H, $J = 7.6, 1.3$ Hz), 7.32 (td, 1H, $J = 7.5, 1.4$ Hz), 5.03 (m, 1H), 4.93 (m, 1H), 4.66 (s, 2H), 4.01 (br. s, 2H), 3.82 (s, 3H), 1.78 (br. s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 154.5, 142.8, 142.7, 133.8, 131.2, 128.3, 127.9, 118.4, 112.2, 84.8, 84.1, 75.0, 70.0, 53.1, 19.6; IR 3074, 2952, 2918, 2852, 2223, 1714, 1657, 1600, 1485, 1450, 1434, 1362, 1294, 1208, 1176, 1115, 1084, 1000, 902, 887, 822, 762, 748, 713, 610 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 244 ($[\text{M}^+]$ 1), 229 (10), 213 (17), 212 (15), 203 (16), 185 (28), 184 (15), 183 (16), 174 (26), 173 (100), 169 (15), 167 (31), 166 (12), 158 (11), 157 (40), 155 (16), 149 (19), 145 (12), 144 (15), 143 (62), 142 (24), 141 (11), 131 (16), 130 (33), 129 (35), 128 (12), 116 (29), 115 (98), 114 (30), 113 (12), 103 (12), 102 (29), 101 (15), 91 (12), 88 (12), 75 (10), 63 (10), 59 (10), 55 (18), 41 (11), 39 (17), 29 (19), 27 (10); HR-MS (EI) ($\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3$) ber. 244.1099, gef. 244.1098; $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (244.29) ber. C, 73.75; H, 6.60; gef. C, 73.64; H, 6.52.

[2-((E)-3-Phenyl-allyloxymethyl)-phenyl]-propinsäure-methylester (359)

358 (500 mg, 2.014 mmol) wird nach **AAV 11** (Variante b) mit ⁿButyllithium (1.6 M in Hexan, 1.65 ml, 2.618 mmol, 1.3 Äq.) und Chlorameisensäuremethylester (285 mg, 232 μ l, 3.021 mmol, 1.5 Äq.) in THF (15 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, \varnothing = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) wird **359** als schwach gelbes Öl erhalten (470 mg, 1.534 mmol, 76 % d. Th.).

R_f 0.25 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.60 (m, 2H), 7.50 (m, 1H), 7.43 (m, 2H), 7.37 - 7.22 (m, 4H), 6.68 (br. d, 1H, J = 16.0 Hz), 6.38 (dt, 1H, J = 15.9, 5.9 Hz), 4.74 (s, 2H), 4.27 (dd, 2H, J = 5.9, 1.4 Hz), 3.80 (s, 3H); ¹³C NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂) δ 154.5, 142.7, 137.2, 133.9, 132.7, 131.2, 128.9, 128.5, 128.0, 128.0, 126.8, 126.5, 118.6, 84.8, 84.1, 71.7, 70.2, 53.1; IR 3060, 3026, 2951, 2850, 2222, 1712, 1599, 1577, 1494, 1485, 1449, 1434, 1360, 1294, 1208, 1176, 1120, 1076, 1000, 968, 886, 828, 762, 747, 713, 693, 612 cm⁻¹; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 306 ([M⁺] 1), 288 (6), 274 (8), 247 (18), 246 (11), 245 (9), 229 (12), 174 (29), 173 (17), 143 (19), 133 (50), 118 (9), 117 (41), 116 (23), 115 (57), 114 (11), 105 (100), 103 (11), 91 (17), 77 (12); HR-MS (ESIpos) (C₂₀H₁₈O₃ + Na) ber. 329.1167, gef. 329.1154; C₂₀H₁₈O₃ (306.36) ber. C, 78.41; H, 5.92; gef. C, 78.29; H, 6.05.

1-Allyloxy-2-brom-benzol (361)

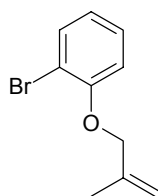
Eine Lösung von 2-Bromphenol (**360**) (5.000 g, 28.90 mmol) in DMF (10 ml) wird bei 0 °C innerhalb von 20 min zu einer Suspension von Natriumhydrid (1.04 g, 43.35 mmol, 1.5 Äq.) in DMF (25 ml) zugetropft. Es wird 30 min bei RT gerührt, dann wird eine Lösung von Allylbromid (5.244 g, 3.75 ml, 43.35 mmol, 1.5 Äq.) in DMF (10 ml) zur Reaktionsmischung getropft. Es wird weitere 4 h bei RT gerührt. Es wird mit H₂O gequench und mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 15 cm, \varnothing = 4 cm) mit Hexan/Ethylacetat (40:1) gereinigt. Man erhält **361** als farblose Flüssigkeit (6.050 g, 28.39 mmol, 98 % d. Th.).

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten Daten überein.¹⁹¹

¹H NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.55 (dd, 1H, J = 7.9, 1.6 Hz), 7.28 (ddd, 1H, J = 8.3, 7.6, 1.6 Hz), 6.92 (dd, 1H, J = 8.3, 1.3 Hz), 6.86 (td, 1H, J = 7.7, 1.3 Hz), 6.09 (ddt, 1H, J = 17.2, 10.4, 5.1 Hz), 5.50 (dd(t), 1H, J = 17.2, 1.6, 1.6 Hz), 5.32 (dd(t), 1H, J = 10.5, 1.5, 1.5 Hz), 4.61

(dt, 2H, $J = 5.0, 1.6$ Hz); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 155.3, 133.6, 133.1, 128.8, 122.3, 117.8, 113.9, 112.3, 69.9; IR 3066, 3019, 2989, 2920, 2867, 1649, 1587, 1573, 1479, 1453, 1442, 1423, 1410, 1381, 1362, 1278, 1249, 1232, 1162, 1127, 1100, 1051, 1032, 1016, 997, 929, 831, 747, 672, 659, 571 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 214 ($[\text{M} + 2]^+$ 26), 212 ($[\text{M}^+]$ 27), 174 (11), 172 (11), 145 (8), 143 (9), 133 (34), 119 (18), 105 (15), 92 (4), 77 (5), 64 (10), 63 (15), 50 (4), 41 (100), 39 (22), 38 (6).

1-Brom-2-(2-methyl-allyloxy)-benzol (362)



Eine Lösung von 2-Bromphenol (**360**) (5.000 g, 28.90 mmol) in DMF (10 ml) wird bei 0 °C innerhalb von 20 min zu einer Suspension von Natriumhydrid (1.040 g, 43.35 mmol, 1.5 Äq.) in DMF (25 ml) zugetropft. Es wird 30 min bei RT gerührt, dann wird eine Lösung von 3-Brom-2-methyl-propen (5.853 g, 4.37 ml, 43.35 mmol, 1.5 Äq.) in DMF (10 ml) zur Reaktionsmischung getropft. Es wird weitere 4 h bei RT gerührt. Es wird mit H_2O gequench und mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 15$ cm, $\varnothing = 4$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (40:1) gereinigt. Man erhält **362** als farblose Flüssigkeit (6.420 g, 28.27 mmol, 98 % d. Th.).

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten Daten überein.¹⁹²

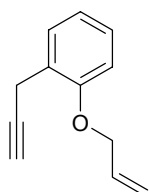
^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.55 (dd, 1H, $J = 7.9, 1.6$ Hz), 7.27 (ddd, 1H, $J = 8.3, 7.5, 1.6$ Hz), 6.91 (dd, 1H, $J = 8.3, 1.4$ Hz), 6.85 (td, 1H, $J = 7.7, 1.5$ Hz), 5.17 (m, 1H), 5.02 (m, 1H), 4.50 (s, 2H), 1.87 (m, 3H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 155.3, 140.9, 133.6, 128.8, 122.2, 113.8, 112.8, 112.3, 72.7, 19.4; IR 3076, 2976, 2915, 2867, 1659, 1586, 1573, 1478, 1452, 1442, 1376, 1294, 1274, 1247, 1229, 1161, 1126, 1061, 1050, 1031, 1011, 904, 852, 822, 747, 665, 600 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 228 ($[\text{M} + 2]^+$ 14), 226 ($[\text{M}^+]$ 15), 213 (3), 211 (3), 174 (12), 172 (12), 147 (35), 133 (12), 132 (5), 131 (5), 119 (6), 91 (7), 75 (4), 65 (5), 64 (7), 63 (10), 55 (100), 53 (7), 39 (16), 29 (19); HR-MS (EI) ($\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{BrO}$) ber. 225.9993, gef. 225.9995.

1-Allyloxy-2-prop-2-ynyl-benzol (363)

Eine Lösung von **361** (1.050 g, 4.927 mmol) in THF (10 ml) wird bei RT innerhalb von 30 min zu einer Suspension von Magnesium (144 mg, 5.913 mmol, 1.2 Äq.) in THF (3 ml) zugetropft, dann wird 3 h zum Rückfluß erhitzt. Überschüssiges Magnesium wird abfiltriert, anschließend

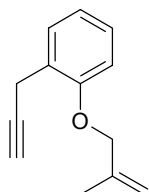
wird 3-(Trimethylsilyl)-propargylbromid (1.413 g, 1.16 ml, 7.391 mmol, 1.5 Äq.) zugesetzt. Es wird 12 h zum Rückfluß erhitzt. Es wird mit 2 N HCl gequench und mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 2 N HCl, ges. NaHCO₃-Lösung und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird über neutrales Alox (l = 10 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (30:1) filtriert.

Das Rohprodukt (805 mg, 3.294 mmol) wird in Ethanol (11 ml) gelöst. Bei RT wird über 30 min eine Lösung von Silbernitrat (839 mg, 4.941 mmol, 1.5 Äq.) in H₂O (3 ml) und Ethanol (8 ml) zugetropft. Dabei bildet sich eine zweite, ölige Phase. Nach weiteren 30 min bei RT wird eine Lösung von Kaliumcyanid (1.717 g, 26.35 mmol, 8 Äq.) in H₂O (6 ml) zugegeben. Es wird 12 h bei RT gerührt, wobei sich der ölige Niederschlag langsam auflöst. Es wird mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand wird durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 25 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (50:1) gereinigt. Man erhält **363** als schwach gelbes Öl (428 mg, 2.485 mmol, 50 % d. Th. (zwei Stufen)).



R_f 0.49 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.49 (dd, 1H, $J = 7.5, 0.7$ Hz), 7.22 (t(d), 1H, $J = 7.8, 1.7$ Hz), 6.95 (td, 1H, $J = 7.5, 1.0$ Hz), 6.86 (d, 1H, $J = 8.1$ Hz), 6.08 (ddt, 1H, $J = 17.2, 10.3, 5.0$ Hz), 5.43 (dd(t), 1H, $J = 17.3, 1.7, 1.6$ Hz), 5.28 (dd(t), 1H, $J = 10.6, 1.6, 1.5$ Hz), 4.57 (dt, 2H, $J = 5.0, 1.6$ Hz), 3.61 (d, 2H, $J = 2.7$ Hz), 2.20 (t, 1H, $J = 2.7$ Hz); ¹³C NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂) δ 156.1, 133.8, 129.2, 128.2, 125.2, 121.0, 117.1, 111.7, 82.3, 70.4, 69.1, 19.5; IR 3299, 3080, 3039, 2985, 2921, 2121, 1734, 1676, 1649, 1601, 1590, 1491, 1454, 1423, 1383, 1362, 1330, 1289, 1244, 1162, 1104, 1049, 1021, 998, 927, 836, 752, 711, 640 cm⁻¹; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 173 (10), 172 ([M⁺] 76), 171 (20), 157 (31), 132 (11), 131 (100), 129 (16), 128 (20), 118 (55), 115 (16), 107 (44), 103 (27), 102 (23), 78 (13), 77 (59), 76 (10), 63 (16), 51 (25), 50 (10), 41 (58), 39 (35); HR-MS (EI) (C₁₂H₁₂O) ber. 172.0888, gef. 172.0887.

1-(2-Methyl-allyloxy)-2-prop-2-ynyl-benzol (364)



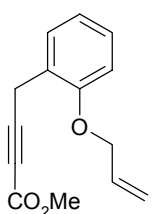
Eine Lösung von **362** (1.500 g, 6.605 mmol) in THF (15 ml) wird bei RT innerhalb von 30 min zu einer Suspension von Magnesium (193 mg, 7.926 mmol, 1.2 Äq.) in THF (5 ml) zugetropft, dann wird 3 h zum Rückfluß erhitzt. Überschüssiges Magnesium wird abfiltriert, anschließend wird 3-(Trimethylsilyl)-propargylbromid (1.894 g, 1.55 ml, 9.908 mmol, 1.5 Äq.) zugesetzt. Es wird 12 h zum Rückfluß erhitzt. Es wird mit 2 N HCl gequench und mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen

Phasen werden mit 2 N HCl, ges. NaHCO₃-Lösung und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und der Rückstand über Kieselgel (l = 15 cm, Ø = 4 cm) mit Hexan/Ethylacetat (40:1) filtriert.

Das Rohprodukt (1.405 g, 5.437 mmol) wird in Ethanol (15 ml) gelöst. Bei RT wird über 30 min eine Lösung von Silbernitrat (1.386 g, 8.156 mmol, 1.5 Äq.) in H₂O (5 ml) und Ethanol (13 ml) zugetropft. Dabei bildet sich eine zweite, ölige Phase. Nach weiteren 30 min bei RT wird eine Lösung von Kaliumcyanid (2.835 g, 43.50 mmol, 8 Äq.) in H₂O (7 ml) zugegeben. Es wird 12 h bei RT gerührt, wobei sich der ölige Niederschlag langsam auflöst. Es wird mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand wird durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 25 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (50:1) gereinigt. Man erhält **364** als schwach gelbes Öl (807 mg, 4.332 mmol, 66 % d. Th. (zwei Stufen)).

R_f 0.49 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.51 (dd, 1H, *J* = 7.5, 0.7 Hz), 7.24 (tm, 1H, *J* = 7.7 Hz), 6.97 (t(d), 1H, *J* = 7.5 Hz), 6.87 (d, 1H, *J* = 8.2 Hz), 5.14 (m, 1H), 5.02 (m, 1H), 4.48 (br. s, 2H), 3.64 (d, 2H, *J* = 2.6 Hz), 2.23 (t, 1H, *J* = 2.7 Hz), 1.87 (br. s, 3H); ¹³C NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂) δ 156.2, 141.5, 129.2, 128.3, 125.1, 120.9, 112.4, 111.6, 82.3, 71.9, 70.5, 19.6, 19.6; IR 3298, 3077, 3039, 2970, 2917, 2845, 2121, 1733, 1677, 1660, 1306, 1590, 1491, 1453, 1419, 1376, 1330, 1300, 1243, 1162, 1106, 1049, 1017, 903, 855, 831, 753, 711, 640 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 187 (8), 186 ([M⁺] 57), 185 (15), 172 (10), 171 (81), 157 (11), 145 (15), 144 (10), 143 (14), 132 (10), 131 (88), 129 (10), 128 (21), 118 (35), 117 (14), 115 (19), 107 (63), 103 (18), 102 (21), 91 (12), 79 (10), 77 (43), 63 (15), 55 (100), 51 (24), 39 (34), 29 (49), 27 (24); HR-MS (EI) (C₁₃H₁₄O) ber. 186.1045, gef. 186.1045.

4-(2-Allyloxy-phenyl)-but-2-insäure-methylester (**365**)

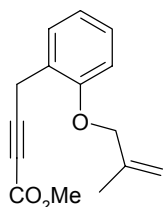


363 (170 mg, 0.987 mmol) wird nach **AAV 11** (Variante b) mit ⁿButyllithium (1.6 M in Hexan, 802 µl, 1.283 mmol, 1.3 Äq.) und Chlorameisensäuremethylester (140 mg, 114 µl, 1.481 mmol, 1.5 Äq.) in THF (13 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (30:1) wird **365** als schwach gelbes Öl erhalten (141 mg, 0.612 mmol, 62 % d. Th.).

R_f 0.27 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.40 (m, 1H), 7.25 (t(d), 1H, *J* = 7.9, 1.6 Hz), 6.96 (td, 1H, *J* = 7.5, 1.0 Hz), 6.89 (dm, 1H, *J* = 8.3 Hz), 6.08 (ddt, 1H, *J* = 17.3, 10.3, 5.1 Hz), 5.43 (ddt, 1H, *J* = 17.3, 1.7, 1.6 Hz), 5.29 (ddt, 1H, *J* = 10.6, 1.5, 1.5 Hz),

4.58 (dt, 2H, $J = 5.0, 1.6$ Hz), 3.75 (br. s, 2H), 3.74 (s, 3H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 156.2, 154.4, 133.6, 129.4, 128.8, 123.3, 121.1, 117.3, 112.0, 87.3, 74.4, 69.2, 52.9, 29.9; IR 3068, 3025, 2953, 2927, 2871, 2239, 1747, 1715, 1649, 1601, 1590, 1493, 1454, 1435, 1411, 1383, 1363, 1254, 1162, 1105, 1070, 1049, 1020, 998, 933, 841, 820, 752, 711, 623, 568 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 231 (4), 230 ($[\text{M}^+]$ 23), 215 (20), 199 (13), 198 (24), 197 (21), 189 (11), 172 (10), 171 (67), 170 (100), 169 (58), 161 (11), 159 (16), 158 (11), 157 (20), 153 (12), 152 (13), 143 (20), 142 (13), 141 (23), 131 (40), 130 (37), 129 (26), 128 (34), 118 (15), 115 (27), 107 (10), 103 (17), 102 (72), 101 (26), 91 (14), 90 (11), 89 (14), 77 (21), 76 (21), 75 (16), 63 (15), 59 (13), 51 (17), 50 (10), 43 (19), 41 (81), 39 (40); HR-MS (EI) ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3$) ber. 230.0943, gef. 230.0942.

4-[2-(2-Methyl-allyloxy)-phenyl]-but-2-insäure-methylester (366)



364 (360 mg, 1.932 mmol) wird nach **AAV 11** (Variante b) mit n -Butyllithium (1.6 M in Hexan, 1.69 ml, 2.705 mmol, 1.4 Äq.) und Chlorameisensäuremethylester (274 mg, 223 μl , 2.899 mmol, 1.5 Äq.) in THF (13 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (30:1) wird **366** als schwach gelbes Öl erhalten (305 mg, 1.248 mmol, 65 % d. Th.).

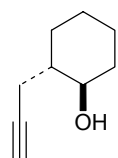
R_f 0.30 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.39 (dm, 1H, $J = 7.5$ Hz), 7.25 (td, 1H, $J = 7.8, 1.6$ Hz), 6.96 (td, 1H, $J = 7.5, 1.0$ Hz), 6.88 (dm, 1H, $J = 8.3$ Hz), 5.11 (m, 1H), 5.01 (m, 1H), 4.48 (s, 2H), 3.76 (br. s, 2H), 3.74 (s, 3H), 1.85 (br. s, 3H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 156.3, 154.4, 141.4, 129.4, 128.8, 123.2, 121.1, 112.5, 111.8, 97.3, 74.4, 72.0, 52.8, 20.0, 19.5; IR 3978, 3038, 2952, 2239, 1715, 1660, 1601, 1591, 1493, 1453, 1435, 1378, 1256, 1162, 1107, 1071, 1015, 945, 903, 819, 752, 567 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 245 (3), 244 ($[\text{M}^+]$ 20), 229 (19), 213 (15), 212 (27), 197 (34), 189 (11), 185 (44), 184 (45), 183 (36), 170 (11), 169 (44), 159 (14), 158 (11), 157 (13), 143 (14), 131 (25), 130 (34), 129 (13), 115 (16), 107 (15), 103 (11), 102 (53), 101 (17), 91 (11), 77 (16), 76 (13), 75 (10), 63 (10), 55 (100), 53 (12), 51 (12), 39 (24), 29 (37), 27 (16); HR-MS (EI) ($\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3$) ber. 244.1099, gef. 244.1100.

(1*RS*,2*SR*)-2-Prop-2-ynyl-cyclohexanol (369)

Eine Lösung von 3-(Trimethylsilyl)-propargylbromid (4.674 g, 3.83 ml, 24.45 mmol, 1.2 Äq.) in Diethylether (10 ml) wird bei RT zu einer Suspension von Magnesium (594 mg, 24.45 mmol,

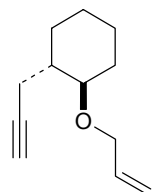
1.2 Äq.) in Diethylether (5 ml) zugetropft. Sobald Reaktion eintritt, wird die restliche Lösung innerhalb von 30 min zugegeben. Nach weiteren 30 min bei RT wird überschüssiges Magnesium und sich teilweise bildendes MgBr_2 abfiltriert. Anschließend wird eine Lösung von Cyclohexenoxid (**367**) (2.000 g, 20.38 mmol) in Diethylether (10ml) zugetropft. Es wird 2 h bei RT gerührt. Es wird mit 2 N HCl gequench und mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 20$ cm, $\varnothing = 4$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (20:1 \rightarrow 4:1) gereinigt.

Das Rohprodukt wird in THF (60 ml) gelöst und mit Tetrabutylammoniumfluorid (Trihydrat, 7.715 g, 24.45 mmol, 1.2 Äq.) versetzt. Es wird 30 min bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 25$ cm, $\varnothing = 6$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (4:1) gereinigt. Man erhält **369** als farblose Flüssigkeit (1.520 g, 11.00 mmol, 64 % d. Th. (zwei Stufen, auf Umsatz bezogen)). Des weiteren kann Cyclohexenoxid (**367**) (300 mg, 3.056 mmol) wiedergewonnen werden.



R_f 0.23 (Hexan/Ethylacetat 4:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3) δ 3.32 (m, 1H), 2.41 (ddd, 1H, $J = 16.9, 4.3, 2.7$ Hz), 2.26 (ddd, 1H, $J = 16.9, 6.9, 2.7$ Hz), 2.09 (br. s, 1H), 1.94 (t, 1H, $J = 2.7$ Hz), 1.94 - 1.89 (m, 1H), 1.85 - 1.78 (m, 1H), 1.73 - 1.59 (m, 2H), 1.45 - 1.34 (m, 1H), 1.26 - 1.08 (m, 4H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3) δ 82.9, 73.3, 69.6, 43.8, 35.4, 30.2, 25.3, 24.8, 21.7; IR 3350, 3305, 2929, 2857, 2115, 1450, 1430, 1352, 1324, 1308, 1271, 1231, 1192, 1132, 1112, 1071, 1059, 1034, 966, 932, 915, 885, 842, 819, 629, 568, 556 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 138 ($[\text{M}^+]$ 1), 137 (4), 123 (8), 110 (10), 109 (21), 105 (20), 98 (83), 97 (18), 96 (16), 95 (86), 94 (22), 92 (29), 91 (35), 83 (16), 82 (17), 81 (100), 80 (13), 79 (58), 78 (12), 77 (17), 70 (17), 69 (11), 68 (20), 67 (47), 65 (12), 57 (38), 55 (35), 54 (17), 53 (23), 43 (31), 41 (51), 39 (37), 31 (10), 29 (26), 27 (24); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O} + \text{H}$) ber. 139.1123, gef. 139.1122.

(1RS,2SR)-1-Allyloxy-2-prop-2-ynyl-cyclohexan (**370**)

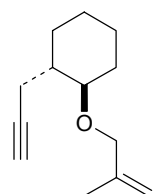


Bei 0 °C wird Natriumhydrid (175 mg, 7.272 mmol, 1.5 Äq.) in DMF (10 ml) vorgelegt und eine Lösung von **369** (670 mg, 4.848 mmol) in DMF (5 ml) innerhalb von 15 min zugetropft. Es wird 30 min bei RT gerührt, dann wird eine Lösung von Allylbromid (880 mg, 629 μl , 7.272 mmol, 1.5 Äq.) in DMF (5 ml) über 5 min zugetropft. Es wird noch 12 h bei RT gerührt. Man versetzt mit H_2O und extrahiert mit MTBE. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und

über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an neutralem Alox (l = 20 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (40:1) gereinigt. Man erhält **370** als farblose Flüssigkeit (750 mg, 4.206 mmol, 87 % d. Th.).

R_f 0.47 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CDCl₃) δ 5.89 (ddt, 1H, *J* = 17.2, 10.3, 5.6 Hz), 5.23 (dd(t), 1H, *J* = 17.2, 1.8, 1.6 Hz), 5.11 (ddt, 1H, *J* = 10.2, 1.8, 1.4 Hz), 4.09 (ddt, 1H, *J* = 12.6, 5.7, 1.4 Hz), 3.89 (ddt, 1H, *J* = 12.7, 5.7, 1.4 Hz), 3.03 (m, 1H), 2.42 (ddd, 1H, *J* = 16.7, 3.6, 2.8 Hz), 2.29 (ddd, 1H, *J* = 16.7, 7.1, 2.7 Hz), 2.10 - 2.03 (m, 1H), 1.90 (t, 1H, *J* = 2.7 Hz), 1.88 - 1.82 (m, 1H), 1.77 - 1.71 (m, 1H), 1.67 - 1.61 (m, 1H), 1.54 - 1.44 (m, 1H), 1.27 - 1.05 (m, 4H); ¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃) δ 135.5, 116.4, 83.0, 79.9, 69.8, 69.2, 42.1, 31.2, 30.1, 25.3, 24.7, 21.4; IR 3308, 3071, 2930, 2858, 2116, 1647, 1450, 1427, 1354, 1259, 1199, 1121, 1089, 992, 923, 632 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 178 ([M⁺] <1), 177 (1), 163 (2), 149 (3), 137 (8), 135 (17), 121 (16), 119 (9), 109 (29), 107 (11), 105 (12), 97 (27), 96 (25), 95 (29), 94 (17), 93 (52), 92 (16), 91 (47), 83 (20), 82 (26), 81 (74), 80 (19), 79 (76), 77 (34), 69 (14), 68 (14), 67 (59), 65 (12), 55 (50), 54 (22), 53 (17), 43 (16), 41 (100), 39 (34), 29 (14), 27 (15); HR-MS (CI, *i*-Butan) (C₁₂H₁₈O + H) ber. 179.1436, gef. 179.1433; C₁₂H₁₈O (178.28) ber. C, 80.85; H, 10.18; gef. C, 80.94; H, 10.26.

(1*RS*,2*SR*)-1-(2-Methyl-allyloxy)-2-prop-2-ynyl-cyclohexan (**371**)

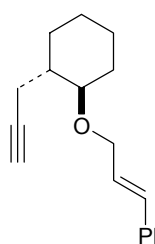


Bei 0 °C wird Natriumhydrid (175 mg, 7.272 mmol, 1.5 Äq.) in DMF (10 ml) vorgelegt und eine Lösung von **369** (670 mg, 4.848 mmol) in DMF (5 ml) innerhalb von 15 min zugetropft. Es wird 30 min bei RT gerührt, dann wird eine Lösung von 3-Brom-2-methyl-propen (982 mg, 733 µl, 7.272 mmol, 1.5 Äq.) in DMF (5 ml) über 5 min zugetropft. Es wird noch 12 h bei RT gerührt. Man versetzt mit H₂O und extrahiert mit MTBE. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an neutralem Alox (l = 20 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (40:1) gereinigt. Man erhält **371** als farblose Flüssigkeit (770 mg, 4.004 mmol, 83 % d. Th.).

R_f 0.48 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CDCl₃) δ 4.94 (m, 1H), 4.83 (m, 1H), 3.98 (d, 1H, *J* = 12.0 Hz), 3.78 (d, 1H, *J* = 12.0 Hz), 3.03 (m, 1H), 2.44 (ddd, 1H, *J* = 16.7, 3.6, 2.8 Hz), 2.30 (ddd, 1H, *J* = 16.7, 7.2, 2.7 Hz), 2.12 - 2.05 (m, 1H), 1.91 (t, 1H, *J* = 2.7 Hz), 1.91 - 1.84 (m, 1H), 1.77 - 1.71 (m, 1H), 1.73 (br. s, 3H), 1.66 - 1.61 (m, 1H), 1.58 - 1.46 (m, 1H), 1.27 - 1.07 (m, 4H); ¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃) δ 142.9, 111.9, 83.0, 80.1, 72.8,

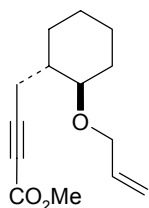
69.2, 42.1, 31.0, 30.1, 25.3, 24.7, 21.5, 19.7; IR 3309, 3076, 2930, 2857, 2117, 1656, 1450, 1425, 1370, 1354, 1253, 1196, 1096, 899, 629 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 192 ($[\text{M}^+]$ <1), 177 (5), 163 (3), 151 (12), 137 (7), 133 (8), 123 (10), 121 (17), 111 (18), 110 (15), 107 (16), 105 (13), 97 (46), 96 (35), 95 (25), 94 (13), 93 (58), 92 (12), 91 (37), 82 (13), 81 (88), 80 (17), 79 (85), 77 (30), 72 (20), 69 (20), 68 (36), 67 (55), 65 (10), 57 (11), 55 (100), 53 (23), 43 (22), 41 (46), 39 (31), 29 (36), 27 (21); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O} + \text{H}$) ber. 193.1592, gef. 193.1591; $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$ (192.30) ber. C, 81.20; H, 10.48; gef. C, 81.15; H, 10.41.

[(*E*)-3-((1*RS*,2*SR*)-2-Prop-2-ynyl-cyclohexyloxy)-propenyl]-benzol (372)



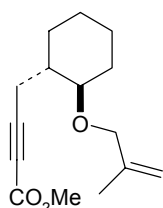
Eine Lösung von **369** (500 mg, 3.618 mmol) in DMF (5 ml) wird bei 0 °C über 10 min zu einer Suspension von Natriumhydrid (113 mg, 4.703 mmol, 1.3 Äq.) in DMF (10 ml) zugetropft. Es wird 30 min bei RT gerührt, dann wird eine Lösung von Cinnamylbromid (713 mg, 535 μl , 7.392 mmol, 1 Äq.) in DMF (10 ml) zur Reaktionsmischung getropft. Es wird weitere 4 h bei RT gerührt. Es wird mit H_2O gequenchet und mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an neutralem Alox ($l = 25 \text{ cm}$, $\varnothing = 4 \text{ cm}$) mit Hexan/Ethylacetat (50:1 \rightarrow 30:1) gereinigt. Man erhält **372** als schwach gelbes Öl (668 mg, 2.626 mmol, 73 % d. Th.).

R_f 0.41 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.43 - 7.21 (m, 5H), 6.61 (d, 1H, $J = 15.9 \text{ Hz}$), 6.33 (dt, 1H, $J = 15.9, 5.8 \text{ Hz}$), 4.28 (ddd, 1H, $J = 12.9, 5.7, 1.3 \text{ Hz}$), 4.08 (ddd, 1H, $J = 12.9, 6.0, 1.4 \text{ Hz}$), 3.13 (m, 1H), 2.51 (d(dd), 1H, $J = 16.7, 3.4, 2.9 \text{ Hz}$), 2.35 (ddd, 1H, $J = 16.7, 7.2, 2.7 \text{ Hz}$), 2.16 (m, 1H), 1.99 (t, 1H, $J = 2.7 \text{ Hz}$), 1.95 - 1.48 (m, 4H), 1.34 - 1.11 (m, 4H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 137.4, 131.5, 128.9, 127.8, 127.7, 126.7, 83.5, 80.1, 69.5, 42.7, 31.6, 30.6, 25.8, 25.1, 21.8; IR 3303, 3082, 3059, 3026, 2929, 2857, 2115, 1599, 1575, 1495, 1449, 1428, 1356, 1276, 1205, 1114, 1082, 1008, 965, 921, 885, 844, 815, 745, 693, 632, 590, 567 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 255 (2), 254 ($[\text{M}^+]$ 10), 185 (3), 173 (6), 172 (6), 159 (9), 158 (27), 134 (23), 130 (28), 118 (13), 117 (100), 116 (14), 115 (42), 105 (23), 93 (29), 92 (36), 91 (39), 81 (49), 79 (48), 77 (18), 67 (20), 55 (15), 41 (18), 39 (13); HR-MS (EI) ($\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}$) ber. 254.1671, gef. 254.1669; $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}$ (254.37) ber. C, 84.99; H, 8.72; gef. C, 85.11; H, 8.68.

4-((1*RS*,2*SR*)-2-Allyloxy-cyclohexyl)-but-2-insäure-methylester (373)

370 (515 mg, 2.888 mmol) wird nach **AAV 11** (Variante b) mit ⁿButyllithium (1.6 M in Hexan, 2.35 ml, 3.755 mmol, 1.3 Äq.) und Chlorameisensäuremethylester (409 mg, 333 μ l, 4.333 mmol, 1.5 Äq.) in THF (15 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, \varnothing = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) erhält man **373** als farblose Flüssigkeit (535 mg, 2.264 mmol, 78 % d. Th.).

R_f 0.32 (Hexan/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 5.91 (ddt, 1H, $J = 17.3, 10.5, 5.5$ Hz), 5.24 (dd(t), 1H, $J = 17.3, 1.8, 1.7$ Hz), 5.11 (ddt, 1H, $J = 10.4, 1.9, 1.3$ Hz), 4.10 (ddt, 1H, $J = 12.8, 5.4, 1.4$ Hz), 3.87 (ddt, 1H, $J = 12.8, 5.6, 1.5$ Hz), 3.71 (s, 3H), 3.00 (td, 1H, $J = 10.0, 4.1$ Hz), 2.63 (dd, 1H, $J = 17.2, 3.8$ Hz), 2.41 (dd, 1H, $J = 17.2, 7.6$ Hz), 2.14 - 2.08 (m, 1H), 1.92 - 1.85 (m, 1H), 1.78 - 1.53 (m, 3H), 1.31 - 1.04 (m, 4H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 154.4, 136.0, 116.2, 88.9, 80.3, 74.2, 69.8, 52.7, 42.4, 31.4, 30.8, 25.7, 25.0, 22.1; IR 3040, 2932, 2858, 2236, 1716, 1647, 1450, 1435, 1354, 1325, 1257, 1121, 1081, 1004, 923, 872, 848, 818, 753, 564 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 236 ($[\text{M}^+]$ <1), 235 (<1), 221 (3), 204 (3), 189 (3), 179 (18), 167 (10), 163 (22), 147 (17), 135 (15), 122 (10), 119 (54), 117 (11), 109 (13), 107 (13), 105 (13), 95 (10), 91 (41), 81 (38), 79 (38), 77 (14), 67 (21), 66 (14), 59 (14), 55 (38), 53 (12), 41 (100), 39 (25), 29 (13), 27 (10); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3 + \text{H}$) ber. 237.1491, gef. 237.1492; $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (236.31) ber. C, 71.16; H, 8.53; gef. C, 71.25; H, 8.42.

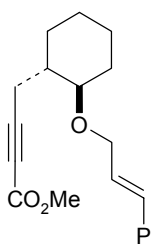
4-[(1*RS*,2*SR*)-2-(2-Methyl-allyloxy)-cyclohexyl]-but-2-insäure-methylester (374)

371 (608 mg, 3.162 mmol) wird nach **AAV 11** (Variante b) mit ⁿButyllithium (1.6 M in Hexan, 2.57 ml, 4.110 mmol, 1.3 Äq.) und Chlorameisensäuremethylester (448 mg, 360 μ l, 4.743 mmol, 1.5 Äq.) in THF (15 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, \varnothing = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) wird **374** als farblose Flüssigkeit isoliert (650 mg, 2.597 mmol, 82 % d. Th.).

R_f 0.35 (Hexan/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3) δ 4.93 (m, 1H), 4.83 (m, 1H), 4.00 (br. d, 1H, $J = 12.4$ Hz), 3.76 (br. d, 1H, $J = 12.4$ Hz), 3.71 (s, 3H), 3.00 (td, 1H, $J = 10.0, 4.1$ Hz), 2.65 (dd, 1H, $J = 17.2, 3.7$ Hz), 2.42 (dd, 1H, $J = 17.2, 7.6$ Hz), 2.15 - 2.08 (m, 1H), 1.93 - 1.85 (m, 1H), 1.80 - 1.73 (m, 1H), 1.73 (br. s, 3H), 1.68 - 1.53 (m, 2H), 1.28 - 1.05 (m, 4H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3) δ 154.4, 143.5, 111.6, 88.9, 80.5, 74.3, 72.8, 52.7, 42.4,

31.3, 30.8, 25.7, 25.0, 22.1, 19.8; IR 3077, 2932, 2858, 2236, 1716, 1656, 1450, 1435, 1373, 1355, 1325, 1257, 1081, 943, 901, 849, 818, 753, 563 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 250 ($[\text{M}^+]$ <1), 235 (3), 218 (3), 203 (4), 190 (5), 179 (51), 163 (13), 147 (32), 123 (27), 122 (31), 121 (11), 120 (13), 119 (97), 117 (10), 107 (15), 105 (19), 98 (11), 95 (12), 93 (27), 91 (58), 81 (59), 79 (43), 77 (17), 72 (42), 69 (11), 67 (24), 66 (17), 65 (10), 59 (17), 55 (100), 53 (20), 43 (15), 41 (49), 39 (29), 29 (45), 27 (21); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3 + \text{H}$) ber. 251.1647, gef. 251.1649; $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (250.34) ber. C, 71.97; H, 8.86; gef. C, 72.11; H, 8.78.

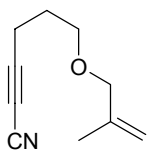
4-[(1*RS*,2*SR*)-2-((*E*)-3-Phenyl-allyloxy)-cyclohexyl]-but-2-insäure-methylester (375)



372 (290 mg, 1.140 mmol) wird nach **AAV 11** (Variante b) mit ⁿButyllithium (1.6 M in Hexan, 926 μl , 1.482 mmol, 1.3 Äq.) und Chlorameisensäuremethylester (162 mg, 132 μl , 1.710 mmol, 1.5 Äq.) in THF (15 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 15 \text{ cm}$, $\varnothing = 2 \text{ cm}$) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) wird **375** als schwach gelbes Öl isoliert (295 mg, 0.944 mmol, 83 % d. Th.).

R_f 0.26 (Hexan/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.41 (m, 2H), 7.32 (m, 2H), 7.24 (m, 1H), 6.59 (d, 1H, $J = 15.9 \text{ Hz}$), 6.31 (dt, 1H, $J = 15.9, 5.9 \text{ Hz}$), 4.28 (ddd, 1H, $J = 12.8, 5.8, 1.4 \text{ Hz}$), 4.06 (ddd, 1H, $J = 12.8, 6.0, 1.4 \text{ Hz}$), 3.69 (s, 3H), 3.10 (tm, 1H, $J = 10.0 \text{ Hz}$), 2.66 (dd, 1H, $J = 17.2, 3.8 \text{ Hz}$), 2.48 (dd, 1H, $J = 17.2, 7.4 \text{ Hz}$), 2.16 (m, 1H), 1.92 - 1.55 (m, 4H), 1.32 - 1.10 (m, 4H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 154.4, 137.3, 131.8, 128.9, 127.9, 127.4, 126.7, 88.9, 80.2, 74.3, 69.4, 52.7, 42.4, 31.5, 30.8, 25.7, 25.0, 22.2; IR 3026, 2931, 2857, 2235, 1714, 1600, 1496, 1449, 1434, 1356, 1325, 1258, 1080, 967, 819, 752, 693, 566 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 312 ($[\text{M}^+]$ 2), 297 (2), 280 (5), 253 (21), 221 (7), 198 (8), 185 (9), 179 (27), 147 (18), 134 (14), 133 (33), 119 (55), 118 (14), 117 (100), 116 (14), 115 (43), 105 (28), 93 (11), 92 (25), 91 (51), 81 (34), 79 (19), 77 (12), 55 (12), 41 (15), 39 (9); $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_3$ (254.37) ber. C, 76.89; H, 7.74; gef. C, 77.11; H, 7.70.

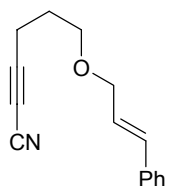
6-(2-Methyl-allyloxy)-hex-2-innitril (376)



330 (556 mg, 4.026 mmol) wird nach **AAV 13** mit ⁿButyllithium (1.6 M in Hexan, 3.27 ml, 5.233 mmol, 1.3 Äq.) und Tosylcyanid (1.094 g, 6.039 mmol, 1.5 Äq.) in THF (10 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 20 \text{ cm}$, $\varnothing = 2 \text{ cm}$) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) erhält man **376** als farblose Flüssigkeit (285 mg, 1.746 mmol, 43 % d. Th.).

R_f 0.23 (Hexan/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3) δ 4.92 (m, 1H), 4.88 (m, 1H), 3.85 (br. s, 2H), 3.45 (t, 2H, $J = 5.8$ Hz), 2.48 (t, 2H, $J = 7.1$ Hz), 1.85 (tt, 2H, $J = 7.0, 5.9$ Hz), 1.71 (br. s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3) δ 141.9, 112.3, 105.2, 86.9, 75.0, 67.5, 55.4, 27.4, 19.4, 15.8; IR 3078, 2934, 2858, 2799, 2314, 2263, 1657, 1479, 1443, 1422, 1373, 1347, 1285, 1258, 1190, 1106, 1082, 1053, 1017, 901, 814, 655, 583, 500 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 163 ($[\text{M}^+]$ 1), 162 (9), 148 (27), 135 (14), 134 (9), 132 (17), 121 (9), 120 (10), 106 (10), 93 (13), 92 (55), 78 (12), 72 (18), 71 (11), 66 (13), 65 (59), 64 (16), 57 (100), 56 (15), 55 (70), 54 (10), 53 (12), 43 (31), 41 (27), 39 (43), 29 (38), 27 (28); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO} + \text{H}$) ber. 164.1075, gef. 164.1073; $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}$ (163.22) ber. C, 73.58; H, 8.03; N, 8.58; gef. C, 73.51; H, 8.11; N, 8.51.

6-((*E*)-3-Phenyl-allyloxy)-hex-2-innitril (377)



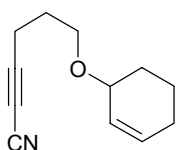
332 (520 mg, 2.596 mmol) wird nach **AAV 13** mit *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 2.11 ml, 3.375 mmol, 1.3 Äq.) und Tosylcyanid (706 mg, 3.894 mmol, 1.5 Äq.) in THF (10 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 20$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) wird **377** als farbloses Öl erhalten (365 mg, 1.620 mmol, 62 % d. Th.).

R_f 0.19 (Hexan/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.44 - 7.23 (m, 5H), 6.65 (dm, 1H, $J = 16.0$ Hz), 6.30 (dt, 1H, $J = 16.0, 5.8$ Hz), 4.14 (dd, 2H, $J = 5.8, 1.5$ Hz), 3.55 (t, 2H, $J = 5.9$ Hz), 2.52 (t, 2H, $J = 7.1$ Hz), 1.88 (tt, 2H, $J = 7.0, 5.9$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 137.1, 132.3, 128.9, 128.0, 126.8, 126.5, 105.6, 87.7, 71.7, 68.2, 55.3, 27.8, 16.2; IR 3082, 3059, 3027, 2958, 2933, 2856, 2795, 2314, 2262, 1654, 1599, 1577, 1495, 1478, 1448, 1419, 1365, 1282, 1249, 1205, 1190, 1100, 1074, 1028, 968, 913, 805, 744, 693, 655, 585, 500 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 226 (3), 225 ($[\text{M}^+]$ 18), 224 (23), 197 (19), 196 (19), 194 (10), 182 (15), 180 (14), 168 (12), 167 (12), 155 (16), 154 (11), 133 (19), 118 (16), 117 (90), 116 (32), 115 (63), 106 (10), 105 (100), 103 (17), 92 (15), 91 (44), 79 (18), 78 (17), 77 (26), 65 (26), 55 (11), 51 (14), 40 (10), 39 (17), 27 (9); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO} + \text{H}$) ber. 226.1232, gef. 226.1233; $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}$ (225.29) ber. C, 79.97; H, 6.71; N, 6.22; gef. C, 79.88; H, 6.64; N, 6.18.

6-(Cyclohex-2-enyloxy)-hex-2-innitril (378)

313 (821 mg, 5.000 mmol) wird nach **AAV 13** mit *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 4.06 ml, 6.500 mmol, 1.3 Äq.) und Tosylcyanid (1.359 g, 7.500 mmol, 1.5 Äq.) in THF (20 ml)

umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 4 cm) mit Hexan/Ethylacetat (50:1) erhält man **378** als farbloses Öl (480 mg, 2.536 mmol, 51 % d. Th.).

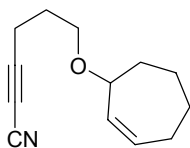


R_f 0.25 (Hexan/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3) δ 5.84 (dtd, 1H, $J = 10.1, 3.6, 1.3$ Hz), 5.70 (dm, 1H, $J = 10.1$ Hz), 3.80 (m, 1H), 3.52 (m, 2H), 2.47 (t, 2H, $J = 7.0$ Hz), 2.09 - 1.87 (m, 2H), 1.87 - 1.46 (m, 6H);

$^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3) δ 131.1, 127.3, 105.2, 87.1, 72.9, 65.5, 55.2,

28.1, 27.7, 25.1, 19.0, 15.8; IR 3027, 2935, 2863, 2313, 2262, 1650, 1514, 1476, 1440, 1389, 1347, 1322, 1251, 1191, 1163, 1139, 1101, 969, 910, 812, 726, 673, 584, 501 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 190 (2), 189 ($[\text{M}^+]$ 15), 188 (10), 174 (27), 161 (29), 160 (25), 148 (17), 146 (11), 134 (10), 133 (24), 132 (17), 121 (10), 120 (11), 119 (11), 118 (12), 105 (14), 98 (32), 97 (41), 92 (18), 91 (12), 83 (43), 81 (94), 80 (28), 79 (48), 77 (16), 70 (100), 69 (45), 67 (13), 66 (11), 65 (41), 64 (15), 55 (47), 53 (25), 43 (13), 42 (17), 41 (65), 39 (40), 29 (11), 27 (22); HR-MS (EI) ($\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}$) ber. 189.1154, gef. 189.1155; $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}$ (189.26) ber. C, 76.16; H, 7.99; N, 7.40; gef. C, 76.08; H, 7.94; N, 7.48.

6-(Cyclohept-2-enyloxy)-hex-2-ynitril (**379**)



Nach **AAV 13** setzt man **315** (892 mg, 5.000 mmol) mit n -Butyllithium (1.6 M in Hexan, 4.06 ml, 6.500 mmol, 1.3 Äq.) und Tosylcyanid (1.359 g, 7.500 mmol, 1.5 Äq.) in THF (20 ml) um. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 4 cm) mit Hexan/Ethylacetat (50:1) wird **379** als

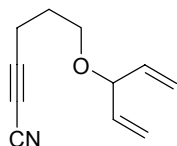
farbloses Öl erhalten (505 mg, 2.484 mmol, 50 % d. Th.).

R_f 0.25 (Hexan/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3) δ 5.79 (dddd, 1H, $J = 11.7, 6.9, 4.9, 2.0$ Hz), 5.69 (dm, 1H, $J = 11.6$ Hz), 3.93 (m, 1H), 3.48 (m, 2H), 2.47 (t, 2H, $J = 7.0$ Hz), 2.15 (m, 1H), 2.05 - 1.77 (m, 5H), 1.68 - 1.44 (m, 3H), 1.38 - 1.26 (m, 1H);

$^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3) δ 135.8, 131.0, 105.2, 87.1, 79.5, 65.9, 55.3, 32.8, 28.4, 27.6, 27.2, 26.6, 15.8; IR 3024, 2927, 2856, 2313, 2262, 1651, 1476, 1445, 1420, 1387, 1347, 1314, 1237, 1201, 1149, 1105, 1022, 915, 855, 830, 786, 688, 500 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 204 (2), 203 ($[\text{M}^+]$ 11), 202 (13), 188 (12), 175 (37), 174 (28), 162 (11), 161 (10), 160 (19), 149 (15), 148 (11), 147 (19), 146 (16), 145 (10), 135 (21), 133 (11), 132 (21), 120 (10), 112 (11), 111 (10), 109 (34), 97 (28), 95 (57), 94 (40), 93 (21), 92 (46), 91 (18), 84 (25), 83 (100), 81 (29), 80 (12), 79 (62), 77 (17), 70 (25), 69 (20), 68 (26), 67 (60), 66 (21), 65 (59), 64 (18), 57 (19), 55 (64), 54 (10), 53 (20), 43 (26), 42 (13), 41 (74), 40 (10), 39 (46), 29 (21), 27 (24);

HR-MS (EI) ($C_{13}H_{17}NO$) ber. 203.1310, gef. 203.1310; $C_{13}H_{17}NO$ (203.29) ber. C, 76.81; H, 8.43; N, 6.89; gef. C, 76.97; H, 8.40; N, 7.03.

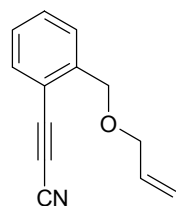
6-(1-Vinyl-allyloxy)-hex-2-ynitril (**380**)



348 (400 mg, 2.663 mmol) wird nach **AAV 13** mit *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 2.16 ml, 3.462 mmol, 1.3 Äq.) und Tosylcyanid (724 mg, 3.994 mmol, 1.5 Äq.) in THF (10 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (30:1) erhält man **380** als farblose Flüssigkeit (261 mg, 1.490 mmol, 56 % d. Th.).

R_f 0.26 (Hexan/Ethylacetat 10:1); 1H NMR (300.1 MHz, $CDCl_3$) δ 5.74 (ddd, 2H, $J = 17.1, 10.3, 6.5$ Hz), 5.22 (ddd, 2H, $J = 17.2, 1.4, 1.2$ Hz), 5.18 (dt, 2H, $J = 10.3, 1.4, 1.2$ Hz), 4.13 (tm, 1H, $J = 6.5$ Hz), 3.46 (t, 2H, $J = 5.8$ Hz), 2.47 (t, 2H, $J = 7.1$ Hz), 1.84 (tt, 2H, $J = 7.0, 5.9$ Hz); ^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ 137.3, 116.8, 105.2, 87.0, 82.1, 65.7, 55.3, 27.4, 15.9; IR 3088, 3016, 2982, 2961, 2935, 2866, 2314, 2263, 2148, 1638, 1477, 1442, 1420, 1351, 1304, 1192, 1122, 1094, 991, 928, 689, 638, 501 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 175 ($[M^+]$ 2), 174 (7), 160 (8), 148 (7), 146 (7), 132 (11), 130 (6), 119 (8), 118 (8), 109 (17), 105 (7), 92 (39), 84 (35), 83 (47), 78 (10), 68 (10), 67 (99), 66 (20), 65 (62), 64 (19), 57 (37), 56 (21), 55 (100), 53 (7), 52 (7), 51 (7), 42 (10), 41 (52), 39 (51), 29 (22), 28 (10), 27 (32); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($C_{11}H_{13}NO + H$) ber. 176.1075, gef. 176.1075; $C_{11}H_{13}NO$ (175.23) ber. C, 75.40; H, 7.48; N, 7.99; gef. C, 75.32; H, 7.42; N, 8.06.

(2-Allyloxymethyl-phenyl)-propinnitril (**381**)

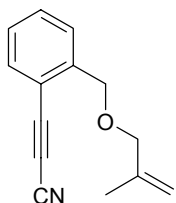


356 (800 mg, 4.646 mmol) wird nach **AAV 13** mit *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 3.77 ml, 6.039 mmol, 1.3 Äq.) und Tosylcyanid (1.262 g, 6.969 mmol, 1.5 Äq.) in THF (10 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 4 cm) mit Hexan/Ethylacetat (40:1) wird **381** als farbloses Öl isoliert (440 mg, 2.231 mmol, 48 % d. Th.).

R_f 0.27 (Hexan/Ethylacetat 10:1); 1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.64 (d, 1H, $J = 7.6$ Hz), 7.57 - 7.52 (m, 2H), 7.39 - 7.33 (m, 1H), 5.99 (dtt, 1H, $J = 17.2, 10.4, 5.6$ Hz), 5.35 (dd(t), 1H, $J = 17.3, 1.7, 1.6$ Hz), 5.24 (dd(t), 1H, $J = 10.4, 1.5, 1.3$ Hz), 4.65 (s, 2H), 4.10 (dt, 2H, $J = 5.6, 1.4$ Hz); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 144.1, 134.9, 134.7, 132.2, 128.6, 128.1, 117.4, 105.7, 81.4, 72.1, 70.1, 66.9; IR 3074, 3019, 2982, 2923, 2855, 2263, 2142, 1647, 1597, 1570, 1449, 1422, 1385, 1346, 1263, 1198, 1120, 1084, 1016, 990, 928, 762, 710, 545, 492 cm^{-1} ;

MS (EI) m/z (rel. Intensität) 197 ($[M^+]$ 4), 196 (16), 182 (4), 168 (8), 153 (10), 141 (20), 140 (100), 128 (12), 118 (7), 114 (9), 113 (14), 101 (5), 77 (5), 63 (5), 41 (13); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($C_{13}H_{11}NO + H$) ber. 198.0919, gef. 198.0920; $C_{13}H_{11}NO$ (197.24) ber. C, 79.17; H, 5.62; N, 7.10; gef. C, 79.12; H, 5.54; N, 7.15.

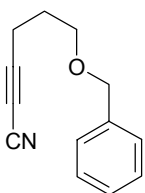
[2-(2-Methyl-allyloxymethyl)-phenyl]-propinnitril (**382**)



357 (1.108 g, 5.947 mmol) wird nach **AAV 13** mit ⁿButyllithium (1.6 M in Hexan, 4.83 ml, 7.731 mmol, 1.3 Äq.) und Tosylcyanid (1.620 g, 8.921 mmol, 1.5 Äq.) in THF (20 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 4 cm) mit Hexan/Ethylacetat (40:1) wird **382** als farbloses Öl isoliert (618 mg, 2.925 mmol, 49 % d. Th.).

R_f 0.29 (Hexan/Ethylacetat 10:1); 1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.64 (m, 1H), 7.59 - 7.52 (m, 2H), 7.40 - 7.32 (m, 1H), 5.03 (m, 1H), 4.96 (m, 1H), 4.63 (s, 2H), 4.01 (br. s, 2H), 1.79 (d, 3H, $J = 1.2$ Hz); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 144.2, 142.5, 134.7, 132.3, 128.7, 128.1, 116.5, 112.6, 105.7, 81.5, 75.1, 69.9, 66.9, 19.6; IR 3074, 3029, 2974, 2919, 2854, 2746, 2361, 2264, 2208, 2142, 1657, 1598, 1483, 1449, 1373, 1363, 1349, 1254, 1197, 1162, 1121, 1087, 1043, 986, 955, 902, 762, 710, 617, 545 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 211 ($[M^+]$ 2), 210 (8), 196 (20), 182 (4), 170 (8), 156 (7), 141 (43), 140 (100), 128 (6), 114 (17), 113 (17), 101 (4), 88 (4), 77 (4), 63 (6), 56 (10), 55 (10), 43 (6), 41 (9), 40 (6), 39 (13), 29 (9); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($C_{14}H_{13}NO + H$) ber. 212.1075, gef. 212.1074; $C_{14}H_{13}NO$ (211.26) ber. C, 79.59; H, 6.20; N, 6.63; gef. C, 79.54; H, 6.25; N, 6.76.

6-Benzyloxy-hex-2-innitril (**383**)



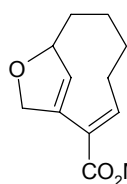
Nach **AAV 13** wird **333** (500 mg, 2.870 mmol) mit ⁿButyllithium (1.6 M in Hexan, 2.33 ml, 3.731 mmol, 1.3 Äq.) und Tosylcyanid (780 mg, 4.305 mmol, 1.5 Äq.) in THF (10 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (40:1) wird **383** als farbloses Öl erhalten (355 mg, 1.781 mmol, 62 % d. Th.).

R_f 0.24 (Hexan/Ethylacetat 10:1); 1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.47 - 7.18 (m, 5H), 4.51 (s, 2H), 3.55 (t, 2H, $J = 5.9$ Hz), 2.52 (t, 2H, $J = 7.1$ Hz), 1.88 (tt, 2H, $J = 7.1, 6.0$ Hz); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 138.8, 128.7, 128.0, 128.0, 105.6, 87.7, 73.3, 68.3, 55.3, 27.8, 16.2; IR 3087, 3064, 3031, 2959, 2933, 2860, 2797, 2313, 2262, 2148, 1595, 1495, 1479, 1454, 1419, 1365, 1328, 1285, 1205, 1144, 1105, 1078, 1028, 908, 888, 812, 737, 699, 654, 611,

585, 557, 501 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 199 ($[\text{M}^+]$ 5), 198 (13), 171 (7), 158 (6), 129 (5), 107 (6), 105 (7), 92 (16), 91 (100), 79 (12), 77 (9), 65 (20), 51 (6), 40 (7), 39 (7); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO} + \text{H}$) ber. 200.1075, gef. 200.1078.

6.10 Platin-katalysierte Cycloisomerisierungen von Eninen

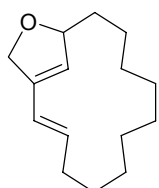
9-Oxa-bicyclo[6.2.1]undeca-1(11),2-dien-2-carbonsäure-methylester (384)



Eine Lösung von **262** (260 mg, 1.248 mmol) in Toluol (20 ml) wird mit PtCl_2 (16.6 mg, 0.062 mmol, 5 Mol-%) versetzt. Die Suspension wird 96 h auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 20 \text{ cm}$, $\varnothing = 2 \text{ cm}$) mit Pentan/MTBE (10:1 \rightarrow 4:1) gereinigt. Man erhält **384** als farbloses Öl (34.0 mg, 0.163 mmol, 13 % d. Th.).

R_f 0.32 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.05 (dd, 1H, $J = 7.1, 3.0 \text{ Hz}$), 5.69 (m, 1H), 5.11 (m, 1H), 4.79 (ddd, 1H, $J = 12.0, 2.3, 1.6 \text{ Hz}$), 4.49 (ddd, 1H, $J = 12.0, 4.4, 1.7 \text{ Hz}$), 3.71 (s, 3H), 2.61 (dtd, 1H, $J = 19.9, 7.1, 1.6 \text{ Hz}$), 2.23 (ddt, 1H, $J = 19.9, 11.2, 2.6 \text{ Hz}$), 1.95 (m, 1H), 1.81 - 1.69 (m, 2H), 1.47 - 1.25 (m, 2H), 1.04 - 0.90 (m, 1H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 167.1, 147.7, 130.2, 129.4, 128.6, 86.1, 79.4, 52.1, 36.9, 33.1, 29.1, 23.3; IR 3076, 3017, 2926, 2873, 2845, 1721, 1655, 1618, 1482, 1456, 1435, 1413, 1384, 1346, 1245, 1223, 1196, 1175, 1097, 1072, 1055, 1029, 960, 939, 889, 827, 758, 741, 727, 633 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 208 ($[\text{M}^+]$ 1), 193 (3), 180 (5), 179 (14), 177 (18), 176 (66), 165 (9), 161 (9), 152 (15), 149 (44), 148 (57), 147 (92), 135 (10), 134 (13), 133 (26), 131 (20), 121 (30), 120 (37), 119 (61), 109 (13), 108 (14), 107 (25), 106 (12), 105 (36), 94 (11), 93 (49), 92 (21), 91 (100), 82 (12), 81 (40), 80 (10), 79 (51), 78 (17), 77 (58), 69 (13), 68 (13), 67 (30), 65 (33), 63 (10), 59 (23), 55 (23), 53 (21), 52 (10), 51 (19), 43 (15), 41 (35), 39 (44), 27 (15); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3 + \text{H}$) ber. 209.1178, gef. 209.1169; $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (208.25) ber. C, 69.21; H, 7.74; gef. C, 69.15; H, 7.70.

(*E*)-14-Oxa-bicyclo[11.2.1]hexadeca-1(16),2-dien (389)

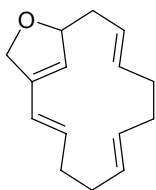


Eine Lösung von **278** (500 mg, 2.269 mmol) in Toluol (20 ml) wird mit PtCl_2 (30.2 mg, 0.113 mmol, 5 Mol-%) versetzt. Es wird 96 h auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 20 \text{ cm}$, $\varnothing = 2 \text{ cm}$) mit Pentan/MTBE

(20:1) gereinigt. Man erhält **389** als schwach gelbes Öl (243 mg, 1.103 mmol, 49 % d. Th.).

R_f 0.35 (Hexan/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3) δ 6.18 (d, 1H, $J = 15.7$ Hz), 5.58 (m, 1H), 5.47 (ddd, 1H, $J = 15.9, 10.5, 4.8$ Hz), 5.13 (m, 1H), 4.85 (m, 1H), 4.68 (dt, 1H, $J = 11.7, 2.4$ Hz), 2.34 (m, 1H), 1.96 (m, 1H), 1.82 (m, 1H), 1.67 - 0.97 (m, 15H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3) δ 138.2, 133.0, 125.6, 123.7, 86.0, 74.7, 34.6, 33.8, 28.5, 28.1, 27.5, 27.5, 27.3, 26.6, 24.3; IR 2926, 2856, 1653, 1602, 1459, 1349, 1265, 1155, 1053, 971, 894, 860, 847, 805, 769, 731, 704 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 221 (6), 220 ($[\text{M}^+]$ 42), 177 (2), 163 (2), 149 (7), 135 (16), 121 (41), 108 (37), 107 (49), 95 (34), 94 (46), 93 (14), 91 (14), 83 (12), 82 (100), 81 (21), 79 (42), 77 (22), 67 (21), 55 (25), 41 (35), 39 (13), 29 (10); HR-MS (EI) ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$) ber. 220.1827, gef. 220.1827; $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ (220.36) ber. C, 81.76; H, 10.98; gef. C, 81.80; H, 10.91.

(2E,6E,10E)-14-Oxa-bicyclo[11.2.1]hexadeca-1(16),2,6,10-tetraen (**390**)



Eine Lösung von **271** (158 mg, 0.730 mmol) in Toluol (15 ml) wird mit PtCl_2 (9.7 mg, 0.037 mmol, 5 Mol-%) versetzt. Es wird 96 h auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flash-chromatographie an Kieselgel ($l = 20$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Pentan/MTBE (20:1)

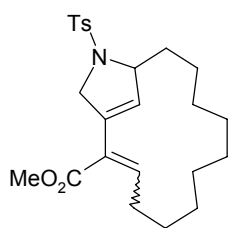
gereinigt. Man erhält **390** als farbloses Öl (86.0 mg, 0.398 mmol, 54 % d. Th.).

R_f 0.39 (Hexan/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3) δ 5.96 (d, 1H, $J = 16.1$ Hz), 5.41 (d, 1H, $J = 1.4$ Hz), 5.31 (m, 1H), 5.15 - 4.90 (m, 5H), 4.60 (d, 1H, $J = 11.5$ Hz), 4.44 (ddd, 1H, $J = 11.6, 4.5, 1.8$ Hz), 2.46 (m, 1H), 2.36 - 2.16 (m, 4H), 2.03 - 1.73 (m, 5H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3) δ 138.8, 135.2, 133.9, 131.4, 128.7, 125.4, 124.7, 123.4, 85.1, 75.2, 38.8, 33.5, 32.3, 32.2, 31.7; IR 3024, 2984, 2917, 2840, 1689, 1662, 1614, 1467, 1433, 1349, 1300, 1272, 1193, 1059, 1037, 1018, 960, 890, 840, 828, 776, 680 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 216 ($[\text{M}^+]$ 2), 201 (2), 188 (2), 187 (3), 173 (2), 160 (3), 148 (3), 147 (2), 135 (3), 134 (3), 109 (4), 108 (45), 107 (100), 91 (5), 81 (5), 80 (10), 79 (41), 77 (12), 67 (7), 66 (4), 65 (4), 55 (4), 54 (7), 53 (5), 51 (3), 41 (9), 39 (9), 27 (4); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O} + \text{H}$) ber. 217.1592, gef. 217.1586; $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}$ (216.32) ber. C, 83.29; H, 9.32; gef. C, 83.38; H, 9.40.

14-(Toluol-4-sulfonyl)-14-aza-bicyclo[11.2.1]hexadeca-1(16),2-dien-2-carbonsäuremethylester (**397**)

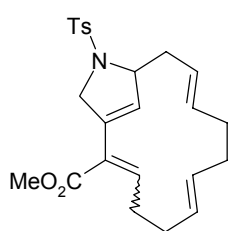
285 ($E:Z = 4.7:1$) (124 mg, 0.287 mmol) wird in Toluol gelöst. Nach Zugabe von PtCl_2 (7.6 mg, 0.029 mmol, 10 Mol-%) wird 96 h auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum

entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 25 \text{ cm}$, $\varnothing = 2 \text{ cm}$) mit Pentan/MTBE (10:1 \rightarrow 5:1) gereinigt. Neben Mischfraktionen, welche nicht weiter getrennt werden können, erhält man **397** als schwach gelbes Öl (19.0 mg, 0.044 mmol, 15 % d. Th.).



R_f 0.23 (Hexan/Ethylacetat 4:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3) δ 7.74 (AA'XX', 2H), 7.30 (AA'XX', 2H), 7.01 (t, 1H, $J = 8.3 \text{ Hz}$), 5.34 (m, 1H), 4.55 (m, 2H), 3.96 (ddd, 1H, $J = 14.8, 5.5, 2.1 \text{ Hz}$), 3.60 (s, 3H), 2.40 (s, 3H), 2.22 (m, 1H), 2.14 - 1.91 (m, 2H), 1.62 - 1.15 (m, 15H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3) δ 166.2, 148.1, 143.2, 135.0, 133.3, 129.6, 129.1, 127.4, 126.4, 67.4, 58.3, 51.8, 33.7, 28.2, 27.2, 25.6, 25.2, 24.9, 23.5, 22.5, 21.5, 19.9; IR 3064, 3028, 2928, 2860, 1718, 1626, 1598, 1495, 1457, 1436, 1400, 1346, 1257, 1239, 1200, 1162, 1095, 1051, 1018, 949, 861, 814, 763, 730, 708, 669, 591, 547, 508 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 433 (5), 432 (16), 431 ($[\text{M}^+]$ 54), 399 (7), 372 (8), 305 (10), 300 (13), 293 (11), 277 (17), 276 (82), 244 (22), 216 (37), 155 (24), 132 (14), 118 (17), 106 (13), 105 (11), 104 (14), 92 (17), 91 (100), 80 (16), 79 (13), 77 (11), 65 (16), 55 (12), 41 (17); HR-MS (EI) ($\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{NO}_4\text{S}$) ber. 431.2130, gef. 431.2127; $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{NO}_4\text{S}$ (431.60) ber. C, 66.79; H, 7.71; N, 3.25; gef. C, 66.88; H, 7.65; N, 3.16.

(6E,10E)-14-(Toluol-4-sulfonyl)-14-aza-bicyclo[11.2.1]hexadeca-1(16),2,6,10-tetraen-2-carbonsäure-methylester (398)

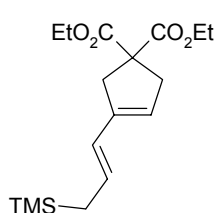


282 (220 mg, 0.514 mmol) wird in Toluol gelöst und mit PtCl_2 (13.7 mg, 0.051 mmol, 10 Mol-%) versetzt. Die Suspension wird 96 h auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 20 \text{ cm}$, $\varnothing = 2 \text{ cm}$) mit Pentan/MTBE (10:1 \rightarrow 5:1) gereinigt. Neben Mischfraktionen, welche nicht weiter getrennt werden können, erhält man **398** als farbloses Öl (35.0 mg, 0.082 mmol, 16 % d. Th.).

R_f 0.28 (Hexan/Ethylacetat 4:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3) δ 7.70 (AA'XX', 2H), 7.26 (AA'XX', 2H), 6.09 (dd, 1H, $J = 8.7, 7.1 \text{ Hz}$), 5.43 - 5.32 (m, 1H), 5.36 (m, 1H), 5.26 - 5.06 (m, 3H), 4.60 (m, 1H), 4.36 (dt, 1H, $J = 14.2, 1.7 \text{ Hz}$), 3.95 (ddd, 1H, $J = 14.1, 4.5, 1.9 \text{ Hz}$), 3.69 (s, 3H), 2.68 (m, 1H), 2.55 - 1.90 (m, 9H), 2.39 (s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3) δ 166.3, 146.1, 143.3, 137.3, 135.3, 134.7, 134.4, 129.6, 128.0, 127.2, 126.6, 126.1, 124.6, 66.0, 56.7, 51.4, 38.8, 33.4, 32.1, 31.5, 27.7, 21.5; IR 3434, 3063, 3028, 2982, 2948, 2921, 2851, 1719, 1628, 1598, 1495, 1435, 1380, 1344, 1305, 1290, 1269, 1208, 1158, 1095, 1050, 1017, 969, 852,

815, 756, 735, 708, 669, 626, 591, 547 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 429 (3), 428 (9), 427 ($[\text{M}^+]$ 31), 368 (11), 319 (29), 318 (93), 293 (13), 287 (10), 272 (38), 259 (11), 258 (16), 212 (14), 164 (24), 158 (11), 155 (36), 132 (24), 105 (10), 104 (26), 92 (13), 91 (100), 79 (12), 77 (16), 67 (11), 65 (17), 59 (11), 41 (14); HR-MS (EI) ($\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{NO}_4\text{S}$) ber. 427.1817, gef. 427.1827; $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{NO}_4\text{S}$ (427.56) ber. C, 67.42; H, 6.84; N, 3.28; gef. C, 67.36; H, 6.73; N, 3.19.

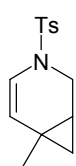
3-((*E*)-3-Trimethylsilylpropenyl)-cyclopent-3-en-1,1-dicarbonsäure-diethylester (**401**)



293 (630 mg, 1.941 mmol) wird in Toluol (30 ml) gelöst und mit PtCl_2 (26.0 mg, 0.097 mmol, 5 Mol-%) versetzt. Es wird 48 h auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 20$ cm, $\varnothing = 4$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) gereinigt. Eine weitere Reinigung erfolgt über präparative HPLC (Shimadzu LC-6B, Gilson M 202; 125 mm Rainin 20.0 mm i. D.; Nucleosil-7-100-C18/A, 95/26; Methanol/Wasser = 75:25; Flußgeschw.: 9.9 ml/min). Man erhält **401** als farbloses Öl (sehr instabil, ca. 30 % d. Th.).

R_f 0.32 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 6.04 (d, 1H, $J = 15.5$ Hz), 5.62 (dt, 1H, $J = 16.0, 8.3$ Hz), 5.33 (br. s, 1H), 4.16 (q, 4H, $J = 7.1$ Hz), 3.04 (s, 2H), 3.02 (s, 2H), 1.55 (d, 2H, $J = 8.6$ Hz), 1.23 (t, 6H, $J = 7.1$ Hz), 0.00 (s, 9H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 172.5, 140.3, 129.7, 124.8, 122.4, 61.9, 59.1, 40.9, 40.0, 24.0, 14.2, -1.9; IR 2982, 2955, 2904, 1734, 1660, 1615, 1465, 1446, 1390, 1367, 1298, 1249, 1193, 1096, 1068, 1018, 966, 929, 860, 755, 695 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 326 (6), 325 (14), 324 ($[\text{M}^+]$ 26), 309 (6), 273 (13), 266 (12), 251 (31), 250 (15), 235 (11), 221 (13), 207 (21), 206 (13), 193 (15), 181 (14), 179 (89), 178 (61), 177 (47), 163 (11), 161 (10), 152 (11), 151 (18), 150 (13), 133 (33), 132 (26), 131 (18), 108 (17), 106 (11), 105 (100), 104 (30), 103 (36), 91 (14), 83 (10), 79 (11), 77 (11), 75 (37), 73 (31), 67 (10), 59 (16), 55 (11), 43 (10), 29 (25).

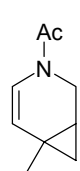
6-Methyl-3-(toluol-4-sulfonyl)-3-aza-bicyclo[4.1.0]hept-4-en (**423**)



Eine Lösung von **171** (100 mg, 0.380 mmol) in Toluol (20 ml) wird mit PtCl_2 (5.0 mg, 0.019 mmol, 5 Mol-%) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 48 h bei 80 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 15$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) gereinigt. **423** wird als farbloses Öl erhalten (59.0 mg, 0.224 mmol, 59 % d. Th.).

R_f 0.42 (Hexan/Ethylacetat 4:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3) δ 7.65 (AA'XX', 2H), 7.31 (AA'XX', 2H), 6.30 (d, 1H, $J = 8.1$ Hz), 5.23 (d, 1H, $J = 8.1$ Hz), 3.84 (d, 1H, $J = 11.5$ Hz), 3.03 (dd, 1H, $J = 11.5, 2.8$ Hz), 2.42 (s, 3H), 1.26 (m, 1H), 1.09 (s, 3H), 0.57 (dd, 1H, $J = 8.1, 4.4$ Hz), 0.45 (t, 1H, $J = 5.0$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3) δ 143.6, 134.9, 129.7, 127.0, 120.2, 116.5, 40.9, 25.7, 23.2, 21.5, 20.8, 12.7; IR 3065, 2955, 2925, 2871, 1645, 1597, 1494, 1449, 1403, 1348, 1306, 1289, 1264, 1224, 1166, 1116, 1091, 1026, 1005, 970, 941, 872, 815, 779, 754, 711, 667, 629, 546 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 263 ($[\text{M}^+]$ 18), 262 (13), 248 (5), 198 (7), 155 (20), 109 (8), 108 (100), 107 (15), 106 (14), 105 (5), 94 (12), 93 (13), 92 (11), 91 (53), 81 (29), 80 (17), 79 (19), 77 (7), 68 (6), 67 (7), 65 (19), 53 (15), 42 (9), 41 (20), 39 (13), 30 (6), 27 (6); HR-MS (EI) ($\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}$) ber. 263.0980, gef. 263.0965.

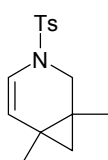
1-(6-Methyl-3-aza-bicyclo[4.1.0]hept-4-en-3-yl)-ethanon (425)



168 (250 mg, 1.653 mmol) wird in Toluol (25 ml) gelöst und mit PtCl_2 (22.0 mg, 0.083 mmol, 5 Mol-%) versetzt. Es wird 48 h auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 20$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (3:1) gereinigt. **425** wird als schwach gelbes Öl erhalten (61.0 mg, 0.403 mmol, 24 % d. Th.).

R_f 0.35 (Hexan/Ethylacetat 1:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 6.72 (d, $J = 8.3$ Hz), 6.18 (d, $J = 8.1$ Hz) [1H], 5.28 (m, 1H), 4.36 (d, $J = 13.0$ Hz), 3.82 (d, $J = 11.9$ Hz) [1H], 3.46 (dd, $J = 11.9, 3.1$ Hz), 2.98 (dd, $J = 13.0, 3.1$ Hz), 2.07 (s, 3H), 1.39 (m, 1H), 1.19 (s, 3H), 0.75 (dd, 1H, $J = 8.4, 4.2$ Hz), 0.67 (t, $J = 4.9$ Hz), 0.59 (t, $J = 4.9$ Hz) [1H]; $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 169.1, 169.0, 121.9, 120.3, 117.6, 117.0, 41.9, 37.5, 25.5, 23.3, 23.2, 22.3, 22.2, 21.5, 21.4, 13.8, 13.7; IR 3066, 2995, 2949, 2928, 2869, 1668, 1636, 1449, 1418, 1387, 1348, 1290, 1245, 1224, 1096, 1031, 960, 945, 872, 782, 716, 660, 576 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 152 (5), 151 ($[\text{M}^+]$ 46), 150 (25), 136 (5), 109 (21), 108 (100), 94 (61), 93 (15), 81 (16), 80 (16), 79 (13), 68 (8), 67 (8), 53 (11), 43 (55), 41 (19), 39 (19); HR-MS (CI, *i*-Butan) ($\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO} + \text{H}$) ber. 151.0997, gef. 151.0998; $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}$ (151.21) ber. C, 71.49; H, 8.67; N, 9.26; gef. C, 71.59; H, 8.62; N, 9.18.

1,6-Dimethyl-3-(toluol-4-sulfonyl)-3-aza-bicyclo[4.1.0]hept-4-en (426)

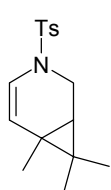


Eine Lösung von **193** (70.0 mg, 0.252 mmol) in Toluol (10 ml) wird mit PtCl_2 (3.4 mg, 0.013 mmol, 5 Mol-%) versetzt. Die Suspension wird 12 h auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch

Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 20 \text{ cm}$, $\varnothing = 2 \text{ cm}$) mit Hexan/Ethylacetat (10:1) gereinigt. Man erhält **426** als farblosen Feststoff (48.0 mg, 0.173 mmol, 69 % d. Th.).

Schmp. 55 - 56 °C; R_f 0.41 (Hexan/Ethylacetat 4:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.63 (AA'XX', 2H), 7.34 (AA'XX', 2H), 6.22 (dd, 1H, $J = 7.9, 1.0 \text{ Hz}$), 5.19 (d, 1H, $J = 8.0 \text{ Hz}$), 3.75 (d, 1H, $J = 11.3 \text{ Hz}$), 2.65 (dd, 1H, $J = 11.3, 0.6 \text{ Hz}$), 2.42 (s, 3H), 1.11 (s, 3H), 1.10 (s, 3H), 0.69 (d, 1H, $J = 4.3 \text{ Hz}$), 0.33 (dd, 1H, $J = 4.3, 1.0 \text{ Hz}$); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 144.3, 135.2, 130.1, 127.3, 120.3, 118.5, 47.0, 29.7, 26.3, 21.6, 18.8, 18.0, 17.5; IR 3061, 2987, 2947, 2925, 2873, 1645, 1598, 1494, 1448, 1398, 1350, 1306, 1274, 1244, 1176, 1163, 1133, 1114, 1090, 1041, 990, 938, 901, 815, 844, 815, 739, 709, 697, 668, 636, 574, 556, 545 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 278 (5), 277 ($[\text{M}^+]$ 25), 262 (6), 212 (3), 155 (8), 123 (9), 122 (100), 121 (14), 108 (50), 107 (35), 106 (36), 105 (11), 95 (27), 94 (29), 93 (16), 91 (37), 81 (13), 79 (16), 77 (11), 67 (10), 65 (16), 55 (12), 41 (17), 39 (13); HR-MS (EI) ($\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$) ber. 277.1137, gef. 277.1138; $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$ (277.39) ber. C, 64.95; H, 6.90; N, 5.05; gef. C, 65.08; H, 6.84; N, 4.96.

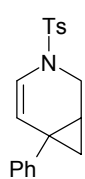
6,7,7-Trimethyl-3-(toluol-4-sulfonyl)-3-aza-bicyclo[4.1.0]hept-4-en (**427**)



Eine Lösung von **192** (180 mg, 0.618 mmol) in Toluol (15 ml) wird mit PtCl_2 (16.4 mg, 0.031 mmol, 10 Mol-%) versetzt. Es wird 72 h auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 20 \text{ cm}$, $\varnothing = 2 \text{ cm}$) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) gereinigt.

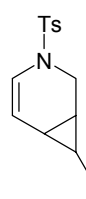
Man erhält **427** als farblosen Feststoff (85.0 mg, 0.292 mmol, 47 % d. Th.).

Schmp. 76 - 78 °C; R_f 0.45 (Hexan/Ethylacetat 4:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.66 (AA'XX', 2H), 7.33 (AA'XX', 2H), 6.52 (d, 1H, $J = 8.4 \text{ Hz}$), 4.88 (dd, 1H, $J = 8.4, 0.8 \text{ Hz}$), 3.45 (dd, 1H, $J = 12.2, 1.8 \text{ Hz}$), 3.37 (dd, 1H, $J = 12.1, 5.9 \text{ Hz}$), 2.42 (s, 3H), 1.11 (s, 3H), 1.07 (s, 3H), 0.74 (m, 1H), 0.72 (s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 144.3, 135.1, 130.0, 127.4, 121.8, 111.0, 38.9, 28.4, 28.2, 22.9, 21.6, 19.8, 19.1, 16.2; IR 3100, 3048, 2985, 2922, 2870, 1644, 1599, 1494, 1466, 1402, 1379, 1357, 1341, 1312, 1261, 1253, 1206, 1170, 1154, 1101, 1045, 1026, 1016, 975, 962, 899, 811, 771, 731, 710, 694, 655, 634, 625, 564, 550, 535 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 292 (3), 292 (8), 291 ($[\text{M}^+]$ 41), 290 (10), 276 (9), 248 (4), 155 (9), 137 (10), 136 (100), 121 (28), 120 (19), 119 (42), 107 (17), 94 (40), 93 (41), 91 (36), 80 (11), 65 (11), 43 (7), 41 (17); HR-MS (EI) ($\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{S}$) ber. 291.1293, gef. 291.1290; $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{S}$ (291.42) ber. C, 65.95; H, 7.26; N, 4.81; gef. C, 65.82; H, 7.34; N, 4.74.

6-Phenyl-3-(toluol-4-sulfonyl)-3-aza-bicyclo[4.1.0]hept-4-en (428)

PtCl₂ (3.3 mg, 0.012 mmol, 5 Mol-%) wird zu einer Lösung von **172** (80.0 mg, 0.246 mmol) in Toluol (10 ml) gegeben, und es wird 36 h auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 15 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1) gereinigt. Man erhält **428** als farblosen Feststoff (62.0 mg, 0.191 mmol, 78 % d. Th.).

Schmp. 103 - 105 °C; R_f 0.37 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.68 (AA'XX', 2H), 7.37 (AA'XX', 2H), 7.30 - 7.23 (m, 2H), 7.19 - 7.14 (m, 3H), 6.45 (dd, 1H, J = 8.2, 0.7 Hz), 5.52 (dd, 1H, J = 8.3, 0.8 Hz), 3.97 (m, 1H), 3.15 (dd, 1H, J = 11.7, 2.7 Hz), 2.44 (s, 3H), 1.74 (m, 1H), 1.36 (ddd, 1H, J = 9.1, 5.0, 0.5 Hz), 0.86 (dd, 1H, J = 5.8, 5.2 Hz); ¹³C NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂) δ 144.5, 144.1, 135.1, 130.2, 128.7, 127.4, 127.1, 126.5, 121.3, 115.1, 41.0, 29.0, 22.0, 21.6, 21.2.; IR 2923, 2876, 1635, 1595, 1492, 1444, 1397, 1377, 1338, 1308, 1280, 1245, 1162, 1119, 1098, 1036, 985, 951, 920, 902, 869, 817, 764, 722, 710, 697, 674, 642, 609, 566, 542 cm⁻¹; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 327 (7), 326 (23), 325 ([M⁺] 100), 324 (58), 171 (13), 170 (100), 169 (27), 168 (46), 156 (13), 155 (12), 154 (8), 153 (9), 144 (10), 143 (76), 142 (29), 141 (34), 129 (10), 128 (45), 127 (11), 115 (30), 103 (8), 92 (10), 91 (57), 77 (8), 65 (23), 41 (14), 39 (11); HR-MS (EI) (C₁₉H₁₉NO₂S) ber. 325.1137, gef. 325.1134; C₁₉H₁₉NO₂S (325.43) ber. C, 70.12; H, 5.89; N, 4.30; gef. C, 69.89; H, 5.80; N, 3.94.

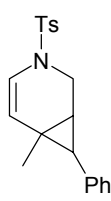
7-Phenyl-3-(toluol-4-sulfonyl)-3-aza-bicyclo[4.1.0]hept-4-en (429)

Eine Lösung von **183** (125 mg, 0.384 mmol) in Toluol (10 ml) wird mit PtCl₂ (5.1 mg, 0.019 mmol, 5 Mol-%) versetzt, und es wird 12 h auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1) gereinigt. Man erhält **429** als farblosen Feststoff (57.0 mg, 0.175 mmol, 46 % d. Th.).

Schmp. [Zersetzung] 118 - 122 °C; R_f 0.29 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.68 (AA'XX', 2H), 7.39 (AA'XX', 2H), 7.21 (m, 2H), 7.12 (m, 1H), 6.80 (m, 2H), 6.40 (d, 1H, J = 8.0 Hz), 5.53 (dd, 1H, J = 8.0, 5.4 Hz), 4.01 (d, 1H, J = 12.1 Hz), 3.14 (dd, 1H, J = 12.1, 2.9 Hz), 2.47 (s, 3H), 1.92 (m, 1H), 1.58 (m, 1H), 1.46 (m, 1H); ¹³C NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂) δ 144.5, 141.0, 135.1, 130.3, 128.6, 127.4, 126.1, 125.6, 121.7, 111.6, 40.5, 31.5, 29.4, 21.6, 19.8; IR 3103, 3084, 3063, 3040, 2918, 5874, 2840, 1638, 1602, 1580, 1502, 1493, 1458, 1398, 1381, 1362, 1346, 1304, 1263, 1248, 1214, 1169, 1134, 1105, 1034, 1016, 1009, 972, 945, 916, 889, 837, 816, 800, 751, 719, 706, 686, 648, 633, 564, 551,

511 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 326 (10), 325 ($[\text{M}^+]$ 44), 324 (19), 234 (4), 171 (13), 170 (100), 169 (15), 168 (17), 153 (10), 143 (16), 141 (11), 128 (16), 115 (14), 92 (19), 91 (85), 65 (12), 53 (40), 42 (7); HR-MS (EI) ($\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$) ber. 325.1137, gef. 325.1137; $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$ (325.43) ber. C, 70.12; H, 5.89; N, 4.30; gef. C, 69.85; H, 6.06; N, 4.22.

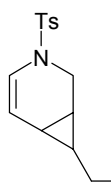
6-Methyl-7-phenyl-3-(toluol-4-sulfonyl)-3-aza-bicyclo[4.1.0]hept-4-en (430)



Eine Lösung von **194** (45.0 mg, 0.133 mmol) in Toluol (10 ml) wird mit PtCl_2 (3.5 mg, 0.013 mmol, 10 Mol-%) versetzt, und es wird 12 h auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 15$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1) gereinigt. Man erhält **430** als farbloses Öl (28.0 mg, 0.082 mmol, 62 % d. Th.).

Schmp. [Zersetzung] 117 - 123 °C; R_f 0.40 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.65 (AA'XX', 2H), 7.32 (AA'XX', 2H), 7.27 - 7.12 (m, 3H), 6.98 (m, 2H), 6.38 (d, 1H, $J = 8.2$ Hz), 5.32 (d, 1H, $J = 8.2$ Hz), 4.00 (d, 1H, $J = 11.6$ Hz), 3.10 (dd, 1H, $J = 11.6, 2.6$ Hz), 2.39 (s, 3H), 1.86 (d, 1H, $J = 6.0$ Hz), 1.81 (dm, 1H, $J = 6.0$ Hz), 0.83 (s, 3H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 144.4, 137.7, 135.0, 130.2, 128.9, 128.3, 127.3, 126.4, 120.9, 117.8, 40.7, 36.1, 29.7, 21.6, 20.7, 17.6; IR 3102, 3057, 3017, 2968, 2924, 2866, 1647, 1600, 1499, 1471, 1453, 1407, 1383, 1348, 1302, 1275, 1253, 1224, 1165, 1103, 1089, 1075, 1005, 982, 958, 936, 913, 882, 843, 814, 803, 789, 752, 715, 672, 634, 594, 549, 516 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 340 (11), 339 ($[\text{M}^+]$ 47), 338 (18), 324 (8), 185 (14), 184 (100), 169 (11), 168 (11), 141 (8), 115 (10), 106 (9), 93 (11), 91 (64), 65 (7); HR-MS (EI) ($\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{S}$) ber. 339.1293, gef. 339.1293; $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{S}$ (339.46) ber. C, 70.77; H, 6.24; N, 4.13; gef. C, 70.63; H, 6.18; N, 4.06.

3-(Toluol-4-sulfonyl)-7-trimethylsilanylmethyl-3-aza-bicyclo[4.1.0]hept-4-en (431)

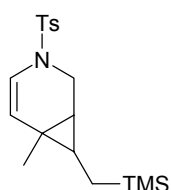


Eine Lösung von **289** ($E:Z = 3.7:1$) (113 mg, 0.337 mmol) in Toluol (15 ml) wird mit PtCl_2 (4.5 mg, 0.017 mmol, 5 Mol-%) versetzt. Es wird 24 h auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 20$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) gereinigt. Man erhält **431** als farbloses Öl (29.0 mg, 0.097 mmol, 26 % d. Th.).

R_f 0.25 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CDCl_3) δ 7.62 (AA'XX', 2H), 7.28 (AA'XX', 2H), 6.29 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz), 5.40 (dd, 1H, $J = 8.1, 5.4$ Hz), 3.84 (d, 1H, $J = 11.7$ Hz), 3.01 (dd, 1H, $J = 11.7, 3.0$ Hz), 2.39 (s, 3H), 1.17 (m, 1H), 0.79 (ddd, 1H,

$J = 8.5, 5.3, 3.3$ Hz), 0.55 - 0.46 (m, 2H), 0.35 (dd, 1H, $J = 16.3, 9.6$ Hz), - 0.11 (s, 9H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3) δ 143.5, 134.9, 129.7, 127.0, 120.2, 111.7, 40.4, 27.4, 23.7, 21.5, 20.7, 16.3, - 1.6; IR 3065, 3021, 2953, 2894, 2874, 1642, 1598, 1493, 1465, 1401, 1349, 1306, 1248, 1211, 1168, 1135, 1104, 1066, 1017, 958, 924, 858, 815, 770, 754, 709, 688, 644, 592, 555 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 336 (5), 335 ($[\text{M}^+]$ 19), 334 (7), 234 (7), 228 (10), 181 (11), 180 (69), 155 (10), 149 (31), 106 (21), 91 (28), 73 (100), 45 (14); MS (APCIpos) 336 [$335 [\text{M}] + \text{H}^+$]; HR-MS (EI) ($\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{SSi}$) ber. 335.1375, gef. 335.1375; $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NO}_2\text{SSi}$ (335.54) ber. C, 60.85; H, 7.51; N, 4.17; gef. C, 61.01; H, 7.43; N, 4.08.

6-Methyl-3-(toluol-4-sulfonyl)-7-trimethylsilanylmethyl-3-aza-bicyclo[4.1.0]hept-4-en (432)



Eine Lösung von **290** ($E:Z = 3.7:1$) (220 mg, 0.629 mmol) in Toluol (20 ml) wird mit PtCl_2 (8.4 mg, 0.031 mmol, 5 Mol-%) versetzt. Es wird 24 h auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch

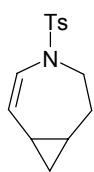
Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1) gereinigt. Man erhält **432** als farbloses Öl (167 mg, 0.478 mmol, 76 % d. Th.).

R_f 0.26 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CDCl_3) δ 7.62 (AA'XX', 2H), 7.27 (AA'XX', 2H), 6.30 (dd, 1H, $J = 8.2, 0.9$ Hz), 5.16 (dd, 1H, $J = 8.2, 0.8$ Hz), 3.78 (d, 1H, $J = 11.5$ Hz), 3.02 (dd, 1H, $J = 11.5, 2.9$ Hz), 2.39 (s, 3H), 1.03 (s, 3H), 0.77 (m, 1H), 0.67 (dd, 1H, $J = 14.4, 4.7$ Hz), 0.55 (m, 1H), 0.19 (dd, 1H, $J = 14.4, 9.7$ Hz), - 0.13 (s, 9H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3) δ 143.5, 135.0, 129.7, 127.0, 119.3, 117.3, 40.1, 32.7, 27.6, 21.5, 17.4, 16.7, 15.7, - 1.7; IR 3098, 3057, 3030, 2952, 2925, 2874, 1644, 1598, 1495, 1465, 1402, 1383, 1359, 347, 1306, 1278, 1248, 1168, 1108, 1068, 1006, 930, 846, 815, 757, 710, 693, 678, 636, 605, 560, 548, 531 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 351 (2), 350 (6), 349 ($[\text{M}^+]$ 19), 348 (10), 276 (10), 249 (11), 248 (10), 228 (7), 195 (6), 194 (31), 180 (32), 155 (10), 149 (26), 139 (6), 121 (13), 120 (23), 106 (20), 94 (14), 93 (8), 91 (33), 74 (8), 73 (100), 65 (7), 59 (6), 45 (13); MS (APCIpos) 350 [$349 [\text{M}] + \text{H}^+$]; HR-MS (EI) ($\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NO}_2\text{SSi}$) ber. 349.1532, gef. 349.1524; $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NO}_2\text{SSi}$ (349.57) ber. C, 61.85; H, 7.79; N, 4.01; gef. C, 61.72; H, 7.71; N, 3.97.

4-(Toluol-4-sulfonyl)-4-aza-bicyclo[5.1.0]oct-2-en (434)

PtCl_2 (15.1 mg, 0.057 mmol, 5 Mol-%) wird zu einer Lösung von **177** (300 mg, 1.139 mmol) in Toluol (20 ml) gegeben. Die Suspension wird 72 h auf 80 °C erhitzt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm,

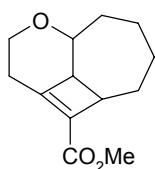
Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) gereinigt. Man erhält **434** als farbloses Öl (58.0 mg, 0.220 mmol, 19 % d. Th.).



R_f 0.41 (Hexan/Ethylacetat 4:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.64 (AA'XX', 2H), 7.33 (AA'XX', 2H), 6.24 (d, 1H, $J = 9.8$ Hz), 5.01 (m, 1H), 3.47 (m, 1H), 3.38 (ddd, 1H, $J = 13.3, 8.2, 2.0$ Hz), 2.42 (s, 3H), 2.27 (m, 1H), 1.46 (m, 1H), 1.19 (m, 2H), 0.80 (ddd, 1H, $J = 9.0, 8.5, 4.1$ Hz), 0.06 (dd, 1H, $J = 9.6, 5.5$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 144.2, 136.5, 130.1, 127.1, 124.0, 112.1, 47.5, 29.2, 21.6, 18.0, 14.9, 13.9; IR 3068, 2997, 2924, 2869, 1654, 1597, 1494, 1456, 1422, 1397, 1345, 1308, 1290, 1227, 1212, 1165, 1093, 1019, 966, 913, 890, 851, 815, 751, 733, 707, 680, 636, 582, 551, 508 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 265 (1), 264 (3), 263 ($[\text{M}^+]$ 15), 262 (9), 199 (6), 198 (6), 155 (14), 109 (8), 108 (100), 107 (10), 106 (12), 93 (10), 91 (46), 81 (31), 80 (23), 79 (32), 77 (11), 65 (17), 53 (15), 41 (22), 39 (14), 30 (9); HR-MS (EI) ($\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}$) ber. 263.0980, gef. 263.0979; $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}$ (263.36) ber. C, 63.85; H, 6.51; N, 5.32; gef. C, 63.69; H, 6.46; N, 5.28.

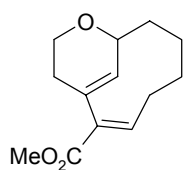
6-Oxa-tricyclo[5.4.1.0^{3,12}]dodec-2-en-2-carbonsäure-methylester (445) und 9-Oxa-bicyclo[6.3.1]dodeca-1(12),2-dien-2-carbonsäure-methylester (446)

Eine Lösung von **310** (150 mg, 0.675 mmol) in Toluol (15 ml) wird mit PtCl_2 (9.0 mg, 0.034 mmol, 5 Mol-%) versetzt. Die Suspension wird 16 h auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 25$ cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) gereinigt. Man erhält **445** als farbloses Öl (56.0 mg, 0.252 mmol, 37 % d. Th.), des weiteren isoliert man **446** als farbloses Öl (10.0 mg, 0.045 mmol, 7 % d. Th.).



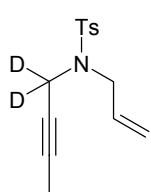
Analytik zu **445**: R_f 0.32 (Hexan/Ethylacetat 4:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 4.17 (m, 1H), 3.82 - 3.69 (m, 2H), 3.68 (s, 3H), 3.26 (m, 1H), 2.90 (m, 1H), 2.73 (m, 1H), 2.41 (m, 1H), 2.01 - 1.87 (m, 2H), 1.76 - 1.12 (m, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 163.3, 159.3, 130.2, 78.9, 59.3, 50.9, 45.2, 45.0, 28.8, 28.6, 27.9, 26.2, 25.4; IR 2920, 2858, 1714, 1673, 1449, 1435, 1362, 1349, 1326, 1292, 1273, 1246, 1204, 1183, 1136, 1106, 1063, 1038, 1000, 952, 937, 844, 782, 766, 730, 575 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 223 (2), 222 ($[\text{M}^+]$ 9), 204 (16), 192 (24), 191 (14), 190 (11), 177 (24), 164 (24), 163 (45), 162 (19), 160 (15), 151 (10), 145 (15), 134 (15), 133 (100), 132 (33), 131 (15), 119 (15), 117 (27), 105 (57), 104 (14), 103 (13), 93 (16), 92 (13), 91 (85), 83 (21), 79

(38), 78 (16), 77 (42), 67 (18), 65 (23), 59 (21), 55 (17), 53 (20), 51 (17), 43 (13), 41 (38), 39 (31), 29 (22), 27 (20); HR-MS (EI) (C₁₃H₁₈O₃) ber. 222.1256, gef. 222.1259.



Analytik zu **446**: R_f 0.36 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.10 (dd, 1H, *J* = 7.7, 5.4 Hz), 5.61 (s, 1H), 4.52 (m, 1H), 3.98 (dd, *J* = 4.6, 1.5 Hz), 3.94 (t, *J* = 3.2 Hz) [1H], 3.70 (s, 3H), 3.64 (m, 1H), 2.46 (m, 1H), 2.25 (m, 2H), 2.13 - 1.85 (m, 3H), 1.70 (m, 1H), 1.55 - 1.40 (m, 2H), 1.27 (m, 1H); ¹³C NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂) δ 167.1, 148.6, 137.7, 132.8, 132.4, 73.9, 63.4, 51.8, 35.7, 31.1, 29.8, 28.6, 25.1; IR 3022, 2930, 2852, 1716, 1618, 1458, 1435, 1376, 1265, 1241, 1202, 1155, 1117, 1064, 1050, 995, 909, 890, 789, 766, 755, 719, 666 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 223 (5), 222 ([M⁺] 34), 192 (5), 191 (10), 190 (11), 164 (12), 163 (100), 162 (30), 133 (15), 119 (14), 105 (25), 93 (14), 91 (42), 83 (56), 79 (25), 77 (25), 67 (13), 65 (12), 59 (14), 55 (13), 53 (11), 43 (10), 41 (19), 39 (16); HR-MS (EI) (C₁₃H₁₈O₃) ber. 222.1256, gef. 222.1257.

N-Allyl-*N*-(1,1-dideutero-but-2-ynyl)-4-methyl-benzolsulfonamid (**448**)

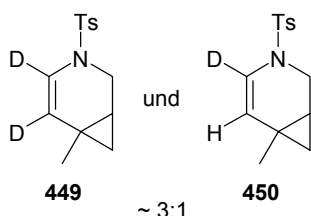


1,1-Dideutero-but-2-in-1-ol (**447**) (1.000 g, 13.87 mmol, 1.5 Äq.), **169** (1.954 g, 9.246 mmol) und Triphenylphosphin (2.425 g, 9.246 mmol, 1 Äq.) werden in THF (50 ml) vorgelegt. Bei 0 °C wird innerhalb von 15 min eine Lösung von Azodicarbonsäure-diethylester (1.610 g, 1.46 ml, 9.246 mmol, 1 Äq.) in THF (10 ml) zugetropft. Anschließend wird 2 h bei RT gerührt. Flüchtige Bestandteile werden im Vakuum entfernt, und der Rückstand wird durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 4 cm) mit Hexan/Ethylacetat (20:1 → 10:1) gereinigt. Man isoliert **448** als farbloses Öl (1.550 g, 5.840 mmol, 63 % d. Th.).

R_f 0.38 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.72 (AA'XX', 2H), 7.33 (AA'XX', 2H), 5.74 (ddt, 1H, *J* = 17.1, 10.0, 6.3 Hz), 5.27 (dd(t), 1H, *J* = 17.1, 1.5, 1.4 Hz), 5.21 (dd(t), 1H, *J* = 10.0, 1.3, 1.2 Hz), 3.79 (dt, 2H, *J* = 6.3, 1.2 Hz), 2.42 (s, 3H), 1.53 (s, 3H); ¹³C NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂) δ 143.9, 136.6, 132.8, 129.6, 128.1, 119.4, 82.0, 71.8, 49.3, 36.3 (quint), 21.5, 3.2; IR 3083, 3027, 2982, 2920, 2857, 2252, 2200, 2138, 2092, 1644, 1598, 1495, 1443, 1418, 1404, 1341, 1306, 1289, 1166, 1094, 1070, 1049, 1013, 992, 934, 876, 816, 801, 701, 662, 627, 569, 544 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 266 (1), 265 ([M⁺] 6), 264 (2), 250 (6), 186 (16), 156 (5), 155 (56), 139 (13), 111 (8), 110 (100), 109 (14), 108 (11), 107 (7), 92 (14), 91 (98), 83 (15), 82 (13), 81 (10), 80 (24), 79 (10), 70 (10), 69 (10), 65 (28), 56 (6), 55

(31), 54 (7), 53 (7), 44 (25), 43 (6), 42 (8), 41 (22), 39 (16); HR-MS (EI) ($C_{14}H_{15}D_2NO_2S$) ber. 265.1106, gef. 265.1104.

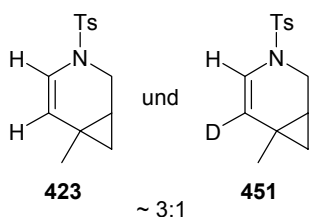
4,5-Dideutero-6-methyl-3-(toluol-4-sulfonyl)-3-aza-bicyclo[4.1.0]hept-4-en (449) und 4-Deutero-6-methyl-3-(toluol-4-sulfonyl)-3-aza-bicyclo[4.1.0]hept-4-en (450)



PtCl₂ (10.0 mg, 0.038 mmol, 5 Mol-%) wird zu einer Lösung von **448** (200 mg, 0.754 mmol) in Toluol (15 ml) gegeben, und die Suspension wird 48 h bei 80 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, und der Rückstand wird durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 15 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) gereinigt. Man isoliert **449/450** als farbloses Öl (121 mg, 0.456 mmol, 61 % d. Th.). Das Produkt besteht aus einem Gemisch von zwei Isotopomeren, der zweifach deuterierten Verbindung **449** und der einfach deuterierten Verbindung **450** (**449:450** ≈ 3:1).

R_f 0.42 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ¹H NMR (600.2 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.63 (AA'XX', 2H), 7.34 (AA'XX', 2H), 5.24 (br. s, 0.24H), 3.81 (dd, 1H, J = 11.5, 1.8 Hz), 3.02 (dd, 1H, J = 11.5, 2.9 Hz), 2.42 (s, 3H), 1.28 (dddd, 1H, J = 8.4, 4.7, 2.9, 1.7 Hz), 1.09 (s, 3H), 0.59 (dd(d), 1H, J = 8.4, 4.3, 0.6 Hz), 0.42 (dd, 1H, J = 4.7, 4.3 Hz); ²H NMR (600.2 MHz, CD₂Cl₂) δ 6.31 (br. s), 5.24 (verdeckt durch Solvens-Peak); ¹³C NMR (150.9 MHz, CD₂Cl₂) δ 144.3, 135.2, 130.1, 127.3, 120.3 (t) [**450**], 120.2 (t) [**449**], 116.7 [**450**], 116.4 (t) [**449**], 41.4, 26.0 [**450**], 26.0 [**449**], 23.2 [**450**], 23.2 [**449**], 21.6, 21.1, 13.0 [**450**], 12.9 [**449**]; IR 3068, 3000, 2960, 2926, 2869, 2305, 2271, 1621, 1596, 1492, 1469, 1448, 1398, 1353, 1304, 1290, 1273, 1165, 1118, 1090, 1024, 1002, 971, 931, 869, 855, 816, 771, 730, 711, 693, 662, 623, 601, 570, 549, 536 cm⁻¹; HR-MS (EI) ($C_{14}H_{15}D_2NO_2S$) ber. 265.1106, gef. 265.1104.

6-Methyl-3-(toluol-4-sulfonyl)-3-aza-bicyclo[4.1.0]hept-4-en (423) und 5-Deutero-6-methyl-3-(toluol-4-sulfonyl)-3-aza-bicyclo[4.1.0]hept-4-en (451)

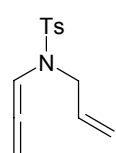


Zu einer Lösung von **171** (100 mg, 0.380 mmol) in Toluol (10 ml) gibt man PtCl₂ (5.0 mg, 0.019 mmol, 5 Mol-%) und D₂O (7.6 mg, 6.9 µl, 0.380 mmol, 1 Äq.). Die Reaktionsmischung wird 48 h bei 80 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 15 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) gereinigt. **423/451** wird als farbloses Öl erhalten (35.0 mg, 0.133 mmol, 35 % d. Th.). Das Produkt besteht aus einem Gemisch von zwei

Isotopomeren, der undeuterten Verbindung **423** und der einfach deuterierten Verbindung **451** (**423:451** \approx 3:1).

R_f 0.42 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ^1H NMR (600.2 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.63 (AA'XX', 2H), 7.34 (AA'XX', 2H), 6.27 (dd, 0.75H, $J = 8.2, 0.9$ Hz), 6.27 (br. s, 0.25H), 5.24 (dd, 0.75H, $J = 8.2, 0.8$ Hz), 3.81 (d, 1H, $J = 11.5$ Hz), 3.01 (dd, 1H, $J = 11.5, 2.9$ Hz), 2.42 (s, 3H), 1.28 (dddd, 1H, $J = 8.4, 4.7, 2.9, 1.7$ Hz), 1.09 (s, 3H), 0.59 (dd(d), 1H, $J = 8.3, 4.3, 0.6$ Hz), 0.43 (dd, 1H, $J = 4.6, 4.3$ Hz); ^2H NMR (600.2 MHz, CD_2Cl_2) δ 5.24 (verdeckt durch Solvens-Peak); ^{13}C NMR (150.9 MHz, CD_2Cl_2) δ 144.3, 135.2, 130.1, 127.3, 120.5 [**423**], 120.5 [**451**], 116.9 [**423**], 116.6 (t) [**451**], 41.4, 26.0 [**423**], 26.0 [**451**], 23.2 [**423**], 23.2 [**451**], 21.6, 21.0, 13.0 [**423**], 12.9 [**451**].

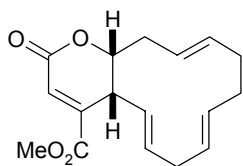
N-Allyl-4-methyl-*N*-propa-1,2-dienyl-benzolsulfonamid (**452**)



Bei 0 °C wird **175** (400 mg, 1.911 mmol) portionsweise zu einer Suspension von Natriumhydrid (139 mg, 5.733 mmol, 3 Äq.) in THF (35 ml) gegeben. Es wird 20 min bei RT gerührt. Dann werden Allylbromid (462 mg, 331 μl , 3.822 mmol, 2 Äq.) und eine Spatelspitze Tetrabutylammoniumiodid zugesetzt. Es wird 16 h auf 60 °C erhitzt. Bei 0 °C wird mit H_2O gequench und mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 20$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) gereinigt. Man erhält **452** als schwach gelbes Öl (264 mg, 1.059 mmol, 55 % d. Th.). Als Nebenprodukt entsteht **170** (ca. 30 % d. Th.).

R_f 0.41 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.69 (AA'XX', 2H), 7.34 (AA'XX', 2H), 6.81 (t, 1H, $J = 6.3$ Hz), 5.70 (ddt, 1H, $J = 17.2, 10.2, 5.7$ Hz), 5.29 (d, 2H, $J = 6.2$ Hz), 5.21 - 5.10 (m, 2H), 3.78 ((d), 2H, $J = 5.6$ Hz), 2.43 (s, 3H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 202.3, 144.4, 135.9, 132.9, 130.1, 127.5, 118.2, 100.2, 88.0, 49.2, 21.6; IR 3052, 2981, 2922, 2852, 1958, 1645, 1597, 1495, 1445, 1404, 1355, 1306, 1287, 1216, 1166, 1093, 1018, 990, 933, 890, 859, 814, 706, 666, 590, 546 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 249 ($[\text{M}^+]$ 3), 248 (2), 221 (4), 185 (5), 184 (10), 170 (3), 155 (14), 140 (4), 139 (32), 121 (6), 105 (26), 95 (8), 94 (100), 93 (9), 92 (13), 91 (88), 89 (7), 77 (5), 68 (6), 67 (61), 66 (6), 65 (34), 63 (6), 54 (14), 41 (49), 40 (6), 39 (33), 28 (5); HR-MS (EI) ($\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}$) ber. 249.0824, gef. 249.0822.

(4aRS,14aRS)-(5E,8E,12E)-2-Oxo-4a,7,10,11,14,14a-hexahydro-2H-1-oxa-benzocyclododecen-4-carbonsäure-methylester (455)

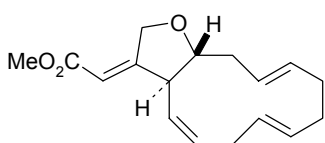


Eine Lösung von **274** (130 mg, 0.451 mmol) in Toluol (15 ml) wird mit PtCl_2 (6.0 mg, 0.023 mmol, 5 Mol-%) versetzt. Es wird 96 h auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand

durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 25 \text{ cm}$, $\varnothing = 2 \text{ cm}$) mit Pentan/MTBE (10:1 \rightarrow 5:1) gereinigt. Neben Mischfraktionen, welche nicht weiter aufgetrennt werden können, wird **455** als farbloses Öl erhalten (10.0 mg, 0.035 mmol, 8 % d. Th.).

R_f 0.26 (Hexan/Ethylacetat 4:1); $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ 6.79 (d, 1H, $J = 1.8 \text{ Hz}$), 5.71 (ddt, 1H, $J = 15.6, 5.6, 1.6 \text{ Hz}$), 5.63 (dddd, 1H, $J = 15.6, 5.2, 4.5, 1.5 \text{ Hz}$), 5.43 (ddd(d), 1H, $J = 15.4, 8.9, 6.0$), 5.32 (m, 1H), 5.30 (m, 1H), 5.22 (ddd, 1H, $J = 15.3, 9.3, 4.9 \text{ Hz}$), 4.55 (ddd, 1H, $J = 7.1, 6.1, 1.4 \text{ Hz}$), 4.36 (m, 1H), 3.75 (s, 3H), 2.89 (ddm, 1H, $J = 16.1, 7.2 \text{ Hz}$), 2.56 - 2.51 (m, 3H), 2.23 - 2.16 (m, 2H), 2.03 - 1.98 (m, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (150.9 MHz, CDCl_3) δ 169.9, 165.1, 144.8, 134.0, 133.2, 133.0, 129.9, 125.7, 125.1, 124.7, 79.7, 52.0, 47.0, 33.4, 33.0, 32.8, 31.1; IR 3066, 3035, 2954, 2924, 2853, 1765, 1726, 1682, 1446, 1434, 1417, 1363, 1321, 1260, 1235, 1195, 1128, 1099, 1023, 985, 907, 865, 841, 785, 768, 732, 700, 650, 611, 570, 543 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 288 ($[\text{M}^+]$ 2), 270 (2), 257 (6), 256 (6), 242 (11), 229 (11), 228 (33), 211 (8), 200 (7), 193 (7), 188 (12), 183 (19), 174 (24), 173 (12), 169 (12), 165 (24), 162 (14), 157 (15), 156 (11), 155 (24), 152 (13), 146 (14), 145 (26), 144 (10), 141 (11), 134 (15), 133 (14), 132 (11), 131 (19), 130 (11), 129 (26), 128 (14), 123 (13), 121 (11), 120 (18), 119 (35), 118 (23), 117 (66), 116 (13), 115 (33), 107 (13), 106 (13), 105 (31), 104 (10), 103 (16), 95 (10), 94 (12), 93 (31), 92 (22), 91 (100), 81 (18), 80 (24), 79 (60), 78 (17), 77 (48), 67 (47), 66 (15), 65 (30), 59 (33), 55 (26), 54 (19), 53 (25), 51 (15), 41 (58), 39 (38), 29 (17), 27 (14); HR-MS (EI) ($\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4$) ber. 288.1362, gef. 288.1358.

(3aRS,13aSR)-(4Z,7E,11E)-(3a,6,9,10,13,13a-Hexahydro-1-oxa-cyclopentacyclododecen-3-yliden)-essigsäure-methylester (456)

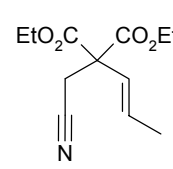


272 (200 mg, 0.729 mmol) wird in Toluol (15 ml) gelöst und mit PtCl_2 (9.7 mg, 0.036 mmol, 5 Mol-%) versetzt. Die Suspension wird 96 h auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt

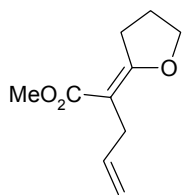
und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 20 \text{ cm}$, $\varnothing = 2 \text{ cm}$) mit Pentan/MTBE (30:1) gereinigt. Neben mehreren Mischfraktionen, die nicht weiter getrennt werden können, isoliert man **456** als farbloses Öl (11.0 mg, 0.040 mmol, 6 % d. Th.).

R_f 0.32 (Hexan/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ 5.92 (dtd, 1H, $J = 10.4, 8.2, 0.8$ Hz), 5.60 (q, 1H, $J = 2.6$ Hz), 5.28 (dddd, 1H, $J = 15.2, 10.5, 3.2, 1.5$ Hz), 5.11 (ddd, 1H, $J = 10.4, 8.7, 1.3$ Hz), 5.09 (m, 3H), 4.96 (dd, 1H, $J = 17.6, 2.4$ Hz), 4.66 (dt, 1H, $J = 17.6, 2.5$ Hz), 3.68 (dt, 1H, $J = 10.0, 3.4$ Hz), 3.67 (s, 3H), 3.56 (m, 1H), 2.71 - 2.61 (m, 3H), 2.30 - 2.12 (m, 5H); $^{13}\text{C NMR}$ (150.9 MHz, CDCl_3) δ 166.7, 166.0, 135.3, 131.7, 130.7, 128.7, 127.5, 124.4, 110.8, 82.5, 71.5, 51.2, 46.4, 33.9, 31.9, 31.5, 31.3; IR 3023, 2921, 2850, 1717, 1665, 1436, 1398, 1354, 1302, 1261, 1244, 1215, 1184, 1163, 1135, 1115, 1055, 1023, 966, 926, 879, 852, 782, 753, 723, 629 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 275 (4), 274 ($[\text{M}^+]$ 20), 245 (10), 219 (11), 191 (14), 179 (44), 171 (10), 163 (10), 160 (10), 159 (18), 151 (32), 147 (22), 145 (17), 138 (37), 137 (15), 135 (10), 134 (11), 133 (12), 132 (15), 131 (54), 129 (19), 128 (11), 125 (29), 121 (11), 119 (42), 118 (18), 117 (33), 116 (12), 115 (21), 112 (14), 107 (14), 106 (15), 105 (55), 103 (10), 95 (10), 93 (17), 92 (13), 91 (100), 81 (13), 80 (11), 79 (48), 78 (20), 77 (52), 67 (32), 66 (10), 65 (25), 59 (23), 55 (35), 53 (24), 51 (12), 41 (48), 39 (36), 29 (19), 28 (11), 27 (15); HR-MS (EI) ($\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_3$) ber. 274.1569, gef. 274.1577.

2-Cyanomethyl-2-(*E*)-propenyl-malonsäure-diethylester (458)

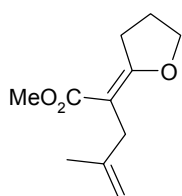

300 (300 mg, 1.254 mmol) wird in Toluol gelöst und mit PtCl_2 (35.4 mg, 0.125 mmol, 10 Mol-%) versetzt. Die Suspension wird 120 h zum Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 18$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1) gereinigt. **458** wird als farblose Flüssigkeit isoliert (130 mg, 0.543 mmol, 43 % d. Th.).

R_f 0.27 (Hexan/Ethylacetat 4:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 5.96 (dq, 1H, $J = 15.9, 1.6$ Hz), 5.72 (dq, 1H, $J = 15.9, 6.4$ Hz), 4.24 (q, 2H, $J = 7.1$ Hz), 4.23 (q, 2H, $J = 7.1$ Hz), 3.02 (s, 2H), 1.79 (dd, 3H, $J = 6.4, 1.5$ Hz), 1.27 (t, 6H, $J = 7.2$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 168.5, 130.2, 125.5, 116.8, 63.0, 57.4, 24.2, 18.3, 14.1; IR 3039, 2984, 2942, 2258, 1736, 1669, 1466, 1448, 1420, 1390, 1368, 1303, 1270, 1237, 1195, 1109, 1096, 1042, 1010, 967, 859, 784, 693 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 239 ($[\text{M}^+]$ 3), 199 (20), 167 (12), 166 (100), 139 (22), 138 (88), 125 (11), 121 (20), 120 (12), 112 (18), 111 (28), 96 (10), 95 (13), 92 (12), 67 (34), 66 (19), 65 (15), 43 (10), 41 (11), 29 (61), 27 (17); HR-MS (EI) ($\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_4$) ber. 239.1158, gef. 239.1159; $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_4$ (239.27) ber. C, 60.24; H, 7.16; N, 5.85; gef. C, 60.31; H, 7.22; N, 5.81.

2-(Dihydro-furan-2-(E)-yliden)-pent-4-ensäure-methylester (459)

PtCl₂ (14.6 mg, 0.055 mmol, 5 Mol-%) wird zu einer Lösung von **337** (200 mg, 1.098 mmol) in Toluol (20 ml) gegeben, und die Suspension wird 72 h auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und Rückstand durch Flashchromatographie an neutralem Alox (l = 25 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (30:1) gereinigt. Man erhält **459** als farblose Flüssigkeit (92.0 mg, 0.505 mmol, 46 % d. Th.).

R_f 0.35 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂) δ 5.83 (ddt, 1H, *J* = 17.1, 10.1, 6.1 Hz), 4.95 (dd(t), 1H, *J* = 17.1, 1.9, 1.7 Hz), 4.88 (dd(t), 1H, *J* = 10.1, 2.0, 1.5 Hz), 4.21 (t, 2H, *J* = 7.0 Hz), 3.65 (s, 3H), 3.06 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz), 3.03 (m, 2H), 2.06 (tt, 2H, *J* = 7.5, 7.3 Hz); ¹³C NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂) δ 171.9, 169.2, 137.5, 113.8, 100.3, 72.1, 51.0, 31.5, 30.6, 24.7; IR 3076, 2980, 2949, 2901, 2842, 1704, 1633, 1456, 1437, 1373, 1319, 1308, 1222, 1183, 1116, 1073, 1053, 982, 936, 910, 886, 853, 778, 698, 554 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 183 (12), 182 ([M⁺] 100), 167 (6), 151 (35), 150 (38), 149 (10), 138 (13), 123 (65), 122 (78), 121 (14), 113 (10), 109 (58), 108 (16), 107 (11), 105 (10), 101 (32), 96 (15), 95 (49), 94 (32), 93 (15), 91 (22), 82 (11), 81 (61), 80 (13), 79 (33), 77 (21), 69 (21), 67 (27), 66 (22), 65 (19), 59 (43), 55 (23), 54 (17), 53 (86), 52 (23), 51 (24), 50 (10), 43 (15), 42 (43), 41 (98), 39 (68), 29 (18), 27 (50); HR-MS (EI) (C₁₀H₁₄O₃) ber. 182.0943, gef. 182.0943; C₁₀H₁₄O₃ (182.22) ber. C, 65.92; H, 7.74; gef. C, 66.04; H, 7.78.

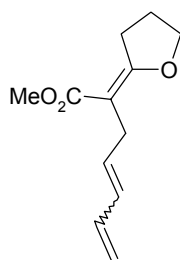
2-(Dihydro-furan-2-(E)-yliden)-4-methyl-pent-4-ensäure-methylester (460)

PtCl₂ (13.6 mg, 0.051 mmol, 5 Mol-%) wird zu einer Lösung von **338** (200 mg, 1.019 mmol) in Toluol (20 ml) gegeben, und die Suspension wird 96 h auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) gereinigt. Man erhält **460** als farbloses Öl (118 mg, 0.601 mmol, 59 % d. Th.).

R_f 0.33 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂) δ 4.63 (m, 1H), 4.58 (m, 1H), 4.20 (t, 2H, *J* = 7.0 Hz), 3.63 (s, 3H), 3.08 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz), 2.99 (br. s, 2H), 2.06 (quint, 2H, *J* = 7.4 Hz), 1.71 (d, 3H, *J* = 0.6 Hz); ¹³C NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂) δ 172.1, 169.4, 145.1, 109.0, 100.4, 72.0, 51.0, 34.1, 31.4, 24.7, 22.8; IR 3077, 2983, 2948, 2904, 2843, 1704, 1634, 1436, 1373, 1319, 1308, 1277, 1214, 1179, 1109, 1068, 1036, 1011, 983, 937, 885, 855, 825, 797, 773, 725 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 197 (12), 196 ([M⁺] 100), 181 (5), 178 (2), 165

(36), 164 (37), 163 (9), 155 (9), 137 (14), 136 (16), 123 (44), 122 (15), 121 (12), 119 (13), 113 (11), 109 (12), 108 (15), 101 (45), 96 (9), 95 (31), 94 (10), 93 (12), 91 (11), 79 (11), 69 (13), 67 (22), 66 (9), 65 (10), 59 (21), 55 (21), 53 (9), 42 (14), 41 (32), 39 (25), 29 (10), 27 (10); HR-MS (EI) (C₁₁H₁₆O₃) ber. 196.1099, gef. 196.1099; C₁₁H₁₆O₃ (196.25) ber. C, 67.32; H, 8.22; gef. C, 67.36; H, 8.26.

2-(Dihydro-furan-2-(*E*)-yliden)-hepta-4,6-diensäure-methylester (461)



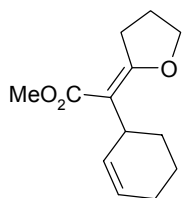
Eine Lösung von **349** (100 mg, 0.480 mmol) in Toluol (15 ml) wird mit PtCl₂ (6.4 mg, 0.0240 mmol, 5 Mol-%) versetzt, und es wird 4 h auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1 → 4:1) gereinigt. Man erhält **461** als farbloses Öl (73.0 mg, 0.350 mmol, 73 % d. Th.). Das Produkt ist ein Gemisch aus Isomeren bzgl. der 4,6-Dien-Struktur (*E*:*Z* = 7:1).

R_f 0.30 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂) δ [*E*]-Isomer] 6.29 (dt, 1H, *J* = 17.0, 10.3 Hz), 6.03 (m, 1H), 5.72 (ddd(d), 1H, *J* = 14.9, 6.8, 6.4, 0.6 Hz), 5.06 (m, 1H), 4.92 (m, 1H), 4.22 (t, 2H, *J* = 7.0 Hz), 3.66 (s, 3H), 3.06 (m, 4H), 2.07 (tt, 2H, *J* = 7.6, 7.0 Hz); δ [*Z*]-Isomer] 6.84 (dddd, 1H, *J* = 16.9, 11.2, 10.2, 1.1 Hz), 5.94 (m, 1H), 5.45 (m, 1H), 5.12 (m, 2H), 4.22 (t, 2H, *J* = 7.0 Hz), 3.65 (s, 3H), 3.18 (m, 2H), 3.04 (m, 2H), 2.07 (tt, 2H, *J* = 7.6, 7.0 Hz); ¹³C NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂) δ [*E*]-Isomer] 172.0, 169.2, 137.8, 134.0, 130.8, 114.7, 100.3, 72.1, 51.1, 31.5, 29.4, 24.7; δ [*Z*]-Isomer] 171.8, 169.2, 133.2, 131.6, 129.0, 116.5, 100.9, 72.1, 51.1, 31.5, 29.4, 25.2; IR 3084, 2988, 2949, 2899, 2841, 1704, 1632, 1602, 1455, 1436, 1373, 1319, 1308, 1204, 1183, 1150, 1107, 1078, 1065, 1005, 981, 935, 893, 777, 717 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 209 (12), 208 ([M⁺] 90), 193 (5), 177 (27), 176 (25), 175 (11), 150 (12), 149 (100), 148 (49), 147 (30), 135 (20), 131 (12), 120 (16), 107 (28), 106 (14), 105 (33), 101 (16), 92 (13), 91 (32), 84 (15), 79 (40), 78 (22), 77 (45), 71 (13), 69 (16), 67 (30), 65 (16), 59 (22), 55 (14), 53 (18), 52 (10), 51 (16), 43 (12), 42 (28), 41 (51), 39 (35), 27 (19); HR-MS (EI) (C₁₂H₁₆O₃) ber. 208.1099, gef. 208.1097; C₁₂H₁₆O₃ (208.26) ber. C, 69.21; H, 7.74; gef. C, 69.18; H, 7.68.

Cyclohex-2-enyl-(dihydro-furan-2-(*E*)-yliden)-essigsäure-methylester (462)

Eine Lösung von **314** (200 mg, 0.899 mmol) in Toluol (20 ml) wird mit PtCl₂ (23.9 mg, 0.090 mmol, 10 Mol-%) versetzt. Es wird 144 h auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im

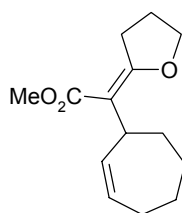
Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an neutralem Alox (l = 20 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (30:1) gereinigt. Man erhält **462** als farblose Flüssigkeit (81.0 mg, 0.364 mmol, 41 % d. Th.). Zusätzlich entsteht **463** (DC, GC-MS: ca. 20 % d. Th.), auf dessen Isolierung in diesem Fall allerdings verzichtet wurde (→ siehe Umsetzung von **316** zu **464** und **463**).



Analytik zu **462**: R_f 0.31 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ^1H NMR (400.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 5.57(dd(td), 1H, $J = 10.1, 4.9, 2.6, 0.9$ Hz), 5.44(dd(td), 1H, $J = 10.1, 3.2, 1.6, 1.1$ Hz), 4.18(t, 2H, $J = 7.0$ Hz), 3.62(s, 3H), 3.51(quintd(tquint), 1H, $J = 5.0, 2.8, 2.6, <0.5$ Hz), 3.02(ABXY, 1H, $J = 18.1$ Hz), 3.02(ABXY, 1H, $J = 18.1$ Hz), 2.05(ABMNXY, 1H), 2.01(ABMNXY, 1H), 2.00(m, 2H), 1.79(m, 1H), 1.78(m, 1H), 1.64(m, 1H), 1.58(m, 1H); ^{13}C NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2) δ 171.3, 169.5, 132.4, 125.0, 106.2, 72.0, 50.7, 35.3, 32.0, 28.0, 25.0, 24.6, 23.8; IR 3017, 2985, 2933, 2858, 2836, 1700, 1649, 1620, 1434, 1372, 1325, 1266, 1222, 1181, 1119, 1067, 1040, 1012, 984, 935, 910, 891, 871, 778, 743, 708, 604, 531 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 223 (15), 222 ($[\text{M}^+]$ 100), 194 (16), 191 (22), 190 (45), 178 (27), 168 (48), 164 (12), 163 (90), 162 (73), 161 (10), 143 (12), 136 (15), 135 (87), 134 (23), 121 (18), 111 (17), 101 (25), 93 (15), 91 (31), 81 (17), 79 (26), 77 (22), 69 (19), 65 (19), 59 (24), 55 (13), 53 (13), 42 (12), 41 (27), 39 (19), 27 (10); HR-MS (EI) ($\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$) ber. 222.1256, gef. 222.1255; $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (222.28) ber. C, 70.24; H, 8.16; gef. C, 70.24; H, 8.08.

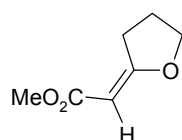
Cyclohept-2-enyl-(dihydro-furan-2-(*E*)-yliden)-essigsäure-methylester (**464**) und (Dihydro-furan-2-(*E*)-yliden)-essigsäure-methylester (**463**)

Eine Lösung von **316** (200 mg, 0.846 mmol) in Toluol (15 ml) wird mit PtCl_2 (11.3 mg, 0.042 mmol, 5 Mol-%) versetzt. Die Suspension wird 24 h auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an neutralem Alox (l = 20 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (30:1 → 10:1) gereinigt. Man erhält **464** als farblose Flüssigkeit (101 mg, 0.427 mmol, 51 % d. Th.), des weiteren isoliert man **463** als farblose Flüssigkeit (29.0 mg, 0.204 mmol, 24 % d. Th.).



Analytik zu **464**: R_f 0.29 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ^1H NMR (400.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 5.67(m, 1H), 5.64(m, 1H), 4.20(t(d), 2H, $J = 7.0, 0.4$ Hz), 3.64(s, 3H), 3.63(m, 1H), 3.01(m, 2H), 2.18(m, 1H), 2.12(d(m), 1H, $J = 11.5$ Hz), 2.06((dd), 1H), 2.02([dd(d)], 1H), 1.97(d(m), 1H, $J = 13.6$ Hz), 1.87(dddd, 1H, $J = 13.0, 12.3, 11.0, 3.0$ Hz), 1.72([dt(ddd)], 1H, $J = 13.2, 6.0, 3.2,$

2.8, 1.0 Hz), 1.55 (d(m), 1H, $J = 13.6$ Hz), 1.47 (d(m), 1H, $J = 13.2$ Hz), 1.23 (d(tt), 1H, $J = 13.6, 11.2, 2.8$ Hz); ^{13}C NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2) δ 170.5, 169.4, 139.1, 129.5, 108.5, 72.0, 50.8, 39.2, 34.0, 32.5, 31.8, 29.3, 27.5, 24.7; IR 3019, 2984, 2917, 2850, 1700, 1624, 1434, 1373, 1326, 1277, 1258, 1180, 1122, 1105, 1065, 1044, 1009, 982, 936, 906, 880, 777, 715, 683 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 237 (12), 236 ($[\text{M}^+]$ 71), 208 (13), 205 (17), 204 (28), 192 (29), 177 (31), 176 (24), 175 (12), 168 (15), 163 (17), 162 (26), 156 (10), 155 (100), 149 (15), 148 (16), 147 (17), 143 (22), 135 (15), 134 (12), 133 (18), 123 (35), 117 (11), 111 (20), 105 (14), 101 (22), 97 (14), 95 (14), 94 (13), 93 (12), 91 (27), 79 (31), 77 (23), 71 (13), 69 (13), 67 (15), 65 (17), 59 (29), 55 (20), 53 (13), 43 (13), 42 (15), 41 (38), 39 (18), 27 (10); HR-MS (EI) ($\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$) ber. 236.1412, gef. 236.1407; $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (236.31) ber. C, 71.16; H, 8.53; gef. C, 71.17; H, 8.46.

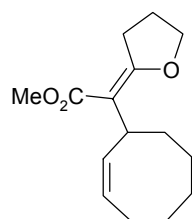


Analytik zu **463**: Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten Daten überein.²⁰⁶

R_f 0.19 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 5.25 (t, 1H, $J = 1.7$ Hz), 4.21 (t, 2H, $J = 7.1$ Hz), 3.62 (s, 3H), 3.07 (td, 2H, $J = 7.8, 1.7$ Hz), 2.07 (quint, 2H, $J = 7.4$ Hz); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 177.4, 169.0, 89.1, 72.4, 50.8, 30.6, 24.2; IR 3030, 2992, 2958, 2911, 1703, 1641, 1462, 1435, 1382, 1352, 1310, 1267, 1243, 1180, 1118, 1048, 1018, 976, 935, 872, 819, 751, 726, 706, 504 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 143 (4), 142 ($[\text{M}^+]$ 46), 141 (3), 112 (7), 111 (90), 110 (18), 109 (5), 101 (6), 84 (5), 69 (100), 59 (5), 53 (5), 42 (7), 39 (7), 29 (6), 27 (9).

Cyclooct-2-enyl-(dihydro-furan-2-(*E*)-yliden)-essigsäure-methylester (**465**)

Eine Lösung von **320** (115 mg, 0.459 mmol) in Toluol (15 ml) wird mit PtCl_2 (12.2 mg, 0.046 mmol, 10 Mol-%) versetzt. Die Suspension wird 96 h auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an neutralem Alox ($l = 20$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) gereinigt. Man erhält **465** als farblose Flüssigkeit (48.0 mg, 0.427 mmol, 51 % d. Th.). Zusätzlich entsteht **463** (DC, GC-MS: ca. 20 % d. Th.), das nicht isoliert wurde (\rightarrow siehe Umsetzung von **316** zu **464** und **463**).

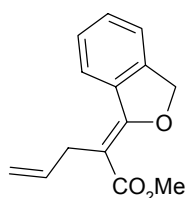


Analytik zu **465**: R_f 0.35 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ^1H NMR (400.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 5.78 (ddd, 1H, $J = 10.4, 8.9, 1.5$ Hz), 5.56 (dddd, 1H, $J = 10.5, 8.6, 7.3, 1.2$ Hz), 4.21 (t, 2H, $J = 7.0$ Hz), 3.94 (dddd, 1H, $J = 12.3, 8.9, 4.2, 1.0$ Hz), 3.66 (s, 3H), 3.01 (t, 2H, $J = 7.8$ Hz), 2.33 (dddd, 1H, $J = 13.2, 13.0, 8.8, 3.4, 1.6$ Hz), 2.04 ((dd), 1H), 2.02 (m, 1H), 2.01 ([dd(d)], 1H), 1.92

(t(dd), 1H, $J = 12.6, 5.5, 4.4$ Hz), 1.68 (m, 1H), 1.66 (m, 1H), 1.51 (m, 2H), 1.44 (m, 1H), 1.41 (m, 1H), 1.34 (m, 1H); ^{13}C NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2) δ 171.0, 169.5, 133.4, 128.6, 106.4, 72.0, 50.8, 35.3, 34.9, 32.0, 30.1, 27.3, 26.7, 26.6, 24.6; IR 3025, 2984, 2924, 2853, 1699, 1621, 1434, 1373, 1326, 1300, 1273, 1231, 1215, 1179, 1140, 1107, 1053, 1017, 982, 937, 905, 862, 842, 779, 760, 711, 697 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 251 (5), 250 ($[\text{M}^+]$ 28), 219 (11), 218 (20), 191 (27), 175 (21), 168 (13), 155 (100), 147 (18), 143 (22), 135 (12), 123 (25), 111 (11), 101 (18), 91 (19), 79 (19), 77 (14), 71 (12), 67 (12), 65 (12), 59 (20), 55 (10), 41 (23), 39 (11); HR-MS (EI) ($\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$) ber. 250.1569 gef. 250.1575; $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (250.34) ber. C, 71.97; H, 8.86; gef. C, 72.12; H, 8.93.

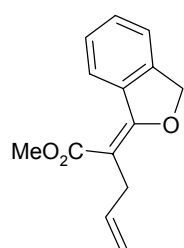
2-(3*H*-Isobenzofuran-1-yliden)-pent-4-ensäure-methylester (466)

Eine Lösung von **204** (150 mg, 0.651 mmol) in Toluol (15 ml) wird mit PtCl_2 (8.7 mg, 0.033 mmol, 5 Mol-%) versetzt. Es wird 12 h auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 25$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (60:1) gereinigt. Man erhält **466** als farbloses Öl (106 mg, 0.521 mmol, 71 % d. Th.). Das Produkt besteht aus einem Gemisch von Isomeren ($E:Z = 2.4:1$). Die Isomere können unter den beschriebenen Chromatographiebedingungen voneinander getrennt werden. Es wird (*Z*)-**466** als farbloses Öl (31.0 mg, 0.135 mmol, 21 % d. Th.) und (*E*)-**466** als farbloses Öl erhalten (74.0 mg, 0.321 mmol, 49 % d. Th.).



Analytik zu (*Z*)-**466**: R_f 0.34 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.61 (dd, 1H, $J = 7.9, 0.9$ Hz), 7.28 (td, 1H, $J = 7.7, 1.5$ Hz), 7.20 (td, 1H, $J = 7.5, 1.3$ Hz), 7.06 (m, 1H), 5.93 (ddt, 1H, $J = 16.9, 10.2, 6.5$ Hz), 5.18 (dd(t), 1H, $J = 17.1, 1.8, 1.6$ Hz), 5.10 (dd(t), 1H, $J = 10.1, 1.6, 1.5$ Hz), 5.02 (s, 2H), 3.83 (s, 3H), 3.36 (dt, 2H, $J = 6.5, 1.5$ Hz); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 167.6, 165.2, 134.0, 129.6, 128.5, 127.4, 126.9, 124.2, 123.5, 117.2, 108.7, 69.6, 51.7, 37.8; IR 3078, 2980, 2950, 2851, 1712, 1639, 1603, 1567, 1489, 1454, 1435, 1384, 1333, 1263, 1250, 1220, 1202, 1179, 1118, 1057, 1042, 1010, 995, 919, 869, 835, 786, 751, 721, 636 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 231 (15), 230 ($[\text{M}^+]$ 100), 215 (25), 199 (34), 198 (11), 197 (10), 189 (14), 171 (14), 162 (10), 161 (22), 143 (12), 142 (11), 141 (17), 133 (17), 129 (12), 128 (16), 115 (16), 102 (12), 90 (5), 76 (6), 41 (8); HR-MS (EI) ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3$) ber. 230.0943, gef. 230.0943; $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (230.26) ber. C, 73.03; H, 6.13; gef. C, 72.86; H, 6.07.

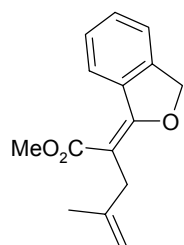
Analytik zu (*E*)-**466**: R_f 0.31 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.75 (d, 1H, $J = 7.6$ Hz), 7.49 - 7.36 (m, 3H), 5.92 (ddt, 1H, $J = 17.0, 10.0, 6.2$ Hz), 5.36 (br. s, 2H),



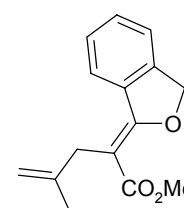
5.08 (dd(t), 1H, $J = 17.1, 1.9, 1.7$ Hz), 4.95 (dd(t), 1H, $J = 10.1, 1.9, 1.5$ Hz), 3.77 (s, 3H), 3.29 (dt, 2H, $J = 6.1, 1.5$ Hz); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 168.9, 166.2, 144.0, 137.1, 131.6, 130.7, 128.3, 127.6, 121.0, 114.4, 103.2, 73.8, 51.4, 32.6; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 231 (16), 230 ($[\text{M}^+]$ 100), 212 (12), 199 (22), 198 (13), 171 (60), 170 (26), 169 (25), 153 (14), 149 (25), 143 (25), 142 (14), 141 (19), 135 (18), 129 (17), 128 (35), 115 (30), 91 (15), 90 (19), 89 (16), 77 (9), 63 (9), 41 (11), 39 (9); HR-MS (EI) ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3$) ber. 230.0943, gef. 230.0942; $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (230.26) ber. C, 73.03; H, 6.13; gef. C, 73.11; H, 6.05.

2-(3H-Isobenzofuran-1-yliden)-4-methyl-pent-4-ensäure-methylester (467)

Eine Lösung von **205** (195 mg, 0.798 mmol) in Toluol (15 ml) wird mit PtCl_2 (10.6 mg, 0.040 mmol, 5 Mol-%) versetzt. Es wird 12 h auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 25$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) gereinigt. Man erhält **467** als farbloses Öl (145 mg, 0.594 mmol, 74 % d. Th.). Das Produkt besteht aus einem Gemisch von Isomeren ($E:Z = 10.3:1$). (*E*)-**467** kann unter den genannten Chromatographiebedingungen von (*Z*)-**467** abgetrennt und als Reinprodukt isoliert werden. Man erhält (*E*)-**467** als farbloses Öl (111 mg, 0.454 mmol, 57 % d. Th.).



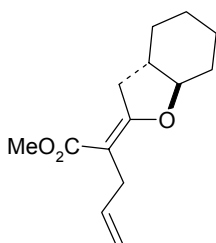
Analytik zu (*E*)-**467**: R_f 0.34 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.70 (m, 1H), 7.48 - 7.35 (m, 3H), 5.34 (br. s, 2H), 4.70 (m, 2H), 3.75 (s, 3H), 3.27 (m, 2H), 1.78 (m, 3H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 169.1, 166.0, 144.9, 144.0, 131.6, 130.6, 128.3, 127.5, 121.1, 109.4, 103.4, 73.7, 51.4, 36.1, 22.9; IR 3123, 3076, 2947, 2874, 1769, 1702, 1650, 1616, 1601, 1465, 1436, 1368, 1317, 1297, 1284, 1218, 1185, 1160, 1080, 1007, 888, 768, 722, 651 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 245 (17), 244 ($[\text{M}^+]$ 100), 226 (10), 213 (26), 212 (19), 203 (26), 185 (22), 184 (14), 183 (18), 169 (17), 168 (10), 167 (34), 166 (15), 157 (15), 149 (50), 144 (13), 143 (12), 141 (16), 129 (18), 128 (10), 116 (10), 115 (33), 91 (21), 90 (17), 89 (15), 77 (7), 63 (7), 39 (9); HR-MS (EI) ($\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3$) ber. 244.1099, gef. 244.1101; $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (244.29) ber. C, 73.75; H, 6.60; gef. C, 73.68; H, 6.54.



Analytik zu (*Z*)-**467** (als Gemisch mit (*E*)-**467**; $E:Z = 10.3:1$): R_f 0.36 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ [charakteristische Daten, aufgelöste Signale] 7.57 (m, 1H), 7.29 (m, 1H), 7.21 (td, 1H, $J = 7.4, 1.3$ Hz), 7.07 (m, 1H), 3.84 (s, 3H), 3.36 (m, 2H), 1.78 (m, 3H);

^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ [charakteristische Daten, aufgelöste Signale] 167.7, 164.5, 142.2, 133.8, 128.5, 127.6, 127.0, 124.2, 123.5, 112.5, 69.4, 51.7, 41.1, 22.7; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 245 (15), 244 ($[\text{M}^+]$ 100), 230 (9), 229 (52), 214 (13), 213 (60), 211 (14), 185 (17), 184 (14), 183 (18), 169 (15), 162 (45), 161 (24), 157 (13), 155 (14), 143 (24), 142 (23), 141 (26), 133 (37), 131 (11), 129 (23), 128 (15), 118 (17), 115 (40), 103 (12), 102 (20), 90 (13), 89 (12), 77 (16), 76 (13), 55 (16), 39 (14), 29 (15).

(3a*RS*,7a*SR*)-2-(Hexahydro-benzofuran-2-(*E*)-yliden)-pent-4-ensäure-methylester (470)

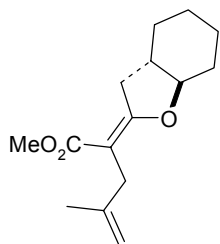


Eine Lösung von **373** (150 mg, 0.635 mmol) in Toluol (15 ml) wird mit PtCl_4 (10.7 mg, 0.032 mmol, 5 Mol-%) versetzt, und es wird 48 h auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch zweimalige Flashchromatographie an Kieselgel bzw. neutralem Alox ($l = 15$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) gereinigt. Man erhält **470**

als farbloses Öl (84.0 mg, 0.355 mmol, 56 % d. Th.), das noch schwach verunreinigt ist. Durch präparative HPLC erhält man analysenreines **470** (Shimadzu LC-8A; 125 mm BIAX-Säule, 20.0 mm i. D., 95/25; Nucleosil-7-100-C18/A; Methanol/Wasser = 70:30; Flußgeschw.: 10.0 ml/min).

R_f 0.31 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 5.83 (ddt, 1H, $J = 17.1, 10.1, 6.1$ Hz), 4.98 (dm, 1H, $J = 17.1$ Hz), 4.88 (dm, 1H, $J = 9.9$ Hz), 3.64 (s, 3H), 3.51 (td, 1H, $J = 10.9, 3.8$ Hz), 3.40 (dd, 1H, $J = 17.1, 6.5$ Hz), 3.03 (d, 2H, $J = 6.0$ Hz), 2.38 (dd, 1H, $J = 17.1, 12.6$ Hz), 2.22 (m, 1H), 2.04 - 1.87 (m, 2H), 1.76 (m, 1H), 1.63 - 1.17 (m, 5H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 170.9, 169.2, 137.4, 113.9, 101.6, 87.0, 51.0, 45.2, 37.7, 30.9, 30.4, 28.8, 25.8, 24.5; IR 3076, 2977, 2939, 2861, 1705, 1639, 1436, 1390, 1356, 1311, 1253, 1217, 1202, 1187, 1171, 1135, 1115, 1100, 1078, 1056, 1044, 1018, 995, 949, 909, 875, 835, 806, 778, 753, 693, 619, 576 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 237 (15), 236 ($[\text{M}^+]$ 95), 205 (19), 204 (28), 177 (22), 176 (11), 175 (13), 167 (21), 154 (22), 141 (23), 140 (18), 135 (12), 123 (20), 122 (41), 119 (10), 113 (12), 109 (70), 108 (100), 98 (12), 95 (20), 91 (16), 82 (15), 81 (74), 80 (28), 79 (26), 77 (13), 67 (39), 59 (18), 55 (28), 54 (18), 53 (34), 43 (12), 41 (62), 39 (22), 29 (11), 27 (16); HR-MS (EI) ($\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$) ber. 236.1412, gef. 236.1413; $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (236.31) ber. C, 71.61; H, 8.53; gef. C, 71.25; H, 8.41.

2-(3a*RS*,7a*SR*)-Hexahydro-benzofuran-2-(*E*)-yliden-4-methyl-pent-4-ensäure-methylester (471)



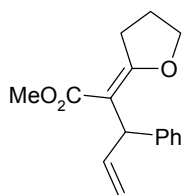
Eine Lösung von **374** (150 mg, 0.599 mmol) in Toluol (15 ml) wird mit PtCl₄ (10.1 mg, 0.030 mmol, 5 Mol-%) versetzt, und es wird 48 h auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch zweimalige Flashchromatographie an Kieselgel bzw. neutralem Alox (l = 15 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) gereinigt. Man erhält **471**

als farblosen Feststoff (79.0 mg, 0.316 mmol, 53 % d. Th.), der noch schwach verunreinigt ist. Durch präparative HPLC erhält man analysenreines **471** (Shimadzu LC-8A; 125 mm BIAX-Säule, 20.0 mm i. D., 95/25; Nucleosil-7-100-C18/A; Acetonitril/Wasser = 60:40; Flußgeschw.: 10.0 ml/min).

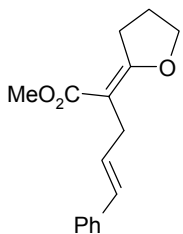
Schmp. 48 °C; R_f 0.34 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂) δ 4.63 (m, 1H), 4.58 (m, 1H), 3.63 (s, 3H), 3.49 (td, 1H, *J* = 10.8, 3.7 Hz), 3.42 (dd, 1H, *J* = 17.1, 6.5 Hz), 2.99 (br. s, 2H), 2.41 (dd, 1H, *J* = 17.1, 12.5 Hz), 2.21 (m, 1H), 2.04 - 1.85 (m, 2H), 1.76 - 1.71 (m, 1H), 1.71 (br. s, 3H), 1.63 - 1.16 (m, 5H); ¹³C NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂) δ 171.0, 169.4, 145.1, 109.0, 101.6, 86.9, 51.0, 45.2, 37.7, 33.9, 30.9, 28.8, 25.8, 24.5, 22.8; IR 3076, 2938, 2860, 1704, 1637, 1436, 1389, 1373, 1312, 1276, 1254, 1201, 1188, 1171, 1132, 1119, 1103, 1078, 1060, 950, 922, 878, 834, 807, 790, 774, 712, 616, 574 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 251(9), 250 ([M⁺] 56), 218 (9), 177 (6), 175 (7), 168 (13), 149 (7), 136 (7), 123 (39), 122 (100), 109 (10), 95 (14), 94 (13), 81 (24), 79 (12), 67 (21), 55 (27), 41 (20), 39 (11); HR-MS (EI) (C₁₅H₂₂O₃) ber. 250.1569, gef. 250.1570; C₁₅H₂₂O₃ (250.34) ber. C, 71.97; H, 8.86; gef. C, 71.78; H, 8.74.

2-(Dihydro-furan-2-(*E*)-yliden)-3-phenyl-pent-4-ensäure-methylester (472) und (4*E*)-2-(Dihydro-furan-2-(*E*)-yliden)-5-phenyl-pent-4-ensäure-methylester (473)

Eine Lösung von **340** (100 mg, 0.387 mmol) in Toluol (10 ml) wird mit PtCl₂ (5.1 mg, 0.019 mmol, 5 Mol-%) versetzt, und es wird 12 h auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) gereinigt. Man erhält **472/473** als farbloses Öl (76.0 mg, 0.294 mmol, 76 % d. Th.). Das Produkt ist ein Gemisch aus Isomeren (**472:473** = 7.1:1). **472** kann unter den beschriebenen Chromatographiebedingungen von **473** abgetrennt und als Reinprodukt isoliert werden (50.0 mg, 0.194 mmol, 50 % d. Th.).

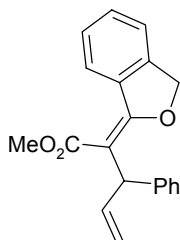


Analytik zu **472**: R_f 0.30 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.28 - 7.11 (m, 5H), 6.44 (ddd, 1H, $J = 17.0, 10.1, 8.4$ Hz), 5.13 (ddd, 1H, $J = 17.0, 2.0, 1.1$ Hz), 5.11 (ddd, 1H, $J = 10.1, 2.1, 0.8$ Hz), 4.88 (d, 1H, $J = 8.4$ Hz), 4.23 (m, 2H), 3.58 (s, 3H), 3.12 (m, 2H), 2.08 (tt, 2H, $J = 7.5, 7.2$ Hz); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 172.1, 168.8, 144.2, 140.1, 128.1, 127.7, 125.8, 115.5, 104.7, 72.3, 50.8, 46.9, 32.1, 24.5; IR 3059, 3025, 2983, 2948, 2898, 2840, 1700, 1624, 1493, 1448, 1434, 1373, 1325, 1253, 1182, 1102, 1077, 1060, 1048, 1005, 980, 936, 916, 865, 777, 739, 701 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 259 (18), 258 ($[\text{M}^+]$ 100), 243 (4), 230 (8), 229 (12), 227 (20), 226 (42), 215 (15), 214 (14), 199 (28), 198 (39), 197 (19), 185 (10), 181 (15), 142 (16), 141 (14), 129 (25), 128 (33), 127 (12), 121 (12), 117 (18), 115 (33), 101 (18), 91 (21), 77 (13), 59 (21), 42 (14), 41 (12); HR-MS (EI) ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3$) ber. 258.1256, gef. 258.1255; $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (258.32) ber. C, 74.40; H, 7.02; gef. C, 74.34; H, 7.10.



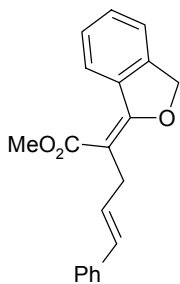
Analytik zu **473** (als Gemisch mit Isomer **472**; **473:472** = 1:7.1): R_f 0.28 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.35 - 7.11 (m, 5H), 6.35 (m, 1H), 6.25 (dt, 1H, $J = 15.8, 6.2$ Hz), 4.23 (m, 2H), 3.68 (s, 3H), 3.20 (d, 2H, $J = 6.1$ Hz), 3.09 (m, 2H), 2.09 (tt, 2H, $J = 7.5, 7.2$ Hz); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ [charakteristische Daten, aufgelöste Signale] 172.1, 169.2, 138.4, 129.5, 128.7, 127.0, 126.2, 100.3, 72.2, 51.1, 31.6, 29.9, 24.7; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 259 (3), 258 ($[\text{M}^+]$ 19), 227 (32), 226 (100), 199 (57), 198 (46), 197 (32), 181 (25), 170 (38), 169 (15), 167 (30), 165 (12), 157 (23), 155 (39), 154 (15), 142 (21), 141 (24), 130 (14), 129 (33), 128 (57), 127 (27), 117 (36), 116 (12), 115 (62), 92 (13), 91 (47), 77 (20), 71 (17), 69 (14), 65 (12), 59 (22), 53 (12), 51 (16), 42 (18), 41 (17), 39 (16).

2-(3H-Isobenzofuran-1-(E)-yliden)-3-phenyl-pent-4-ensäure-methylester (474) und (4E)-2-(3H-Isobenzofuran-1-(E)-yliden)-5-phenyl-pent-4-ensäure-methylester (475)


474

und

1.1:1


475

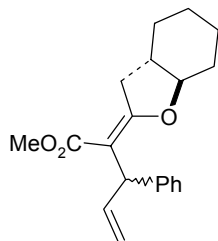
359 (100 mg, 0.326 mmol) wird in Toluol (10 ml) gelöst und mit PtCl_2 (4.3 mg, 0.016 mmol, 5 Mol-%) versetzt. Es wird 12 h auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 15$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) gereinigt. **474** und **475** werden als schwach gelbes Öl isoliert (71.0 mg, 0.232 mmol, 71 % d. Th.). Das Produkt ist ein Gemisch von zwei Isomeren (**474:475** = 1.1:1).

R_f 0.24 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.81 (d, 1H [475], $J = 7.3$ Hz), 8.33 (m, 1H [474]), 7.50 - 7.16 (m, 16H), 6.51 - 6.30 (m, 3H), 5.40 (br. s, 2H [475]), 5.35 (d, 2H [474], $J = 3.5$ Hz), 5.25 (ddd, 1H [474], $J = 17.1, 1.9, 1.2$ Hz), 5.19 (ddd, 1H [474], $J = 10.0, 1.9, 0.7$ Hz), 5.10 (br. d, 1H [474], $J = 8.2$ Hz), 3.80 (s, 3H [475]), 3.64 (s, 3H [474]), 3.46 (dd, 2H [475], $J = 6.2, 0.7$ Hz); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 168.8, 168.8, 166.5, 164.2, 144.1, 143.7, 143.6, 139.4, 138.4, 131.7, 130.8, 130.7, 130.1, 129.1, 128.7, 128.3, 128.3, 128.3, 127.8, 127.7, 127.1, 126.5, 126.3, 126.1, 121.2, 121.1, 116.3, 107.3, 103.2, 73.9, 51.5, 51.2, 48.1, 31.8; IR 3123, 3079, 3059, 3027, 2950, 2873, 2839, 1699, 1610, 1591, 1494, 1465, 1448, 1433, 1368, 1317, 1295, 1243, 1214, 1184, 1159, 1078, 1031, 1007, 965, 949, 916, 850, 828, 765, 723, 700, 648, 584 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) [474] 307 (13), 306 ($[\text{M}^+]$ 60), 288 (38), 275 (18), 274 (27), 256 (14), 248 (14), 247 (73), 246 (31), 245 (64), 231 (19), 230 (24), 229 (100), 228 (36), 219 (20), 218 (16), 217 (19), 215 (15), 205 (13), 204 (12), 203 (18), 202 (19), 191 (13), 189 (18), 169 (11), 149 (32), 141 (16), 128 (11), 121 (16), 119 (21), 118 (20), 117 (26), 116 (13), 115 (69), 103 (12), 101 (10), 91 (75), 90 (38), 89 (25), 77 (15), 65 (10); m/z (rel. Intensität) [475] 307 (8), 306 ($[\text{M}^+]$ 41), 289 (20), 288 (93), 275 (22), 274 (32), 256 (20), 248 (12), 247 (64), 246 (40), 245 (49), 231 (11), 230 (22), 229 (45), 228 (40), 218 (19), 217 (18), 215 (27), 203 (16), 202 (21), 189 (13), 149 (13), 137 (10), 128 (12), 119 (20), 118 (18), 117 (26), 116 (18), 115 (100), 108 (12), 103 (12), 101 (10), 91 (80), 90 (33), 89 (25), 77 (15), 65 (11).

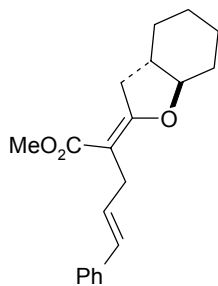
2-(3a*RS*,7a*SR*)-Hexahydro-benzofuran-2-(*E*)-yliden-3-phenyl-pent-4-ensäure-methylester (476) und (4*E*)-2-(3a*RS*,7a*SR*)-Hexahydro-benzofuran-2-(*E*)-yliden-5-phenyl-pent-4-ensäure-methylester (477)

375 (100 mg, 0.320 mmol) wird in Toluol (10 ml) gelöst und mit PtCl_4 (5.4 mg, 0.016 mmol, 5 Mol-%) versetzt. Es wird 12 h auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 20$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (40:1) gereinigt. **476** und **477** werden als schwach gelbes Öl isoliert (78.0 mg, 0.250 mmol, 78 % d. Th.). Das Produkt ist ein Gemisch von Isomeren (**476:477** = 2.4:1). **476** kann von **477** abgetrennt und als Reinprodukt isoliert werden (48.0 mg, 0.154 mmol, 48 % d. Th.). Bei **476** handelt es sich um ein Gemisch von Diastereomeren.

Analytik zu **476** (Gemisch von Diastereomeren): R_f 0.29 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.35 - 7.11 (m, 5H), 6.53 - 6.36 (m, 1H), 5.13 (dm, 1H, $J = 17.2$ Hz), 5.10 (ddd, 1H, $J = 10.0, 2.0, 0.6$ Hz), 4.89 (m, 1H), 3.57 (s), 3.55 (s) [3H], 3.60 - 3.37 (m, 2H),



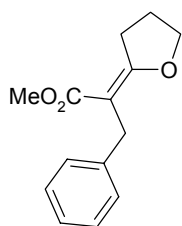
2.47 (ddd, 1H, $J = 17.6, 12.6, 5.2$ Hz), 2.21 (m, 1H), 2.01 (m, 1H), 1.89 (m, 1H), 1.76 (m, 1H), 1.68 - 1.15 (m, 5H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 171.1, 168.8, 168.7, 144.3, 144.2, 140.1, 140.0, 128.1, 127.7, 127.7, 125.8, 115.6, 115.5, 106.1, 106.0, 87.2, 87.1, 50.8, 50.8, 46.7, 46.7, 45.1, 45.0, 38.3, 38.2, 30.8, 30.8, 28.8, 25.8, 24.5; IR 3060, 3025, 2939, 2860, 1744, 1699, 1627, 1601, 1493, 1447, 1434, 1390, 1356, 1322, 1259, 1238, 1188, 1134, 1098, 1077, 1040, 1012, 927, 917, 865, 837, 812, 777, 732, 700 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 313 (22), 312 ($[\text{M}^+]$ 97), 281 (10), 280 (12), 252 (8), 231 (10), 230 (51), 215 (33), 212 (11), 211 (12), 198 (32), 185 (43), 184 (100), 171 (39), 158 (11), 157 (25), 156 (28), 155 (12), 130 (11), 129 (47), 128 (59), 127 (15), 121 (12), 117 (44), 116 (10), 115 (33), 95 (10), 91 (26), 81 (22), 79 (10), 77 (12), 67 (13), 55 (15), 41 (16); HR-MS (EI) ($\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_3$) ber. 312.1725, gef. 312.1726; $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_3$ (312.41) ber. C, 76.89; H, 7.74; gef. C, 77.15; H, 7.68.



Analytik zu **477** (als Gemisch mit **476**; **477:476** = 1:2.4): R_f 0.26 (Hexan/Ethylacetat 10:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.35 - 7.11 (m, 5H), 6.40 (m, 1H), 6.26 (dt, 1H, $J = 15.8, 6.2$ Hz), 3.69 (s, 3H), 3.61 - 3.38 (m, 2H), 3.21 (d, 2H, $J = 6.1$ Hz), 2.54 - 1.19 (m, 10H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) [charakteristische Daten, aufgelöste Signale] δ 171.1, 169.2, 138.5, 129.6, 129.5, 128.7, 127.0, 126.2, 101.7, 87.1, 51.1,

45.2, 37.9, 30.9, 29.7, 28.8, 24.6; IR 3060, 3025, 2939, 2860, 1744, 1699, 1627, 1601, 1493, 1447, 1434, 1390, 1356, 1322, 1259, 1238, 1188, 1134, 1098, 1077, 1040, 1012, 927, 917, 865, 837, 812, 777, 732, 700 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 313 (5), 312 ($[\text{M}^+]$ 21), 281 (18), 280 (29), 262 (14), 253 (18), 252 (16), 234 (10), 215 (20), 214 (27), 213 (17), 212 (42), 199 (16), 198 (77), 189 (16), 185 (25), 184 (51), 183 (11), 170 (13), 157 (38), 156 (34), 155 (38), 153 (12), 149 (10), 141 (12), 130 (27), 129 (49), 128 (100), 127 (26), 123 (10), 117 (43), 116 (13), 115 (48), 113 (13), 104 (13), 95 (12), 91 (59), 81 (19), 79 (17), 77 (19), 67 (19), 59 (12), 55 (23), 53 (12), 41 (19), 39 (11).

2-(Dihydro-furan-2-(*E*)-yliden)-3-phenyl-propionsäure-methylester (**478**)

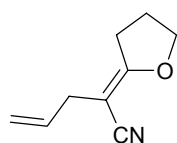


Eine Lösung von **341** (200 mg, 0.861 mmol) in Toluol (15 ml) wird mit PtCl_4 (14.5 mg, 0.043 mmol, 5 Mol-%) versetzt, und es wird 24 h auf 80 °C erhitzt (Umsatz unvollständig! Mittels GC-MS können u. a. FRIEDEL-CRAFTS-Produkte nachgewiesen werden → siehe Allgemeiner Teil.). Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel

($l = 15$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) gereinigt. Man erhält **478** als farbloses Öl (40.0 mg, 0.172 mmol, 20 % d. Th.).

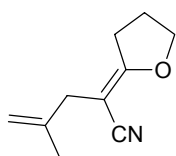
R_f 0.45 (Hexan/Ethylacetat 4:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.35 - 7.10 (m, 5H), 4.25 (t, 2H, $J = 7.0$ Hz), 3.65 (s, 2H), 3.64 (s, 3H), 3.11 (t, 2H, $J = 7.8$ Hz), 2.10 (tt, 2H, $J = 7.4$, 7.1 Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 172.3, 169.3, 142.4, 128.6, 128.3, 125.8, 101.9, 72.2, 51.1, 32.1, 31.5, 24.8; IR 3083, 3060, 3027, 2987, 2948, 2899, 2842, 1704, 1633, 1603, 1542, 1494, 1453, 1436, 1373, 1319, 1236, 1177, 1105, 1078, 1058, 1030, 1009, 982, 933, 884, 851, 824, 791, 771, 740, 700, 649 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 233 (13), 232 ($[\text{M}^+]$ 82), 201 (36), 200 (63), 199 (14), 173 (55), 172 (100), 171 (32), 144 (12), 131 (39), 129 (11), 128 (11), 116 (13), 115 (15), 105 (12), 104 (24), 103 (31), 102 (15), 91 (73), 77 (22), 65 (18), 59 (12), 51 (13), 42 (18), 41 (12), 39 (12); HR-MS (EI) ($\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3$) ber. 232.1099, gef. 232.1099; $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (232.28) ber. C, 72.39; H, 6.94; gef. C, 72.46; H, 7.03.

2-(Dihydro-furan-2-(Z)-yliden)-pent-4-ennitril (**479**)



202 (100 mg, 0.670 mmol) wird in Toluol (10 ml) gelöst und mit PtCl_2 (8.9 mg, 0.034 mmol, 5 Mol-%) versetzt. Es wird 24 h auf 80 °C erhitzt. Nach einer zweiten Zugabe von PtCl_2 (8.9 mg, 0.034 mmol, 5 Mol-%) wird nochmals 24 h auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 15$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (4:1) gereinigt. **479** wird als farblose Flüssigkeit isoliert (86.0 mg, 0.576 mmol, 86 % d. Th.).

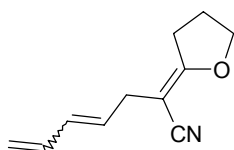
R_f 0.41 (Hexan/Ethylacetat 1:1); $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 5.80 (ddt, 1H, $J = 17.0$, 10.0, 6.2 Hz), 5.13 (d(q), 1H, $J = 17.0$, 1.7 Hz), 5.09 (d(q), 1H, $J = 11.0$, 1.7 Hz), 4.32 (t, 2H, $J = 6.9$ Hz), 2.80 (d(tt), 2H, $J = 6.2$, 1.5, 0.9 Hz), 2.66 (dd(t), 2H, $J = 7.7$, 7.2 Hz), 2.13 (dd(d), 1H, $J = 7.3$, 6.5 Hz), 2.09 (dd(d), 1H, $J = 7.6$, 6.9 Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 173.0, 134.6, 118.7, 116.3, 78.1, 73.6, 33.3, 28.9, 24.3; IR 3081, 2980, 2904, 2840, 2204, 1653, 1481, 1456, 1429, 1377, 1319, 1267, 1212, 1164, 1119, 1041, 988, 959, 930, 882, 850, 774, 724, 634 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 150 (9), 149 ($[\text{M}^+]$ 77), 148 (15), 122 (21), 121 (88), 120 (13), 108 (27), 107 (100), 106 (25), 93 (13), 80 (61), 79 (79), 78 (15), 66 (8), 53 (17), 52 (70), 51 (16), 42 (42), 41 (33), 40 (11), 39 (33), 27 (19); HR-MS (EI) ($\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}$) ber. 149.0841, gef. 149.0843; $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}$ (149.19) ber. C, 72.46; H, 7.43; N, 9.39; gef. C, 72.40; H, 7.48; N, 9.40.

2-(Dihydro-furan-2-(Z)-yliden)-4-methyl-pent-4-enitril (480)

376 (80.0 mg, 0.490 mmol) wird in Toluol (10 ml) gelöst und mit PtCl₂ (6.5 mg, 0.025 mmol, 5 Mol-%) versetzt. Es wird 24 h auf 80 °C erhitzt. Nach einer zweiten Zugabe von PtCl₂ (6.5 mg, 0.025 mmol, 5 Mol-%) wird nochmals 24 h auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und

der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 15 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (20:1) gereinigt. **480** wird als schwach gelbe Flüssigkeit isoliert (69.0 mg, 0.423 mmol, 86 % d. Th.).

R_f 0.42 (Hexan/Ethylacetat 1:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂) δ 4.82 (m, 1H), 4.79 (m, 1H), 4.33 (t, 2H, *J* = 6.9 Hz), 2.75 (br. s, 2H), 2.66 (dd(t), 2H, *J* = 7.9, 7.3 Hz), 2.13 (dd(d), 1H, *J* = 7.9, 7.0 Hz), 2.08 (dd(d), 1H, *J* = 7.6, 6.9 Hz), 1.74 (m, 3H); ¹³C NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂) δ 173.4, 142.5, 118.8, 111.8, 78.2, 73.5, 37.5, 28.9, 24.3, 21.9; IR 3078, 2973, 2938, 2906, 2734, 2203, 1650, 1481, 1454, 1429, 1376, 1318, 1261, 1231, 1199, 1159, 1059, 1033, 973, 952, 929, 895, 855, 820, 778, 738, 667, 632, 596, 511 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (rel. Intensität) 164 (12), 163 ([M⁺] 100), 162 (19), 148 (75), 135 (42), 134 (14), 122 (53), 121 (22), 120 (23), 107 (10), 106 (68), 94 (14), 93 (22), 92 (11), 80 (95), 78 (9), 66 (23), 65 (13), 55 (18), 53 (10), 52 (28), 42 (26), 41 (26), 40 (10), 39 (35), 29 (9), 27 (14); HR-MS (EI) (C₁₀H₁₃NO) ber. 163.0997, gef. 163.0999; C₁₀H₁₃NO (163.22) ber. C, 73.58; H, 8.03; N, 8.58; gef. C, 73.64; H, 7.96; N, 8.56.

2-(Dihydro-furan-2-(Z)-yliden)-hepta-4,6-diennitril (481)

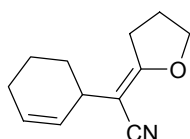
PtCl₂ (5.7 mg, 0.021 mmol, 5 Mol-%) wird zu einer Lösung von **380** (75.0 mg, 0.428 mmol) in Toluol (10 ml) gegeben, und die Suspension wird 48 h auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch zweimalige Flashchromatographie an Kieselgel

(l = 20 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (10:1 → 4:1) gereinigt. Man isoliert **481** als farbloses Öl (58.0 mg, 0.331 mmol, 77 % d. Th.). Das Produkt ist ein Gemisch aus Isomeren bzgl. der 4,6-Dien-Struktur (*E*:*Z* = 12.5:1).

R_f 0.18 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂) δ [(*E*)-Isomer] 6.35 (dt, 1H, *J* = 17.0, 10.2 Hz), 6.14 (m, 1H), 5.68 (m, 1H), 5.17 (m, 1H), 5.04 (m, 1H), 4.33 (t, 2H, *J* = 6.9 Hz), 2.84 (br. d, 2H, *J* = 6.6 Hz), 2.66 (t(d), 2H, *J* = 7.8 Hz), 2.11 (tt, 2H, *J* = 7.7, 7.0 Hz); δ [(*Z*)-Isomer] 6.66 (m, 1H), 5.88 (ddd, 1H, *J* = 16.9, 10.5, 6.5 Hz), 5.43 (m, 1H), 5.27 (m, 1H), 5.14 (m, 1H), 4.32 (t, 2H, *J* = 6.9 Hz), 2.95 (br. d, 2H, *J* = 7.1 Hz), 2.66 (t(d), 2H,

$J = 7.8$ Hz), 2.11 (tt, 2H, $J = 7.7, 7.0$ Hz); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ [(*E*)-Isomer] 173.0, 136.8, 132.6, 130.4, 118.7, 116.6, 78.2, 73.6, 32.1, 28.9, 24.2; δ [(*Z*)-Isomer, aufgelöste Signale] 172.8, 131.7, 131.0, 127.8, 29.0, 27.4; IR 3085, 2990, 2969, 2904, 2741, 2203, 1689, 1650, 1602, 1480, 1455, 1428, 1377, 1318, 1258, 1164, 1040, 1008, 990, 973, 927, 858, 801, 768, 692, 635, 602 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 176 (13), 175 ($[\text{M}^+]$ 100), 174 (21), 160 (12), 148 (9), 147 (15), 146 (15), 134 (11), 133 (20), 132 (24), 119 (16), 118 (18), 106 (23), 105 (44), 104 (43), 93 (9), 91 (11), 80 (28), 79 (14), 78 (34), 77 (25), 67 (18), 66 (11), 65 (19), 53 (10), 52 (24), 51 (17), 42 (38), 41 (38), 39 (37), 27 (21); HR-MS (EI) ($\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}$) ber. 175.0997, gef. 175.0997; $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}$ (175.23) ber. C, 75.40; H, 7.48; N, 7.99; gef. C, 75.31; H, 7.42; N, 8.09.

2-Cyclohex-2-enyl-2-(dihydro-furan-2-(*Z*)-yliden)-acetonitril (482)



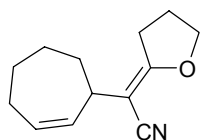
Eine Lösung von **378** (100 mg, 0.528 mmol) in Toluol (10 ml) wird mit PtCl_2 (7.0 mg, 0.026 mmol, 5 Mol-%) versetzt. Es wird 12 h auf 80 °C erhitzt. Nach einer zweiten Zugabe von PtCl_2 (7.0 mg, 0.026 mmol, 5 Mol-%) wird nochmals 12 h auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 15$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (6:1 \rightarrow 4:1) gereinigt. Man isoliert **482** als farblosen Feststoff (65 mg, 0.343 mmol, 65 % d. Th.).

Schmp. 66 - 68 °C; R_f 0.17 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 5.81 (dm, 1H, $J = 10.0$ Hz), 5.45 (dm, 1H, $J = 10.0$ Hz), 4.29 (t, 2H, $J = 6.9$ Hz), 2.81 (m, 1H), 2.67 (t, 2H, $J = 7.9$ Hz), 2.10 (quint, 2H, $J = 7.4$ Hz), 2.05 - 1.88 (m, 2H), 1.88 - 1.72 (m, 2H), 1.65 - 1.46 (m, 2H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 171.0, 129.8, 128.0, 117.8, 85.4, 72.5, 35.7, 28.9, 28.4, 24.4, 23.9, 21.4; IR 3020, 2987, 2931, 2859, 2837, 2202, 1653, 1643, 1447, 1431, 1375, 1318, 1284, 1253, 1223, 1169, 1138, 1052, 1036, 986, 948, 931, 872, 855, 821, 771, 746, 723, 650, 633 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 191 (1), 190 (14), 189 ($[\text{M}^+]$ 100), 188 (19), 174 (27), 162 (11), 161 (88), 160 (11), 148 (11), 147 (10), 146 (13), 133 (38), 132 (22), 120 (10), 119 (30), 118 (9), 110 (9), 105 (32), 104 (13), 91 (32), 81 (11), 80 (16), 79 (17), 78 (10), 77 (13), 65 (11), 64 (10), 53 (9), 51 (9), 42 (27), 41 (20), 40 (20), 39 (18), 27 (10); HR-MS (EI) ($\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}$) ber. 189.1154, gef. 189.1153; $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}$ (189.26) ber. C, 76.16; H, 7.99; N, 7.40; gef. C, 76.07; H, 8.06; N, 7.47.

2-Cyclohept-2-enyl-2-(dihydro-furan-2-(*Z*)-yliden)-acetonitril (483)

Eine Lösung von **379** (100 mg, 0.492 mmol) in Toluol (10 ml) wird mit PtCl_2 (6.5 mg, 0.025 mmol, 5 Mol-%) versetzt. Es wird 12 h auf 80 °C erhitzt. Nach einer zweiten Zugabe von

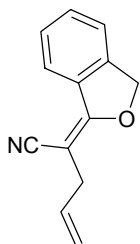
PtCl₂ (6.5 mg, 0.025 mmol, 5 Mol-%) wird nochmals 12 h auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 15 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (4:1) gereinigt. Man isoliert **483** als farbloses Öl (62.0 mg, 0.305 mmol, 62 % d. Th.).



R_f 0.18 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂) δ 5.81 (dddd, 1H, J = 11.2, 7.5, 5.1, 2.5 Hz), 5.57 (ddd, 1H, J = 11.2, 3.8, 2.2 Hz), 4.29 (t, 2H, J = 6.9 Hz), 2.91 (m, 1H), 2.66 (t, 2H, J = 7.7 Hz), 2.26 - 1.94 (m, 3H), 2.09 (tt, 2H, J = 7.7, 6.9 Hz), 1.73 - 1.47 (m, 4H), 1.39 - 1.26 (m, 1H); ¹³C NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂) δ 170.4, 134.5, 132.8, 117.8, 86.7, 72.6, 40.1, 33.8, 30.3, 28.6, 28.5, 26.4, 23.9; IR 3015, 2987, 2922, 2852, 2202, 1654, 1643, 1445, 1429, 1375, 1317, 1285, 1254, 1163, 1110, 1040, 984, 970, 929, 884, 856, 830, 796, 773, 733, 686, 650, 613 cm⁻¹; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 205 (1), 204 (10), 203 ([M⁺] 61), 202 (18), 188 (5), 176 (7), 175 (55), 174 (28), 162 (19), 160 (12), 148 (13), 147 (16), 146 (11), 136 (12), 135 (100), 133 (13), 132 (30), 122 (26), 120 (10), 119 (11), 110 (26), 107 (15), 106 (19), 105 (13), 104 (17), 95 (11), 94 (25), 93 (40), 91 (23), 80 (24), 79 (30), 78 (18), 77 (25), 67 (16), 65 (19), 64 (12), 55 (14), 53 (11), 52 (12), 51 (14), 43 (11), 42 (33), 41 (45), 40 (16), 39 (33), 27 (20); HR-MS (EI) (C₁₃H₁₇NO) ber. 203.1310, gef. 203.1310; C₁₃H₁₇NO (203.29) ber. C, 76.81; H, 8.43; N, 6.89; gef. C, 76.75; H, 8.38; N, 6.96.

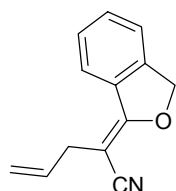
2-(3*H*-Isobenzofuran-1-yliden)-pent-4-enitril (**484**)

Eine Lösung von **381** (70.0 mg, 0.355 mmol) in Toluol (8 ml) wird mit PtCl₂ (4.7 mg, 0.018 mmol, 5 Mol-%) versetzt. Die Suspension wird 4 h auf 80 °C erhitzt. Nach einer zweiten Zugabe von PtCl₂ (4.7 mg, 0.018 mmol, 5 Mol-%) wird weitere 12 h auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 15 cm, Ø = 1 cm) mit Hexan/Ethylacetat (6:1) gereinigt. Man isoliert (*E*)-**484** als farblosen Feststoff (6.0 mg, 0.030 mmol, 9 % d. Th.) und (*Z*)-**484** als farblosen Feststoff (50.0 mg, 0.254 mmol, 71 % d. Th.).



Analytik zu (*E*)-**484**: R_f 0.33 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ¹H NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂) δ 8.32 (m, 1H), 7.55 - 7.43 (m, 3H), 5.91 (ddt, 1H, J = 17.0, 10.0, 6.5 Hz), 5.44 (br. s, 2H), 5.22 (dd(t), 1H, J = 17.0, 1.7, 1.6 Hz), 5.13 (dd(t), 1H, J = 10.0, 1.6, 1.4 Hz), 3.14 (m, 2H); ¹³C NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂) δ 167.4, 142.7, 134.5, 131.4, 131.0, 129.0, 124.3, 121.6, 120.3, 116.7, 79.7, 75.5, 32.1; IR 3085, 3004, 2932, 2874, 2855, 2197, 1641, 1632, 1514, 1469, 1455, 1434, 1406, 1373, 1300, 1270,

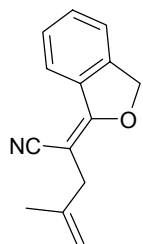
1204, 1159, 1004, 986, 950, 917, 869, 850, 772, 731, 722, 652, 614, 555, 543 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 199 (1), 198 (14), 197 ($[\text{M}^+]$ 100), 196 (46), 182 (12), 170 (23), 169 (12), 168 (19), 167 (7), 157 (7), 154 (11), 142 (8), 141 (11), 131 (7), 128 (7), 127 (7), 118 (29), 116 (8), 115 (27), 90 (31), 89 (21), 63 (10), 39 (10); HR-MS (EI) ($\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}$) ber. 197.0841, gef. 197.0844; $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}$ (197.24) ber. C, 79.17; H, 5.62; N, 7.10; gef. C, 79.06; H, 5.58; N, 6.98.



Analytik zu (*Z*)-**484**: R_f 0.18 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.69 (m, 1H), 7.55 - 7.42 (m, 3H), 5.97 (ddt, 1H, $J = 17.0, 10.1, 5.7$ Hz), 5.48 (s, 2H), 5.26 (dd(t), 1H, $J = 17.0, 1.6, 1.6$ Hz), 5.17 (dd(t), 1H, $J = 10.1, 1.5, 1.5$ Hz), 3.30 (m, 2H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 168.4, 143.7, 133.8, 131.5, 131.0, 129.0, 125.0, 122.1, 119.7, 116.9, 79.7, 75.3, 31.3; IR 3072, 3002, 2927, 2874, 2198, 1633, 1469, 1457, 1421, 1375, 1298, 1233, 1210, 1177, 1131, 1107, 1079, 999, 986, 936, 919, 847, 769, 752, 722, 656, 631, 591, 559 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 199 (1), 198 (15), 197 ($[\text{M}^+]$ 100), 196 (54), 182 (12), 170 (28), 169 (13), 168 (22), 167 (8), 157 (8), 154 (12), 142 (10), 141 (13), 140 (10), 131 (8), 128 (8), 127 (7), 118 (34), 116 (11), 115 (35), 91 (8), 90 (39), 89 (25), 63 (12), 51 (8), 39 (13); HR-MS (EI) ($\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}$) ber. 197.0841, gef. 197.0841; $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}$ (197.24) ber. C, 79.17; H, 5.62; N, 7.10; gef. C, 79.05; H, 5.59; N, 6.99.

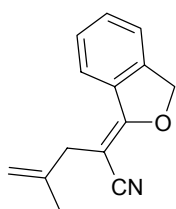
2-(3*H*-Isobenzofuran-1-yliden)-4-methyl-pent-4-enitril (**485**)

PtCl_2 (6.3 mg, 0.024 mmol, 5 Mol-%) wird zu einer Lösung von **382** (100 mg, 0.473 mmol) in Toluol (10 ml) gegeben, und die Suspension wird 12 h auf 80 °C erhitzt. Nach einer zweiten Zugabe von PtCl_2 (6.3 mg, 0.024 mmol, 5 Mol-%) wird weitere 12 h auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel ($l = 15$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (6:1) gereinigt. Man isoliert (*E*)-**485** als farbloses Öl (21.0 mg, 0.099 mmol, 21 % d. Th.) und (*Z*)-**485** als farblosen Feststoff (60.0 mg, 0.284 mmol, 60 % d. Th.).



Analytik zu (*E*)-**485**: R_f 0.35 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.34 (d(d), 1H, $J = 7.5, 1.0$ Hz), 7.56 - 7.43 (m, 3H), 5.44 (br. s, 2H), 4.87 (m, 2H), 3.10 (s, 2H), 1.80 (s, 3H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 167.8, 142.7, 142.6, 131.4, 131.0, 129.0, 124.4, 121.6, 120.3, 112.1, 79.8, 75.4, 36.2, 22.1; IR 3076, 2977, 2914, 2852, 2197, 1654, 1634, 1468, 1457, 1431, 1376, 1300, 1262, 1201, 1168, 1112, 1022, 989, 972, 952, 899, 874, 800, 779, 755, 727, 677, 650, 565, 542 cm^{-1} ;

MS (EI) m/z (rel. Intensität) 212 (15), 211 ($[M^+]$ 100), 210 (21), 197 (9), 196 (65), 182 (8), 171 (12), 170 (67), 168 (9), 157 (10), 142 (10), 141 (11), 140 (11), 118 (16), 116 (14), 115 (42), 91 (7), 90 (27), 89 (22), 63 (10), 39 (13); HR-MS (EI) ($C_{14}H_{13}NO$) ber. 211.0997, gef. 211.0999; $C_{14}H_{13}NO$ (211.26) ber. C, 79.59; H, 6.20; N, 6.63; gef. C, 79.68; H, 6.16; N, 6.55.

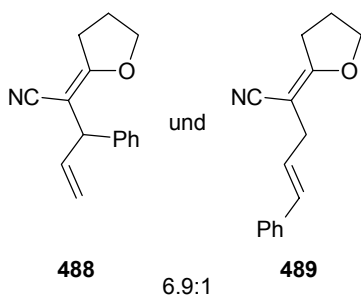


Analytik zu (Z)-**485**: R_f 0.19 (Hexan/Ethylacetat 4:1); 1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.61 (d(d), 1H, $J = 7.7$ Hz), 7.55 - 7.41 (m, 3H), 5.49 (br. s, 2H), 4.90 (m, 2H), 3.22 (s, 2H), 1.86 (d, 3H, $J = 0.5$ Hz); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 168.9, 143.8, 141.5, 131.5, 131.0, 128.9, 125.0, 122.0, 119.9, 111.9, 79.9, 75.3, 35.6, 22.4; IR 3085, 3018, 2971, 2943, 2897, 2878, 2843, 2200, 1654,

1635, 1461, 1448, 1433, 1375, 1299, 1235, 1207, 1178, 1161, 1120, 1047, 1017, 989, 967, 945, 898, 847, 770, 741, 723, 655, 568 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 212 (15), 211 ($[M^+]$ 100), 210 (23), 197 (10), 196 (66), 182 (8), 171 (13), 170 (73), 168 (9), 157 (10), 142 (11), 141 (11), 140 (12), 118 (16), 116 (15), 115 (44), 91 (7), 90 (27), 89 (21), 63 (9), 39 (12); HR-MS (EI) ($C_{14}H_{13}NO$) ber. 211.0997, gef. 211.0999; $C_{14}H_{13}NO$ (211.26) ber. C, 79.59; H, 6.20; N, 6.63; gef. C, 79.50; H, 6.19; N, 6.64.

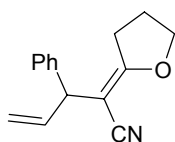
2-(Dihydro-furan-2-(Z)-yliden)-3-phenyl-pent-4-ennitril (486),
(E)-2-(Dihydro-furan-2-(Z)-yliden)-5-phenyl-pent-4-ennitril (487),
2-(Dihydro-furan-2-(E)-yliden)-3-phenyl-pent-4-ennitril (488) und
(E)-2-(Dihydro-furan-2-(E)-yliden)-5-phenyl-pent-4-ennitril (489)

Eine Lösung von **377** (100mg, 0.444 mmol) in Toluol (10 ml) wird mit $PtCl_2$ (5.9 mg, 0.022 mmol, 5 Mol-%) versetzt. Es wird 12 h auf 80 °C erhitzt. Nach einer zweiten Zugabe von $PtCl_2$ (5.9 mg, 0.022 mmol, 5 Mol-%) wird nochmals 12 h auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 15 cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Hexan/Ethylacetat (4:1) gereinigt. Man isoliert **488** und **489** (Gemisch von Isomeren (**488:489** = 6.9:1)) als farbloses Öl (16.0 mg, 0.071 mmol, 16 % d. Th.), **486** als farbloses Öl (40.0 mg, 0.178 mmol, 40 % d. Th.) und **487** als farbloses Öl (26.0 mg, 0.115 mmol, 26 % d. Th.).

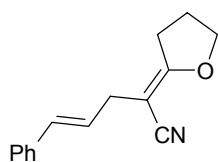


Analytik zu **488** und **489** (Gemisch von Isomeren; **488:489** = 6.9:1): R_f 0.15 (Hexan/Ethylacetat 4:1); 1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ [**488**] 7.40 - 7.18 (m, 5H), 6.11 (ddd, 1H, $J = 17.0, 10.2, 6.8$ Hz), 5.22 (dt, 1H, $J = 10.3, 1.3$ Hz), 5.18 (dt, 1H, $J = 17.1, 1.5$ Hz), 4.56 (dm, 1H, $J = 6.8$ Hz), 4.36

(td, 2H, $J = 6.8, 0.6$ Hz), 2.90 (td, 2H, $J = 7.8, 3.6$ Hz), 2.14 (m, 2H); δ [489] 7.40 - 7.18 (m, 5H), 6.48 (d(t), 1H, $J = 15.8$ Hz), 6.20 (dt, 1H, $J = 15.8, 6.7$ Hz), 4.36 (t, 2H, $J = 6.8$ Hz), 3.06 (dm, 2H, $J = 6.7$ Hz), 2.89 (t, 2H, $J = 7.8$ Hz), 2.14 (m, 2H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ [488] 172.2, 142.1, 138.2, 128.8, 128.1, 127.1, 119.9, 116.5, 85.7, 74.7, 45.7, 31.1, 24.3; δ [489, aufgelöste Signale] 172.4, 137.6, 131.6, 127.6, 126.5, 126.5, (120.9), 80.8, 74.5, 30.9, 30.4, 24.5; MS (EI) m/z (rel. Intensität) [488] 226 (17), 225 ($[\text{M}^+]$ 100), 224 (56), 198 (23), 197 (41), 196 (31), 184 (23), 183 (13), 182 (27), 180 (11), 169 (21), 168 (16), 157 (10), 156 (52), 155 (18), 154 (26), 140 (11), 129 (13), 128 (41), 127 (20), 117 (24), 116 (15), 115 (52), 106 (21), 101 (13), 91 (51), 78 (22), 77 (34), 65 (9), 63 (10), 51 (24), 42 (25), 41 (12), 39 (15); m/z (rel. Intensität) [489] 226 (18), 225 ($[\text{M}^+]$ 100), 224 (50), 197 (17), 196 (24), 184 (24), 183 (9), 182 (19), 169 (16), 168 (13), 156 (18), 155 (15), 154 (27), 153 (8), 140 (8), 128 (15), 127 (16), 117 (16), 116 (13), 115 (43), 104 (10), 91 (55), 80 (16), 78 (11), 77 (19), 63 (9), 52 (11), 51 (14), 42 (18), 41 (8), 39 (12).



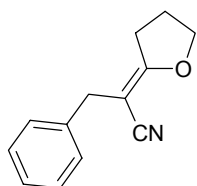
Analytik zu **486**: R_f 0.13 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.38 - 7.23 (m, 5H), 6.13 (ddd, 1H, $J = 17.1, 10.2, 6.7$ Hz), 5.26 (dt, 1H, $J = 10.2, 1.3$ Hz), 5.18 (dt, 1H, $J = 17.1, 1.3$ Hz), 4.35 (m, 2H), 4.10 (dm, 1H, $J = 6.7$ Hz), 2.72 (m, 2H), 2.13 (m, 2H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 173.2, 141.6, 138.1, 129.0, 128.0, 127.4, 117.8, 116.7, 83.6, 73.6, 48.3, 29.3, 24.2; IR 3083, 3061, 3027, 2984, 2903, 2203, 1645, 1601, 1584, 1493, 1452, 1427, 1376, 1318, 1280, 1251, 1186, 1164, 1067, 1042, 986, 963, 925, 863, 831, 796, 759, 732, 701, 679, 663, 640, 520 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 226 (16), 225 ($[\text{M}^+]$ 100), 224 (46), 198 (19), 197 (31), 196 (18), 184 (17), 183 (10), 182 (18), 169 (14), 168 (9), 156 (31), 155 (13), 154 (18), 148 (9), 128 (27), 127 (13), 117 (21), 116 (11), 115 (33), 106 (16), 91 (31), 78 (15), 77 (20), 51 (17), 42 (24), 41 (10), 39 (12); HR-MS (EI) ($\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}$) ber. 225.1154, gef. 225.1152.



Analytik zu **487**: R_f 0.10 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ^1H NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.39 - 7.19 (m, 5H), 6.48 (d(t), 1H, $J = 15.8$ Hz), 6.19 (dt, 1H, $J = 15.8, 6.5$ Hz), 4.35 (t, 2H, $J = 7.0$ Hz), 2.97 (dm, 2H, $J = 6.7$ Hz), 2.71 (t, 2H, $J = 7.8$ Hz), 2.13 (tt, 2H, $J = 7.9, 7.0$ Hz); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 173.1, 137.4, 131.6, 128.9, 127.7, 126.5, 126.3, 118.8, 78.3, 73.6, 32.6, 29.0, 24.3; IR 3082, 3058, 3026, 2988, 2968, 2902, 2837, 2203, 1649, 1598, 1577, 1493, 1449, 1427, 1376, 1318, 1258, 1192, 1160, 1081, 1064, 1041, 986, 967, 929, 880, 859, 798, 769, 749, 697, 635, 590, 510 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 226 (17), 225 ($[\text{M}^+]$ 100), 224 (49), 197 (16), 196 (17), 184 (20), 182 (14), 169 (13), 168 (9), 156 (16), 155 (14), 154 (22),

128 (13), 127 (14), 117 (18), 116 (11), 115 (37), 104 (9), 91 (43), 80 (17), 78 (10), 77 (16), 52 (10), 51 (14), 42 (25), 41 (10), 39 (13); HR-MS (EI) (C₁₅H₁₅NO) ber. 225.1154, gef. 225.1152.

2-(Dihydro-furan-2-(Z)-yliden)-3-phenyl-propionitril (**490**)



Methode a) Eine Lösung von **383** (100 mg, 0.502 mmol) in Toluol (10 ml) wird mit PtCl₂ (6.7 mg, 0.025 mmol, 5 Mol-%) versetzt, und es wird 24 h auf 80 °C erhitzt. Nach einem weiteren Zusatz von PtCl₂ (6.7 mg, 0.025 mmol, 5 Mol-%) wird nochmals 24 h auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im

Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (4:1) gereinigt. **490** wird als schwach gelbes Öl erhalten (12.0 mg, 0.060 mmol, 12 % d. Th.).

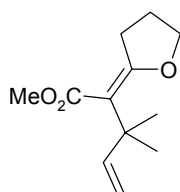
Methode b) PtCl₂ (6.7 mg, 0.025 mmol, 5 Mol-%) wird zu einer Lösung von **383** (100 mg, 0.502 mmol) in Toluol (10 ml) gegeben, und die Suspension wird 48 h zum Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (4:1) gereinigt. Man isoliert **490** als schwach gelbes Öl (16.0 mg, 0.080 mmol, 16 % d. Th.).

Methode c) Eine Lösung von **383** (100 mg, 0.502 mmol) in Toluol (10 ml) wird mit PtCl₄ (8.5 mg, 0.025 mmol, 5 Mol-%) versetzt, und es wird 48 h auf 80 °C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (4:1) gereinigt. **490** wird als schwach gelbes Öl erhalten (13.0 mg, 0.065 mmol, 13 % d. Th.).

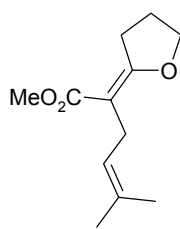
R_f 0.12 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.36 - 7.22 (m, 5H), 4.36 (t, 2H, J = 7.0 Hz), 3.41 (s, 2H), 2.75 (t, 2H, J = 7.8 Hz), 2.14 (quint, 2H, J = 7.4 Hz); ¹³C NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂) δ 173.1, 139.0, 129.0, 128.4, 127.1, 118.9, 79.8, 73.7, 35.1, 29.2, 24.3; IR 3085, 3062, 3027, 2968, 2904, 2205, 1651, 1602, 1495, 1454, 1428, 1376, 1318, 1261, 1194, 1159, 1076, 1046, 992, 957, 930, 881, 852, 775, 751, 704, 634, 600 cm⁻¹; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 200 (14), 199 ([M⁺] 100), 198 (53), 171 (11), 170 (14), 158 (33), 157 (7), 156 (21), 143 (13), 130 (11), 129 (32), 128 (15), 122 (8), 102 (10), 91 (52), 80 (22), 78 (12), 77 (13), 71 (8), 70 (7), 65 (14), 52 (10), 51 (14), 42 (27), 41 (9), 39 (12); HR-MS (EI) (C₁₃H₁₃NO) ber. 199.0997, gef. 199.0997.

**2-(Dihydro-furan-2-(*E*)-yliden)-5-methyl-hex-4-ensäure-methylester (491) und
2-(Dihydro-furan-2-(*E*)-yliden)-3,3-dimethyl-pent-4-ensäure-methylester (492)**

Eine Lösung von **339** (200 mg, 0.951 mmol) in Toluol (20 ml) wird mit PtCl₂ (12.6 mg, 0.048 mmol, 5 Mol-%) versetzt und 48 h auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (l = 20 cm, Ø = 2 cm) mit Hexan/Ethylacetat (40:1 → 20:1) gereinigt. Man erhält **492** als farbloses Öl (44.0 mg, 0.209 mmol, 22 % d. Th.) und **491** als farbloses Öl (49.0 mg, 0.233 mmol, 25 % d. Th.).



Analytik zu **492**: R_f 0.36 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂) δ 6.05 (dd, 1H, $J = 17.4, 10.6$ Hz), 4.92 (dd, 1H, $J = 17.4, 1.4$ Hz), 4.82 (dd, 1H, $J = 10.6, 1.5$ Hz), 4.15 (t, 2H, $J = 6.8$ Hz), 3.62 (s, 3H), 2.70 (t, 2H, $J = 7.7$ Hz), 1.93 (tt, 2H, $J = 7.5, 7.0$ Hz), 1.28 (s, 6H); ¹³C NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂) δ 171.0, 162.3, 148.3, 110.1, 108.8, 72.1, 51.0, 39.4, 31.3, 27.5, 24.4; IR 3083, 2963, 2891, 1711, 1637, 1460, 1433, 1412, 1378, 1367, 1276, 1232, 1183, 1149, 1069, 1036, 1010, 980, 909, 862, 780, 757, 684 cm⁻¹; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 212 (1), 211 (10), 210 ([M⁺] 78), 196 (10), 195 (82), 179 (53), 178 (23), 167 (30), 166 (10), 164 (10), 163 (78), 155 (15), 152 (10), 151 (63), 150 (20), 142 (11), 137 (29), 136 (18), 135 (77), 124 (10), 123 (13), 122 (20), 121 (15), 117 (13), 111 (32), 109 (20), 108 (11), 107 (28), 105 (18), 101 (55), 95 (17), 93 (14), 91 (19), 85 (47), 84 (21), 81 (21), 79 (37), 77 (20), 73 (15), 69 (54), 67 (30), 66 (12), 65 (18), 59 (34), 55 (21), 53 (35), 51 (11), 43 (23), 42 (36), 41 (100), 39 (40), 29 (17), 27 (26); HR-MS (EI) (C₁₂H₁₈O₃) ber. 210.1256, gef. 210.1253; C₁₂H₁₈O₃ (210.27) ber. C, 68.55; H, 8.63; gef. C, 68.41; H, 8.59.



Analytik zu **491**: R_f 0.34 (Hexan/Ethylacetat 4:1); ¹H NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂) δ 5.09 (tm, 1H, $J = 7.0$ Hz), 4.21 (t, 2H, $J = 7.0$ Hz), 3.65 (s, 3H), 3.02 (t, 2H, $J = 7.8$ Hz), 2.97 ((d), 2H, $J = 7.0$ Hz), 2.05 (tt, 2H, $J = 7.4, 7.1$ Hz), 1.67 (br. s, 3H), 1.65 (d, 3H, $J = 1.1$ Hz); ¹³C NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂) δ 171.2, 169.5, 131.3, 123.7, 102.0, 71.9, 51.0, 31.4, 25.8, 25.4, 24.8, 17.7; IR 2985, 2963, 2949, 2913, 2858, 2728, 1704, 1633, 1436, 1373, 1319, 1307, 1234, 1163, 1111, 1094, 1062, 982, 933, 890, 858, 792, 713, 646 cm⁻¹; MS (EI) m/z (rel. Intensität) 211 (13), 210 ([M⁺] 100), 195 (46), 179 (25), 178 (18), 163 (44), 155 (41), 151 (51), 150 (26), 149 (10), 142 (16), 135 (56), 123 (23), 113 (14), 111 (27), 109 (12), 108 (14), 107 (15), 105 (16), 101 (23), 95 (16), 91 (16), 85 (10), 81 (18), 80 (11), 79 (28), 77 (18), 71 (10), 67 (12), 65 (11), 59 (21), 55 (12), 53 (24), 43 (18), 42 (20), 41 (66), 39 (29), 29 (11), 27 (18); HR-MS (EI) (C₁₂H₁₈O₃) ber. 210.1256, gef. 210.1259; C₁₂H₁₈O₃ (210.27) ber. C, 68.55; H, 8.63; gef. C, 68.44; H, 8.56.

7 Literaturverzeichnis

- ¹ *Transition Metals for Organic Synthesis* (Hrsg.: M. Beller, C. Bolm), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- ² J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts*, Wiley, Chichester, **1995**.
- ³ *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- ⁴ Übersichtsartikel zur Olefinmetathese: (a) A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3140. (b) T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18. (c) R. H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4413. (d) M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2124. (e) A. Fürstner, *Top. Catal.* **1997**, *4*, 285. (f) S. K. Armstrong, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1998**, 371. (g) M. E. Maier, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2153. (h) *Alkene Metathesis in Organic Synthesis* (Hrsg.: A. Fürstner), Springer, Berlin, **1998**. (i) C. Pariya, K. N. Jayaprakash, A. Sarkar, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *168*, 1. (j) R. H. Grubbs, S. J. Miller, G. C. Fu, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 446. (k) H.-G. Schmalz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1981. (l) K. J. Ivin, *J. Mol. Catal. A* **1998**, *133*, 1. (m) M. L. Randall, M. L. Snapper, *J. Mol. Catal. A* **1998**, *133*, 29. (n) A. S. K. Hashmi, *J. Prakt. Chem.* **1997**, *339*, 195. (o) L. Jafarpour, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617/618*, 17.
- ⁵ Übersicht: M. Mori, *Top. Organomet. Chem.* **1998**, *1*, 133.
- ⁶ A. W. Anderson, N. G. Merckling (Du Pont de Nemours and Co.), US 2.721.189, **1955**.
- ⁷ (a) H. H. Fox, R. R. Schrock, *Organometallics* **1994**, *13*, 635. (b) K. J. Ivin, J. C. Mol, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, San Diego, **1997**. (c) W. A. Herrmann, *Kontakte (Darmstadt)* **1991**, *3*, 29.
- ⁸ (a) R. H. Grubbs, W. Tumas, *Science* **1989**, *243*, 907. (b) R. R. Schrock in *Ring Opening Polymerization* (Hrsg.: D. J. Brunelle), Hanser, München, **1993**, S. 129 - 156. (c) R. R. Schrock, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1447. (d) D. Tindall, J. H. Pawlow, K. B. Wagener, *Top. Organomet. Chem.* **1998**, *1*, 183. (e) L. L. Kiessling, L. E. Strong, *Top. Organomet. Chem.* **1998**, *1*, 199. (f) M. R. Buchmeiser, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1565.
- ⁹ (a) W. L. Truett, D. R. Johnson, I. M. Robinson, B. A. Montague, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2337. (b) H. S. Eleuterio (Du Pont de Nemours and Co.), DE 1.072.811, **1957**. (c) G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, *Angew. Chem.* **1964**, *3*, 723. (d) G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, G. Motroni, *Makromol. Chem.* **1963**, *69*, 163.

- ¹⁰ R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875.
- ¹¹ (a) S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974. (b) S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9858. (c) Z. Wu, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5503.
- ¹² (a) P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2179. (b) P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100.
- ¹³ J.-L. Hérisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **1970**, *141*, 161.
- ¹⁴ Isolierung: F. J. Schmitz, K. H. Hollenbeak, D. J. Vanderah, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 2719.
- ¹⁵ Synthese: A. Fürstner, K. Langemann, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8746.
- ¹⁶ Isolierung: (a) G. Höfle, N. Bedorf, H. Steinmetz, D. Schomburg, K. Gerth, H. Reichenbach, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1671. (b) K. Gerth, N. Bedorf, G. Höfle, H. Irschik, H. Reichenbach, *J. Antibiot.* **1996**, *49*, 560. (c) G. Höfle, N. Bedorf, K. Gerth, H. Reichenbach (Biotechnologische Forschung GmbH, Braunschweig), DE 4.138.042, **1993**.
- ¹⁷ L. Wessjohann, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 739.
- ¹⁸ Siehe v. a.: (a) D. Meng, P. Bertinato, A. Balog, D.-S. Su, T. Kamenecka, E. J. Sorensen, S. J. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10073. (b) K. C. Nicolaou, Y. He, D. Vourloumis, H. Vallberg, F. Roschangar, F. Sarabia, S. Ninkovic, Z. Yang, Y. I. Trujillo, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7960. (c) D. Schinzer, A. Bauer, O. M. Böhm, A. Limberg, M. Cordes, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2483.
- ¹⁹ Isolierung: (a) N. N. Gerber, *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11*, 809. (b) N. N. Gerber, *J. Antibiot.* **1971**, *24*, 636. (c) N. N. Gerber, *J. Heterocycl. Chem.* **1973**, *10*, 925. Synthese: (d) A. Fürstner, J. Grabowski, C. W. Lehmann, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8275. Biologische Untersuchungen, siehe u. a.: (e) A. Fürstner, J. Grabowski, C. W. Lehmann, T. Kataoka, K. Nagai, *ChemBioChem* **2001**, *2*, 60. (f) A. Fürstner, E. J. Grabowski, *ChemBioChem* **2001**, *2*, 706.
- ²⁰ Isolierung: (a) Y. Hayakawa, K. Kawakami, H. Seto, K. Furihata, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2701. Synthesen mittels RCM: (b) S. H. Kim, I. Figueroa, P. L. Fuchs, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2601. (c) S. J. Bamford, T. Luker, W. N. Speckamp, H. Hiemstra, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1157. (d) A. Fürstner, T. Gastner, H. Weintritt, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2361. (e) P. E. Harrington, M. A. Tius, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 649. (f) P. E. Harrington, M. A. Tius,

- J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8509. (g) D. L. Boger, J. Hong, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8515. Erste Synthese von Roseophilin: (h) A. Fürstner, H. Weintritt, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2944. (i) A. Fürstner, H. Weintritt, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2817.
- ²¹ (a) M. Liebl, *Dissertation*, Universität Dortmund, **2000**. (b) A. Fürstner, O. Guth, A. Düffels, G. Seidel, M. Liebl, B. Gabor, R. Mynott, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4811. (c) A. Fürstner, A. F. Hill, M. Liebl, J. D. E. T. Wilton-Ely, *Chem. Commun.* **1999**, 601. (d) K. J. Harlow, A. F. Hill, J. D. E. T. Wilton-Ely, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 285. Zunächst wurde **8** die falsche Struktur zugewiesen; Aufklärung der korrekten Struktur: (e) L. Jafarpour, H.-J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1999**, *18*, 5416.
- ²² (a) L. Ackermann, A. Fürstner, T. Weskamp, F. J. Kohl, W. A. Herrmann, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4787. (b) T. Weskamp, F. J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2573. (c) T. Weskamp, F. J. Kohl, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *582*, 362.
- ²³ (a) M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247. (b) M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953. (c) A. K. Chatterjee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1751. (d) A. K. Chatterjee, J. P. Morgan, M. Scholl, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3783. (e) J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3153.
- ²⁴ (a) J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2674. (b) J. Huang, H.-J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1999**, *18*, 2370. (c) L. Jafarpour, S. P. Nolan, *Organometallics* **2000**, *19*, 2055.
- ²⁵ Methodische Studien: (a) C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2145. (b) H. Katayama, H. Urushima, T. Nishioka, C. Wada, M. Nagao, F. Ozawa, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4687. (c) T. Itoh, K. Mitsukura, N. Ishida, K. Uneyama, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1431. (d) M. Ahmed, T. Arnauld, A. G. M. Barrett, D. C. Braddock, K. Flack, P. A. Procopiu, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 551. (e) L. Hyldtoft, R. Madsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8444. (f) T. M. Gierasch, M. Chytil, M. T. Didiuk, J. Y. Park, J. J. Urban, S. P. Nolan, G. L. Verdine, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3999. (g) M. S. M. Timmer, H. Ova, D. V. Filippov, G. A. van der Marel, J. H. van Boom, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 8635. (h) R. Doodeman, F. P. J. T. Rutjes, H. Hiemstra, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 5979. (i) A. Briot, M. Bujard, V. Gouverneur, S. P. Nolan, C. Mioskowski, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1517. (j) S. Gessler, S. Randl, S. Blechert, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9973.

- (k) A. M. Sørensen, P. Nielsen, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 4217. (l) J. D. Rainier, J. M. Cox, S. P. Allwein, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 179. (m) S. S. Kinderman, J. H. van Maarseveen, H. E. Schoemaker, H. Hiemstra, F. P. J. T. Rutjes, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2045. (n) M. S. M. Timmer, H. Ovaa, D. V. Filippov, G. A. van der Marel, J. H. van Boom, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 8231. (o) J. Louie, C. W. Bielawski, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11312. (p) M. S. Sanford, M. Ulman, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 749. (q) M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6543. (r) M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2001**, *20*, 5314. (s) F. D. Boyer, I. Hanna, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4094. (t) M.-P. Heck, C. Baylon, S. P. Nolan, C. Mioskowski, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1989. (u) F. C. Engelhardt, M. J. Schmitt, R. E. Taylor, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2209. (v) M. Lera, C. J. Hayes, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2765. (w) T. J. Seiders, D. W. Ward, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3225. (x) S. Randl, S. J. Connon, S. Blechert, *Chem. Commun.* **2001**, 1796. (y) J. P. Morgan, C. Morrill, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 67.
- ²⁶ Naturstoffsynthesen: (a) D. Bourgeois, J. Mahuteau, A. Pancrazi, S. P. Nolan, J. Prunet, *Synthesis* **2000**, 869. (b) J. Wagner, L. M. M. Cabrejas, C. E. Grossmith, C. Papageorgiou, F. Senia, D. Wagner, J. France, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 9255. (c) I. Efremov, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9324. (d) K. C. Nicolaou, S. A. Snyder, K. B. Simonsen, A. E. Koumbis, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3615. (e) R. M. Garbaccio, S. J. Danishefsky, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3127. (f) A. B. Smith, III, S. A. Kozmin, C. M. Adams, D. V. Paone, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4984. (g) A. B. Smith, III, C. M. Adams, S. A. Kozmin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 990. (h) A. B. Smith, III, C. M. Adams, S. A. Kozmin, D. V. Paone, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5925. (i) J. C. J. Benningshof, R. H. Blaauw, A. E. van Ginkel, F. P. J. T. Rutjes, J. Fraanje, K. Goubitz, H. Schenk, H. Hiemstra, *Chem. Commun.* **2000**, 1465. (j) D. L. Wright, J. P. Schulte, II, M. A. Page, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1847. (k) J. Limanto, M. L. Snapper, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8071.
- ²⁷ Immobilisierung: (a) L. Jafarpour, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 4075. (b) S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168. (c) J. S. Kingsbury, S. B. Garber, J. M. Giftos, B. L. Gray, M. M. Okamoto, R. A. Farrer, J. T. Fourkas, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4381. (d) M. Ahmed, T. Arnauld, A. G. M. Barrett, D. C. Braddock, P. A. Procopiou, *Synlett* **2000**, 1007. (e) S. C. Schürer,

- S. Gessler, N. Buschmann, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4062.
- ²⁸ Arbeiten aus unserem Labor: (a) A. Fürstner, O. R. Thiel, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1738. (b) A. Fürstner, O. R. Thiel, L. Ackermann, H.-J. Schanz, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2204. (c) A. Fürstner, O. R. Thiel, L. Ackermann, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 449. (d) A. Fürstner, O. R. Thiel, N. Kindler, B. Bartkowska, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7990. (e) A. Fürstner, O. R. Thiel, G. Blanda, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3731. (f) A. Fürstner, T. Dierkes, O. R. Thiel, G. Blanda, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5286. (g) L. Ackermann, D. El Tom, A. Fürstner, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 2195. (h) A. Fürstner, L. Ackermann, K. Beck, H. Hori, D. Koch, K. Langemann, M. Liebl, C. Six, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9000.
- ²⁹ Polymerchemie: (a) U. Frenzel, T. Weskamp, F. J. Kohl, W. C. Schattenmann, O. Nuyken, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *586*, 263. (b) J. G. Hamilton, U. Frenzel, F. J. Kohl, T. Weskamp, J. J. Rooney, W. A. Herrmann, O. Nuyken, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *606*, 8. (c) C. W. Bielawski, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3025. (d) C. W. Bielawski, O. A. Scherman, R. H. Grubbs, *Polymer* **2001**, *42*, 4939. (e) C. W. Bielawski, D. Benitez, T. Morita, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **2001**, *34*, 8610. (f) H. D. Maynard, S. Y. Okada, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1275.
- ³⁰ (a) A. Mortreux, M. Blanchard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 786. (b) A. Mortreux, N. Dy, M. Blanchard, *J. Mol. Catal.* **1975**, *1*, 101. (c) J. A. K. Du Plessis, H. C. M. Vosloo, *J. Mol. Catal.* **1991**, *65*, 51. (d) H. C. M. Vosloo, A. K. Du Plessis, *J. Mol. Catal. A* **1998**, *133*, 205. (e) A. Bencheick, M. Petit, A. Mortreux, F. Petit, *J. Mol. Catal.* **1982**, *15*, 93. (f) L. Kloppenburg, D. Song, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7973.
- ³¹ (a) R. R. Schrock, D. N. Clark, J. Sancho, J. H. Wengrovius, S. M. Rocklage, S. F. Pedersen, *Organometallics* **1982**, *1*, 1645. (b) J. H. Freudenberger, R. R. Schrock, M. R. Churchill, A. L. Rheingold, J. W. Ziller, *Organometallics* **1984**, *3*, 1563. (c) M. L. Listemann, R. R. Schrock, *Organometallics* **1985**, *4*, 74. (d) R. R. Schrock, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3177.
- ³² R. J. H. Wengrovius, J. Sancho, R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3932.
- ³³ T. J. Katz, J. McGinnis, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1592.
- ³⁴ Kurze Übersichten zur Alkinmetathese: (a) T. Lindel, *Nachr. Chem.* **2000**, *48*, 1242. (b) U. H. F. Bunz, L. Kloppenburg, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 503. Siehe auch Lit.^{4a}

- ³⁵ (a) K. Weiss, A. Michel, E.-M. Auth, U. H. F. Bunz, T. Mangel, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1997**, *107*, 522. (b) S. A. Krouse, R. R. Schrock, *Macromolecules* **1989**, *22*, 2569. (c) X.-P. Zhang, G. C. Bazan, *Macromolecules* **1994**, *27*, 4627. (d) L. Kloppenburg, D. Jones, U. H. F. Bunz, *Macromolecules* **1999**, *32*, 4194. (e) N. G. Pschirer, M. E. Vaughn, Y. B. Dong, H.-C. zur Loye, U. H. F. Bunz, *Chem. Commun.* **2000**, 85. (f) G. Brizius, N. G. Pschirer, W. Steffen, K. Stitzer, H.-C. zur Loye, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12435.
- ³⁶ (a) N. G. Pschirer, U. H. F. Bunz, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2481. (b) N. Kaneta, T. Hirai, M. Mori, *Chem. Lett.* **1995**, 627. (c) N. Kaneta, K. Hikichi, S. I. Asaka, M. Uemura, M. Mori, *Chem. Lett.* **1995**, 1055. (d) D. Villemin, P. Cadiot, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 5139.
- ³⁷ (a) A. Fürstner, G. Seidel, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1758. (b) A. Fürstner, O. Guth, A. Rumbo, G. Seidel, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11108.
- ³⁸ Naturstoffsynthesen mittels RCAM/LINDLAR-Hydrierung: (a) A. Fürstner, G. Seidel, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *606*, 75. (b) A. Fürstner, A. Rumbo, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2608. (c) A. Fürstner, K. Grela, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1292. (d) A. Fürstner, T. Dierkes, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2463. (e) A. Fürstner, K. Grela, C. Mathes, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11799. (f) A. Fürstner, K. Radkowski, J. Grabowski, C. Wirtz, R. Mynott, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 8758. (g) A. Fürstner, C. Mathes, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 221. (h) A. Fürstner, C. Mathes, K. Grela, *Chem. Commun.* **2001**, 1057. (i) A. Fürstner, C. Mathes, C. W. Lehmann, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5297. Siehe auch: (j) B. Aguilera, L. B. Wolf, P. Nieczyk, F. P. J. T. Rutjes, H. S. Overkleeft, J. C. M. van Hest, H. E. Schoemaker, B. Wang, J. C. Mol, A. Fürstner, M. Overhand, G. A. van der Marel, J. H. van Boom, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3584.
- ³⁹ Isolierung von Epilachnen: (a) A. B. Attygalle, K. D. McCormick, C. L. Blankespoor, T. Eisner, J. Meinwald, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1993**, *90*, 5204. Synthese mittels RCM: (b) A. Fürstner, K. Langemann, *Synthesis* **1997**, 792.
- ⁴⁰ Isolierung von Motuporammin C: (a) D. E. Williams, P. Lassota, R. J. Andersen, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4838. Weitere Synthese: (b) W. P. D. Goldring, L. Weiler, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1471.
- ⁴¹ (a) G. Cimino, A. Crispino, V. Di Marzo, G. Sodano, A. Spinella, G. Villani, *Experientia* **1991**, *47*, 56. (b) G. Cimino, A. Spinella, G. Sodano, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 3589.

- (c) G. Cimino, A. Crispino, V. Di Marzo, A. Spinella, G. Sodano, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2907. Übersicht zu Prostaglandinen: (d) P. W. Collins, S. W. Djuric, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1533.
- ⁴² Isolierung der Sophorolipide: (a) P. A. J. Gorin, J. F. T. Spencer, A. P. Tulloch, *Can. J. Chem.* **1961**, *39*, 846. (b) A. P. Tulloch, J. F. T. Spencer, P. A. J. Gorin, *Can. J. Chem.* **1962**, *40*, 1326. Industrieller Fermentationsprozeß: (c) R. Marchal, J. Lemal, C. Sulzer, US 5.616.479, **1997**.
- ⁴³ A. Fürstner, C. Mathes, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9453.
- ⁴⁴ Übersicht zu Herstellung und stöchiometrischen Reaktionen von **16**: (a) C. C. Cummins, *Chem. Commun.* **1998**, 1777. Siehe auch: (b) C. E. Laplaza, C. C. Cummins, *Science* **1995**, *268*, 861. (c) C. E. Laplaza, A. R. Johnson, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 709. (d) C. E. Laplaza, M. J. A. Johnson, J. C. Peters, A. L. Odom, E. Kim, C. C. Cummins, G. N. George, I. J. Pickering, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8623. Synthese von **16**: (e) C. E. Laplaza, A. L. Odom, W. M. Davis, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4999.
- ⁴⁵ (a) A. Kozubek, J. H. P. Tyman, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1. (b) J. H. P. Tyman, *Chem. Soc. Rev.* **1979**, 499.
- ⁴⁶ (a) M. Arisawa, K. Ohmura, A. Kobayashi, N. Morita, *Chem. Pharm. Bull.* **1989**, *37*, 2431. (b) H. Itokawa, N. Totsuka, K. Nakahara, K. Takeya, J.-P. Lepoittevin, Y. Asakawa, *Chem. Pharm. Bull.* **1987**, *35*, 3016.
- ⁴⁷ (a) W. Lytollis, R. T. Scannell, H. An, V. S. Murty, K. S. Reddy, J. R. Barr, S. M. Hecht, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12683. (b) U. S. Singh, R. T. Scannell, H. An, B. J. Carter, S. M. Hecht, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12692. (c) R. T. Scannell, J. R. Barr, V. S. Murty, K. S. Reddy, S. M. Hecht, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3650.
- ⁴⁸ (a) S. M. Hecht, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 577. (b) H. Sugiyama, G. M. Ehrenfeld, J. B. Shipley, R. E. Kilkuskie, L.-H. Chang, S. M. Hecht, *J. Nat. Prod.* **1985**, *48*, 869. (c) J. Stubbe, J. W. Kozarich, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 1107.
- ⁴⁹ C. Wasser, F. Silva, E. Rodriguez, *Experientia* **1990**, *46*, 500.
- ⁵⁰ (a) A. Fürstner, G. Seidel, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2332. (b) A. Fürstner, *Synlett* **1999**, 1523.
- ⁵¹ J. R. Cannon, P. W. Chow, M. W. Fuller, B. H. Hamilton, B. W. Metcalf, A. J. Power, *Aust. J. Chem.* **1973**, *26*, 2257.

- 52 M. Rasmussen, D. D. Ridley, E. Ritchie, W. C. Taylor, *Aust. J. Chem.* **1968**, *21*, 2989.
- 53 D. D. Ridley, E. Ritchie, W. C. Taylor, *Aust. J. Chem.* **1970**, *23*, 147.
- 54 (a) M. V. Sargent, S. Wangchareontrakul, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1990**, 129.
(b) M. A. Rizzacasa, M. V. Sargent, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1988**, 2425.
- 55 J. R. Cannon, B. W. Metcalf, *Aust. J. Chem.* **1973**, *26*, 2277.
- 56 Übersichten zu Biarylsynthesen: (a) S. P. Stanforth, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 263.
(b) G. Bringmann, R. Walter, R. Weirich, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1006. Siehe auch:
(c) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- 57 Erfolgreiche Anwendung: R. Hong, R. Hoen, J. Zhang, G. Lin, *Synlett* **2001**, 1527 und
zit. Lit.
- 58 Aktuelle Publikation von BUCHWALD zur Synthese von sterisch gehinderten Biarylen
mittels SUZUKI-Kupplung: J. Yin, M. P. Rainka, X.-X. Zhang, S. L. Buchwald, *J. Am.
Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1162.
- 59 Übersichten zur Oxazolinchemie: (a) M. Reuman, A. I. Meyers, *Tetrahedron* **1985**, *41*,
837. (b) A. I. Meyers, E. D. Mihelich, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 270.
(c) T. G. Gant, A. I. Meyers, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 2297. Biarylkupplung:
(d) A. I. Meyers, R. Gabel, E. D. Mihelich, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1372. (e) A. I. Meyers,
J. R. Flisak, R. A. Aitken, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5446. (f) P. Chau, I. R. Czuba,
M. A. Rizzacasa, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7101. Oxazolin als Schutzgruppe für
Carbonsäuren: (g) A. I. Meyers, D. L. Temple, D. Haidukewych, E. D. Mihelich, *J. Org.
Chem.* **1974**, *39*, 2787.
- 60 T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, 3rd edition, Wiley,
New York, **1999**.
- 61 Siehe z. B.: M. Sainsbury, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 3327.
- 62 (a) Y. Landais, A. Lebrun, J. P. Robin, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 5377. (b) J. P. Robin,
Y. Landais, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 224. (c) Y. Landais, D. Rambault, J. P. Robin,
Tetrahedron Lett. **1987**, *28*, 543. (d) Y. Landais, J. P. Robin, A. Lebrun, *Tetrahedron* **1991**,
47, 3787. (e) J. P. Robin, Y. Landais, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 819. (f) Y. Landais,
J. P. Robin, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 7185. (g) R. Dhal, Y. Landais, A. Lebrun, V. Lenain,
J. P. Robin, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 1153.
- 63 (a) M. A. Schwartz, P. T. K. Pham, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2318. (b) B. Halton,
A. Maidment, D. L. Officer, J. M. Warnes, *Aust. J. Chem.* **1984**, *37*, 2119.

- (c) A. Gunasekaran, K. Balasubramanian, *Ind. J. Chem. Sect. B* **1988**, *27*, 308.
(d) M. Murase, T. Takeya, S. Tobinaga, *Heterocycles* **1981**, *15*, 709. (e) G. E. Schneiders, R. Stevenson, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2969.
- ⁶⁴ A. Rumbo, persönliche Mitteilung.
- ⁶⁵ (a) J. R. Cannon, T. M. Cresp, B. W. Metcalf, M. V. Sargent, G. Vincigue, J. A. Elix, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 3495. (b) H. Tsujimori, K. Mori, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **2001**, *65*, 167.
- ⁶⁶ Standardmethode zur Herstellung von TBS-Ethern: E. J. Corey, A. Venkateswarlu, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6190.
- ⁶⁷ Standardmethode zur Herstellung von TBDPS-Ethern: (a) S. Hanessian, P. Lavallee, *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 2975. (b) S. Hanessian, P. Lavallee, *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 562.
- ⁶⁸ P. S. Manchand, P. S. Belica, H. S. Wong, *Synth. Commun.* **1990**, *20*, 2659.
- ⁶⁹ P. W. Ford, B. S. Davidson, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4522.
- ⁷⁰ I. H. Sánchez, M. I. Larraza, F. Basurto, R. Yañez, S. Avila, R. Tovar, P. Joseph-Nathan, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 2355.
- ⁷¹ M. Inuma, T. Tanake, S. Matsuura, *Chem. Pharm. Bull.* **1984**, *32*, 2296.
- ⁷² (a) H. Vorbrüggen, K. Kroliekiewicz, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 4471. (b) J. Zhu, R. Beugelmans, A. Bigot, G. Pal Singh, M. Bois-Choussy, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 7401. Siehe auch: (c) M. Peer, J. C. de Jong, M. Kiefer, T. Langer, H. Rieck, H. Schell, P. Sennhenn, J. Sprinz, H. Steinhagen, B. Wiese, G. Helmchen, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 7547.
- ⁷³ Oxazolinspaltung mit (i) MeOTf; (ii) NaBH₄; (iii) Oxalsäure: (a) A. I. Meyers, G. P. Roth, D. Hoyer, B. A. Barner, D. Laucher, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4611. (b) A. J. Robichaud, A. I. Meyers, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2607. (c) T. G. Gant, A. I. Meyers, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1010. (d) A. I. Meyers, W. Schmidt, M. J. McKennon, *Synthesis* **1993**, 250. (e) A. I. Meyers, J. J. Willemsen, *Chem. Commun.* **1997**, 1573.
- ⁷⁴ Andere Methoden zur Oxazolinspaltung: (i) MeI, Aceton; (ii) L-Selectride®; (iii) Zitronensäure: (a) S. Boissard, L. Neuville, M. Bois-Choussy, J. Zhu, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2459. (i) MeI (rein oder in Nitromethan); (ii) NaBH₄; (iii) HCl or HOAc: (b) I. C. Nordin, *J. Heterocyclic Chem.* **1966**, *3*, 531. (c) M. Kennedy, C. J. Moody, C. W. Rees, J. J. Vaquero, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1987**, 1395. (d) A. R. Leed,

- S. D. Boettger, B. Ganem, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1098. (e) S. Djuric, T. Sarkar, P. Magnus, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6886.
- 75 (a) A. I. Meyers, M. Shimano, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 4893. Siehe auch:
(b) A. I. Meyers, R. Himmelsbach, M. J. Reuman, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4053.
- 76 Siehe z. B.: R. G. Dyer, K. D. Turnbull, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7988.
- 77 R. Appel, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 863.
- 78 J. A. Ferreira, J. W. Nel, E. V. Brandt, B. C. B. Bezuidenhoudt, D. Ferreira, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1995**, 1054.
- 79 (a) C. Francavilla, M. D. Drake, F. V. Bright, M. R. Detty, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 57. (b) S. Kanamathareddy, C. D. Gutsche, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2511. (c) M. Versteeg, B. C. B. Bezuidenhoudt, D. Ferreira, *Heterocycles* **1993**, *36*, 1743. (d) A. Wissner, M. L. Carroll, B. D. Johnson, S. S. Kerwar, W. C. Pickett, R. E. Schaub, L. W. Torley, M. P. Trova, C. A. Kohler, *J. Med. Chem.* **1992**, *35*, 4779.
- 80 (a) E. M. Treadwell, S. C. Cermak, D. F. Wiemer, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8718.
(b) X. Wang, R. B. Silverman, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7357. (c) A. Rosowsky, A. T. Papoulis, S. F. Queener, *J. Med. Chem.* **1998**, *41*, 913. (d) B. Zacharie, T. P. Connolly, R. Rej, G. Attardo, C. L. Penney, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 2271.
(e) C. Dugave, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 601.
- 81 (a) S. Jinno, T. Okita, *Heterocycles* **1999**, *51*, 303. (b) A. R. Battersby, E. J. T. Ewan, J. Staunton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1980**, 31. (c) T. Maekawa, S. Yamamoto, Y. Igata, S. Ikeda, T. Watanabe, M. Shiraishi, *Chem. Pharm. Bull.* **1997**, *45*, 1994.
(d) P. J. Gilligan, C. Baldauf, A. Cocuzza, D. Chidester, R. Zaczek, L. W. Fitzgerald, J. McElroy, M. A. Smith, H.-S. Shen, J. A. Saye, D. Christ, G. Trainor, D. W. Robertson, P. Hartig, *Biorg. Med. Chem.* **2000**, *8*, 181. (e) P. D. Williams, B. E. Evans, R. M. Freidinger, S. N. Gallicchio, M. T. Guidotti, M. A. Jacobson, M. S. Kuo, M. R. Levy, E. V. Lis, S. R. Michelson, J. M. Pawluczyk, D. S. Perlow, D. J. Pettibone, A. G. Quigley, D. R. Reiss, C. Salvatore, K. J. Stauffer, C. J. Woyden, *Biorg. Med. Chem. Lett.* **1999**, *9*, 1311.
- 82 A. P. Degnan, A. I. Meyers, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2762.
- 83 (a) T. Murakami, T. Shimizu, K. Taguchi, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 533. (b) F. Moreau, D. Florentin, A. Marquet, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 285. (c) J. D. Ha, J. K. Cha, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10012.

- ⁸⁴ Reduktion mit LiAlH_4 : (a) C.-J. Chang, J.-M. Fang, L.-F. Liao, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1754. (b) E. Ghera, R. Maurya, Y. Ben-David, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1912. (c) D. D. Diaz, V. S. Martin, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7896. (d) Z. You, M. Koreeda, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2597.
- ⁸⁵ Reduktion mit LiBEt_3H : (a) K. Kumagai, K. Shono, H. Nakayama, Y. Ohno, I. Saji, *J. Antibiot.* **2000**, *53*, 467. (b) G. G. S. King, R. Gries, G. Gries, K. N. Slessor, *J. Chem. Ecol.*; **1995**, *21*, 2027. (c) A. S. Kumar, D. F. Covey, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 823. (d) H. Tamagawa, H. Takikawa, K. Mori, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 973. (e) H. Takikawa, K. Fujita, K. Mori, *Liebigs Ann.* **1997**, 815. (f) T. Uno, Y. Ozeki, Y. Koga, G.-N. Chu, M. Okada, K. Tamura, T. Igawa, F. Unemi, M. Kido, T. Nishi, *Chem. Pharm. Bull.* **1995**, *43*, 1724. (g) P. M. Wovkulich, K. Shankaran, J. Kiegiel, M. R. Uskokovic, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 832.
- ⁸⁶ Radikalische Deoxygenierung von Thiocarbonaten, siehe z. B.: (a) M. J. Robins, J. S. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 932. (b) M. J. Robins, J. S. Wilson, F. Hansske, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4059. (c) U. Koert, R. Krauss, H.-G. Weinig, C. Heumann, B. Ziemer, C. Muegge, M. Seydack, J. Bendig, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 575.
- ⁸⁷ Problematik beim Thiocarbonatabbau: (a) P. M. J. Jung, A. Burger, J.-F. Biellmann, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8309. (b) M. A. Ahmed, H. Stöckli-Evans, A. Gossauer, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1879. Erfolgreiche Anwendung: (c) A. G. Myers, N. J. Tom, M. E. Fraley, S. B. Cohen, D. J. Madar, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6072. (d) A. G. Myers, M. E. Fraley, N. J. Tom, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11556.
- ⁸⁸ Analoge Grignardreaktionen ausgehend von 2-(2-Bromethyl)-1,3-dioxolan (**94**): (a) J. A. Marshall, M. R. Palovich, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3701. (b) S. R. Wilson, P. A. Zucker, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 4682. (c) H. M. R. Hoffmann, J. Rabe, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2849. (d) M. K. Eberle, H.-P. Weber, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 231. (e) W. R. Roush, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1390. (f) A. Speicher, T. Eicher, *Synthesis* **1995**, 998. (g) G. Büchi, H. Wüest, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 1122.
- ⁸⁹ (a) R. Sterzycki, *Synthesis* **1979**, 724. (b) H. Hagiwara, H. Uda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1351.
- ⁹⁰ (a) G. Bauduin, D. Bondon, Y. Pietrasanta, B. Pucci, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 3269. (b) A. Torrado, B. Iglesias, S. Lopez, A. R. de Lera, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 2435.
- ⁹¹ P. A. Grieco, Y. Yokoyama, G. P. Withers, F. J. Okuniewicz, C.-L. J. Wang, *J. Org. Chem.*

- 1978, 43, 4178.
- ⁹² B. H. Lipshutz, D. Pollart, J. Monforte, H. Kotsuki, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 705.
- ⁹³ C. Johnstone, W. J. Kerr, J. S. Scott, *Chem. Commun.* **1996**, 341.
- ⁹⁴ T. Kametani, H. Kondoh, T. Honda, H. Ishizone, Y. Suzuki, W. Mori, *Chem. Lett.* **1989**, 901.
- ⁹⁵ (a) A. Ates, A. Gautier, B. Leroy, J.-M. Plancher, Y. Quesnel, I. E. Markó, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 1799. (b) I. E. Markó, A. Ates, A. Gautier, B. Leroy, J.-M. Plancher, Y. Quesnel, J.-C. Vanherck, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3411.
- ⁹⁶ Herstellung von 2-(3-Brom-propoxy)-tetrahydropyran (**100**, n = 1): Umsetzung von 3-Brom-propan-1-ol mit 3,4-Dihydro-2*H*-pyran (1.1 Äq.) und PPTS (0.1 Äq.) in CH₂Cl₂ (RT, 12 h); siehe: S. M. Husbands, S. Izenwasser, T. Kopajtic, W. D. Bowen, B. J. Vilner, J. L. Katz, A. H. Newman, *J. Med. Chem.* **1999**, 42, 4446.
- ⁹⁷ Herstellung von 2-(4-Brom-butoxy)-tetrahydropyran (**100**, n = 2): (a) Einfache THP-Schützung von Butan-1,4-diol: Umsetzung von Butan-1,4-diol mit 3,4-Dihydro-2*H*-pyran (1 Äq.) und PPTS (0.1 Äq.) in CH₂Cl₂ (RT, 2 h); siehe T. Nishiguchi, K. Kawamine, T. Ohtsuka, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1992**, 153. (b) Herstellung des Bromids durch Umsetzung des Alkohols mit Lithiumbromid (3 Äq.), Methansulfonsäureanhydrid (1.5 Äq.) und 2,6-Lutidin (2 Äq.) in THF (0 °C → RT, 12 h).
- ⁹⁸ E. J. Corey, H. Niwa, J. Knolle, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 1942.
- ⁹⁹ Amberlyst H-15, MeOH: (a) R. D. Johnston, C. R. Marston, P. E. Krieger, G. L. Goe, *Synthesis* **1988**, 393. MgBr₂, Diethylether: (b) S. Kim, J. H. Park, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 439.
- ¹⁰⁰ E. J. Corey, P. L. Fuchs, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 13, 3769.
- ¹⁰¹ Andere Methoden, **116** auf direktem Wege aus **46** zu gewinnen, führten entweder zu Gemischen von Bromid und Chlorid oder zu überwiegend unselektiver Reaktion. Dabei angewendete Methoden: PPh₃, CBr₄, CH₂Cl₂ oder LiBr, MsCl, 2,6-Lutidin, THF (Ausbeute: > 80 %, Br-/Cl-Gemisch); PPh₃, CBr₄, THF (unselektiv, Ausbeute: 27 %); TMSCl, LiBr, CH₃CN (Zersetzung); siehe hierzu: A. Abramovitch, X. Ye, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 5904.
- ¹⁰² Erfolgreiche Umsetzungen von ähnlichen Substraten mit Grignardverbindungen, siehe z. B.: (a) S. Ma, E.-I. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6345. (b) P. Henley-Smith, D. A. Whiting, A. F. Wood, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1980**, 614.

- (c) M. Girard, D. B. Moir, J. W. Apsimon, *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 189. (d) M. Newcomb, R. S. Vieta, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4793. (e) J. P. Wolfe, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 7525.
- ¹⁰³ Erfolgreiche Umsetzung einer vergleichbaren Verbindung mit einer Organokupferverbindung (RCu), siehe: G. Majetich, S. Liu, J. Fang, D. Siesel, Y. Zhang, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6928.
- ¹⁰⁴ Li₂CuCl₄-katalysierte Kreuzkupplungen von Grignardverbindungen mit Alkyl- oder Arylhalogeniden: (a) S. Nunomoto, Y. Kawakami, Y. Yamashita, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 1912. (b) R. Srivastava, R. R. Singhaus, G. W. Kabalka, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8495.
- ¹⁰⁵ Erfolgreiche Umsetzung einer sehr ähnlichen Verbindung mit einem Cuprat (R₂CuLi), siehe: T. Petrzilka, *Helv. Chim. Acta* **1969**, *52*, 1102.
- ¹⁰⁶ Bei dieser Umsetzung ist die Verwendung von Methansulfonsäureanhydrid essentiell. Mit Methansulfonsäurechlorid dagegen erhielt man Gemische der Br- und Cl-Verbindung.
- ¹⁰⁷ Siehe z. B.: W. P. D. Goldring, A. S. Hodder, L. Weiler, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4955.
- ¹⁰⁸ Auch andere Beispiele zeigen, daß kleine Änderungen im Substrat einen großen Einfluß auf die (*E/Z*)-Selektivität bei der RCM haben können; siehe z.B. Lit.^{28e,f}
- ¹⁰⁹ Die Überlegung, die Alkinfunktion zwischenzeitlich als Co-Komplex zu schützen und dann die PMB-Gruppen hydrogenolytisch abzuspalten, führt nicht zum Ziel, da solche Co-Alkin-Komplexe als Katalysatorgift wirken und eine Hydrierung somit nicht möglich ist; siehe hierzu: K. M. Nicholas, R. Pettit, *Tetrahedron Lett.* **1971**, *12*, 3475.
- ¹¹⁰ Folgende Methoden zur Entschützung von PMB-Ethern wurden eingesetzt: TFA, CH₂Cl₂: (a) M.-C. Fournie-Zaluski, P. Coric, S. Turcaud, N. Rousselet, W. Gonzales, B. Barbe, I. Pham, N. Jullian, J.-B. Michel, B. P. Roques, *J. Med. Chem.* **1994**, *37*, 1070. (b) T. Suzuki, H. Inagaki, H. Hamajima, H. Uesaka, K. Hori, T. Ikami, *Chem. Pharm. Bull.* **1999**, *47*, 880. (c) J. D. White, J. C. Amedio, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 736. AcOH: (d) K. J. Hodgetts, T. W. Wallace, *Synth. Commun.* **1994**, *24*, 1151.
- ¹¹¹ CBr₄, MeOH: J. S. Yadav, B. V. Subba Reddy, *Chem. Lett.* **2000**, 566.
- ¹¹² TMSOTf oder TBSOTf, Et₃N, CH₂Cl₂ (Überführung in silylgeschützte Phenole): T. Oriyama, K. Yatabe, Y. Kawada, G. Koga, *Synlett* **1995**, 45.
- ¹¹³ NaCNBH₃, BF₃·OEt₂: A. Srikrishna, R. Viswajanani, J. A. Sattigeri, D. Vijaykumar, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5961.
- ¹¹⁴ CeCl₃·7 H₂O, NaI, Acetonitril: A. Cappa, E. Marcantoni, E. Torregiani, G. Bartoli,

- M. C. Bellucci, M. Bosco, L. Sambri, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5696.
- ¹¹⁵ SnCl₂·2 H₂O, EtSH, CH₂Cl₂: (a) A. Bouzide, G. Sauvé, *Synlett* **1997**, 1153. SnCl₂, TMSCl, Anisol: (b) T. Akiyama, H. Shima, S. Ozaki, *Synlett* **1992**, 415. (c) A. Godt, Ö. Ünsal, M. Roos, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2837.
- ¹¹⁶ EtSH, BF₃·OEt₂: (a) K. Fuji, K. Ichikawa, M. Node, E. Fujita, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1661. (b) D. Guédin-Vuong, Y. Nakatani, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1986**, 245. (c) D. Guédin-Vuong, Y. Nakatani, B. Luu, G. Ourisson, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 5959. Vergleichbare Methode: Me₂S, BF₃·OEt₂: (d) M. Yamauchi, S. Katayama, T. Watanabe, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1987**, 395.
- ¹¹⁷ Analoge Untersuchungen an Prodigiosinderivaten verliefen sehr erfolgreich. Siehe dazu: M. S. Melvin, J. T. Tomlinson, G. R. Saluta, G. L. Kucera, N. Lindquist, R. A. Manderville, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6333. Studien aus unserem Labor: siehe Lit.^{19e,f}
- ¹¹⁸ (a) F. Sanger, G. M. Air, B. G. Barrell, N. L. Brown, A. R. Coulson, C. A. Fiddes, C. A. Hutchinson, P. M. Slocombe, M. Smith, *Nature* **1977**, *265*, 687. (b) F. Sanger, A. R. Coulson, T. Friedmann, G. M. Air, B. G. Barrell, N. L. Brown, C. A. Fiddes, C. A. Hutchinson, P. M. Slocombe, M. Smith, *J. Mol. Biol.* **1978**, *125*, 225.
- ¹¹⁹ K. Hardy, *Bacterial Plasmids*, Van Nostrand Reinhold, 2. Auflage, Wokingham, **1986**.
- ¹²⁰ (a) W. Brackman, E. Havinga, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1955**, *74*, 937. (b) W. Brackman, E. Havinga, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1955**, *74*, 1100. (c) W. Brackman, E. Havinga, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1955**, *74*, 1107.
- ¹²¹ A. Fürstner, F. Stelzer, A. Rumbo, H. Krause, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1856.
- ¹²² (a) T. J. Katz, T. M. Sivavec, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 737. (b) T. M. Sivavec, T. J. Katz, M. Y. Chiang, G. X.-Q. Yang, *Organometallics* **1989**, *8*, 1620.
- ¹²³ (a) P. F. Korkowski, T. R. Hoye, D. B. Rydberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2676. (b) T. R. Hoye, J. A. Suriano, *Organometallics* **1992**, *11*, 2044.
- ¹²⁴ (a) M. Mori, S. Watanuki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1082. (b) M. Mori, S. Watanuki, *Heterocycles* **1993**, *35*, 679. (c) S. Watanuki, M. Mori, *Organometallics* **1995**, *14*, 5054. (d) S. Watanuki, N. Ochifuji, M. Mori, *Organometallics* **1994**, *13*, 4129. (e) S. Watanuki, N. Ochifuji, M. Mori, *Organometallics* **1995**, *14*, 5062.
- ¹²⁵ (a) S.-H. Kim, N. B. Bowden, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10801. (b) S.-H. Kim, W. J. Zuercher, N. B. Bowden, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1996**,

- 61, 1073.
- ¹²⁶ (a) A. Kinoshita, M. Mori, *Synlett* **1994**, 1020. (b) M. Mori, N. Sakakibara, A. Kinoshita, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6082. (c) M. Mori, T. Kitamura, N. Sakakibara, Y. Sato, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 543. (d) M. Mori, T. Kitamura, Y. Sato, *Synthesis* **2001**, 654.
- ¹²⁷ (a) R. Stragies, U. Voigtmann, S. Blechert, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 5465. (b) T. Kitamura, Y. Sato, M. Mori, *Chem. Commun.* **2001**, 1258. (c) J. A. Smulik, S. T. Diver, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2271. (d) N. Saito, Y. Sato, M. Mori, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 803. Siehe auch: (e) L. Ackermann, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Synlett* **2001**, 397. (f) D. Sémeril, M. Cléran, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 184.
- ¹²⁸ T. R. Hoye, S. M. Donaldson, T. J. Vos, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 277.
- ¹²⁹ (a) E. M. Codesido, L. Castedo, J. R. Granja, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1483. (b) F.-D. Boyer, I. Hanna, L. Ricard, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3095.
- ¹³⁰ (a) R. Stragies, M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2628. (b) R. Stragies, M. Schuster, S. Blechert, *Chem. Commun.* **1999**, 237. (c) S. C. Schürer, S. Blechert, *Chem. Commun.* **1999**, 1203. (d) S. C. Schürer, S. Blechert, *Synlett* **1999**, 1879. (e) J. A. Smulik, S. T. Diver, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 171.
- ¹³¹ S. Rodríguez-Conesa, P. Candal, C. Jiménez, J. Rodríguez, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 6699.
- ¹³² (a) A. Kinoshita, N. Sakakibara, M. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12388. (b) A. Kinoshita, N. Sakakibara, M. Mori, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 8155. (c) J. A. Smulik, S. T. Diver, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1788. Anwendung der Enin-Kreuzmetathese in der Synthese von Naturstoffen: Anolignan A und B: (d) M. Mori, K. Tonogaki, N. Nishiguchi, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 224. Longithoron A: (e) M. E. Layton, C. A. Morales, M. D. Shair, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 773.
- ¹³³ (a) T. Kitamura, M. Mori, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1161. (b) A. Rückert, D. Eisele, S. Blechert, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5245.
- ¹³⁴ (a) S. Kotha, N. Sreenivasachary, E. Brahmachary, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2805. (b) D. A. Heerding, D. T. Takata, C. Kwon, W. F. Huffman, J. Samanen, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 6815. (c) G. Zheng, T. J. Dougherty, R. K. Pandey, *Chem. Commun.* **1999**, 2469. (d) S. Kotha, N. Sreenivasachary, *Chem. Commun.* **2000**, 503. (e) S. Kotha, S. Halder, E. Brahmachary, T. Ganesh, *Synlett* **2000**, 853. (f) D. Bentz, S. Laschat, *Synthesis* **2000**, 1766. (g) S. Kotha, N. Sreenivasachary, E. Brahmachary, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 787.

- (h) M. Moreno-Mañas, R. Pleixats, A. Santamaria, *Synlett* **2001**, 1784. (i) M. Rosillo, L. Casarrubios, G. Domínguez, J. Pérez-Castells, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 7029. Siehe auch: (j) D. Sémeril, J. Le Nôtre, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, A. F. Kolomiets, S. N. Osipov, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 16.
- ¹³⁵ (a) K. Hammer, K. Undheim, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 10603. (b) A. G. M. Barrett, S. P. D. Baugh, D. C. Braddock, K. Flack, V. C. Gibson, P. A. Procopiou, *Chem. Commun.* **1997**, 1375. (c) J. S. Clark, G. P. Trevitt, D. Boyall, B. Stammen, *Chem. Commun.* **1998**, 2629. (d) J. Renaud, C.-D. Graf, L. Oberer, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3231. (e) L. Parra Rapado, V. Bulugahapitiya, P. Renaud, *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83*, 1625. (f) K. Undheim, J. Efskind, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 4847. (g) J. S. Clark, R. T. Townsend, A. J. Blake, S. J. Teat, A. Johns, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 3235. Siehe auch: (h) M. Picquet, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Chem. Commun.* **1998**, 2249. (i) M. Picquet, D. Touchard, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *New J. Chem.* **1999**, 141.
- ¹³⁶ A. Kinoshita, M. Mori, *J. Org. Chem.* **1996**, *611*, 8356.
- ¹³⁷ N. Chatani, T. Takeyasu, N. Horiuchi, T. Hanafusa, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3539.
- ¹³⁸ 2-But-2-ynyl-malonsäure-diethylester (**163**): Durch Alkylierung von Malonsäure-diethylester mit Natriumhydrid (1 Äq.) und 1-Brom-but-2-in (1 Äq.) in THF (RT, 24 h); vgl. K. E. Schulte, K. P. Reiss, *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 964.
- ¹³⁹ S. W. Brown, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1990**, 1205.
- ¹⁴⁰ *N*-Allyl-acetamid: Durch Acetylierung von Allylamin mit Acetanhydrid (2 Äq.), Pyridin (2 Äq.) und 4-Dimethylaminopyridin (katalytisch) (RT, 12 h); siehe auch: T. Rische, L. Bäracker, P. Eilbracht, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 653.
- ¹⁴¹ O. Miyata, Y. Ozawa, I. Ninomiya, T. Naito, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 6199.
- ¹⁴² W. Oppolzer, A. Pimm, B. Stammen, W. E. Hume, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 623.
- ¹⁴³ Übersicht: (a) K. Sonogashira in *Comprehensive Organic Synthesis* (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, New York, **1991**, Vol. 3, S. 585. (b) K. Sonogashira in *Metal-Catalyzed Cross Coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 203.
- ¹⁴⁴ L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, **1988**.
- ¹⁴⁵ (a) C.-K. Sha, Z.-P. Zhan, F.-S. Wang, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2011. (b) J. Baxter, E. G. Mata, E. J. Thomas, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 14359. (c) D. G. Hall, P. Deslongchamps, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7796. (d) M. David, H. Dhimane, C. Vanucci-Bacque, G. Lhommet,

- Heterocycles* **2001**, *55*, 941. (e) T. J. Hunter, G. A. O'Doherty, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1049.
- (f) C.-K. Sha, C.-W. Hsu, Y.-T. Chen, S.-Y. Cheng, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9865.
- ¹⁴⁶ (a) W. Oppolzer, J. Ruiz-Montes, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 1266. (b) T. Masquelin, D. Obrecht, *Synthesis* **1995**, 276.
- ¹⁴⁷ Y. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1757.
- ¹⁴⁸ (a) D. Daniel, R. Middleton, H. L. Henry, W. H. Okamura, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5617. (b) D. F. Harvey, K. P. Lund, D. A. Neil, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8424.
- ¹⁴⁹ A. Padwa, K. E. Krumpe, J. M. Kassir, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4940.
- ¹⁵⁰ Herstellung von Cyanoalkinen: ^tBuLi/Tosylcyanid: (a) H. Corlay, R. T. Lewis, W. B. Motherwell, M. Shipman, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 3303. Siehe auch: ^tBuLi/ZnI₂/Tosylcyanid: (b) C. D. Bedford, R. N. Harris, R. A. Howd, D. A. Goff, G. A. Koolpe, *J. Med. Chem.* **1989**, *32*, 1504. (c) C.-K. Sha, C.-W. Hsu, Y.-T. Chen, S.-Y. Cheng, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9865. ^tBuLi/Benzonitril: (d) A. Gorgues, A. Simon, A. Le Coq, A. Hercouet, F. Corre, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 351.
- ¹⁵¹ Die Studien zur Enin-Metathese mit **9** wurden in Kooperation mit O. R. Thiel durchgeführt; siehe auch: O. R. Thiel, *Dissertation*, Universität Dortmund, **2001**.
- ¹⁵² A. J. Arduengo, III, J. C. Calabrese, F. Davidson, H. V. Rasika Dias, J. R. Görlich, R. Krafczyk, W. J. Marshall, M. Tamm, R. Schmutzler, *Helv. Chim. Acta* **1999**, *82*, 2348.
- ¹⁵³ F. Simal, A. Demonceau, A. F. Noels, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5689.
- ¹⁵⁴ (a) F. Simal, A. Demonceau, A. F. Noels, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 559. (b) F. Simal, D. Jan, L. Delaude, A. Demonceau, M. R. Spirlet, A. F. Noels, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 529.
- ¹⁵⁵ A. Fürstner, L. Ackermann, B. Gabor, R. Goddard, C. W. Lehmann, R. Mynott, F. Stelzer, O. R. Thiel, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3236.
- ¹⁵⁶ B. M. Trost, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 285.
- ¹⁵⁷ Der Begriff „Enin-Metathese“ wird in der Literatur sehr breit verwendet. Es soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß eine typische Metathesereaktion über eine Abfolge von [2+2]-Cycloadditions- und Cycloreversionsschritten verläuft. Wird ein Enin Metall-Carben-katalysiert umgesetzt, so spricht man von einer Enin-Metathese im eigentlichen Sinne. Die in diesem Kapitel beschriebenen Reaktionen folgen einem anderen Mechanismus, wobei einige der gebildeten Produkte identisch mit den Produkten einer Enin-Metathese sind. Um eine Unterscheidung zu den anderen Platin-katalysierten

- Cycloisomerisierungsreaktionen zu treffen, wird der Einfachheit halber auch in diesem Zusammenhang der Begriff „Enin-Metathese“ gebraucht. Im Gegensatz zu den Metall-Carben-katalysierten Umsetzungen handelt es sich hierbei um eine „formale Enin-Metathese“, des weiteren werden auch die Begriffe „Skelettlagerung“ oder allgemein „Cycloisomerisierung“ benutzt.
- ¹⁵⁸ (a) B. M. Trost, G. J. Tanoury, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1636. (b) B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 34. (c) B. M. Trost, M. K. Trost, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1850. (d) B. M. Trost, V. K. Chang, *Synthesis* **1993**, 824. (e) B. M. Trost, A. S. Hashmi, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1130. (f) B. M. Trost, M. Yanai, K. Hoogsteen, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5294.
- ¹⁵⁹ N. Chatani, T. Morimoto, T. Muto, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6049.
- ¹⁶⁰ N. Chatani, N. Furukawa, H. Sakurai, S. Murai, *Organometallics* **1996**, *15*, 901.
- ¹⁶¹ N. Chatani, K. Kataoka, S. Murai, N. Furukawa, Y. Seki, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9104.
- ¹⁶² (a) C. Fernández-Rivas, M. Méndez, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1221. Siehe auch: (b) M. Méndez, A. M. Echavarren, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 15.
- ¹⁶³ (a) M. Méndez, M. Paz Muñoz, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11549. (b) M. Méndez, M. Paz Muñoz, C. Nevado, D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10511. Siehe auch: Pd-katalysierte Hydroxycyclisierung von Eninen: (c) J.-C. Galland, M. Savignac, J.-P. Genêt, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8695. (d) J.-C. Galland, S. Dias, M. Savignac, J.-P. Genêt, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 5137.
- ¹⁶⁴ B. Martín-Matute, D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4890.
- ¹⁶⁵ Pd-katalysierte Isomerisierungsreaktionen von Eninen, siehe z. B.: Übersicht: (a) B. M. Trost, M. J. Krische, *Synlett* **1998**, 1. (b) B. M. Trost, M. J. Krische, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 233. (c) B. M. Trost, G.-J. Tanoury, M. Lautens, C. Chan, D. T. MacPherson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4255. (d) B. M. Trost, C. D. Haffner, D. J. Jebaratnam, M. J. Krische, A. P. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6183. (e) B. M. Trost, M. J. Krische, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6131. Ru-katalysierte Cycloisomerisierungen von Eninen und Alken-Alkin-Kupplungsreaktionen, siehe z. B.: (f) M. Nishida, N. Adachi, K. Onozuka, H. Matsumura, M. Mori, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9158. (g) J. Le Paih, D. Cuervo Rodríguez, S. Dérien, P. H. Dixneuf, *Synlett* **2000**, 95. (h) B. M. Trost, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9728. (i) B. M. Trost,

- F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 714. (j) B. M. Trost, F. D. Toste, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7739. (k) B. M. Trost, M. Machacek, M. J. Schnaderbeck, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1761. Rh-katalysierte Enin-Cycloisomerisierung: (l) P. Cao, B. Wan, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6490. Ti-katalysierte Isomerisierung von Eninen: (m) S. J. Sturla, N. M. Kablaoui, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1976.
- ¹⁶⁶ S. Oi, I. Tsukamoto, S. Miyano, Y. Inoue, *Organometallics* **2001**, *20*, 3704.
- ¹⁶⁷ N. Chatani, H. Inoue, T. Morimoto, T. Muto, S. Murai, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4433.
- ¹⁶⁸ (a) N. Chatani, H. Inoue, T. Ikeda, S. Murai, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 4913. Analoge Reaktion mit GaCl₃ als Katalysator: (b) H. Inoue, N. Chatani, S. Murai, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1414. Verwandte Reaktionen: (c) C. Jia, D. Piao, J. Oyamada, W. Lu, T. Kitamura, Y. Fujiwara, *Science* **2000**, *287*, 1992.
- ¹⁶⁹ (a) A. Fürstner, H. Szillat, B. Gabor, R. Mynott, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8305. (b) H. Szillat, *Dissertation*, Universität Dortmund, **1999**.
- ¹⁷⁰ B. M. Trost, G. A. Doherty, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3801.
- ¹⁷¹ Studien zu anderen Pt(II)-katalysierten C-C-Verknüpfungsreaktionen aus unserem Labor: (a) A. Fürstner, D. Voigtländer, *Synthesis* **2000**, 959. (b) A. Fürstner, D. Voigtländer, W. Schrader, D. Giebel, M. T. Reetz, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 417.
- ¹⁷² Übersichten zu Eigenschaften von Platin(II)-Alkin-Komplexen: (a) M. H. Chisholm, H. C. Clark, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 202. (b) U. Belluco, R. Bertani, R. A. Michelin, M. Mozzon, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 37.
- ¹⁷³ Beispiele für Reaktionen von π -komplexierten Alkinen mit Nucleophilen: (a) Y. Kataoka, O. Matsumoto, K. Tani, *Organometallics* **1996**, *15*, 5246. (b) W. Baidossi, M. Lahav, J. Blum, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 669. (c) T. Murata, Y. Mizobe, H. Gao, Y. Ishii, T. Wakabayashi, F. Nakano, T. Tanase, S. Yano, M. Hidai, I. Echizen, H. Nanikawa, S. Motomura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3389. (d) M. Neveux, B. Seiller, F. Hagedorn, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *451*, 133. (e) S. H. Yeon, J. S. Han, E. Hong, Y. Do, I. N. Jung, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *499*, 159. (f) E. Yoshikawa, V. Gevorgyan, N. Asao, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6781. (g) N. Asao, T. Shimada, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3797 und zit. Lit.
- ¹⁷⁴ (a) J.-P. Dulcère, J. Crandall, R. Faure, M. Santelli, V. Agati, M. N. Mihoubi, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5702. Siehe auch: (b) J.-P. Dulcère, M. N. Mihoubi, J. Rodriguez, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5709.

- ¹⁷⁵ (a) K. Hayakawa, F. Nagatsugi, K. Kanematsu, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 860. (b) K. Hayakawa, M. Yodo, S. Ohsuki, K. Kanematsu, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6735.
- ¹⁷⁶ Synthese von Essigsäure-cyclohept-2-enylester (**259**), Essigsäure-(2*E*,6*E*,10*E*)-cyclododeca-2,6,10-trienylester (**269**) und Essigsäure-(*E*)-cyclododec-2-enylester (**276**): A. Heumann, B. Åkermark, S. Hansson, T. Rein, *Org. Synth.* **1990**, 109.
- ¹⁷⁷ Synthese von Cyclohept-2-enol (**260**): (a) B. Åkermark, S. Hansson, T. Rein, J. Vågberg, A. Heumann, J.-E. Bäckvall, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *369*, 433. (b) A. K. Gupta, R. J. Kazlauskas, *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, *3*, 243. Synthese von (2*E*,6*E*,10*E*)-Cyclododeca-2,6,10-trienol (**270**) und (*E*)-Cyclododec-2-enol (**277**): Jeweils analog zur Herstellung von Cyclohept-2-enol (**260**) durch Verseifen der entsprechenden Acetate (Essigsäure-(2*E*,6*E*,10*E*)-cyclododeca-2,6,10-trienylester (**269**) bzw. Essigsäure-(*E*)-cyclododec-2-enylester (**276**)) mit NaOH (2 N, 2 Äq.) in Methanol (50 °C, 2 h).
- ¹⁷⁸ L. Balas, B. Jousseume, B. Langwost, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 4525.
- ¹⁷⁹ (a) L. N. Jungheim, S. K. Sigmund, N. D. Jones, J. K. Swartzendruber, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 289. (b) L. N. Jungheim, S. K. Sigmund, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4007.
- ¹⁸⁰ M. N. Sheng, *Synthesis* **1972**, 194.
- ¹⁸¹ (a) N. Kishi, T. Maeda, K. Mikami, T. Nakai, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 4087. (b) N. Sayo, E.-i. Nakai, T. Nakai, *Chem. Lett.* **1985**, 1723. (c) K. Mikami, K.-I. Azuma, T. Nakai, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 2303.
- ¹⁸² S. Tsushima, Y. Yamada, T. Onami, K. Oshima, M. O. Chaney, N. D. Jones, J. K. Swartzendruber, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 1167.
- ¹⁸³ W. E. Crowe, D. R. Goldberg, Z. J. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2117.
- ¹⁸⁴ D. F. Harvey, D. M. Sigano, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2268.
- ¹⁸⁵ Vergleichbare Methode unter Pd-Katalyse: H. D. Verkruisje, Y. A. Heus-Kloos, L. Brandsma, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *338*, 289.
- ¹⁸⁶ J. A. Marshall, B. S. DeHoff, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 863.
- ¹⁸⁷ S. K. Chaudhary, O. Hernandez, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 95.
- ¹⁸⁸ (a) J. A. Marshall, M. W. Andersen, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3912. (b) A. G. Myers, P. S. Dragovich, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5859. (c) K. Iguchi, M. Kidate, T. Kashiwagi, Y. Yamada, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5690. (d) M. Okabe, R.-C. Sun, M. Scalone, C. H. Jibilian, S. D. Hutchings, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 767. (e) M. Journet, D. Cai, L. M. DiMichele, R. D. Larsen, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 6427.

- ¹⁸⁹ (a) S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627. (b) W. Tao, S. Nesbitt, R. F. Heck, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 63. (c) R. Diercks, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3150. (d) H. Schwager, S. Spyroudis, K. P. C. Vollhardt, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 382, 191.
- ¹⁹⁰ (a) P. Compain, J. Goré, J.-M. Vatele, *Tetrahedron* **1996**, 52, 6647. (b) E. Wenkert, B. C. Bookser, T. S. Arrhenius, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 644.
- ¹⁹¹ G. Boisvert, R. Giasson, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 6587.
- ¹⁹² J. M. Janusz, P. A. Young, M. W. Scherz, K. Enzweiler, L. I. Wu, L. X. Gan, S. Pikul, K. L. McDow-Dunham, C. R. Johnson, C. B. Senanayake, D. E. Kellstein, S. A. Green, J. L. Tulich, T. Rosario-Jansen, I. J. Magrisso, K. R. Wehmeyer, D. L. Kuhlenbeck, T. H. Eichhold, R. L. M. Dobson, *J. Med. Chem.* **1998**, 41, 1124.
- ¹⁹³ M. E. Jung, J. A. Hagenah, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 1889.
- ¹⁹⁴ Einige der beschriebenen Studien zur Platin-katalysierten Enin-Metathese und Bildung von Vinylcyclopropanen wurden in Kooperation mit H. Szillat durchgeführt; siehe auch Lit.¹⁶⁹
- ¹⁹⁵ J. Blum, H. Beer-Kraft, Y. Badrieh, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 5567.
- ¹⁹⁶ Übersichten zu Carbokationen, siehe z. B.: (a) P. Vogel, *Carbocation Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, **1985**, S. 349. (b) V. A. Barkhash, *Top. Curr. Chem.* **1984**, 116/117, 1. (c) H. C. Brown; G. A. Olah; H. Hogeveen, E. M. G. A. van Kruchten; W. Kirmse, jeweils in *Top. Curr. Chem.* **1979**, 80.
- ¹⁹⁷ (a) H. Winstein, D. Trifan, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 1147. (b) H. Winstein, D. Trifan, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 1154.
- ¹⁹⁸ In den vergangenen Jahrzehnten gab es eine kontroverse Diskussion zur Frage, ob die Strukturen **X**, **Y** und **Z** mesomere Grenzformen sind (Resonanztheorie) oder ob ein Gleichgewicht zwischen lokalisierten klassischen Ionen vorliegt. Dieses nichtklassische Carbokationen-Problem ist bis heute ungelöst, spielt aber im Laufe der hier aufgeführten mechanistischen Betrachtungen nur eine formale Rolle. Siehe z. B.: (a) H. C. Brown, *The Nonclassical Ion Problem*, Plenum Press, New York, **1977**. (b) H. C. Brown, *Pure Appl. Chem.* **1952**, 54, 1783. (c) G. A. Olah, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 5943.
- ¹⁹⁹ Es wird darauf hingewiesen, daß es sich bei den Strukturen **X** und **AB** um Resonanzformen handelt, welche zwei Extrema desselben Intermediats repräsentieren.
- ²⁰⁰ Zu Platin-Carben-Komplexen, siehe z. B.: G. W. V. Cave, A. J. Hallett, W. Errington, J. P. Rourke, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3466.

- 201 Übersicht: W. Schäfer, H. Hellmann, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 566 und zit. Lit.
- 202 D. J. Pasto, S. E. Warren, M. A. Morrison, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2838.
- 203 (a) O. Mitsunobu, M. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1967**, *40*, 2380. (b) O. Mitsunobu, M. Wada, T. Sano, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 679. Übersicht: (c) O. Mitsunobu, *Synthesis* **1981**, 1.
- 204 Y. Xiong, H. W. Moore, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 9168.
- 205 Weitere Beispiele zur Umsetzung von Alkoholen mit Tosylamiden unter MITSUNOBU-Bedingungen: (a) M. L. Edwards, D. M. Stemerick, J. R. McCarthy, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3417. (b) J. R. Henry, L. R. Marcin, M. C. McIntosh, P. M. Scola, G. D. Harris, S. M. Weinreb, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5709. (c) M. C. McIntosh, S. M. Weinreb, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4823. (d) T. Tsunoda, J. Otsuka, Y. Yamamiya, S. Ito, *Chem. Lett.* **1994**, 539. (e) D. V. Patel, R. J. Schmidt, S. A. Biller, E. M. Gordon, S. S. Robinson, V. Manne, *J. Med. Chem.* **1995**, *38*, 2906.
- 206 (a) D. Pflieger, B. Muckensturm, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 2031. (b) G. Sauve, P. Deslongchamps, *Synth. Commun.* **1985**, *15*, 201. (c) S. A. Krueger, T. A. Bryson, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3167.
- 207 Zum Vergleich mit analogen Verbindungen, siehe z. B.: (a) A. Padwa, S. I. Goldstein, *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 2506. (b) S. M. Singh, R. Pati, R. B. Rao, *Indian J. Chem. Sect. B* **1979**, *18*, 363. (c) G. Jones, W. J. Rae, *Tetrahedron* **1966**, *22*, 3021.
- 208 Die semiempirischen PM3-Rechnungen wurden mit dem Programm *PC SPARTAN PRO* (Wavefunction, Inc.) durchgeführt.
- 209 Zur Struktur und Reaktivität von Ester- und Ketonenolaten von Pt(II) und anderen Edelmetallen (Ni, Pd, Re, usw.), siehe z. B.: (a) T. G. Appleton, M. H. Chisholm, H. C. Clark, K. Yasufuku, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6600. (b) N. Chaudhury, R. Puddephatt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 915. (c) T. Ito, A. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *174*, 237. (d) M. A. Bennett, G. B. Robertson, P. O. Whimp, T. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3028. (e) E. R. Burkhardt, R. G. Bergman, C. H. Heathcock, *Organometallics* **1990**, *9*, 30. (f) J. G. Stack, J. J. Doney, R. G. Bergman, C. H. Heathcock, *Organometallics* **1990**, *9*, 453. (g) E. R. Burkhardt, J. J. Doney, J. G. Stack, C. H. Heathcock, R. G. Bergman, *J. Mol. Catal.* **1987**, *41*, 41. (h) G. V. Nizova, M. V. Serdobov, A. T. Nikitaev, G. B. Shul'pin, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 275, 139. (i) T. Yoshida, T. Okano, S. Otsuka, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**,

993. (j) H. Kurosawa, T. Majima, N. Asada, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6996.
- ²¹⁰ Zu Keteniminatokomplexen von Pt(II) und anderen Edelmetallen (Rh, Ir, Pd, usw.), siehe z. B.: (a) M. Lenarda, W. H. Baddley, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *39*, 217. (b) N. Chaudhury, M. G. Kekre, R. Puddephatt, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *73*, C17.
- ²¹¹ (a) G. Wolf, E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 889. (b) S. B. Said, J. Mlochowski, J. Skarzewski, *Liebigs Ann.* **1990**, 461.
- ²¹² (a) A. Fürstner, H. Szillat, F. Stelzer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6785. (b) A. Fürstner, F. Stelzer, H. Szillat, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11863.
- ²¹³ 5-Iod-pent-1-in und 5-Iod-pent-2-in: (a) I. Mancini, M. Cavazza, G. Guella, F. Pietra, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1994**, 2181. Siehe auch: (b) J. E. Baldwin, L. Bischoff, T. D. W. Claridge, F. A. Heupel, D. R. Spring, R. C. Whitehead, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 2271.
- ²¹⁴ J. D. Spence, J. K. Wyatt, D. M. Bender, D. K. Moss, M. H. Nantz, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4014.
- ²¹⁵ T. J. Katz, G. X.-Q. Yang, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5895.
- ²¹⁶ A. L. J. Beckwith, W. B. Gara, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1975**, 795.