

**Entwicklung und Anwendung neuer bifunktioneller
Rutheniumkatalysatoren für Kaskadentransformationen
ungesättigter Alkohole**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

von Master of Science Julia Kaufmann

geb. am 04.09.1982 in Magdeburg

genehmigt durch Fakultät für Verfahrens-und Systemtechnik
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Promotionskommission: Prof. Dr. Dieter Schinzer (Vorsitz)

 PD Dr. Edgar Haak (Gutachter)

 Prof. Dr. Ernst R. F. Gesing (Gutachter)

 Prof. Dr. Frank T. Edelmann (Gutachter)

eingereicht am 19.07.2019

Promotionskolloquium am: 14.11.2019

Ich widme diese Arbeit meiner Familie, die mich stets in meinem
Vorhaben ermutigt und unterstützt hat.

*In Gedenken an die, die den Abschluss nicht mehr miterleben können:
meine Oma Eva Kaufmann,
meine Großeltern Hans Robert und Anita Hedderich
und meinen Onkel Frank Stieler.*

Veröffentlichungen

Publikationen

E. Jäckel, J. Kaufmann, E. Haak, Featured Article

“Complex Polycycles from Simple Propargyl Alcohols through Ruthenium-Catalyzed Cascade Reactions and One-Pot Procedures“

Synthesis, vol. 50, no. 4, pp 742 – 752, **2018**.

J. Kaufmann, E. Jäckel, E. Haak,

“Rutheniumkatalysierte Kaskadenanellierung von Indol mit Propargylalkoholen“

Angewandte Chemie, vol. 130, no. 20, pp 6010 – 6014, **2018**.

J. Kaufmann, E. Jäckel, E. Haak,

“Ruthenium-Catalyzed Cascade Annulation of Indole with Propargyl Alcohols“

Angewandte Chemie Int. Ed., vol. 5, no. 20, pp 5908 – 5911, **2018**.

J. Kaufmann, E. Jäckel, E. Haak,

“Ruthenium-Catalyzed Formation of Pyrazoles or 3-Hydroxynitriles from Propargyl Alcohols and Hydrazines,”

Archive for Organic Chemistry, vol. 2019, part iv, pp. 91-101, **2019**.

Begutachteter Posterbeitrag

European Conference on Metal Organic Frameworks and Porous Polymers (*EUROFORM 2015*), 11.10.2015 – 14.10.2015, Potsdam

„Surface Modifikation of MOFs to create stable Suspensions of Shaping Prozesses“; Jakob Eggebrecht, Julia Kaufmann, Alexandra Lieb

Schriftliche Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Insbesondere habe ich nicht die Hilfe einer kommerziellen Promotionsberatung in Anspruch genommen. Dritte haben von mir weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form als Dissertation eingereicht und ist als Ganzes auch noch nicht veröffentlicht.

Magdeburg, 19.07.2019

Zusammenfassung

Es wird das Design neuer Substrate beleuchtet. Im Hinblick auf Anwendungen im Bereich der Natur- und Wirkstoffsynthese werden klassische und alternativ entwickelte Synthesen vorgestellt, die bifunktionale Propargylalkohole mit Naturstoffmotiven, wie z.B. Terpengerüsten, zugänglich machen. Ebenso werden erfolgreich entwickelte Methoden zur Herstellung allyl- und indolsubstituierter Substrate gezeigt.

Anschließend werden 17 neue Rutheniumkomplexe, darunter zum Teil chirale Vertreter, und deren Synthesen vorgestellt. Fünf dieser Komplexe sind aus Modifizierungen der redoxgekoppelten Cyclopentadienonliganden mit polaren Seitenketten hervorgegangen. Zwölf Komplexe besitzen Aminocyclopentadienylliganden. Die neuen Komplexe werden hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften vergleichend betrachtet u.a. unter dem Gesichtspunkt möglicher asymmetrischer Induktionen im Rahmen von Transformationen einfacher Propargylalkohole.

Die rutheniumkatalysierten Anwendungen neuer Propargylalkohole werden im Fortlauf vorgestellt, wobei die betrachteten Transformationen die systematische Umsetzung mit Isocyanaten, cyclischen 1,3-Dicarbonylverbindungen ebenso beinhaltet wie Umsetzungen in Anwesenheit von Stickstoffnucleophilen und -heterocyclen. Weiterführende Ausschöpfung des Potentials von Rutheniumkomplexen mit redoxgekoppelten Liganden hinsichtlich selektiver atomökonomischer Transformationen sowie das Auffinden neuartiger Umwandlungen werden beleuchtet. Eine Vielzahl neuer, zum Teil biologisch aktiver Substanzen werden systematisch vorgestellt. Neben amin- und pyrrolfunktionalisierten terpenoiden Verbindungen werden Kaskadentransformationen vorgestellt, die den Zugang zu diversen polycyclischen Substanzen, teils alkaloider Struktur in Form hochfunktionalisierter Indolylverbindungen, ermöglichen. Des Weiteren erwartet den Leser die Betrachtung eines rutheniumkatalysierten Zugangs zu 3-Hydroxynitrilen und funktionalisierten Pyrazolen.

Schlagwörter:

Atomökonomie, Grüne Chemie, Kaskadentransformationen, Rutheniumkatalyse, asymmetrische Induktion, Transmetallierung, Terpenstrukturen, funktionalisierte Pyrrole, Indole, Pyrazole und 3-Hydroxynitrile

Abstract

First, the design of new substrates will be analyzed. With regard to applications in the field of natural and drug synthesis, classical and alternatively developed syntheses are presented, which make bifunctional propargyl alcohols accessible by using natural product moieties, such as terpene structures. Similarly, successfully developed methods for the preparation of allyl- and indole substituted substrates will be explained.

Afterwards, 17 new ruthenium complexes, some of them chiral representatives, and their syntheses are presented. Five of these complexes have emerged from modifications of the redoxcoupled cyclopentadienone ligands with polar side chains. Twelve complexes possess aminocyclopentadienyl ligands. The new complexes are compared in terms of their catalytic properties, while considering inter alia possible asymmetric inductions in transformations of simple propargylic alcohols.

Moreover, the ruthenium-catalyzed applications of new propargylic alcohols are being presented. The considered transformations involve the systematic reaction with isocyanates and cyclic 1,3-dicarbonyl compounds, as well as reactions in the presence of nitrogen nucleophiles and heterocycles. Further exploitation of the potential of ruthenium-complexes with redox-coupled ligands for selective atom-economic transformations, as well as the discovery of novel transformations will be elucidated. A variety of new, to some extent biologically active substances will be introduced systematically. In addition to amine- and pyrrole-functionalized terpenoid compounds, cascade transformations are presented, which allow access to various polycyclic compounds. Some of these polycyclic substances are alkaloid structures in the form of highly functionalized indolylcompounds. Furthermore, the ruthenium-catalyzed access to 3-hydroxynitriles and functionalized pyrazoles will be analyzed.

Keywords

Atom economy, green chemistry, cascade transformations, ruthenium catalysis, asymmetric induction, transmetalation, terpene structures, functionalized pyrroles, indoles, pyrazoles and 3-hydroxynitriles

Abkürzungen

abs	absolut	L929	Mausfibroblasten
Abb.	Abbildung	konz.	konzentriert
aq	wässrig	MCF-7	Brustkrebszellen
Bz	Benzyl	m-CPBA	meta-Chlorperbenzoesäure
bzw.	beziehungsweise	Me	Methyl
CPD	Cyclopentadienon- Liganden	Min	Minuten
CD73	Target in Immunonkologie	MS	Massenspektrometrie
COSY	Correlated Spectroscopy	Naph	Naphthyl
Cy	Cyclohexyl	ⁿBuLi	n-Butyllithium
DCM	Dichlormethan	n.b.	nicht beobachtet
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano- 1,4-benzochinon	n.d.	nicht durchgeführt
DEE	Diethylether	NHC	Stickstoff-heterocyclische Carbenkomplexe
d.h.	das heißt	NMR	Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy
DMAPP	Dimethylallylpyrophosphat	NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy
DMEDA	Dimethylethylendiamin	NP	Nebenprodukt
ds	Diastereomer	NPM	N-Phenylmaleimid
DPH	Diphenylharnstoff	Nu	Nucleophil
dr	Diastereomerenverhältnis	Ph	Phenyl
EE	Essigsäureethylester	p-TsOH	para-Toluolsulfonsäure
et al.	et alii (und weitere)	RCM	Ringschlussmetathese
eq	Moläquivalent	ROM	Ringöffnungsmetathese
Et	Ethyl	RT	Raumtemperatur
FS4-LTM	Immortalisierte menschliche Fibroblasten	s.g.	So genannte
ges.	gesättigt	SC	Säulenchromatographie
h	Stunden	Sp.	Spuren
HMBC	Heteronuclear Bond Correlation	Tab.	Tabelle
HRMS	High resolution Mass Spectrometry	^tBu	Tertbutyl
HSQC	Heteronuclear-Single Quantum-Coherence	TCT	Trichlortriazin (Cyanurchlorid)
		THF	Tetrahydrofuran

HP	Hauptprodukt	TFA	Trifluoressigsäure
HV	Hochvakuum	TMS	Trimethylsilyl
IPP	Isopentenylpyrophosphat	u.a.	unter anderem
KB3.1	HeLa-Zellen	unb.	unbekannt
k.R.	keine Reaktion	z.B.	zum Beispiel
LS	Lewis-Säure		

Vorbemerkung

Für ein besseres Verständnis soll dem Leser im Vorfeld die folgende Legende an die Hand gegeben werden. Sie beschreibt die Deklaration und Nummerierung der in der vorliegenden Arbeit auftretenden Verbindungen.

Verbindungen werden fortlaufend nummeriert. Zur besseren Unterscheidung werden bestimmte Gruppen mit einem eigenen Präfix versehen und fortlaufend nummeriert:

A Alkohol (Propargylalkohol)

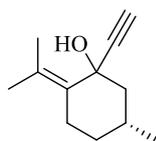
S Substrat (alternative Substrate)

L Ligand (Cyclopentadienon- bzw. Aminocyclopentadienylliganden)

K Komplex (Rutheniumkomplexe)

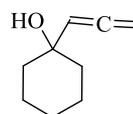
Propargylalkohole **A** sind im Folgenden die grundlegend genutzten Substrate. Alternative Substrate werden allgemein mit dem Präfix **S** gekennzeichnet.

Propargylalkohol



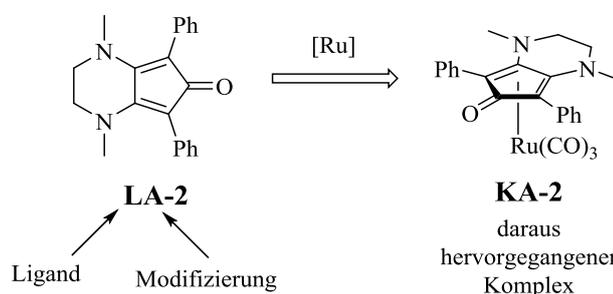
A1

Substrat

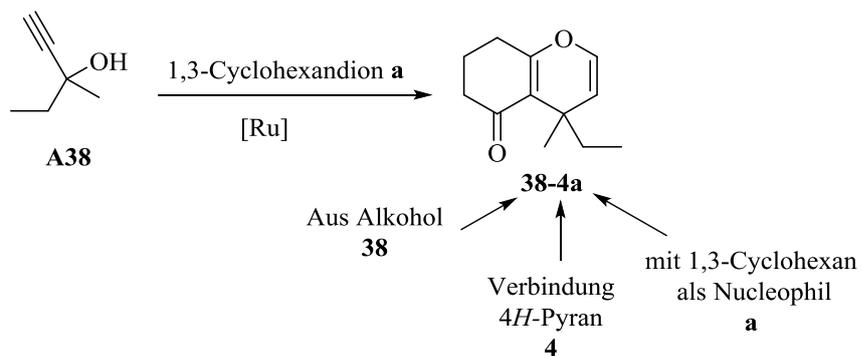


S7

Liganden sowie Komplexe werden hinsichtlich ihrer Modifizierungen am Liganden zusätzlich in Gruppen unterteilt, die durch einen zusätzlichen Großbuchstaben gekennzeichnet und fortlaufend nummeriert werden. Ligand und der daraus hervorgehende Komplex tragen die gleiche Codierung.



Verbindungen aus untersuchten Umsetzungen werden fortlaufend nummeriert. Sind diese Verbindungen aus einem Propargylalkoholen hervorgegangen, wird die Nummer des entsprechenden Alkohols in der Bezeichnung vorangestellt. Unterschiedliche Nucleophile der gleichen Art werden mit Kleinbuchstaben versehen.



Unterschiedliche Substituenten gleicher Verbindungsklassen werden, wenn zur Unterscheidung nötig, an die Nummerierung angehängt.

z.B. **1-34-Naph**

Intermediate und im Kontext nicht weiter betrachtete Verbindungen der in den einzelnen Abschnitten vorgestellten Katalysemechanismen werden mit der entsprechenden Kapitelnummer deklariert und jeweils fortlaufend nummeriert.

z.B. **2.6.2-5**

Inhaltsverzeichnis

Veröffentlichungen	i
Schriftliche Erklärung	ii
Zusammenfassung	iii
Abstract	iv
Abkürzungen	v
Vorbemerkung	vii
Inhaltsverzeichnis	I
Schemenverzeichnis	III
Abbildungsverzeichnis	V
Tabellenverzeichnis	VII
1 Einleitung	1
1.1 Ruthenium und seine Komplexchemie.....	2
1.2 Entwicklung von Rutheniumkomplexen	3
1.3 Metallorganische Theorie von Rutheniumkomplexen	5
1.3.1 Carben- und Cumulenyridenkomplexe.....	5
1.3.2 Carbenkomplexe.....	5
1.3.3 Darstellung von Carbenkomplexen	7
1.3.4 Vinylidenkomplexe	7
1.3.5 Allenylidenkomplexe	8
1.3.6 Reaktivität von Vinyliden- und Allenylidenkomplexen.....	8
1.4 Rutheniumkomplexe mit Cyclopentadienonliganden	9
2 Ergebnisse	19
2.1 Propargylalkohole als Substrate für Rutheniumkatalyse und deren Zugänglichkeit	19
2.1.1 Synthese von Propargylalkoholen	20
2.1.2 Neue Propargylalkohole durch Transmetallierung mit Cer.....	20
2.1.3 Terpenoide und andere naturstoffabgeleitete Propargylalkohole.....	21
2.1.4 Weitere verwendete und generierte Propargylalkohole.....	24
2.1.5 Alternative Substrate	26
2.2 Komplexe	32

2.2.1	Stöchiometrische Untersuchungen mit bekannten Katalysatoren	32
2.2.2	Neue Katalysatoren und deren Darstellung	35
2.2.3	Katalysatoren mit variiertes Seitenkette (Serie KA)	36
2.2.4	Variation der basischen Koordinationsstelle (Serie KE).....	38
2.2.5	Untersuchung der Reaktivität der neuen Katalysatoren	39
2.3	Katalytische Anwendungen der neuen Substrate	54
2.3.1	Isocyanate	54
2.3.2	1,3-Dicarbonylverbindungen und Carbonsäurederivate.....	62
2.3.3	Stickstoffnucleophile	70
2.3.4	Stickstoffheterocyclen	83
3	Zusammenfassung und Ausblick	104
4	Experimentelle Daten	109
4.1	Allgemeine Information	109
4.2	Propargylalkohole und alternative Substrate	111
4.2.1	Propargylalkohole.....	112
4.2.2	Alternative Substrate	136
4.3	Liganden und Komplexe	141
4.4	Kontrollreaktionen der neue Liganden und Komplexe	166
4.5	Katalytische Anwendungen der neuen Substrate	181
4.5.1	Isocyanate	182
4.5.2	1,3-Dicarbonylverbindungen.....	186
4.5.3	Stickstoffnucleophile	202
4.5.4	Stickstoffheterocyclen	221
	Literaturverzeichnis	260

Schemenverzeichnis

Schema 1: Mesomere Grenzstrukturen vom d) Fischer-Carbenkomplex; e) Schrock-Carbenkomplex; f) NHC-Komplex ^[44]	6
Schema 2: Mechanismus der Darstellung von Vinylidenkomplexen ^[44]	7
Schema 3: Mechanismus der Darstellung von Allenylidenkomplexen ^[44]	8
Schema 4: Reaktivität von Vinyliden- und Allenylidenkomplexen; inter- und intramolekulare Addition von Nucleophilen ^[44, 49]	9
Schema 5: (p) Zerfall in Monomere als thermische Aktivierung des Shvo-Komplexes ^[54] ; (q) Wasserstofftransferreaktion nach Aktivierung ^[53]	10
Schema 6: Mesomere Grenzformen der 3,4-diaminosubstituierten Komplexe ^[61]	12
Schema 7: Substrataktivierung und Gleichgewichte zwischen zentralen Katalyseintermediaten: A π -Komplex; B Alkynylkomplex; C Vinylidenkomplex; D Alkenylkomplex; E Allenylidenkomplex ^[60]	14
Schema 8: Allylierungs-Cycloisomerisierungs-Sequenz einer katalytischen Reaktionskaskade über Allenylidenspezies E' ^[60]	15
Schema 9 Umsetzungen sekundärer und tertiärer Propargylalkohole aus Aldehyden und Ketonen mit diversen Nucleophilen. ^[61]	15
Schema 10 Umsetzungen sekundärer und tertiärer 1-Vinylpropargylalkohole aus Enalen und Enonen mit diversen Nucleophilen ^[61]	16
Schema 11 : Mechanismus Umwandlung α -Pinen in einen Propargylalkohol A11	24
Schema 12: Synthese von Propargylamiden.....	26
Schema 13: [3,3]-Sigmatrope Umlagerung mit anschließender Hydrolyse von S2	27
Schema 14: Generierte Propargylamine S4 und S5 aus Tryptamin.....	27
Schema 15: Synthetisierte Allenalkohole S6 bis S10 (bereits literaturbekannt S7 ^[86] und S10 ^[87]).....	29
Schema 16: Unter stöchiometrischen Bedingungen untersuchte Modellreaktionen....	33
Schema 17: Bildung der Katalysatoren KA-18 bis KA-22 mit variierten Seitenkette.....	37
Schema 18: Bildung der Iminiumliganden LE und Aminkomplexe KE	38
Schema 19: Modellreaktion für Untersuchungen der KE -Komplexe mit 1,3-Dicarbonylverbindungen als Nucleophil (a : 1,3-Cyclohexandion; b : 4-Hydroxy-6-methyl-2 <i>H</i> -pyran-2-on; c : 4-Hydroxycumarin; d : Tetronsäure).....	46
Schema 20: Modellreaktion interner Perillapropargylalkohole für Untersuchungen der KE -Komplexe mit 1,3-Dicarbonylverbindungen als Nucleophil	51
Schema 21: Postulierter Mechanismus für die Bildung von Allenylcarbamaten	55
Schema 22: Katalytische Transformation von Propargylalkoholen mit Isocyanaten ^[8]	55
Schema 23: Bildung von Diphenylharnstoff aus Phenylisocyanat.....	56
Schema 24: Eliminierungssequenzen von A2 und A3	57
Schema 25: Eliminierung von A1 mit anschließender rutheniumkatalysierter Cycloisomerisierung zu 1-35	59

Schema 26 : Bildung von Verbindung 1-34-Ph aus Alkohol A1	59
Schema 27: Rutheniumkatalysierte Transformationen von 1-Vinylpropargylalkoholen A mit cyclischen 1,3-Dicarbonylverbindungen (a-e) ^[11]	62
Schema 28: Postulierter Mechanismus der katalytischen Transformation mit cyclischen 1,3-Dicarbonylverbindungen ^[11]	63
Schema 29: Bildung von Produkt 15-4d aus Intermediat 15-2.6.2-2 (Vgl.) aus der Umsetzung von Alkohol A15 mit Tetronsäure	66
Schema 30: Schematische Darstellung rutheniumkatalysierter Umsetzungen sekundärer und tertiärer Propargylalkohole mit Aminen.....	71
Schema 31 Fischer-Indol-Synthese ^[107]	74
Schema 32: Klassische Kondensation von 1,3-Diketonen bzw. Enonen zu Pyrazolen ^[109]	75
Schema 33: KA-2 -katalysierte Umsetzung von A15 mit Hydrazin	76
Schema 34: Reaktionssequenz der Umsetzung von Benzaldehyd mit Hydrazin und einem Propargylalkohol unter Rutheniumkatalyse	80
Schema 35: Standardkatalysierte Umsetzungen von A22 mit und ohne Aldehyd	81
Schema 36: Postulierter Mechanismus für die Umsetzung von Propargylalkoholen mit Hydrazin zur 3-Hydroxynitrilen und Pyrazolen ^[109]	82
Schema 37: Schematische Darstellung rutheniumkatalysierter Umsetzungen sekundärer und tertiärer Propargylalkohole mit Pyrrol ^[10]	83
Schema 38: Postulierter Mechanismus der katalytischen Umwandlung sekundärer und tertiärer Substrate mit Pyrrol ^[10]	85
Schema 39: Postulierter Mechanismus der katalytischen Umwandlung von 1-Vinylpropargylalkoholen mit Pyrrol zum Indol ^[10]	85
Schema 40: Schematische Darstellung rutheniumkatalysierter Umsetzungen sekundärer und tertiärer Propargylalkohole mit Indol ^[10]	89
Schema 41: Postulierter Mechanismus der katalytischen Umwandlung sekundärer und tertiärer Substrate mit Indol ^[10]	90
Schema 42: Postulierter Mechanismus der katalytischen Umwandlung von 1-Vinylpropargylalkohole mit Indol zum Carbazol ^[10]	90
Schema 43: Carbazolbildung via Kaskadenanellierung von Indol	92
Schema 44: Bildung vom Mono- und Diadditionsprodukt von A19 in Abhängigkeit der Substratkonzentration	94
Schema 45: Bildung von Cyclohepta[b]indolen über eine Kaskadenanellierung ^[13]	95
Schema 46: Möglicher Mechanismus zur Bildung von 5-68 und 5-69 ^[13]	95
Schema 47: Indolylalkoholsynthese und anschließende Umsetzung zum Methylen-tetrahydrocarbazol 72	97
Schema 48: Säurekatalysierte Umwandlung von 31-72 und A31	98
Schema 49: Anellierungs/Cyclisierungs-Kaskade zur Erzeugung pentacyclischer Indolderivate	99
Schema 50: Sequenz für die Transformationen mit 2-Methylindol	99
Schema 51: Angenommener Mechanismus der rutheniumkatalysierten Transformationen der Indolverbindungen ^[65]	102

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1-1 Teilaufgabengebiete dieser Dissertation	2
Abb. 1-2 Rutheniumkomplexe: Shvo-Komplex ^[29, 30] K1 , Grubbs I-Katalysator ^[31] K2 , Grubbs II-Katalysator ^[32] K3	4
Abb. 1-3 Cumulenyliidenkomplexe: (a) Carben-, (b) Vinyliden-, (c) Allenlyliidenkomplexe ^[37-39]	5
Abb. 1-4 Rutheniumkomplex mit redoxgekoppeltem Ligandensystem	11
Abb. 1-5 Im Arbeitskreis bereits bekannte Katalysatoren	12
Abb. 1-6 Standardkatalysator KA-2 ^[10]	13
Abb. 2-1 Übersicht zur Einteilung der Propargylalkohole	19
Abb. 2-2 Synthetisierte terpenoide und naturstoffabgeleitete Propargylalkohole	23
Abb. 2-3 Nebenprodukt 19 bei der Synthese von Aldehyd 18	24
Abb. 2-4 Übersicht weiterer verwendeter, zum Teil neu hergestellter Propargylalkohole	25
Abb. 2-5 Mögliches Cyclisierungsprodukt von 20	30
Abb. 2-6 Oxidierter Cyclopentadienon-Ligand 21	33
Abb. 2-7 Hydriertes Derivat 15-23 vom Redoxisomerisierungsprodukt 15-22	34
Abb. 2-8 Übersicht der im Rahmen der Arbeit neu hergestellten Rutheniumkomplexe	36
Abb. 2-9 Chirale Amine zur Herstellung chiraler Aminocyclopentadienylliganden... 38	
Abb. 2-10 Erste Versuchsreihe: Postulierte und bekannte katalytische Transformationsprodukte aus den Umsetzungen von 3-Methylpent-1-in-3-ol A38 mit unterschiedlichen Nucleophilen ^[6-10]	39
Abb. 2-11 Produkt 25 Zimtsäureanhydrid	41
Abb. 2-12 Zweite Versuchsreihe: Postulierte und bekannte katalytische Transformationsprodukte aus den Umsetzungen von 3-Methylpent-1-en-4- in-3-ol A22 mit unterschiedlichen Nucleophilen	42
Abb. 2-13 Nebenprodukt 22-6 aus der Markovnikov-Hydroaminierung der Dreifachbindung von A22	44
Abb. 2-14 Produkt 26 aus der Addition von Wasser an Pyrrol	45
Abb. 2-15 Für Kontrollreaktionen der Katalysatoren KE verwendete Propargylalkohole	46
Abb. 2-16 Produkt 23-16c aus Alkohol A23	48
Abb. 2-17 Weiteres Produkt 20-28a aus Reaktionen des Dibenzylidenalkohols A20 ... 48	
Abb. 2-18 Strukturen der Produkte aus den rutheniumkatalysierten Umsetzungen der internen Perillapropargylalkohole mit KE-10	52
Abb. 2-19 Mit Isocyanaten untersuchte sekundäre und tertiäre Propargylalkohole	57
Abb. 2-20 Die mit cyclischen 1,3-Dicarbonylverbindungen untersuchten sekundären Propargylalkohole	64
Abb. 2-21 Als Nucleophile untersuchte cyclische 1,3 Dicarbonylverbindungen	64

Abb. 2-22	Neuartige Produkte aus rutheniumkatalysierten Umsetzungen sekundärer Propargylalkohole mit cyclischen 1,3-Dicarbonylverbindungen	65
Abb. 2-23	Mit cyclischen 1,3-Dicarbonylverbindungen untersuchten tertiären Propargylalkohole	67
Abb. 2-24	Produkte aus der Umsetzung des Santoninpropargylalkohols mit 1,3-Cyclohexandion: Rohprodukt 12-46a , Produkt 12-47a nach SC- Reinigung, Alkin 12-48 , Nebenprodukt 12-27a	68
Abb. 2-25	Produkte aus den rutheniumkatalysierten Umsetzungen des Pulegonpropargylalkohols mit cyclischen 1,3-Dicarbonylverbindungen	68
Abb. 2-26	Vergleich der Ausbeuten der Produkte 24-49 und 24-27 in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen	69
Abb. 2-27	Verbindung 24-16d	69
Abb. 2-28	Mit Aminen untersuchte Propargylalkohole	72
Abb. 2-29	Produkte aus den Umsetzungen sekundärer Propargylalkohole mit Anilin	73
Abb. 2-30	Produkte aus der Kontrollreaktion von A12 mit Anilin	73
Abb. 2-31	Mit Hydrazinen untersuchte Propargylalkohole	75
Abb. 2-32	Pyrazole aus rutheniumkatalysierten Reaktionen sekundärer Propargylalkohole mit Hydrazin	76
Abb. 2-33	Regioisomere phenylsubstituierte Pyrazole aus rutheniumkatalysierten Reaktionen sekundärer Propargylalkohole mit Phenylhydrazin	77
Abb. 2-34	3-Hydroxynitrile aus rutheniumkatalysierten Umsetzungen tertiärer Propargylalkohole mit Hydrazin	78
Abb. 2-35	Mit Pyrrol untersuchte Propargylalkohole	86
Abb. 2-36	Mono- und Diadditionsprodukte aus den rutheniumkatalysierten Umsetzungen sekundärer Propargylalkohole mit Pyrrol	87
Abb. 2-37	Produkt 12-64	88
Abb. 2-38	Struktur von isolierter Verbindung 29-46	88
Abb. 2-39	Mit Indol umgesetzte Propargylalkohole	91
Abb. 2-40	Redoxisomerisierungsprodukte 22 und Indolketone 3 aus rutheniumkatalysierten Umsetzungen	94
Abb. 2-41	Weiteres Produkt 9-70 aus Optimierungsversuchen	96
Abb. 2-42	Oxim 71 und möglicher Alkohol A30	96
Abb. 2-43	Nebenprodukte aus der Kaskadenanellierung von 37-74 und 37-75	98
Abb. 2-44	Nebenprodukt 80 aus der Reaktion von 5-77 mit 1 eq p-TsOH	101

Tabellenverzeichnis

Tab. 1	Terpenedukte für die Herstellung von Propargylalkoholen	22
Tab. 2	Kontrollreaktionen von Allenalkoholen mit unterschiedlichen Nucleophilen	30
Tab. 3	Erste Versuchsreihe von Umsetzungen von 3-Methylpent-1-in-3-ol A38 mit unterschiedlichen Nucleophilen mit KA-18 bis KA-21	40
Tab. 4	Zweite Versuchsreihe von Umsetzungen von 3-Methylpent-1-en-4-in-3-ol A22 mit unterschiedlichen Nucleophilen mit KA-18 bis KA-21	43
Tab. 5	Umsetzungen von 1-Vinylpropargylalkoholen mit 1,3-Dicarbonylverbindungen unter Verwendung vom achiralen Komplex KE-10 ..	47
Tab. 6	Umsetzungen von 1-Vinylpropargylalkoholen mit 1,3-Dicarbonylverbindungen unter Verwendung der chiralen Komplexe KE-12 , KE-13 und KE-14	49
Tab. 7	Ermittelte Drehwinkel der scalemischen Gemische der Verbindungen 16 und 11	51
Tab. 8	Umsetzungen interner Perillapropargylalkohole mit cyclischen 1,3-Dicarbonylverbindungen unter Verwendung von Komplex KE-10	52
Tab. 9	Ergebnisse der katalytischen Reaktionen sekundärer und tertiärer Propargylalkohole mit Phenylisocyanat.....	58
Tab. 10	Ergebnisse der katalytischen Reaktionen von A1 und A24 mit unterschiedlichen Isocyanaten	61
Tab. 11	Standardkatalytische Umsetzungen sekundärer Propargylalkohole mit cyclischen 1,3-Dicarbonylverbindungen	65
Tab. 12	Standardkatalytische Umsetzungen tertiärer Propargylalkohole mit cyclischen 1,3-Dicarbonylverbindungen	67
Tab. 13	Umsetzungen der Alkohole mit Aminen unter Standardkatalyse	72
Tab. 14	Umsetzungen sekundärer Substratalkohole mit Hydrazin.....	76
Tab. 15	Analoge Umsetzungen sekundärer Substrate mit Phenylhydrazin.....	78
Tab. 16	Umsetzungen tertiärer Substrate mit Hydrazin	79
Tab. 17	Umsetzungen von Propargylalkoholen mit variierten Aldehyden	81
Tab. 18	Umsetzungen der Alkohole mit Pyrrol unter Standardkatalyse	87
Tab. 19	Umsetzungen der Terpenalkohole mit Indol unter Standardkatalyse.....	93
Tab. 20	Generierte Indolketone 3 und Redoxisomerisierungsprodukte 22	93
Tab. 21	Produkte 78 der analogen Additions- und Cyclisierungssequenz der 2-Methylindoladdukte 77	100

1 Einleitung

Warum eigentlich Übergangsmetallkatalyse? Mit einer ähnlichen Fragestellung beginnt das Buch „Organische Synthese mit Übergangsmetallen“ von Louis S. Hegedus.^[1] Funktionelle Gruppen sind unverzichtbare Tools für einen Synthesechemiker. Nahezu jede funktionelle Gruppe kann Übergangsmetalle koordinieren, was eine Veränderung der Reaktivität mit sich bringt. So können nucleophile in elektrophile Eigenschaften umgekehrt, stabile und reaktive Eigenschaften vertauscht oder Reaktionsmuster invertiert werden. In der Regel sind letztendlich die reaktiven Zwischenstufen für Reaktionen entscheidend. Übergangsmetalle sind in der Lage neue Zwischenstufen zu erzeugen, Intermediate zu stabilisieren und sie für Synthesen nutzbar zu machen, was unter Umständen auch dazu führen kann funkonventionelle Umwandlungen leichter zugänglich zu machen. Eine sich daraus ergebende Konsequenz ist der Verzicht aufwendiger Schutzgruppenchemie. Dies ist ein entscheidender Aspekt des atomökonomischen Prinzips der „Grünen Chemie“. Der Begriff ist seit den 1990er Jahren etabliert und beschreibt den Paradigmenwechsel von traditionellen Konzepten effizienter und ausbeuteorientierter Prozesse hin zu ökonomischen Verfahren, die u.a. die Abfallvermeidung sowie den Verzicht oder Ersatz toxischer und anderer Gefahrstoffe durch unbedenkliche Substanzen beinhalten.^[2] Die atomökonomische Darstellung komplexer Strukturen aus einfachen und leicht zugänglichen Ausgangsmaterialien benötigt sowohl flexible als auch selektive Synthesemethoden.^[3] Viele anwendbare Reaktionen dieser Art basieren auf übergangsmetallkatalysierten Umwandlungen.^[4] Rutheniumkatalysierte Umwandlungen basierend auf Wechselwirkungen mit ungesättigten Substraten wurden vielseitig beschrieben.^[5] Rutheniumkomplexe mit redoxgekoppelten Cyclopentadienonligandensystemen und deren Umsetzung mit bifunktionalen Substraten, insbesondere Propargylalkohole, bilden die Basis der Forschung in unserem Arbeitskreis.^[6-13]

Ziel dieser Arbeit

Die vorliegende Dissertation unterteilt sich in Teilaufgabengebiete, wie Abb. 1-1 verdeutlicht. Neben der Entwicklung neuer katalytischer Anwendungen werden bekannte rutheniumkatalysierte Transformationen an neuen bifunktionalen Substraten höherer Komplexität untersucht. Als neue Substrate werden insbesondere Propargylalkohole betrachtet, die aus Terpenen hergestellt werden. Terpene als Naturstoffe tragen bereits Leitstrukturen, die im Rahmen der Wirkstoffforschung von Interesse sind. Mit Hilfe rutheniumkatalysierter Transformationen in Anwesenheit geeigneter Nucleophile werden die neuen Propargylalkohole mit bekannten und

neuentwickelten Reaktionskaskaden in hochkomplexe Molekülstrukturen überführt, die im Rahmen der Natur- und Wirkstoffsynthese neue atomökonomische Syntheserouten ermöglichen sollen. Neben der Erweiterung des Katalogs von Substraten und Katalyseprodukten werden neue Rutheniumkomplexe durch Modifizierung von Cyclpentadienonliganden entwickelt und hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften untersucht. Deren vergleichende Untersuchungen hinsichtlich Aktivität und Selektivität mit bekannten Katalysatorsystemen ist ebenfalls Bestandteil dieser Arbeit.

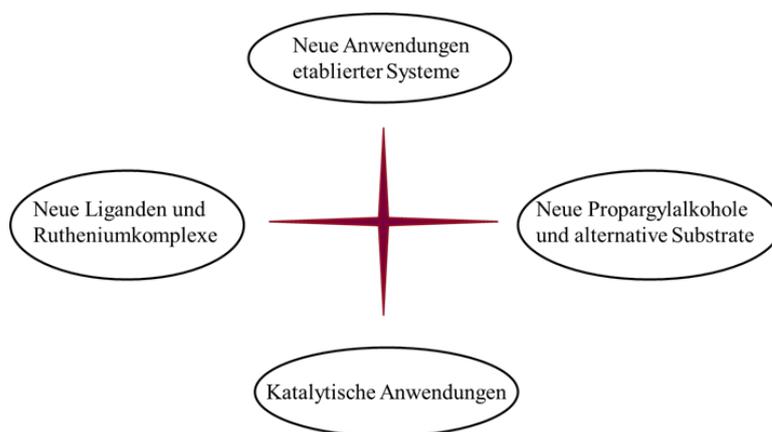


Abb. 1-1 Teilaufgabengebiete dieser Dissertation

1.1 Ruthenium und seine Komplexchemie

Ruthenium ist ein silbrig weißes Metall, das relativ spät, im Jahr 1844, von Karl Ernst Claus in Erzen aus dem Ural entdeckt wurde. Es war in den Rückständen enthalten, die beim Auflösen von Rohplatin in Königswasser verblieben waren. Der Entdecker benannte das neue Metall nach dem lateinischen Namen für Russland, Ruthenia.^[14] Neben der Verbesserung der Beständigkeit von Titan, wird es, teilweise bereits auch industriell, als Katalysator eingesetzt.^[4, 5]

Ruthenium zählt zu den späten Übergangsmetallen, hat die Ordnungszahl 44 und eine Atommasse von 101.07 u. Es hat die Elektronenkonfiguration $[\text{Kr}] 4d^7 5s^1$ und bildet mit Eisen, Osmium, Cobalt, Rhodium, Iridium, Nickel, Palladium und Platin die Eisen-Platin-Gruppe der Übergangsmetalle im Periodensystem.^[14]

Ruthenium besitzt ein breites Spektrum von Oxidationszuständen. Diese reichen von -2 in $[\text{Ru}(\text{CO})_4]^{2-}$ bis hin zur Gruppenwertigkeit +8 im $[\text{RuO}_4]$.^[14-17] Aus den unterschiedlichen Oxidationsstufen ergeben sich mehrere mögliche Koordinationszahlen sowie auch unterschiedliche Koordinationsgeometrien. Bei niedrigen Oxidationszahlen von -2 bis 0 liegt eine tetraedrische bzw. eine trigonal-bipyramidale Geometrie vor, wohingegen bei hohen Oxidationszahlen, wie +8, eine oktaedrische Geometrie auftritt.^[15-19] Die Elemente der 8. Gruppe (Eisen, Ruthenium

und Osmium) besitzen die d^6s^2 -Konfiguration. Sie können die 18-Elektronenregel durch Ausbildung einkerniger Carbonyle vom Typ $M(CO)_5$ erfüllen. Aus dem Pentacarbonyl lassen sich Trimere der Form $M_3(CO)_{12}$ erzeugen. $Ru_3(CO)_{12}$ weist eine symmetrische Struktur auf, in der die drei Metallatome gleichwertig sind und lediglich durch Metall-Metall-Bindung zusammengehalten werden.^[14]

1.2 Entwicklung von Rutheniumkomplexen

Neben dem steigenden Bedarf an Chemikalien sowie an umweltfreundlichen Synthesen stellt auch die stetige Weiterentwicklung der Übergangsmetallkatalyse die Motivationsgrundlage für eine „Grüne Chemie“ und die Atomökonomie dar.^[2] Hohe Chemo-, Regio-, Diastereo- und Enantioselektivitäten sind effiziente Aspekte und laut Trost et al. eine Schatzkiste der Atomökonomie. Ruthenium bildet somit eine ernstzunehmende Alternative zu Palladium.^[20] Eine präzise Kontrolle von Koordinationsseiten und Redoxfrequenz der Intermediate soll helfen, organische Reaktionen maßzuschneidern.^[18, 20] Der Anwendungsbereich rutheniumkatalysierter organischer Reaktionen ist mittlerweile breit gefächert, was die folgende Aufzählung verdeutlichen soll:^[20-22]

- Hydrierungen,
- Oxidationen,
- C-C-Kupplungen,
- Metathesereaktionen,
- Nucleophile Additionen,
- Cyclopropanierungen,
- Reaktionen über C-H-Aktivierung,
- Ruthenium als Lewis-Säure-Katalysator,
- Reaktionen von CO und CO₂,
- Isomerisierungen,
- Radikalreaktionen,
- C-H- und C-C-Bindungsspaltungen.

Die Variabilität von Rutheniumkomplexen ermöglicht die Erschließung neuartiger katalytischer Reaktionen und Synthesemethoden. Anfängliche Schwierigkeiten bei der Abstimmung zwischen Rutheniumkatalysatoren und Substraten ließen die Rutheniumchemie der des Palladiums zunächst nachstehen. Jedoch wird seit den 1980er

Jahren zunehmend von organischen Synthesemethoden berichtet, bei denen Rutheniumreagenzien und -katalysatoren Verwendung finden.^[15, 17, 18, 23, 24] Diese beschränkten sich zunächst auf wenige Reaktionen, wie die Oxidation mit RuO₄^[23, 25, 26], Hydrierungen^[18, 19, 27, 28] und Wasserstofftransferreaktionen.^[23, 25, 26]

Das Voranschreiten der Koordinationschemie von Rutheniumkomplexen offenbarte die unterschiedlichen spezifischen Eigenschaften im Vergleich zum Palladium.^[18] Eine Vielzahl unterschiedlichster Komplexe wurde hergestellt. Grob können hier fünf Gruppen von Liganden unterschieden werden:^[16, 24]

- Carbonylliganden,
- Phosphanliganden,
- Cyclopentadienylliganden,
- Aren- und Alkenliganden,
- Stickstoff-heterocyclische Carbenliganden (NHC).

Solche Liganden haben sich sowohl für Aktivierungsmechanismen als auch für die Stabilisierung reaktiver Intermediate bewährt. Des Weiteren haben sich als nützliche Charakteristika die Fähigkeit für einen hohen Elektronentransfer, gute Lewis-Säure-Eigenschaften, ein niedriges Redoxpotential und die Stabilität reaktiver Metallspezies herausgestellt. Neben der hohen Ökonomie des Rutheniums gegenüber anderen Elementen der Gruppe VIII, wie Rhodium oder Palladium, gibt es immer mehr reaktive Rutheniumkomplexe, die sich als äußerst effektive Reagenzien und Katalysatoren für abwechslungsreiche organische Transformationen bewährt haben.^[15, 17, 18, 23, 24]

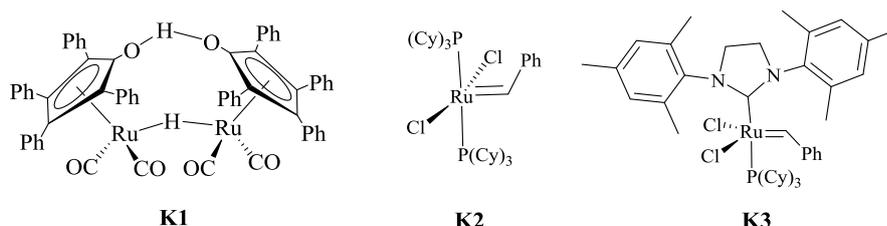


Abb. 1-2 Rutheniumkomplexe: Shvo-Komplex^[29, 30] **K1**, Grubbs I-Katalysator^[31] **K2**, Grubbs II-Katalysator^[32] **K3**

Der Shvo-Komplex katalysiert eine Vielzahl homogener Wasserstofftransferreaktionen.^[29, 30] Weiterhin sind Disproportionierungen von Aldehyden zu Estern,^[30] Reduktionen von Aldehyden und Ketonen,^[29] Oppenauer-Oxidationsreaktionen von Alkoholen^[33] und Aminen^[34] sowie Racemisierungen von Alkoholen^[35] und Aminen^[36] bekannt. Der Grubbs-Katalysator (Robert H. Grubbs, Richard R. Schrock und Yves Chauvin; Nobelpreis 2005) erster Generation wurde sowohl für Polymerisationen mit

Ringöffnungsmetathesen (ROM) als auch für Ringschlussmetathesen (RCM) eingesetzt.^[31] Die zweite Generation zählt zu den NHC-Komplexen. Sie weist eine wesentlich höhere Aktivität auf und findet in den gleichen Bereichen Anwendung. Mit dem Alkoxy-geschützten 1,3-Dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-yliden lässt sich letzterer aus der ersten Generation herstellen.^[22]

1.3 Metallorganische Theorie von Rutheniumkomplexen

In diesem Abschnitt soll auf Aspekte wie Bindungsmodelle und allgemeine Darstellungen eingegangen werden. Des Weiteren werden die Aktivitäten von Cumulenylydenkomplexen des Rutheniums betrachtet.

1.3.1 Carben- und Cumulenylydenkomplexe

So genannte Metallacumulenekomplexe werden beschrieben mit $[M](=C)_n R^1 R^2$. Der einfachste Fall, für $n=1$ (a), beschreibt einen Carbenkomplex. Eine Erhöhung von n bedeutet eine Insertion weiterer $(=C)$ -Einheiten. Daraus leiten sich Vinyliden- ($n=2$) (b) und Allenylidenkomplexe ($n=3$) (c) usw. ab. Ab den Vinylidenspezies alterniert die Elektronendichte an den Kohlenstoffatomen. Streng genommen gelten die in Abb. 1-3 dargestellten Partialladungen für Komplexe später Übergangsmetalle, analog den Fischer-Carbenkomplexen, die im folgenden Abschnitt erläutert werden.^[37-39]

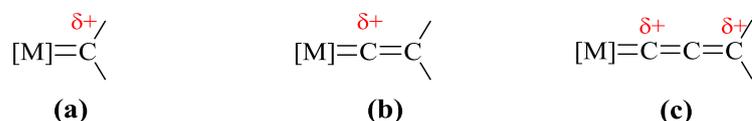


Abb. 1-3 Cumulenylydenkomplexe: (a) Carben-, (b) Vinyliden-, (c) Allenylidenkomplexe^[37-39]

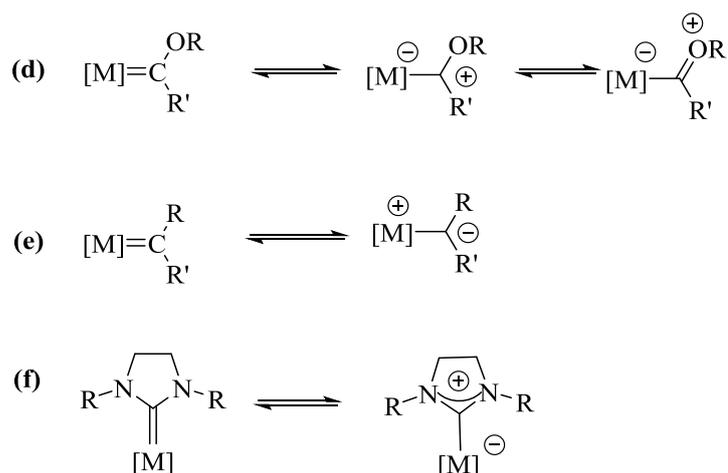
1986 wurde die Metallvinylidenspezies zum ersten Mal vorgeschlagen, womit die direkte Bildung von Vinylcarbamaten aus terminalen Alkinen, CO_2 und Aminen erklärt werden sollte. Metallvinylidene und -allenylidene haben sich seitdem als nützliche Reagenzien für eine Vielzahl von Alkinreaktionen herausgestellt.^[40] Es handelt sich um reaktive Zwischenstufen, die mittlerweile nicht mehr aus der metallorganischen Katalyse wegzudenken und weiterhin Gegenstand aktueller Forschungen sind.^[20, 38, 40, 41]

1.3.2 Carbenkomplexe

Carbene sind äußerst reaktive Teilchen, die von Übergangsmetallen stabilisiert werden können. Dabei kommt es zur Ausbildung einer σ -Hin- und einer mehr oder weniger

stark polarisierten π -Rückbindung. Hier liegt formal eine Doppelbindung zwischen dem zentralen Metallatom und dem Carbenkohlenstoff vor, der zwei Substituenten trägt. Die Reaktivität ist abhängig von der Art des später gebildeten Komplexes, d.h. davon, welches Zentralatom eingebaut wird. Der Carbenkohlenstoff kann demnach mit nucleophilen oder elektrophilen Eigenschaften behaftet sein. Trotz fehlender klarer Abgrenzung werden zwei Klassen von Carbenkomplexen unterschieden: die Fischer-Carbenkomplexe und die Schrock-Carbenkomplexe.^[42]

Die elektronische Umgebung des Carbenkohlenstoffs ist für die Einteilung entscheidend. Die in Schema 1 dargestellten Fischer-Carbenkomplexe (**d**) enthalten neben einem Singulett-Carben in der Regel späte Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen. Durch die Koordination von π -Akzeptoren am Metall kommt es zu einer eher schwachen Ausbildung der π -Rückbindung. Donorsubstituenten am Carbenkohlenstoff stellen Elektronendichte für die Stabilisierung zur Verfügung. Dadurch nimmt der Doppelbindungscharakter der Carbenbindung ab und der Carbenkohlenstoff wird positiviert, reagiert demnach als Elektrophil.^[43]



Schema 1: Mesomere Grenzstrukturen vom **d**) Fischer-Carbenkomplex; **e**) Schrock-Carbenkomplex; **f**) NHC-Komplex^[44]

Im Gegensatz dazu setzen sich Schrock-Carbenkomplexe (**e**) aus einem Triplett-Carben und einem frühen Übergangsmetall mit zwei ungepaarten Elektronen zusammen. Ohne π -Akzeptoren am Metall und die fehlende Stabilisierung des Carbens kommt es zu einer gut ausgeprägten π -Rückbindung. Das bedeutet eine Erhöhung der Elektronendichte am Carbenkohlenstoff, was diesen als Nucleophil fungieren lässt.^[45]

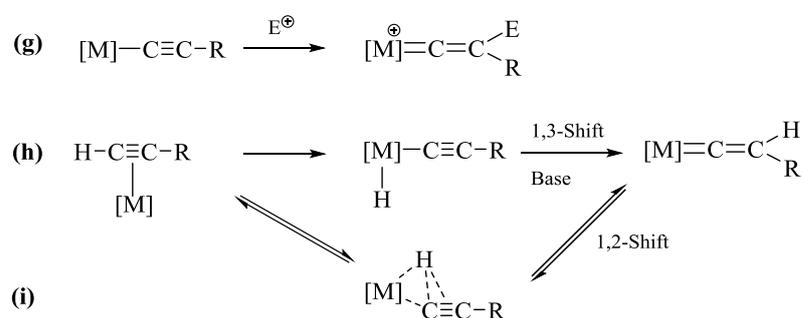
Die dritte Variante von Carbenkomplexen sind die Stickstoff-heterocyclischen Carbenkomplexe (**f**). Die Stabilisierung des Carbenkohlenstoffs erfolgt hier durch Wechselwirkung mit den π -Elektronen von zwei Stickstoffatomen. Die drei beteiligten

Atome sind in einem Fünfring integriert.^[44] Sie ähneln in ihrer Art den Fischer-Carbenkomplexen. Der Carbenkohlenstoff ist ein starker σ -Donor. Zwei Stickstoff-Donatoren erhöhen die Elektronendichte im leeren p-Orbital und stabilisieren so die schwache π -Rückbindung des Metalls. Auch hier nimmt der Doppelbindungscharakter ab.

1.3.3 Darstellung von Carbenkomplexen

Heteroatomsubstituierte Carbenkomplexe (Fischer) können aus der Reaktion von Carbonylkomplexen mit einem Nucleophil und der anschließenden Umsetzung mit einem Elektrophil hergestellt werden. Auch durch Reaktionen am C1-Kohlenstoff von Alkylkomplexen können durch Entfernung eines Wasserstoffatoms Carbenkomplexe (Schrock-Carbenkomplexe) erzeugt werden.^[46] Eine weitere Möglichkeit für die Darstellung bietet sich durch die Reaktion von Metallkomplexen mit Carbenoiden, wie z.B. Diazomethan. Diese Form der Darstellung brachte den Grubbs-Katalysator der ersten Generation hervor. Des Weiteren bietet die Addition an längere Cumulenylidenliganden die Möglichkeit zur Synthese von Carbenkomplexen.^[44]

1.3.4 Vinylidenkomplexe

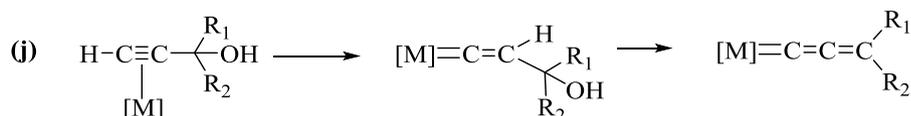


Schema 2: Mechanismus der Darstellung von Vinylidenkomplexen^[44]

Die Struktur dieser Komplexe wurde bereits eingangs erwähnt. Komplexe dieser Art sind seit Beginn der 1970er Jahre bekannt.^[47] Wie Schema 2 zeigt, ist ein gebräuchlicher Syntheseweg die Addition eines Elektrophils an den nucleophilen β -Kohlenstoff eines Alkynylkomplexes (g). Des Weiteren können terminale Alkine direkt über eine η^2 -Koordination des Alkins aktiviert werden (h). Der Vinylidenkomplex ergibt sich durch anschließende Dissoziation. Mechanistisch wird einerseits davon ausgegangen, dass das Alkin oxidativ an das Metall addiert, unter Ausbildung eines Hydrid- sowie eines Alkynylliganden. Über einen 1,3-H-Shift oder einen basenkatalysierten Protonentransfer erfolgt im Anschluss die Umlagerung zum Vinylidenkomplex. Andererseits ist mechanistisch auch eine konzertierte Umlagerung

über einen 1,2-H-Shift des η^2 -Alkins zum Vinylidenkomplex denkbar (**i**). Bei letzterem sind alle Reaktionsschritte reversibel, was zur Einstellung eines Gleichgewichts zwischen den Reaktionspartnern führt.^[44, 48]

1.3.5 Allenylidenkomplexe



Schema 3: Mechanismus der Darstellung von Allenylidenkomplexen^[44]

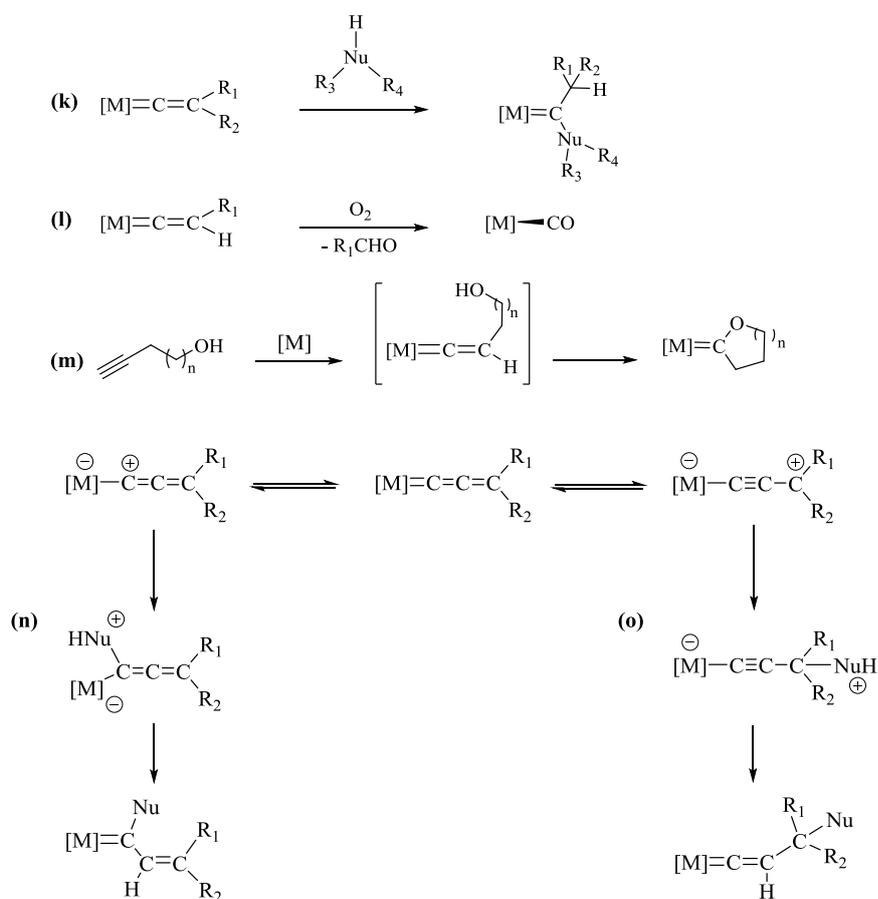
Die Erweiterung der Vinylidenkomplexe um eine (=C)-Einheit führt zum Allenylidenkomplex. Die Abspaltung von Wasser ist die, insbesondere für die entsprechenden Ruthenium(II)-Komplexe, wichtigste Darstellungsform. Umsetzungen von Propargylalkoholen führen zur Ausbildung eines Hydroxyvinylidenkomplexes (**j**), der durch Wasserabspaltung den Allenylidenkomplex hervorbringt (Schema 3). Diese Abspaltung erfolgt in den meisten Fällen spontan. Die π -Elektronenaffinität des Rutheniums ist hier entscheidend. Die Wasserabspaltung kann durch Säure oder Erwärmung beschleunigt werden. Die gebildete Hydroxyvinyliden-Zwischenstufe ist mitunter von ausreichender Stabilität für eine Isolierung, was sich auf die elektronische Situation am Metallzentrum zurückführen lässt. Der Vinylidenligand ist ein guter Akzeptor und kann somit durch Donoren am Metall stabilisiert werden. Auch die Substituenten des Propargylalkohols können hier Einfluss nehmen.^[44, 48]

1.3.6 Reaktivität von Vinyliden- und Allenylidenkomplexen

Wie in Schema 4 gezeigt, ist der positivierete α -Kohlenstoff von Vinyliden- und Allenylidenkomplexen für eine nucleophile Addition zugänglich. Diese bringt Carbenkomplexe hervor, unter anderem durch Umsetzung mit Sauerstoff-Nucleophilen wie Alkoholen oder Wasser (**k**).^[44] Solche Additionen können sowohl inter- als auch intramolekular ablaufen. Auch eine formale [2+2]-Addition von molekularem Sauerstoff ist möglich, was zur Bildung von Carbonylkomplexen unter Abspaltung eines entsprechenden Aldehyds führt (**l**).^[49] Bei Umsetzung mit ω -Alkinolen als Sauerstoff-Nucleophil trägt der zunächst gebildete Vinylidenkomplex endständig die nucleophile Hydroxygruppe. Eine sich anschließende intramolekulare Cyclisierung führt unter zur Ausbildung eines cyclischen Carbenliganden (**m**). Auch Stickstoff-Nucleophilen, wie z.B. Amine, gegenüber zeigen sich Vinyliden- und Allenylidenkomplexe reaktiv. Zahlreiche Beispiele von Rutheniumkomplexen mit

insbesondere primären Aminen sind literaturbekannt.^[50-52] Absolute Einigkeit den Mechanismus betreffend gibt es nicht. Zwar wird die direkte Addition an den α -Kohlenstoff generell angenommen, jedoch werden ein absolut konzentrierter Mechanismus oder eine vorübergehende Deprotonierung nicht ausgeschlossen.^[44]

Neben dem positivierten α -Kohlenstoff haben Allenylidenkomplexe auch am γ -Kohlenstoff eine positive Partialladung und eine negative am β -Kohlenstoff. Die Addition eines Nucleophils kann somit neben der Bildung eines Vinylcarbenkomplexes (**n**) auch zur Bildung eines Alkynyl- und Vinylidenkomplexes (**o**) führen. Bei Diphenylallenylidenliganden kann es zu einer Isomerisierung durch Umlagerung zum Phenylindenylidenliganden kommen.^[44]



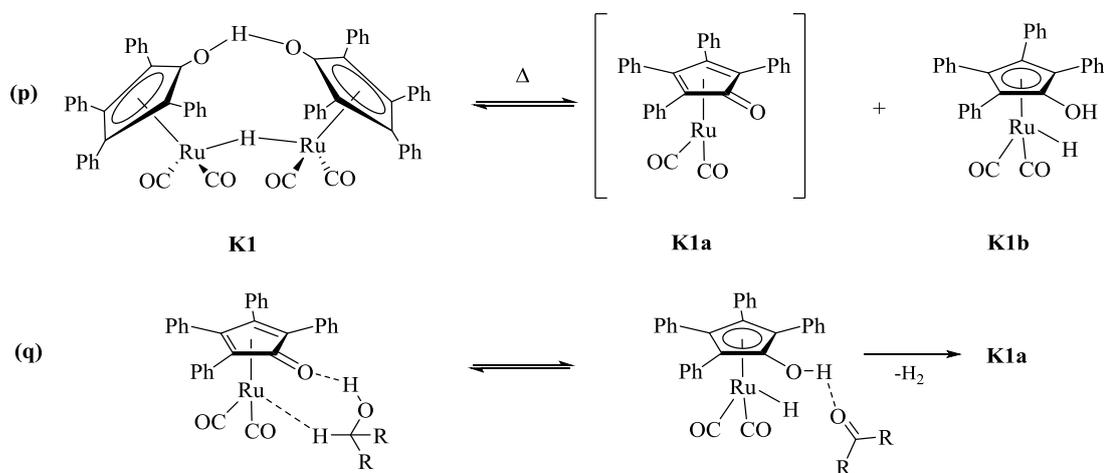
Schema 4: Reaktivität von Vinyliden- und Allenylidenkomplexen; inter- und intramolekulare Addition von Nucleophilen^[44, 49]

1.4 Rutheniumkomplexe mit Cyclopentadienonliganden

Der Shvo-Komplex $\{[Ph_4(\eta^5-C_4CO)_2H]\}Ru_2(CO)_4(\mu-H)$ **K1**, welcher bereits in Abschnitt 1.2 erwähnt wurde, zählt zu den Ruthenium(0)-Cyclopentadienonkomplexen, die insbesondere durch Wasserstofftransferreaktionen bekannt sind.^[29, 53, 54] Wie in

Schema 5 dargestellt, ergibt sich die katalytisch aktive Spezies aus der thermisch induzierten Dissoziation des Komplexes in zwei monomere Rutheniumspezies **K1a** und **K1b** (p).^[54] Ein leichter Wechsel der Oxidationsstufe des Metalls wird durch die Redoxkopplung ermöglicht.^[55] Das redoxgekoppelte Ligandensystem des Komplexes erlaubt unter anderem die Katalyse der Oxidation von Alkoholen ohne einen Wasserstoffakzeptor.

Dabei koordiniert der Alkohol an die monomere Spezies **K1a**, worauf es zu einer Verstärkung der Elektrophilie am Ruthenium kommt. Die Ruthenium(II)-Spezies **K1b** wird, durch den unter gegebenen Reaktionsbedingungen abgespaltenen Wasserstoff, aus der anschließenden Dehydrierung des Alkohols erzeugt.



Schema 5: (p) Zerfall in Monomere als thermische Aktivierung des Shvo-Komplexes^[54]; (q) Wasserstofftransferreaktion nach Aktivierung^[53]

Die Generierung komplexer Strukturen aus einfachen und leicht zugänglichen Edukten benötigt selektive und flexible Darstellungsmethoden.^[3, 56-58] Wie in der Literatur schon oft berichtet, bieten Rutheniumkomplexe vielseitige nützliche Wechselwirkungen mit ungesättigten Substraten.^[59] In unserem Arbeitskreis dienen Rutheniumkomplexe mit redoxaktiven Liganden, speziell Cyclopentadienonderivaten, als Katalysatoren. In sich vereinigte Effekte erlauben katalytische Umwandlungen bifunktionaler Substrate mit hoher Selektivität.^[6-11] Ausführungen zu deren Darstellung, katalytischen Aktivitäten sowie mechanistischen Hintergründen sollen dem Leser im Folgenden zugänglich werden.

Derzeit sind in unserem Arbeitskreis mehr als 50, zum Teil auch chirale, Katalysatoren bekannt.^[60] Neben der Entwicklung insbesondere rutheniumkatalysierter Transformationen unter atomökonomischem Gesichtspunkt ist die Entwicklung neuer Liganden und Komplexe von nicht zu unterschätzender Bedeutung. In diesem Zusammenhang liegt unser Hauptaugenmerk auf der Untersuchung von Derivaten mit

redoxgekoppelten Ligandensystemen. Der allgemeine Aufbau ist in Abb. 1-4 dargestellt.

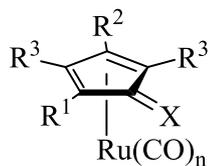


Abb. 1-4 Rutheniumkomplex mit redoxgekoppeltem Ligandensystem

Diese Komplexe besitzen neben einem Rutheniumcarbonylfragment ein Cyclopentadiengerüst als Liganden. Der Cyclopentadienligand trägt eine polare, carbonylartige, basische Koordinationsstelle X. Sie ermöglicht eine Selektion von Substraten. Die Redoxkopplung erlaubt Veränderungen der elektrophilen Eigenschaften des Metallzentrums, insbesondere einen leichten Wechsel der Oxidationsstufen. Die formalen Oxidationsstufen des Rutheniums können reversibel zwischen (0) und (+2) wechseln. Komplexe dieser Art ermöglichen neben der Ausbildung von Wasserstoffbrücken auch einen leichten Zugang zu koordinativ ungesättigten Spezies. Eine Modifizierung der Eigenschaften der Komplexe hinsichtlich elektronischer, sterischer und stereochemischer Aspekte kann, je nach Anforderung, durch gezielte Variation der Reste R erzielt werden.^[60, 61]

Viele Cyclopentadienonkomplexe wurden bereits im Vorfeld dieser Arbeit erfolgreich synthetisiert (Abb. 1-5), wie darunter auch einige Aminocyclopentadienylkomplexe **KE**.

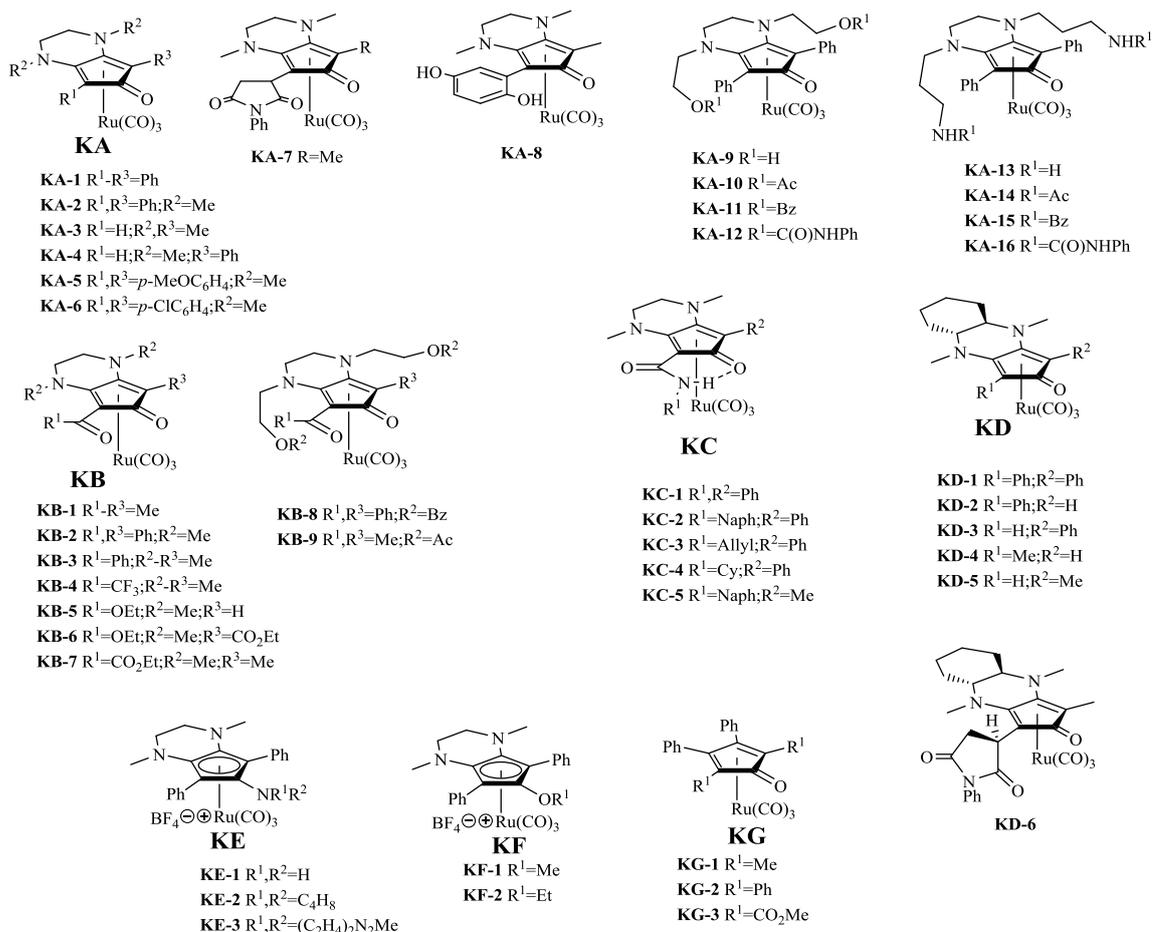
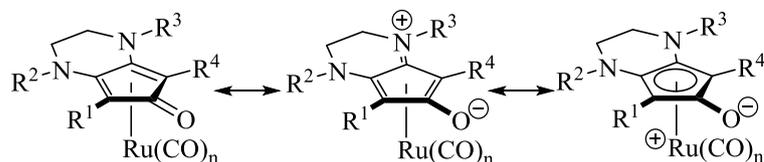


Abb. 1-5 Im Arbeitskreis bereits bekannte Katalysatoren

Die Aktivität der Komplexe mit akzeptorsubstituierten Liganden **KG** beschränkt sich auf Redoxisomerisierungsprozesse aufgrund der geringen Basizität. Eine Aktivität gegenüber tertiären Substraten ist nicht gegeben. Die in 3,4-Position donorsubstituierten Komplexe verhalten sich gegenüber bifunktionalen Substraten vielseitig katalytisch aktiv. Hier liegt eine gesteigerte Basizität vor. Die zwei Stickstoffdonatoren geben den Komplexen eine zusätzliche Stabilität, wie in Schema 6 gezeigt.



Schema 6: Mesomere Grenzformen der 3,4-diaminosubstituierten Komplexe^[61]

Aminocyclopentadienylkomplexe **KE** zeigen ähnliche katalytische Aktivität, jedoch bisher in verminderter Form. Die Aminocyclopentadienylkomplexe sind ohne saures Additiv katalytisch aktiv. Somit sind sie interessant für mögliche neue, noch nicht

bekannt, Transformationen. Für viele Umwandlungen mit Katalysatoren, z.B. der Gruppe **KA**, werden saure Additive als Co-Katalysator benötigt. Ohne Additiv verlaufen die Reaktionen erheblich langsamer oder bei höheren Temperaturen. Untersuchungen haben gezeigt, dass eine Reaktivitätssteigerung prinzipiell durch Verwendung von Lewis- oder Brønstedt-Säuren erzielt werden kann. TFA und BF_3 haben sich als geeignete saure Additive herauskristallisiert. Es wird angenommen, dass der Co-Katalysator die Carbonylgruppe des Liganden protoniert, was die Elektrophilie am Metallzentrum erhöht. Die Katalysatoren der Serien **KB** und **KC** tragen einen zusätzlichen Akzeptor in 1-Position, wobei **KC**-Komplexe eine zusätzliche Wasserstoffbrücke zwischen dem Amidsubstituenten und der basischen Koordinationsstelle tragen. Daraus folgt eine Hemmung der Rotationsfähigkeit der besagten Akzeptorgruppe. **KA-9** bis **KA-16** und **KB-8** bis **KB-9** tragen schwach koordinierende Seitenarme im Piperazinteil des Liganden. Gruppe **KD** stellt eine Auswahl chiraler Komplexe dar. **KD-2** bis **KD-6** weisen neben der zentralen Chiralität am 3,4-Donorsubstituenten auch planare Chiralität auf. Die Alkylierung der basischen Koordinationsstelle von **KA-2** führt zur Komplexgruppe **KF** und verursacht eine Erhöhung der Elektrophilie am Metallzentrum bzw. vermindert die Fähigkeit zur Redoxkopplung. Katalytische Aktivität zeigen nachweislich die Derivate der Gruppen **KA-1** bis **KA-5**, **KA-7**, **KA-8**, **KB-7**, **KD-1** bis **KD-6** und **KE-1** bis **KE-3**.

KA-1 und **KA-2** wurden in vorherigen Untersuchungen am häufigsten verwendet. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der Großteil der Aktivitätsuntersuchungen mit Komplex **KA-2** durchgeführt.^[7-9, 11, 62, 63]

Grundlage für eine Vielzahl untersuchter rutheniumkatalysierter Umsetzungen mit Komplexen aus Abb. 1-5 bieten die Komplexe **KA-1** und **KA-2**.^[7-9, 11, 62, 63] Im Umfang der vorliegenden Arbeit werden neue Transformationen sowie vergleichende Untersuchungen zur Reaktivität neuer Komplexe mit **KA-2** durchgeführt. Im Folgenden wird dieser Komplex unter der Bezeichnung Standardkatalysator geführt. Demnach werden s.g. standardkatalysierte Reaktionen unter Verwendung von **KA-2** durchgeführt.

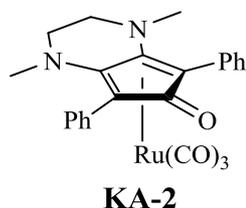
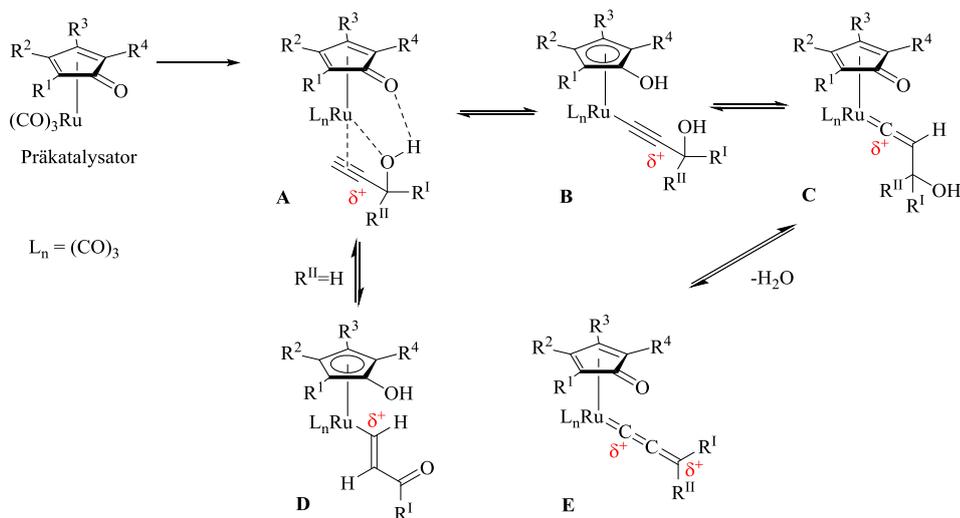


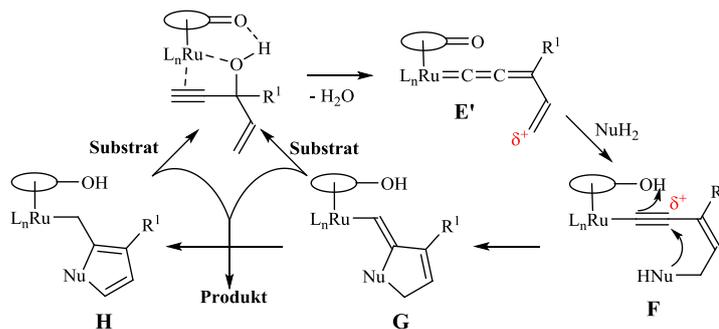
Abb. 1-6 Standardkatalysator **KA-2**^[10]

Über rutheniumkatalysierte Redoxisomerisierungen von Allyl- und Propargylalkoholen wurde bereits mehrfach berichtet, genauso wie über katalytische Transformationen, die via nucleophiler Additionen an Vinyliden- oder Allenylidenkomplexen verlaufen. Neben Allylalkoholen zählen auch Propargylalkohole zu den bifunktionalen Substraten. Sie bieten bei katalytischen Umsetzungen auf Grund ihrer breiten Verfügbarkeit Zugang zu einem breiten Spektrum neuer, möglichst komplexer Strukturen. Untersuchungen von Reaktionen mit Propargylalkoholen als bifunktionale Substrate sind Gegenstand der Forschung in unserem Arbeitskreis. [6-11, 64, 65]



Schema 7: Substrataktivierung und Gleichgewichte zwischen zentralen Katalyseintermediaten: **A** π -Komplex; **B** Alkynylkomplex; **C** Vinylidenkomplex; **D** Alkenylkomplex; **E** Allenylidenkomplex [60]

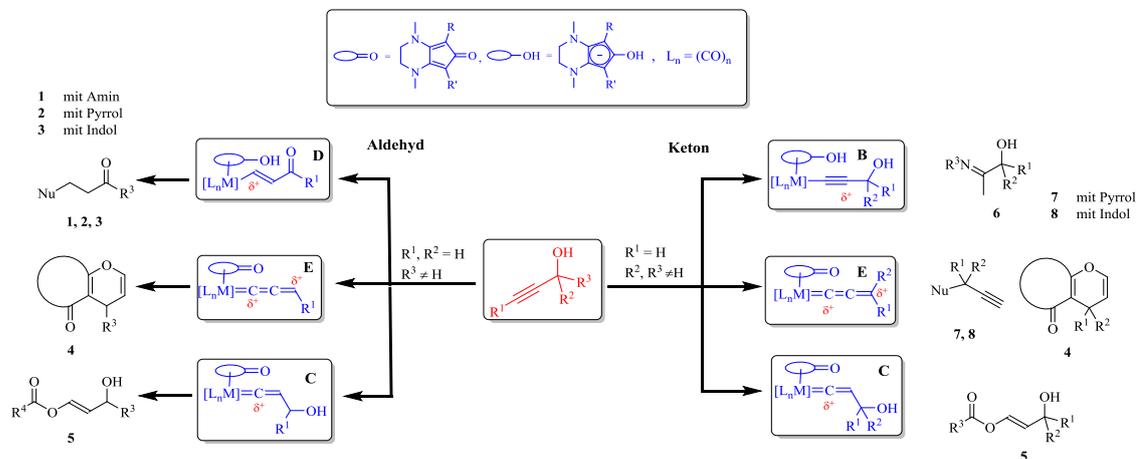
Eine selektive Aktivierung der α -, β - und γ -Kohlenstoffatome eines Propargylfragments durch Cyclopentadienonkomplexe ist prinzipiell möglich. Neben der Substrataktivierung zeigt Schema 7 die Gleichgewichte der Katalysezwischenstufen. Die Primärkoordination ist für die Aktivierung essentiell. Der stabile und zunächst wenig reaktive Präkatalysator koordiniert an der basischen Carbonylgruppe über eine Wasserstoffbrücke das Substrat. Folglich kommt es zur Erhöhung der Elektrophilie am Metallzentrum und somit zur Koordination der Alkineinheit. Der daraus hervorgehende π -Komplex **A** steht bei Nutzung terminaler Substrate mit der Alkynylspezies **B** und der Vinylidenspezies **C** im Gleichgewicht. Unter Wasserabspaltung kann ein Allenylidenkomplex **E** erzeugt werden. Sekundäre Propargylalkohole erzeugen über einen 1,2-H-Shift einen Alkenylkomplex **D**. Tertiäre 1-Vinylpropargylalkohole durchlaufen in Anwesenheit eines Nucleophils eine Allylierungs-Cycloisomerisierungs-Reaktionskaskade, wie in Schema 8 weiterführend verdeutlicht ist. [60, 61]



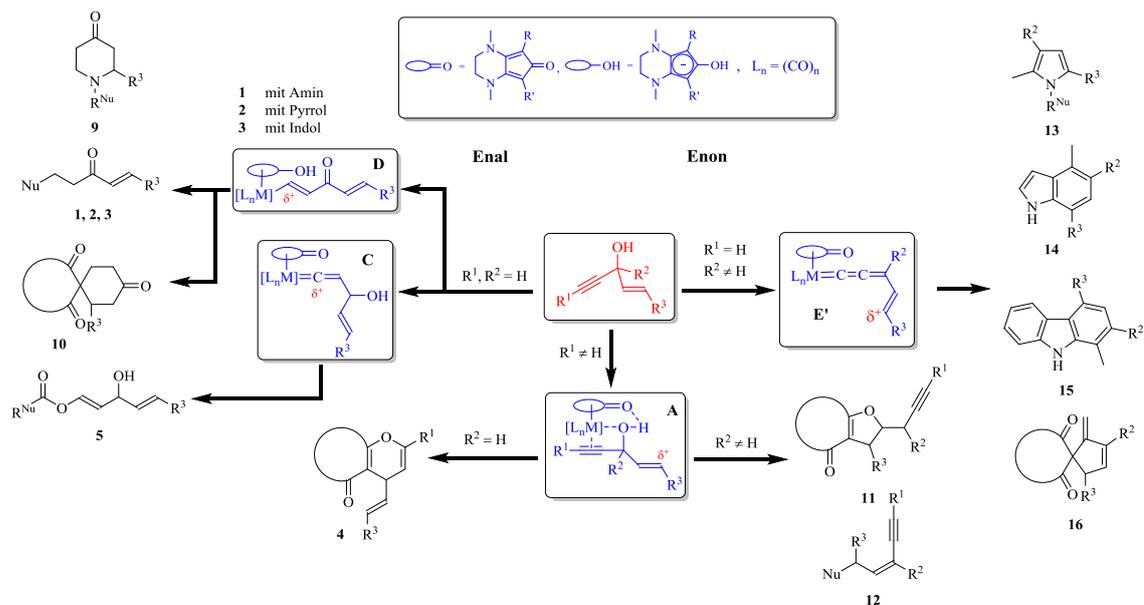
Schema 8: Allylierungs-Cycloisomerisierungs-Sequenz einer katalytischen Reaktionskaskade über Allenylidenspezies E' [60]

Die Propargylalkohole können grob in sekundäre und tertiäre sowie in terminale und interne Alkohole eingeteilt werden. Neben einfach alkylierten Propargylalkoholen zeigen 1-Vinylpropargylalkohole andere Reaktivitäten bei Umsetzung mit Rutheniumcyclopentadienon-Katalysatoren. Schema 9 und

verdeutlichen neben den Zugänglichkeiten der Alkohole, ihre unterschiedlichen Reaktivitäten bei der Umsetzung mit diversen Nucleophilen und die jeweiligen postulierten Zwischenstufen. Die Substituenten der Substrate haben Einfluss auf den ablaufenden Mechanismus und damit auf die generierten Strukturen.



Schema 9 Umsetzungen sekundärer und tertiärer Propargylalkohole aus Aldehyden und Ketonen mit diversen Nucleophilen. [61]



Schema 10 Umsetzungen sekundärer und tertiärer 1-Vinylpropargylalkohole aus Enalen und Enonen mit diversen Nucleophilen^[61]

Terminale sekundäre Propargylalkohole

Aldehyde dienen als Quelle für sekundäre Propargylalkohole. Ausgehend von Enalen lassen sich sekundäre 1-Vinylpropargylalkohole generieren. In Anwesenheit eines Rutheniumkatalysators wird durch Koordination von Hydroxygruppe und Alkyneinheit des Propargylalkohols der π -Komplex **A** gebildet (siehe Abschnitt 1.4 in Schema 7, S.9). Durch einen 1,2-Shift kommt es unter Ausbildung von Alkenylkomplex **D** zur Redoxisomerisierung. In Anwesenheit eines geeigneten Nucleophils wird durch dessen Addition das entsprechende Addukt gebildet.^[61]

Amine, Pyrrol und Indol gehören zu den bereits in früheren Arbeiten untersuchten Nucleophilen. Die Umsetzung mit Aminen erzeugt β -Aminoketone **1**.^[6] Die Addition von Pyrrol mit der 2-Position und von Indol mit der 3-Position generiert Pyrrol- **2** bzw. Indolpropanone **3**.^[10, 63] Neben Additionen an Carbonsäuren sind auch zahlreiche Additionen an cyclische 1,3-Dicarbonylverbindungen bekannt. Reaktionen mit einer Carbonsäure erzeugen über eine Anti-Markovnikov-Addition (*E*)-Hydroxyenolester.^[9] Die Umsetzung aromatisch substituierter sekundärer Propargylalkohole zeigen diese Formen der Reaktivität nicht. Cyclische 1,3-Dicarbonylverbindungen, die formal ein vinyloges Carboxylatanion darstellen, eignen sich durch ihr enolisierendes Vorliegen ebenfalls als Nucleophil. Nach nucleophiler Addition erfolgt eine Cyclisierung unter Ausbildung eines 4*H*-Pyrans **4**. Dies wird auch bei aromatisch substituierten sekundären Propargylalkoholen beobachtet.^[9, 11]

Cyclische Aminoketone **9** werden bei Umsetzungen sekundärer 1-Vinylpropargylalkohole mit Aminen beobachtet.^[61] Pyrrol- **2** bzw. Indolpentenone **3** lassen sich aus sekundären 1-Vinylpropargylalkoholen mit Pyrrol oder Indol als Nucleophil generieren.^[10, 63] Cyclische 1,3-Dicarbonylverbindungen bilden unter gleichen Bedingungen Spirocyclohexanone **10**.^[11] Carbonsäuren ermöglichen den Zugang zu (*E*)-Hydroxy-enolestern **5**.^[9]

Tertiäre Propargylalkohole

Ketone dienen als Quelle für tertiäre Propargylalkohole. Analog den Enalen lassen sich aus α,β -ungesättigten Ketonen tertiäre alkylierte bzw. 1-Vinylpropargylalkohole generieren. Tertiäre Propargylalkohole durchlaufen keine Redoxisomerisierung.^[61] Der initial gebildete π -Komplex **A** steht mit dem Alkinylkomplex **B** und der Vinylidenspezies **C** im Gleichgewicht (siehe Abschnitt 1.4 in Schema 7, S.9). Durch Wasserabspaltung wird das Allenylidenintermediat **E** erhalten, welches durch einen nucleophilen Angriff weitere interessante Struktur motive zugänglich macht. Alkylierte tertiäre Propargylalkohole ermöglichen durch rutheniumkatalysierte Umsetzungen mit Aminen Zugang zu Iminoalkoholen **6**. Pyrrol und Indol lassen sich unter analogen Reaktionsbedingungen propargylieren (**7** und **8**).^[10, 63]

Auch die Addition eines Nucleophils an die Vinylidenzwischenstufe **C** ist möglich. So erzeugen Transformationen mit Carbonsäuren und cyclischen 1,3-Dicarbonylverbindungen bevorzugt (*E*)-Hydroxyenolester **5** bzw. 4*H*-Pyranderivate **4**. Die bereits erwähnte Differenzierung bzgl. der Reaktivität aromatisch substituierter Propargylalkohole lässt sich auf die tertiären Derivate übertragen.^[9, 11]

Tertiäre 1-Vinylpropargylalkohole durchlaufen unter Rutheniumkatalyse die gleiche initiale Aktivierung über **A**, **B** und **C**. Durch Wasserabspaltung wird das Intermediat **E'** (Abschnitt siehe Abschnitt 1.4 in Schema 8, S.9, S. 15) generiert. Die Addition eines Nucleophils setzt eine Allylierungs-Cycloisomerisierungs-Reaktionskaskade in Gang und liefert interessante Struktur motive. So führt der Einsatz von cyclischen 1,3-Dicarbonylverbindungen als Nucleophil zu Spirocyclopenten **16** mit exocyclischer Doppelbindung.^[11] Die Umsetzung mit stickstoffhaltigen Nucleophilen ermöglicht eine stufenweise Generierung heterocyclischer und heteropolycyclischer Verbindungen. Transformation mit Aminen erzeugen substituierte Pyrrole **13**. Der Einsatz von Pyrrol liefert durch abschließende Cyclisierung Indole **14**, und der Einsatz von Indol macht Carbazole **15** zugänglich.^[10, 63]

Interne 1-Vinylpropargylalkohole

Bei internen Propargylalkoholen stellt π -Komplex **A** das reaktive Katalyseintermediat dar (siehe Abschnitt 1.4 in Schema 7, S.9). Die Ausbildung des Alkinylkomplexes **B**

und des Vinylidenkomplexes **C** ist nicht möglich. Das Nucleophil addiert an das positiviertete Ende der Vinyleinheit des Alkohols und verknüpft unter Wasserabspaltung mit dem Substratgerüst. Von besonderem Interesse sind Umsetzungen interner Propargylalkohole mit cyclischen 1,3-Dicarbonylverbindungen. Während es bei den sekundären internen Derivaten zur Ausbildung von Dihydropyranen **4** als Hauptprodukt kommt, liefern tertiäre Derivate Dihydrofurane **11**.^[9, 11] Reaktionen mit Stickstoffnucleophilen bringen, sowohl aus tertiären als auch aus sekundären internen 1-Vinylpropargylalkoholen nucleophilsubstituierte Eninstrukturen **12** hervor.

2 Ergebnisse

2.1 Propargylalkohole als Substrate für Rutheniumkatalyse und deren Zugänglichkeit

Eine Vielzahl von aus Ketonen und Aldehyden hervorgegangenen Propargylalkoholen ist bereits bekannt und ermöglicht verschiedenste katalytischer Transformationen in Anwesenheit von Rutheniumkomplexen funktionalisierter Cyclpentadienonderivate. Die Umsetzungen bifunktionaler Propargylalkohole unter rutheniumkatalysierten Bedingungen mit den unterschiedlichen Katalyseintermediaten wurden bereits im Abschnitt 1.4 ausführlich erläutert. Die nachstehende Abb. 2-1 soll an dieser Stelle einen Überblick für die im Folgenden relevanten Propargylalkohole geben.

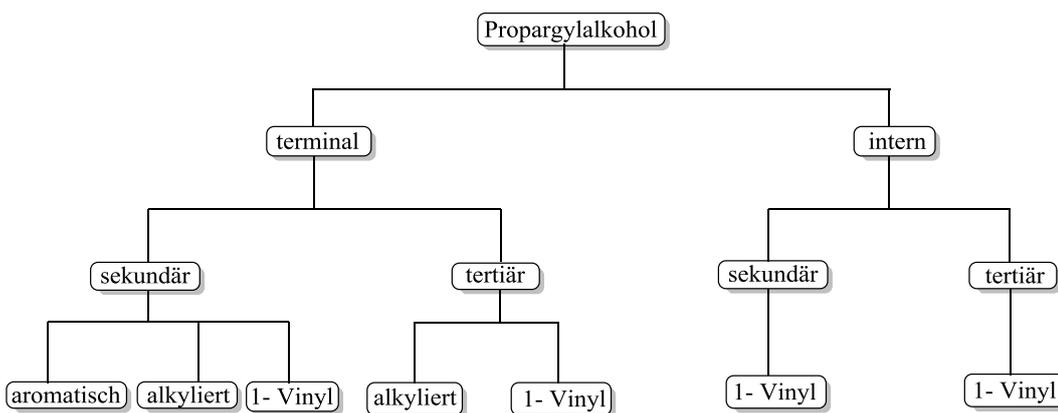


Abb. 2-1 Übersicht zur Einteilung der Propargylalkohole

Aufgabenstellung

Für zum Teil bereits untersuchte Substrate, die bisher nur schwer zugänglich waren, sollen alternative und optimierte Darstellungsmethoden gefunden werden. Im Rahmen der Natur- und Wirkstoffsynthese sollen weiterhin Substanzen mit Naturstoffmotiven hinsichtlich ihrer Eignung als Substrat untersucht werden. In diesem Zusammenhang sind Terpene geeignet. Somit sollen aus terpenoiden Aldehyden und Ketonen neue Propargylalkohole erzeugt werden. Des Weiteren sollen alternative Substrate hinsichtlich ihrer Eignung bezüglich katalytischer Transformationen mit Rutheniumkomplexen funktionalisierter Cyclpentadienonderivate beleuchtet werden.

2.1.1 Synthese von Propargylalkoholen

Aus Carbonylverbindungen lassen sich mit Hilfe von Grignardreagenzien, wie z.B. Ethynylmagnesiumbromid, über eine Ethinylierung Propargylalkohole erzeugen.^[66] Diese Methode ist bewährt und etabliert. Ausgehend von Aldehyden lassen sich sekundäre Propargylalkohole einfach generieren. Ketone liefern bei gleichem Vorgehen tertiäre Propargylalkohole. Hierbei wird die Carbonylgruppe des Edukts vom nucleophilen Kohlenstoff des Grignardreagenz angegriffen, und nach wässriger Aufarbeitung wird der entsprechende Propargylalkohol erhalten. Ein ähnliches Verfahren wird bei der Synthese der internen Propargylalkohole angewendet. Hier werden 1-Propinylmagnesiumbromid und lithiiertes 1-Ethynylcyclohexen als Alkinylierungsreagenzien zur Generierung interner Propargylalkohole verwendet.

2.1.2 Neue Propargylalkohole durch Transmetallierung mit Cer

Nicht immer ist der beschriebene Syntheseweg zielführend. Einige Substrate, wie z.B. Indolpropenone oder 1,1-Divinylketone, lassen sich nicht mittels einfacher Grignardreaktion in die entsprechenden Propargylalkohole überführen. Der Grund liegt in der hohen Basizität des Grignardreagenz, welche u.a. Folgereaktionen des terminalen Alkins fördert. Außerdem führt das saure Proton der NH-Gruppe bei Indolylketonen zur Desaktivierung des Reagenz. 1,1-Divinylketone bilden z.B. ein Primäraddukt, welches mit sich selbst Folgereaktionen eingeht. Obendrein sind Grignardreagenzien nicht hinreichend selektiv, da sie an Enonen sowohl an die 1,2- als auch an die 1,4-Position addieren.

Um dem Problem der Basizität des Grignardreagenz entgegen zu wirken, wird Trimethylsilylacetylen als alternatives Propargylierungsmittel Bestandteil der Untersuchungen. Die gewünschte Dreifachbindung lässt sich auf diese Weise einführen, jedoch würde die Entfernung der TMS-Gruppe eine zusätzliche Stufe in der Syntheseroute darstellen. Für serielle Synthesen entspricht dieses Vorgehen nicht unseren ökonomischen Anforderungen. Davon ausgehend muss ein Alkinylierungsreagenz gefunden werden, welches eine ähnliche Nucleophilie aufweist, allerdings ohne störende basische Eigenschaften. Auch die 1,2-Aktivierung muss gefördert werden.

Ausgehend vom Ethynylmagnesiumbromid wird mit wasserfreiem CeCl_3 eine Transmetallierung des Propargylierungsreagenz erreicht. Das intermediäre Cerreagenz ist von deutlich weniger basischem und gleichzeitig von nucleophilerem Charakter als das Grignard-Edukt. Cer als harte Lewisäure führt außerdem zu einer 1,2-Aktivierung. Somit können 1,1-Divinylketone in die entsprechenden Propargylalkohole überführt werden. Auch Indolpropenone, die sich unter basischen Bedingungen nicht in

Propargylalkohole überführen lassen, können mit dieser Methode erfolgreich und in sehr guten Ausbeuten synthetisiert werden. Dieser Methode lässt sich auf die Darstellung interner Propargylalkohole ohne Einschränkungen übertragen.

2.1.3 Terpene und andere naturstoffabgeleitete Propargylalkohole

Viele Terpene und terpenoide Verbindungen weisen eine Bioaktivität auf.^[67, 68] [9] Die Strukturen bieten ein interessantes Gerüst für rutheniumkatalysierte Folgeumwandlungen zur Herstellung von natur- und wirkstoffanalogen Verbindungen.

Terpene

Mehr als 8.000 Terpene und mehr als 30.000 terpenoide Verbindungen sind bekannt.^[69] Antimikrobielle sowie pflanzenwachstumsregulierende und pharmakologische Wirksamkeiten zählen zu den Eigenschaften.^[67, 68] Neben der Verwendung als umweltfreundliche Insektizide werden sie oft als Geschmacks- und Geruchsstoffe in der Lebensmittel- und Parfümindustrie verwendet.^[67]

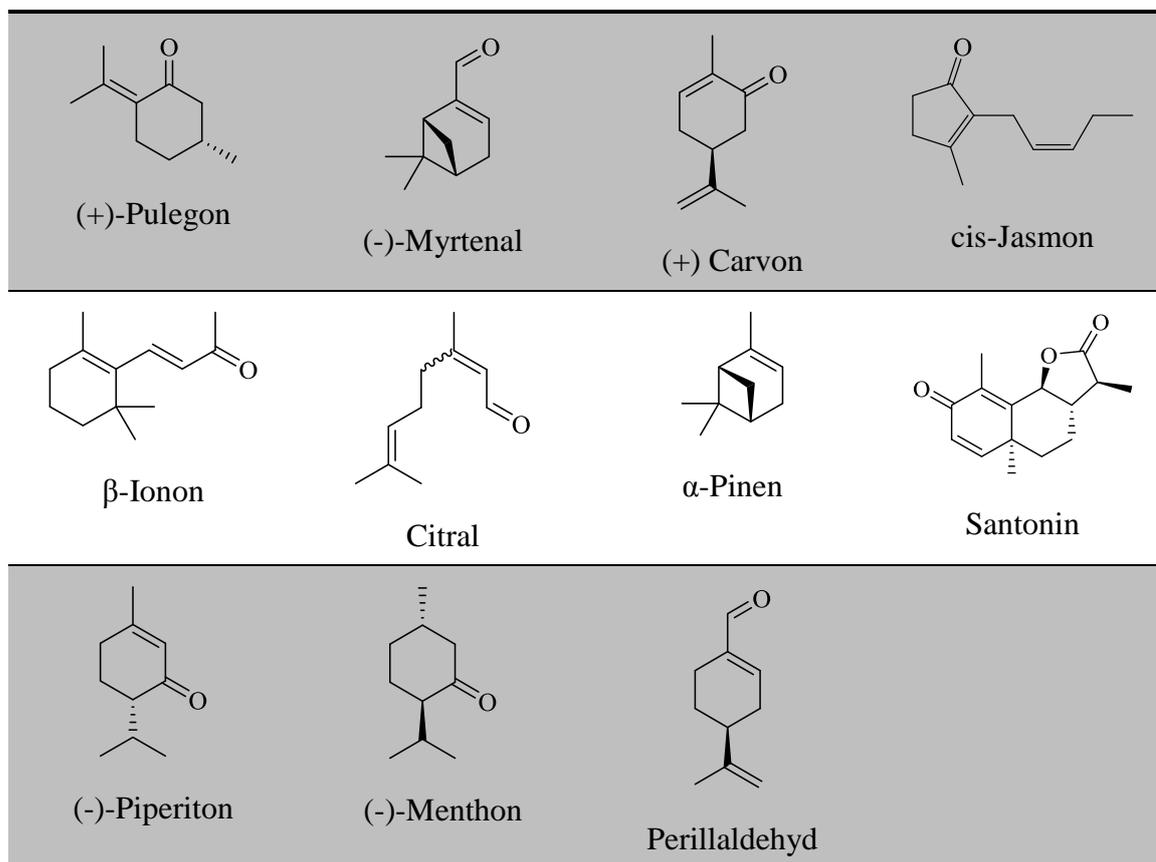
Terpene sind biosynthetisch aus miteinander verknüpften Isopreneinheiten aufgebaut und lassen sich ineinander umwandeln. Die Isopreneinheit ist ein in der Natur häufig auftretendes Strukturmotiv. Die Vielzahl der Strukturvarianten ergibt wiederum ein breites Feld für Klassifikationen. Nach IUPAC zählen beispielsweise ausschließlich Kohlenwasserstoffe zu den Terpenen. Sauerstoffhaltige Verbindungen werden zu Terpenoiden gezählt.^[67] Wie allerdings auch in anderen Bereichen haben sich in vielen Fällen die Trivialnamen durchgesetzt, welche sich in den meisten Fällen vom wissenschaftlichen Namen des Organismus ableiten, aus dem sie zuerst isoliert wurden.^[67]

Anhand der Anzahl der enthaltenen Isopreneinheiten wird zwischen Mono-, Sesqui-, Di-, Sester-, Tri- und Tetraterpenen unterschieden. Terpene und Terpenoide sind eine heterogene Klasse von Naturstoffen. Es gibt sowohl niedermolekulare flüchtige Verbindungen als auch hochmolekulare Polymere. Monoterpene bilden, neben den Sesquiterpenen, oft den Hauptbestandteil ätherischer Öle. Sie sind flüchtig, was den typischen Geruch von Pflanzen und Ölen ausmacht. Sie werden weiterhin in acyclische und cyclische Vertreter unterteilt.^[67]

Neue terpenoide Propargylalkohole

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Terpenverbindungen zur Generierung von Propargylalkoholen zählen bis auf einen Vertreter zu den Monoterpenen. Folgende Vertreter wurden verwendet:

Tab. 1 Terpenedukte für die Herstellung von Propargylalkoholen



Santonin ist ein Sesquiterpen. Bis auf Citral zählen alle Substanzen zu den cyclischen Monoterpenen. Ausschlaggebend für die Wahl der dargestellten Vertreter ist das Vorhandensein einer für die Propargylierung nötigen Carbonylgruppe. In den meisten Fällen lassen sich die Verbindungen mit dem Grignard-Reagenz mit guten Ausbeuten in die entsprechenden Propargylalkohole überführen. Lediglich im Fall vom Piperiton muss auf die Transmetallierungsmethode (Abschnitt 2.1.2) zurückgegriffen werden. Mit keiner der hier vorgestellten Methoden lässt sich cis-Jasmon in einen entsprechenden Propargylalkohol überführen. Abb. 2-2 zeigt eine Übersicht der erfolgreich synthetisierten Terpen- und naturstoffanalogen Propargylalkohole. Vereinzelt sind die synthetisierten Propargylalkohole bereits literaturbekannt.

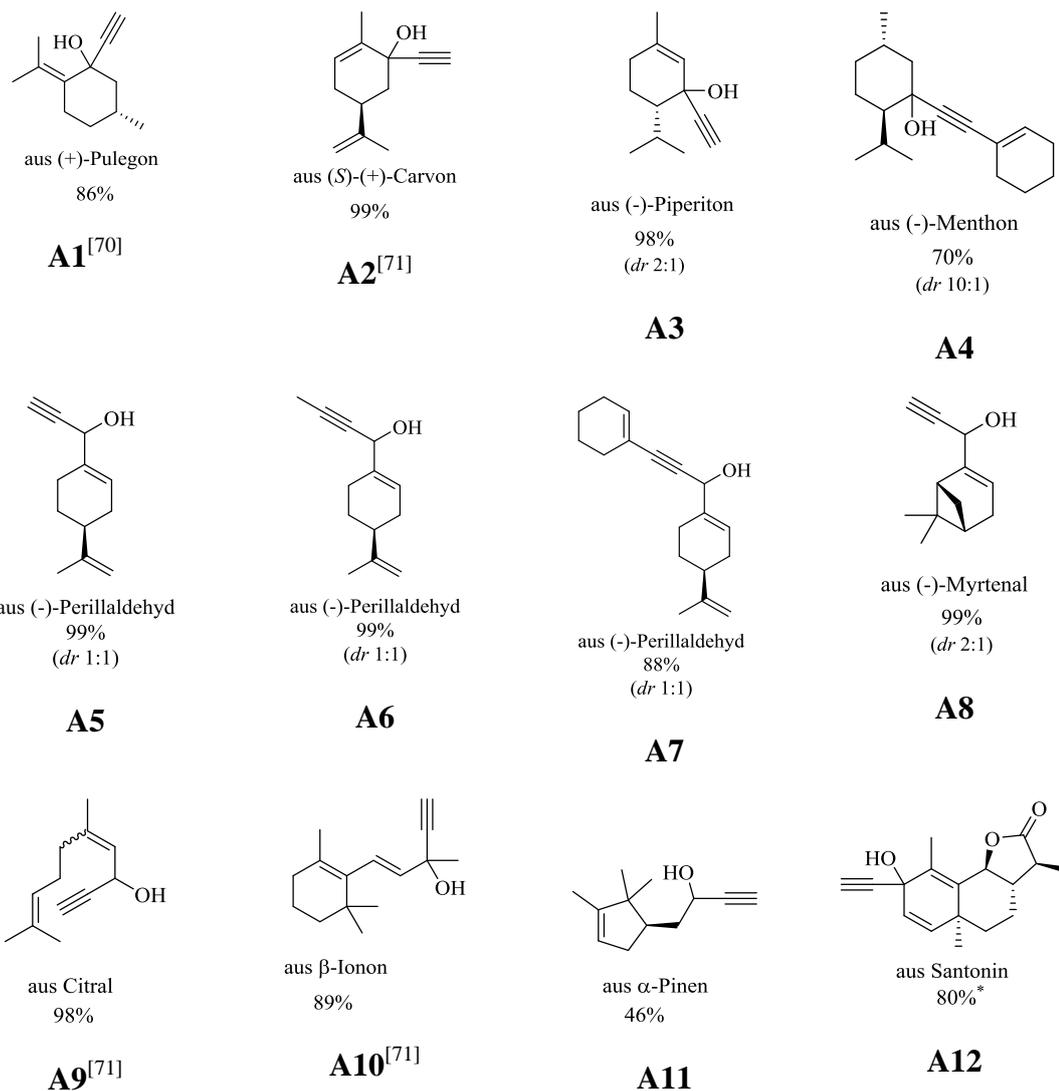
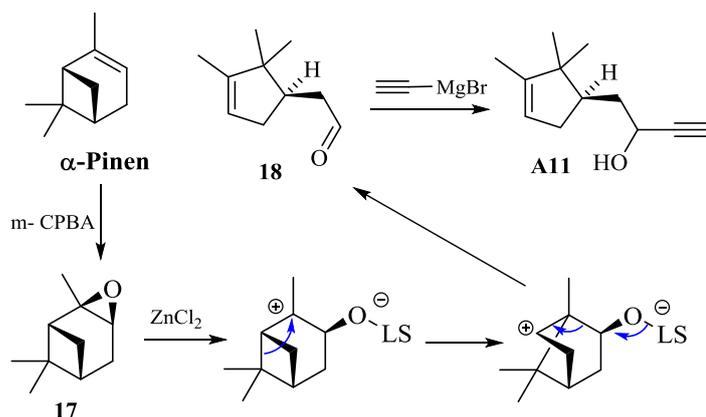


Abb. 2-2 Synthetisierte terpenoide und naturstoffabgeleitete Propargylalkohole

Der Alkohol **A11** weist nicht die α -Pinenstruktur auf, ist aber aus diesem hervorgegangen, wie in Schema 11 ergänzend gezeigt. α -Pinen besitzt keine Carbonylgruppe, kann aber über eine Zwei-Stufen-Synthese in eine Carbonylverbindung überführt werden.^[72] Zunächst wird das Edukt mit m-CPBA epoxidiert. Eine anschließende ZnCl_2 -vermittelte Epoxidöffnung erzeugt ein tertiäres Kation. Durch eine 1,2-Wanderung unter Verringerung der Ringspannung und einer gefolgt 1,3-Grob-Fragmentierung wird der Aldehyd **18** erhalten und in einem abschließenden Schritt zu **A11** propargyliert.



Schema 11: Mechanismus Umwandlung α -Pinen in einen Propargylalkohol **A11**

Bei der Synthese von Aldehyd **18** wird ein Nebenprodukt **19** erhalten, welches in Abb. 2-3 dargestellt ist. Dieses kann als Zwischenstufe interpretiert werden.

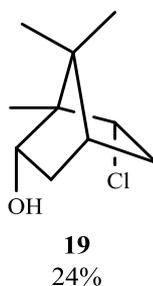


Abb. 2-3 Nebenprodukt **19** bei der Synthese von Aldehyd **18**

Der energetisch ungünstigste Schritt in der dargestellten Sequenz (Schema 11) ist die Umwandlung des tertiären Kations in ein sekundäres. Ein tertiäres Chlorid hingegen wäre stabilisiert. **19** entspräche somit der Vorstufe von **18**, welches sich aus einer Chlorideliminierung unter 1,3-Grob-Fragmentierung ergäbe.

2.1.4 Weitere verwendete und generierte Propargylalkohole

An dieser Stelle soll ein Überblick gegeben werden über die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten und größtenteils neu generierten Propargylalkohole. Bereits bekannte Substrate sind diesbezüglich gekennzeichnet. Es erfolgt eine Einteilung in folgende Gruppen:

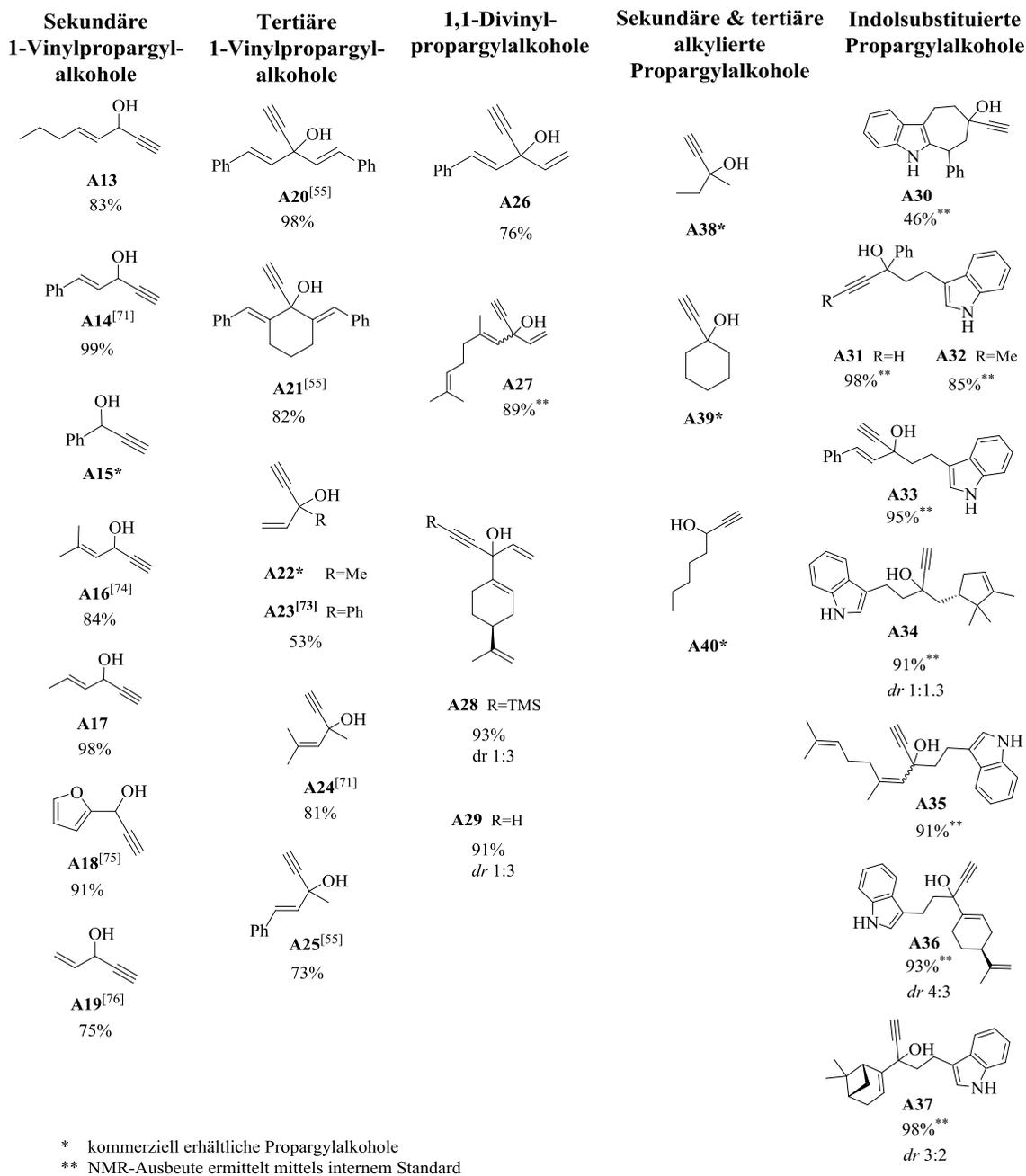


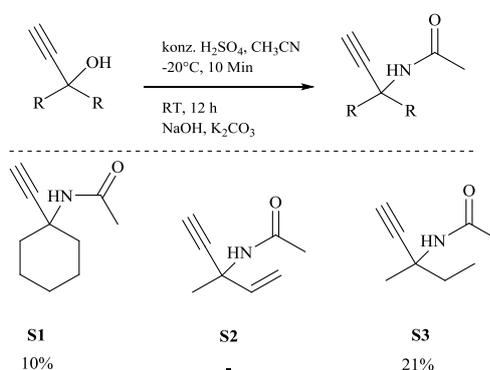
Abb. 2-4 Übersicht weiterer verwendeter, zum Teil neu hergestellter Propargylalkohole. Einige der synthetisierten Propargylalkohole sind bereits literaturbekannt. Wie in Abb. 2-4 gezeigt, sind auch erweiterte terpenoide Propargylalkohole im Rahmen dieser Arbeit erzeugt worden. Aus rutheniumkatalysierten Transformationen hervorgehende Produkte bilden die Grundlage für die allyl- und indolsubstituierten Propargylalkohole (A26 bis A37).

2.1.5 Alternative Substrate

Allyl- und Propargylalkohole bieten auf Grund ihrer breiten Verfügbarkeit und Zugänglichkeit eine Vielzahl aus katalytischen Prozessen hervorgehender neuer Strukturvarianten. Dennoch ist die Entwicklung neuer potentieller Substrate Gegenstand der Forschung. Neue bifunktionale Substrate könnten völlig neue Transformationen und somit auch neue Struktur motive offenbaren und zugänglich machen. Die Primärkoordinierung zwischen Katalysator und Substrat ist für die Aktivierung essentiell, was den Erhalt der Bifunktionalität neuer Substrate erfordert. Alternative Substrate sollten demnach neben einem geeigneten Protonendonator auch ein geeignetes π -System beinhalten. Eine Umsetzung erfolgt nur bei Substraten mit einem geeigneten Wasserstoffdonor.^[6-11]

Propargylamide

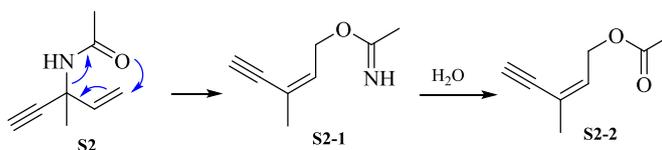
Eine mögliche Alternative zu Propargylalkoholen könnten Verbindungen mit einem Stickstoffprotonendonator darstellen. Ausgehend von zur Verfügung stehenden Propargylalkoholen sollen diese in entsprechende Propargylamide überführt werden. Das π -System bleibt dabei unverändert erhalten. Grundlage für deren Zugänglichkeit liefert Henkelmann et al.^[77] Schema 12 zeigt die dargestellten Propargylamide.



Schema 12: Synthese von Propargylamiden

Die Amide aus tertiären, alkylierten Propargylalkoholen entstehen mit geringen Ausbeuten.

Verschiedener Versuche zur Optimierung der Synthesebedingungen haben nicht zu signifikanten Ausbeutesteigerungen geführt. Das Amid **S2** konnte nicht isoliert werden. Die Verbindung zeichnet sich durch eine Hydrolyse- und Umlagerungsempfindlichkeit aus. Das Produkt reagiert über eine [3,3]-sigmatrope Umlagerung zum in Schema 13 dargestellten hydrolyseempfindlichen Intermediat. Das Hydrolyseprodukt **S2-2** bildet die Überschusskomponente der Reaktion.

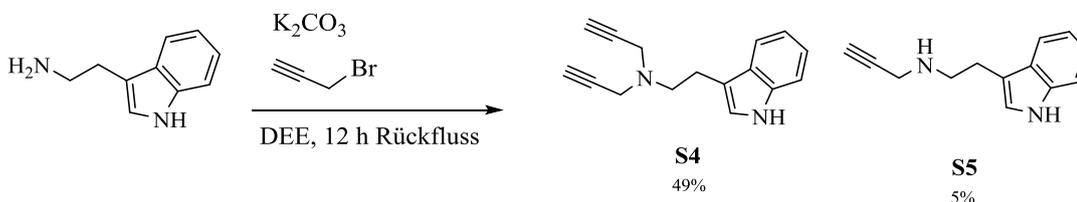


Schema 13: [3,3]-Sigmatrope Umlagerung mit anschließender Hydrolyse von **S2**

Ergebnisse weiterführender Untersuchungen zu den Substrateigenschaften der Propargylamide können wegen ungenügender Substanzmengen nicht dargelegt werden. Die Untersuchungen werden für spätere Arbeiten zurückgestellt.

Propargylamine

Großes Potential bieten substituierte Propargylamine. Strukturen dieser Art sind von großem biologischem Interesse, da sie gegenüber unterschiedlichen Enzymen eine hemmende Aktivität aufweisen.^[78, 79] Des Weiteren bieten sie als Intermediate einen synthetischen Zugang zu allylischen Aminen sowie diversen Stickstoffheterocyclen, wie Pyrrolen, β -Lactamen und Pyrrolidinderivaten.^[79-82] Das Potential der Propargylamine ist so weitläufig, dass im Rahmen dieser Arbeit nur ansatzweise Untersuchungen für den speziellen Fall der Erzeugung wirkstoffartiger Strukturen, ausgehend von Tryptamin, durchgeführt und vorgestellt werden. Das gängigste Verfahren Propargylamine herzustellen ist eine Mannich-Drei-Komponenten-Kondensation von 1-Alkinen, Aldehyden und einem Amin.^[83] Brion et al. berichten von einer Drei-Komponenten-Synthese hochfunktionalisierter arylsubstituierter Propargylamine auf der Grundlage einer Tandem-Amin-Propargylierungs-Sonogashira-Reaktion. Hierbei werden Amine mit Propargylbromid und Arylhalogeniden unter Palladium-Kupfer-Katalyse umgesetzt. Dipropargylierte Amine können aus aromatischen Aminen und Propargylbromid über eine S_N2 -Reaktion hergestellt werden, beispielhaft gezeigt an der Herstellung von **S4** aus Tryptamin. Die Reaktion benötigt keinen Katalysator. Als Nebenkomponente wird das Monoderivat **S5** erhalten. (Schema 14)



Schema 14: Generierte Propargylamine **S4** und **S5** aus Tryptamin

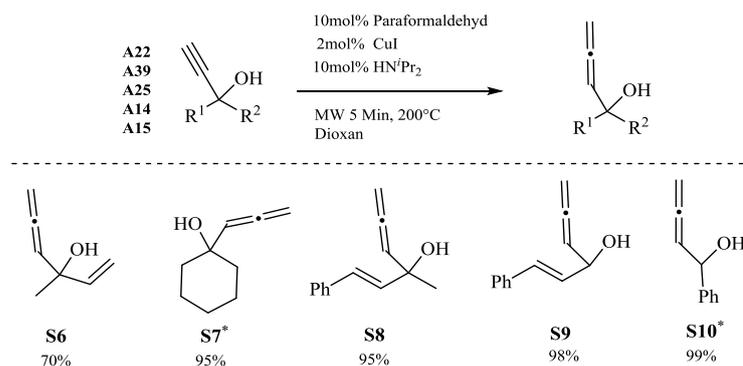
Das erhaltene Nebenprodukt **S5** enthält einen Protonendonator, steht aber aufgrund seiner geringen Ausbeute hier nicht für Untersuchungen bezüglich der Substrateigenschaften zur Verfügung.

Untersuchungen von **S4** beinhalten sowohl dessen Umsetzung mit Standardkatalysator **KA-2**, mit TFA sowie deren Kombination unter Mikrowellenbestrahlung. In allen Fällen wird das Edukt **S4** zurückerhalten. Dabei wird auch ein nicht löslicher Rückstand beobachtet, der bei zunehmendem Energieeintrag vermehrt auftritt. Bei Raumtemperatur bis hin zu 50 °C unter thermischer Reaktionsführung tritt kein solcher Rückstand auf. Da diese Beobachtung auch in Abwesenheit des Katalysators und des sauren Additivs gemacht wird, ist anzunehmen, dass das Edukt bei höheren Temperaturen zu polymerisieren beginnt. Gleiche Beobachtungen ergeben sich in Anwesenheit von Ruthenium-Aminokatalysatoren **KE**. Ein Nachweis für eine Eignung als Substrat für die untersuchten Rutheniumkatalysatoren mit Cyclopentadienon- bzw. Aminocyclopentadienliganden kann mit den ermittelten Daten nicht erbracht werden. Eine plausible Erklärung wäre das Fehlen des Donors, jedoch sind die Kontrollreaktionen nicht ausreichend umfangreich, um eine Substrateignung generell auszuschließen. Weiterführende Untersuchungen sollten aufgrund des eingangs erwähnten Potentials der Propargylamine, insbesondere mit wirkstoffartigen Strukturen, unbedingt Gegenstand zukünftiger Arbeiten sein.

Allenalkohole

Die Notwendigkeit eines Protonendonors bei den hier untersuchten Rutheniumkomplexen mit Cyclopentadienonliganden wurde bereits dargelegt. Unter Erhalt des Donors soll auch eine Veränderung des π -Systems untersucht werden. Eine Variationsmöglichkeit stellt das Allensystem dar. Die Aktivität bestimmter Rutheniumkatalysatoren gegenüber Allenen ist literaturbekannt.^[15, 84] Der postulierte Alkynylkomplex **B** (siehe Abschnitt 1.3.6 in Schema 7, S. 14) kann hier nicht mehr gebildet werden. Dennoch soll ein mögliches Potential von Allenalkoholen nicht ununtersucht bleiben.

Angelehnt an Scott et al. können aus in unserem Arbeitskreis etablierten Propargylalkoholen die entsprechenden Allenalkohole synthetisiert werden, wie in Schema 15 dargestellt.^[85]



Schema 15: Synthetisierte Allenalkohole **S6** bis **S10** (bereits literaturbekannt **S7**^[86] und **S10**^[87])

Beschrieben wird eine Homologisierung von 1-Alkinen zu Allenen über eine Cu(I)-katalysierte Reaktion mit Paraformaldehyd und Diisopropylamin. Mechanistisch wird bei der Allenbildung von einem intermediär gebildetem Hydridocuprat aus einem 1:1 Mannichbase / CuBr- π -Komplex ausgegangen.^[85]

Bis auf den dibenzylischen Alkohol **A20** lassen sich alle getesteten Propargylalkohole mit sehr guten Ausbeuten in die jeweiligen Allenalkohle überführen.

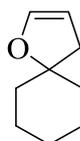
Propargylalkohole scheinen für diese Art der Umwandlung besonders geeignet zu sein. Auch ein positiver Effekt durch Mikrowellenstrahlung ist als Begründung der teilweise nahezu quantitativen Umwandlungen denkbar. Die neuen Substrate sind thermisch außerordentlich stabil. Mit dieser Grundlage dienen standardkatalytische Umsetzungen von **S6-S10** mit in Tab. 2 aufgelisteten Nucleophilen als Kontrollreaktionen.

Tab. 2 Kontrollreaktionen von Allenalkoholen mit unterschiedlichen Nucleophilen

S6 - S10

Allen	Nucleophil	Ergebnis	Allen	Nucleophil	Ergebnis
S6	Anilin	k.R.	S8	Anilin	unb.
S6	Pyrrol	k.R.	S8	Pyrrol	unb.
S6	1,3-Cyclohexandion	k.R.	S9	Anilin	k.R.
S6	Zimtsäure	k.R.	S9	Pyrrol	k.R.
S6	Phenylisocyanat	k.R.	S9	1,3-Cyclohexandion	k.R.
S7	Anilin	20 (Sp.)	S9	Zimtsäure	k.R.
S7	Pyrrol	20 (Sp.)	S9	Phenylisocyanat	k.R.
S7	1,3-Cyclohexandion	20 (Sp.)	S10	Anilin	k.R.
S7	Zimtsäure	20 (Sp.)	S10	Pyrrol	k.R.
S7	Phenylisocyanat	20 (Sp.)	S10	1,3-Cyclohexandion	k.R.
S7	Benzylamin	k.R.	S10	Zimtsäure	k.R.
S7	-	k.R.	S10	Phenylisocyanat	k.R.

Alle Umsetzungen von **S7**, mit Ausnahme von Benzylamin, zeigen Hinweise auf eine Cyclisierung des Allens zu **20** (Abb. 2-5). Die Verbindung ist bereits literaturbekannt.^[88]

**20**Abb. 2-5 Mögliches Cyclisierungsprodukt von **20**

Dass der Katalysator **KA-2** oder die sauren Additive beteiligt sind, wird nicht ausgeschlossen, da die Cyclisierung in deren Abwesenheit nicht auftritt. Bei der Reaktion mit Benzylamin gibt es keine Hinweise auf eine erfolgte Cyclisierung. Auf Grund der Basizität des Amins kommt es zur Neutralisierung der Säure und die vermeintlich säurekatalytisch initialisierte Cyclisierung wird gehemmt. Spuren von **20** bei der Reaktion mit Anilin lassen sich unter diesem Gesichtspunkt mit der deutlich geringeren Basizität von Anilin gegenüber Benzylamin erklären.^[89]

Eine nennenswerte Reaktivität zeigt sich bei allen anderen Allenalkoholen nicht. Die Veränderung des π -Systems erlaubt keine terminale Deprotonierung. Die sich daraus ergebende aktive Alkinylspezies **B** kann somit gar nicht gebildet werden. Hier ist, wie bei internen Propargylalkoholen, eine Aktivierung nur über einen π -Komplex möglich. Für die untersuchten Reaktionen ist diese Form der Aktivierung scheinbar nicht ausreichend.

Zusammenfassung

Als alternative Substrate lassen sich Propargylamide, -amine und Allenkohole erfolgreich herstellen. Insbesondere die alternativ durchgeführte Mikrowellensynthese der Allenkohole führt zu sehr guten Ausbeuten. Die Eignung der drei Substanzklassen als Substrate für Katalyseprozesse mit redoxgekoppelten Cyclopentadienonkomplexen kann durch die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Kontrollreaktionen nicht nachgewiesen werden. Substituierte Propargylamine sind, ebenso wie Allylamine, von großem biologischem Interesse.^[79] Sie dienen u.a. als Bausteine bei Synthesen verschiedener Fungizide,^[90-92] wie z.B. Terbinafin^[93], was als Antimykotikum eingesetzt wird.

Durch Transmetallierung der Alkinierungsreagenzien auf Cer bietet sich eine alternative Synthese komplexer Propargylalkohole, die über eine klassische Ethinylierungsreaktion bisher nicht zugänglich waren. Die Transmetallierung bewirkt einerseits eine Verringerung der oft störenden Basizität des Propargylierungsreagenz. Des Weiteren führen die Eigenschaften von Cer als harte Lewissäure zu einer 1,2-Aktivierung. Somit sind Synthesen ungesättigter, indolsubstituierter Propargylalkohole ebenso möglich wie die allylierter und anderweitig gesättigter Derivate. Die Methode ist auch auf die Erzeugung interner Propargylalkohole anwendbar.

Ausgehend von terpenoiden Aldehyden und Ketonen können erfolgreich neue Propargylalkohole mit Naturstoffmotiven erzeugt werden, die insbesondere im Rahmen der Naturstoffsynthese als potentielle Substrate dienen.

2.2 Komplexe

Aufgabenstellung

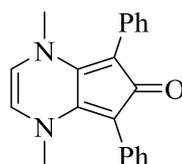
Bereits etablierte Katalysatorsysteme sollen optimiert und erweitert werden, um intra- und intermolekulare Folgeprozesse und Anwendungen im Rahmen von Natur- und Wirkstoffsynthesen aufzudecken. Hauptaugenmerk liegt auf der Darstellung neuer Übergangsmetallkomplexe redoxgekoppelter Cyclopentadienonliganden sowie auf der Eröffnung eines Zugangs zu chiralen Vertretern, insbesondere solchen mit Aminocyclopentadienylligandensystemen. Neben der Darstellung sind auch Untersuchungen zu deren katalytischen Eigenschaften und ihrer Stabilität Gegenstand dieser Arbeit. Postulierte Reaktionsmechanismen sollen durch Isolierung reaktiver Intermediate aus Schema 7 (Abschnitt 1.4, S.14) durch stöchiometrische Versuche bestätigt werden.

2.2.1 Stöchiometrische Untersuchungen mit bekannten Katalysatoren

2.2.1.1 Einflüsse von Säure und Oxidationsmittel auf Standardkatalysator KA-2

Stöchiometrische Umsetzungen von **KA-2** werden in Anwesenheit von TFA als bereits bekanntem Co-Katalysator in C_6D_6 durchgeführt. Bei Raumtemperatur lassen sich keine Veränderungen von **KA-2** durch die TFA feststellen. Nach Energieeintrag durch die Mikrowelle wird jedoch ein nicht löslicher Rückstand beobachtet, der sich zum Teil als Ru(0) identifizieren lässt. Die Verwendung von TFA als Co-Katalysator bei Reaktionen von **KA-2** ist notwendig, aber die Konzentration muss mit Bedacht gewählt werden. Eine zu hoch angesetzte Konzentration führt unter Dissoziation des Liganden langfristig zur Zerstörung des Katalysators. Die Aktivität von **KA-2** ist unter sauren Bedingungen für ein bestimmtes Zeitfenster gegeben. Katalytische Transformationen müssen demnach innerhalb kurzer Zeit zum Abschluss gebracht werden. Die Ergebnisse stimmen mit früheren Untersuchungen zur Aktivierung durch Co-Katalysatoren überein.^[64]

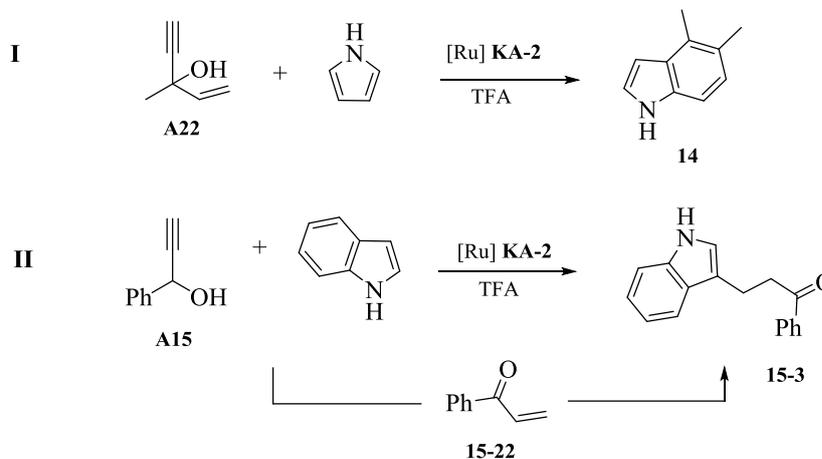
Der Einsatz von TFA mit einer Konzentration von 0.2 bis 0.4 mol% hat sich etabliert. Bei den stöchiometrischen Umsetzungen wird wiederholt Produkt **LA-2 ox** beobachtet. Es scheint, dass nach der Dissoziation des Liganden dessen Oxidation erfolgt.

**21**Abb. 2-6 Oxidierter Cyclopentadienon-Ligand **21**

Zur Überprüfung, ob es sich um einen klassisch oxidativen Prozess handelt, erfolgt die stöchiometrische Umsetzung von **KA-2** mit 1 eq DDQ für mehrere Stunden bei Raumtemperatur. Hierbei kann keine Reaktivität festgestellt werden. Nach Energieeintrag durch die Mikrowelle ist der Komplex nicht mehr als solcher zu identifizieren. Die spektroskopischen Daten zeigen den Verlust von mindestens einem Carbonylliganden. Es werden der dissoziierte Cyclopentadienonligand **LA-2** und das oxidierte Derivat **21** detektiert.

2.2.1.2 Stöchiometrisch standardkatalysierte Reaktionen

Um metallorganische Intermediate zu detektieren, sollen bekannte katalytische Transformationen unter stöchiometrischen Bedingungen untersucht werden. Die dafür ausgewählten Modellreaktionen sind in Schema 16 dargestellt.



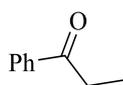
Schema 16: Unter stöchiometrischen Bedingungen untersuchte Modellreaktionen

Bei Modellreaktion **I** werden die Reagenzien stufenweise in stöchiometrischer Menge zugegeben, nach jeder Stufe in der Mikrowelle erhitzt und ebenso stufenweise NMR-spektroskopisch untersucht. Die Zugabe erfolgt in nachstehender Reihenfolge:

- | | |
|-------------------------------|-------------|
| - Katalysator | KA-2 |
| - Co-Katalysator | TFA |
| - 3-Methylpent-1-en-4-in-3-ol | A22 |
| - Nucleophil | Pyrrol |

Der Katalysator **KA-2** wird bereits nach der Erwärmung mit TFA beschädigt. Ru(0) lässt sich im Reaktionsgefäß nachweisen. Die Konzentration des Co-Katalysators spielt eine entscheidende Rolle. Sie muss innerhalb eines geeigneten Bereichs verwendet werden, um einerseits den Metallkomplex zu aktivieren, diesen andererseits jedoch nicht zu zerstören (siehe Abschnitt 2.2.1.1). Die Umsetzung von **KA-2** und TFA mit **A22** führt teils zum gleichen Ergebnis, allerdings lassen sich auch Hinweise auf eine Veresterung der TFA beobachten. Ein mögliches Intermediat aus Schema 7 kann nicht nachgewiesen werden. Auch eine geringere Menge TFA liefert keine neuen Hinweise auf mögliche metallorganische Intermediate.

Modellreaktion **II** verläuft über die Redoxisomerisierung des Alkohols. Das Intermediat **15-22** wird vom Indol nucleophil angegriffen und ergibt das entsprechende Indoladdukt **15-3**. Auch hier wird **KA-2** stöchiometrisch in die Reaktion eingebracht. Resultierend aus den beschriebenen vorangegangenen Versuchen erfolgt die Zugabe von TFA hier nicht im Überschuss. Die Reaktion wird einerseits stufenweise durchgeführt, wobei zunächst nur der Alkohol mit **KA-2** und TFA zur Reaktion gebracht wird. Des Weiteren wird die Ein-Topf-Reaktion betrachtet. Sowohl die einzelnen Stufen als auch das Rohgemisch werden NMR-spektroskopisch untersucht. Die Reaktionsstufen ergeben, wie erwartet, nach der ersten Stufe das Redoxisomerisierungsprodukt **15-22**. Jedoch wird dessen hydriertes Derivat **15-23** ebenfalls als Nebenkomponente beobachtet.



15-23

Abb. 2-7 Hydriertes Derivat **15-23** vom Redoxisomerisierungsprodukt **15-22**

Nach der Umsetzung mit Indol ergibt sich das Addukt **15-3**, und **15-23** bleibt als solches erhalten. Aus der wiederholten Ein-Topf-Umsetzung von Reaktion **II** resultiert ebenfalls das Indoladdukt **15-3**. Neben dem nicht vollständig umgesetzten Redoxisomerisierungsintermediat findet sich auch hier ein Teil der hydrierten Nebenkomponente. Ein Nachweise für die postulierte Alkenylintermediatspezies **D** (Schema 7) kann hier nicht erbracht werden. Die auftretende Nebenkomponente ist allerdings überraschend. Bei näherer Betrachtung der gleichen Reaktion unter

katalytischen Bedingungen wird **15-23** ebenfalls in Spuren beobachtet. Es besteht die Möglichkeit, dass der Komplex **KA-2** zusätzlich zu seiner bekannten katalytischen Aktivität unter bestimmten Voraussetzungen einen Wasserstofftransfer katalysiert. Die Quelle des Wasserstoffs ist jedoch unklar.

Auffällig ist das Fehlen jeglicher Spuren von Komplex **KA-2** sowohl nach der Ein-Topf-Reaktion als auch nach der stufenweisen Umsetzung. Trotz der stöchiometrisch eingesetzten Menge lässt sich der Katalysator nicht mehr spektroskopisch nachweisen. Das deckt sich mit der Erkenntnis aus dem vorangegangenen Abschnitt 2.2.1.1, dass der Komplex nur in einem bestimmten Zeitfenster einerseits katalytisch aktiv ist und weiterhin der anschließenden Zersetzung erliegt.

Metallorganische Intermediate können in keiner der durchgeführten Reaktionen detektiert werden.

2.2.2 Neue Katalysatoren und deren Darstellung

Bevor die Darstellung sowie die durchgeführten Untersuchungen der neuen Katalysatoren näher betrachtet werden, soll hier dem Leser zunächst ein Überblick der im Rahmen dieser Arbeit neu generierten Rutheniumkomplexe in Abb. 2-8 gegeben werden. Zur Erweiterung der Serie **KA** werden in diesem Abschnitt neue Variationen der Seitenkette in 1-Position vorgestellt. Des Weiteren werden die neuen Komplexe, darunter verschiedene chirale Vertreter, mit Aminocyclopentadienylligandensystemen der Serie **KE** präsentiert.

In allen Fällen erfolgt zunächst die Darstellung der Liganden. Im Anschluss werden die Liganden mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ über einen dissoziativen Ligandenaustausch in die dargestellten Komplexe überführt.

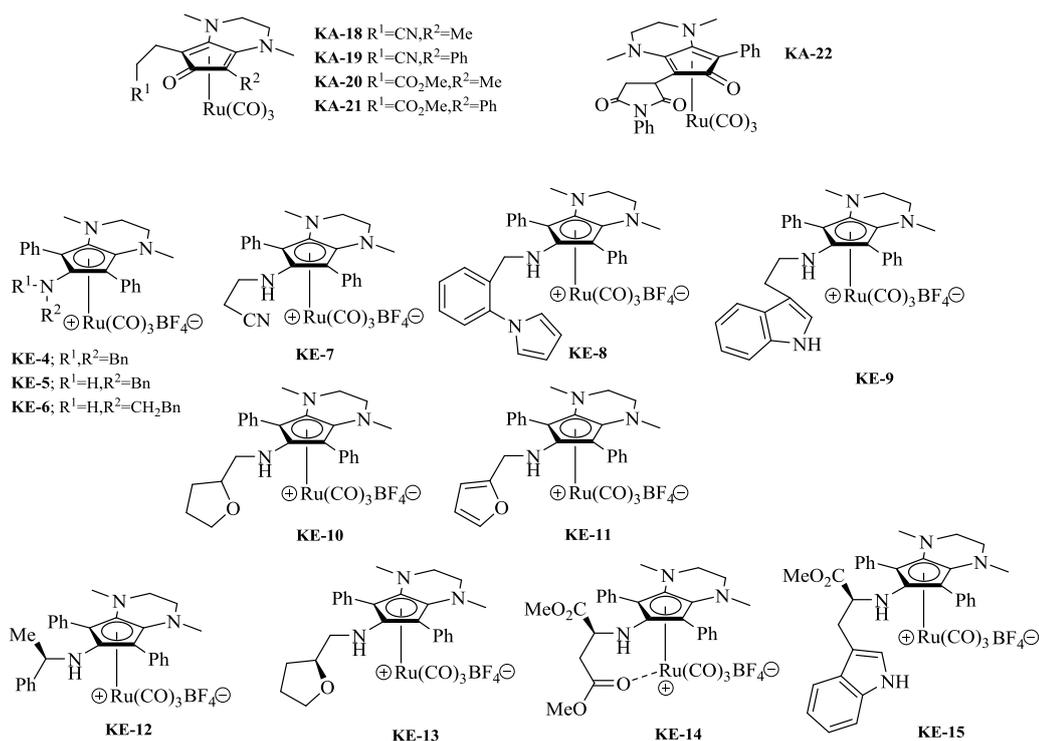
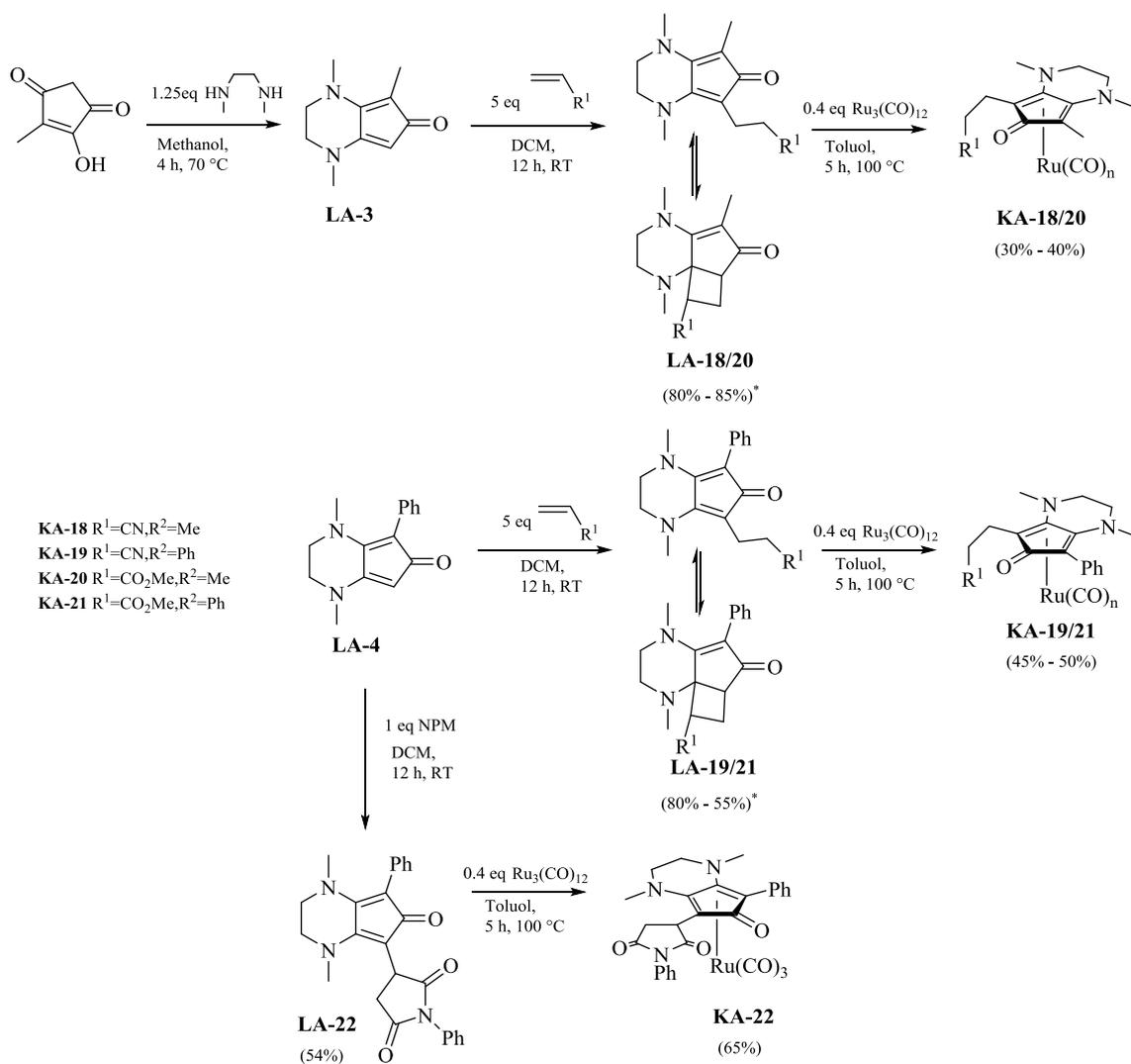


Abb. 2-8 Übersicht der im Rahmen der Arbeit neu hergestellten Rutheniumkomplexe

2.2.3 Katalysatoren mit variierter Seitenkette (Serie KA)

Die Einführung polarer Seitenketten stellt eine Form der Variation dar. Durch gezielte Veränderung der Seitenkette wird die Komplexserie **KA** erweitert. Die Herstellung erfolgt über eine Michael-Addition an den Liganden mit monosubstituiertem CDP-Teil („monosubstituierter Liganden“). 1,4-Dimethyl-5-phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-6*H*-cyclopenta[*b*]pyrazin-6-on **LA-4** steht als stabiles Edukt im Arbeitskreis zur Verfügung. Aufgrund der Lagerinstabilität des Methylderivats **LA-3** ist dieser zunächst über eine Kondensationsreaktion mit 5-Methylcyclopentantrion und DMEDA herzustellen.

Durch Addition von Acrylsäuremethylester bzw. Acrylnitril werden die Liganden **LA-18** bis **LA-21** erhalten. Die erhaltenen Liganden werden durch Umsetzung mit $Ru_3(CO)_{12}$ in die jeweiligen Komplexe überführt. Zusätzlich wurde auch N-Phenylmaleimid (NPM) als Seitenkette eingeführt, was zu Komplex **KA-22** führte. Das analoge Methylderivat ist bereits aus früheren Arbeiten bekannt.^[55]



Schema 17: Bildung der Katalysatoren **KA-18** bis **KA-22** mit variiertes Seitenkette

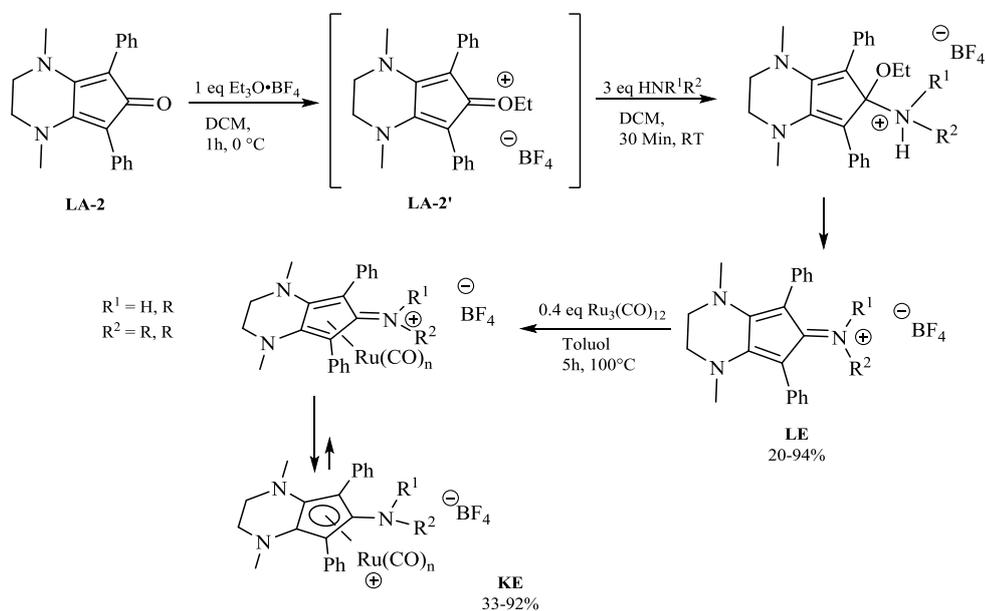
Komplex **KA-22** ist verhältnismäßig elektronenreich, dennoch ist davon auszugehen, dass die Aktivität nicht stark eingeschränkt wird, da die basische Koordinationsstelle frei zugänglich ist. Der analoge Komplex mit methylsubstituiertem Liganden ist bereits bekannt und hinsichtlich seiner Aktivität umfangreich untersucht worden.^[55]

Durch das Einführen unterschiedlicher Seitenketten wird in den Komplexen eine planare Chiralität erzeugt. Die polaren Seitenketten könnten zudem am Metallzentrum koordinieren, was die Möglichkeit der asymmetrischen Induktion eröffnet, sofern zuvor eine erfolgreiche Enantiomerentrennung der Komplexe erfolgt. Die Polarität der Seitenketten kann auch insofern als positiv betrachtet werden, dass sie eine Präkoordination eines eintretenden Nucleophils über eine Wasserstoffbrücke ermöglicht. Die Einführung variiertes Seitenketten mit den in Schema 17 dargestellten Reaktionswegen ist limitiert. Der Versuch, Crotonitril als methylierte

Nitrilseitenkette einzuführen, ist in dargestellter Form nicht erfolgreich. Die zusätzliche Methylgruppe scheint bereits einen zu hohen sterischen Anspruch für das System darzustellen.

2.2.4 Variation der basischen Koordinationsstelle (Serie KE)

Um Cyclopentadienone in Cyclopentadienimine umzuwandeln, haben vorangegangene Arbeiten bereits gezeigt, dass ein direkter Einsatz von Ammoniak oder Ammoniumsalzen nicht zielführend ist. Über Ethylierung des Carbonylsauerstoffs von 1,4-Dimethyl-5,7-diphenyl-1,2,3,4-tetrahydro-6-cyclopenta[*b*]pyrazin-6-on **LA-2** und anschließende Umsetzung mit Formamid wird ein Iminoligand erhalten.^[55] Erfolgreiche Synthesen sind auch unter Verwendung von Pyrrolidin **KE-2** und Methylpiperazin **KE-3** bekannt (siehe Abb. 1-5, S. 12).



Schema 18: Bildung der Iminiumliganden **LE** und Aminokomplexe **KE**

Angelehnt daran sollen durch Integration in das Ligandensystem verschiedene Amine analog getestet werden. Um Chiralität in die neuen Aminocyclopentadienylliganden einzubinden, sollen chirale Amine eingesetzt werden. Die vier verwendeten chiralen Amine sind in der nachstehenden Abb. 2.9 dargestellt.

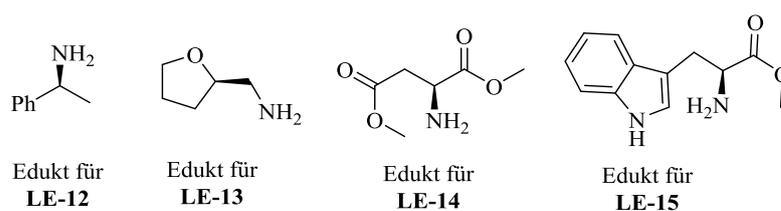


Abb. 2-9 Chirale Amine zur Herstellung chiraler Aminocyclopentadienylliganden

Für die Herstellung der Liganden wird von Verbindung **LA-2** ausgegangen, die ebenfalls in unserem Arbeitskreis vorrätig ist. Sie entspricht dem Liganden des Standardkatalysators **KA-2**. Wie Schema 18 zeigt, erfolgt mit $\text{Et}_3\text{O}\cdot\text{BF}_4$ die Ethylierung des Carbonylsauerstoffs. Das daraus hervorgehende instabile Intermediat **LA-2'** wird vom Amin nucleophil angegriffen. Durch anschließende Ethanolabspaltung wird der Iminiumligand **LE** gebildet. Die anschließende Umsetzung mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ erzeugt über einen dissoziativen Ligandenaustausch den entsprechenden Komplex **KE**. Das Gleichgewicht des erzeugten Komplexes liegt auf der Seite des Ruthenium(II)-Derivats.

2.2.5 Untersuchung der Reaktivität der neuen Katalysatoren

2.2.5.1 Katalysatoren mit variiertes Seitenkette (Serie KA)

Zwei kommerziell zugängliche Propargylalkohole **A38** und **A22** dienen als Modellsubstanzen für die Kontrollreaktionen mit unterschiedlichen Nucleophilen und den neu generierten Rutheniumkomplexen der Serie **KA**. Die durchgeführten Reaktionen sind unter Katalyse mit **KA-2** bereits bekannt und werden hier vergleichend betrachtet.

Für die erste Versuchsreihe werden Umsetzungen von 3-Methylpent-1-in-3-ol **A38** als gesättigter tertiärer Propargylalkohol mit 1 eq eines Nucleopils und den Katalysatoren **KA-18** bis **KA-21** untersucht. Die erwarteten Umsetzungen sind in Abb. 2-10 dargestellt.

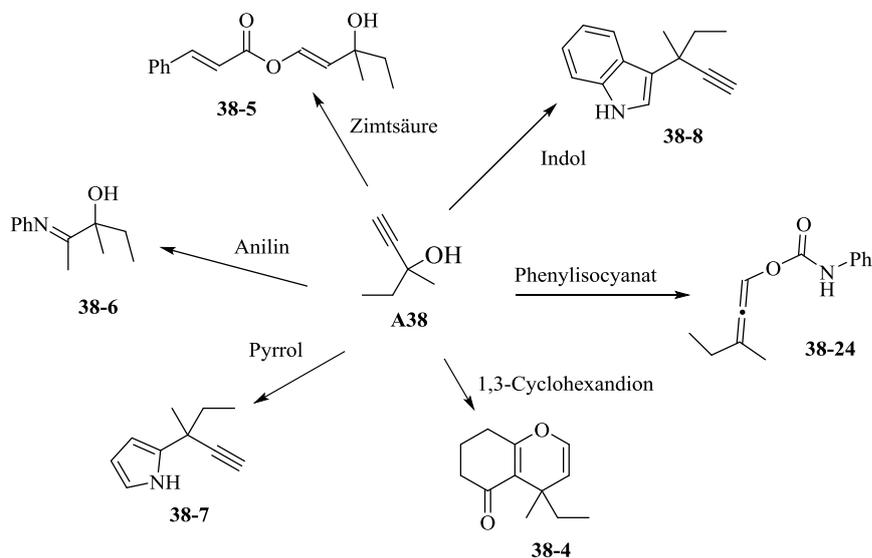
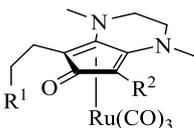


Abb. 2-10 Erste Versuchsreihe: Postulierte und bekannte katalytische Transformationsprodukte aus den Umsetzungen von 3-Methylpent-1-in-3-ol **A38** mit unterschiedlichen Nucleophilen^[6-10]

Die erwarteten Produkte aus bekannten standardkatalysierten Umsetzungen wurden bereits unter Abschnitt 1.4 erläutert. Zusätzlich wird hier die Transformation mit Phenylisocyanat betrachtet, welche unter standardkatalytischen Bedingungen zum Allencarbamat führt.^[8] Die Ergebnisse der ersten Versuchsreihe sind in Tab. 3 zusammengefasst und vergleichend mit Reaktionen unter Standardkatalyse dargestellt.

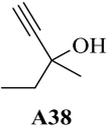
Eine Reaktion des tertiären Alkohols mit Anilin kann in keinem der gezeigten Beispiele nachgewiesen werden. Reaktionen mit Pyrrol verlaufen, wie auch unter Standardkatalyse, am selektivsten. Das propargylierte Pyrrol **38-7** wird in allen Fällen mit vergleichbaren Ausbeuten gebildet. Für Umsetzungen mit 1,3-Cyclohexandion als Nucleophil kann keine nennenswerte katalytische Aktivität unter den verwendeten Bedingungen nachgewiesen werden. Das erwartete Dihydropyran **38-4** wird nur in Spuren beobachtet.

Tab. 3 Erste Versuchsreihe von Umsetzungen von 3-Methylpent-1-in-3-ol **A38** mit unterschiedlichen Nucleophilen mit **KA-18** bis **KA-21**



KA-18 R¹=CN, R²=Me
KA-19 R¹=CN, R²=Ph
KA-20 R¹=CO₂Me, R²=Me
KA-21 R¹=CO₂Me, R²=Ph

+



A38

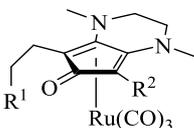
+

Nu

2 mol% **KA-x**
4 mol% TFA
MW 5 Min 170 °C

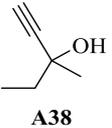
Nr.	Komplex	Additiv	Nucleophil	Produkt	Ausbeute [%]	Vergleich mit KA-2 [%]
1	KA-18	TFA	Anilin	k.R.	-	47-49 ^[7]
2	KA-18	TFA	Pyrrol	38-7	90	91 ^[10]
3	KA-18	TFA	1,3-Cyclohexandion	38-4	Sp.	86 ^[9]
4	KA-18	BF ₃ ·EtO ₃	Phenylisocyanat	38-24	33	65 ^[8]
5	KA-18	TFA	Zimtsäure	n.d.	-	71 ^{**[9]}
6	KA-18	TFA	Indol	n.d.	-	langsam ^[10]
7	KA-19	TFA	Anilin	k.R.	-	47-49 ^[7]
8	KA-19	TFA	Pyrrol	38-7	87	91 ^[10]
9	KA-19	TFA	1,3-Cyclohexandion	38-4	Sp.	86 ^[9]
10	KA-19	BF ₃ ·EtO ₃	Phenylisocyanat	38-24	30	65 ^[8]
11	KA-19	TFA	Zimtsäure	25	93	71 ^{**[9]}
12	KA-19	TFA	Indol	k.R.	-	langsam ^[10]

Fortsetzung: Tab. 2 Erste Versuchsreihe von Umsetzungen von 3-Methylpent-1-in-3-ol **A38** mit unterschiedlichen Nucleophilen mit **KA-18** bis **KA-21**



KA-18 R¹=CN, R²=Me
KA-19 R¹=CN, R²=Ph
KA-20 R¹=CO₂Me, R²=Me
KA-21 R¹=CO₂Me, R²=Ph

+



A38

Nu

2 mol% **KA-x**
4 mol% TFA

MW 5 Min 170 °C

Nr.	Komplex	Additiv	Nucleophil	Produkt	Ausbeute [%]	Vergleich mit KA-2 [%]
13	KA-20	TFA	Anilin	k.R.	-	47-49 ^[7]
14	KA-20	TFA	Pyrrrol	38-7	85	91 ^[10]
15	KA-20	TFA	1,3-Cyclohexandion	38-4	Sp.	86 ^[9]
16	KA-20	BF ₃ ·EtO ₃	Phenylisocyanat	k.R.	-	65 ^[8]
17	KA-20	TFA	Zimtsäure	n.d.	-	71 ^{**[9]}
18	KA-20	TFA	Indol	n.d.	-	langsam ^[10]
19	KA-21	TFA	Anilin	k.R.	-	47-49 ^[7]
20	KA-21	TFA	Pyrrrol	38-7	80	91 ^[10]
21	KA-21	TFA	1,3-Cyclohexandion	38-4	Sp.	86 ^[9]
22	KA-21	BF ₃ ·EtO ₃	Phenylisocyanat	38-24	32	65 ^[8]
23	KA-21	TFA	Zimtsäure	25	73	71 ^{**[9]}
24	KA-21	TFA	Indol	k.R.	-	langsam ^[10]

KA-x NMR-Ausbeuten aus den Rohspektren mit internem Standard ermittelt; **KA-2** Ausbeuten aus thermischen Reaktionen
 *Anderer Komplex **KG-2** und andere Modellalkohole (1-Phenylprop-2-in-1-ol und But-3-in-2-ol) verwendet; **Essigsäure statt Zimtsäure

Geringere Ausbeuten als bei standardkatalytischen Transformationen zeigen sich bei Reaktionen mit Phenylisocyanat. Es wird keine Reaktion gegenüber Indol beobachtet. Unerwartet ist das Zimtsäureanhydrid **25** aus den Umsetzungen mit Zimtsäure (Abb. 2-11). Der erwartete (*E*)-Hydroxyenolester **38-5** wird nur in Spuren gebildet.

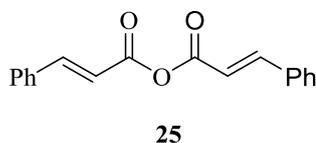


Abb. 2-11 Produkt **25** Zimtsäureanhydrid

Für die zweite Versuchsreihe werden die Umsetzungen von 3-Methylpent-1-en-4-in-3-ol **A22** als tertiärer 1-Vinylpropargylalkohol mit 1 eq eines Nucleophils und den Katalysatoren **KA-18** bis **KA-21** untersucht. Die erwarteten Umsetzungen sind in Abb. 2-12 dargestellt.

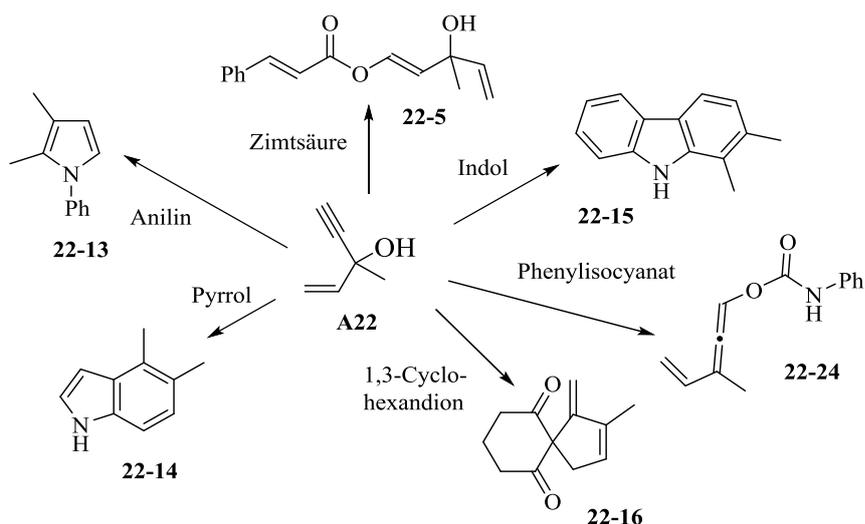
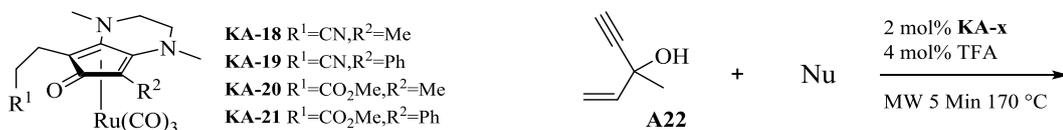


Abb. 2-12 Zweite Versuchsreihe: Postulierte und bekannte katalytische Transformationsprodukte aus den Umsetzungen von 3-Methylpent-1-en-4-in-3-ol **A22** mit unterschiedlichen Nucleophilen

Zusätzlich wird auch hier die Transformation mit Phenylisocyanat zum Allencarbamat betrachtet.^[8] Die Ergebnisse der zweiten Versuchsreihe sind in Tab. 4 zusammengefasst und vergleichend mit Reaktionen unter Verwendung von **KA-2** dargestellt.

Wie beim tertiären Alkohol **A38** zeigen Reaktionen des 1-Vinylpropargylalkohols **A22** mit Pyrrol vergleichbare Aktivitäten. In allen Fällen das erwartete Indolderivat **22-14** in vergleichbaren Ausbeuten erhalten. Eine Reaktivität unter Verwendung von Indol kann nicht nachgewiesen werden. Das erwartete Spiroprodukt **22-16** aus der Umsetzung mit 1,3-Cyclohexandion entsteht bei allen durchgeführten Reaktionen, jedoch unter signifikanten Ausbeuteeinbußen im Vergleich zur Reaktion unter Standardkatalyse. Die Umsetzung mit Phenylisocyanat liefert das erwartete Allencarbamat **22-24**, ebenfalls mit geringeren Ausbeuten.

Tab. 4 Zweite Versuchsreihe von Umsetzungen von 3-Methylpent-1-en-4-in-3-ol **A22** mit unterschiedlichen Nucleophilen mit **KA-18** bis **KA-21**



Nr.	Komplex	Additiv	Nucleophil	Produkt	Ausbeute [%]	Vergleich mit KA-2[%]
1	KA-18	TFA	Anilin	22-13	<10	19 ^[63]
2	KA-18	TFA	Pyrrol	22-14	90	96 ^[10]
3	KA-18	TFA	1,3-Cyclohexandion	22-16	51*	82 ^[11]
4	KA-18	BF ₃ ·EtO ₃	Phenylisocyanat	22-24	<10	-
5	KA-18	TFA	Zimtsäure	25	84	-
6	KA-18	TFA	Indol	n.d.	-	96 ^[10]
7	KA-19	TFA	Anilin	22-13	25	19 ^[63]
8	KA-19	TFA	Pyrrol	22-14	91	96 ^[10]
9	KA-19	TFA	1,3-Cyclohexandion	22-16	<10	82 ^[11]
10	KA-19	BF ₃ ·EtO ₃	Phenylisocyanat	k.R.	-	-
11	KA-19	TFA	Zimtsäure	25	50	-
12	KA-19	TFA	Indol	k.R.	-	96 ^[10]
13	KA-20	TFA	Anilin	22-13	11	19 ^[63]
14	KA-20	TFA	Pyrrol	22-14	93	96 ^[10]
15	KA-20	TFA	1,3-Cyclohexandion	22-16	25	82 ^[11]
16	KA-20	BF ₃ ·EtO ₃	Phenylisocyanat	22-24	<10	-
17	KA-20	TFA	Zimtsäure	n.d.	-	-
18	KA-20	TFA	Indol	n.d.	-	96 ^[10]
19	KA-21	TFA	Anilin	22-13	29	19 ^[63]
20	KA-21	TFA	Pyrrol	22-14	95	96 ^[10]
21	KA-21	TFA	1,3-Cyclohexandion	22-16	29	82 ^[11]
22	KA-21	BF ₃ ·EtO ₃	Phenylisocyanat	22-24	23	-
23	KA-21	TFA	Zimtsäure	25	10	-
24	KA-21	TFA	Indol	k.R.	-	96 ^[10]

KA NMR-Ausbeuten aus Rohspektren mit Hilfe eines internen Standards ermittelt; * Ausbeute isoliertes Produkt

Umsetzungen von **A22** mit Anilin unter Verwendung der neuen Katalysatoren bringen in allen Fällen das erwartete Pyrrolderivat **22-14** hervor, vereinzelt sogar mit besseren Ausbeuten als unter Standardkatalyse. Außerdem wird Nebenprodukt **22-6** aus der Markovnikov-Hydroaminierung der Dreifachbindung beobachtet (Abb. 2-13). Reaktionen mit Anilin verlaufen allesamt sehr langsam.

Unter Verwendung von **KA-21** wird eine Steigerung der Ausbeute um 10 % im Vergleich zur standardkatalytischen Reaktion erreicht.

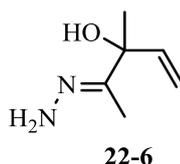


Abb. 2-13 Nebenprodukt **22-6** aus der Markovnikov-Hydroaminierung der Dreifachbindung von **A22**

Wie auch in der ersten Versuchsreihe wird Zimtsäureanhydrid **25** bei allen durchgeführten Reaktionen mit Zimtsäure beobachtet. Der erwartete (*E*)-Hydroxyenolester **22-5** wird nicht beobachtet. Bei früheren Untersuchungen rutheniumkatalysierter Transformationen terminaler Propargylalkohole mit Carboxylsäuren wird nicht über Dehydratisierungen berichtet.^[9]

Ergänzende Umsetzungen von Zimtsäure in Anwesenheit von **KA-21** mit und ohne TFA unter gleichen Reaktionsbedingungen sowie analoge Reaktionen mit Standardkatalysator bringen kein Anhydrid **25** hervor.

Anzunehmen sind wasserziehende Eigenschaften der neuen Komplexe. Neben dem Katalysator scheint die Anwesenheit des Propargylalkohols bei der Anhydridbildung eine entscheidende Rolle zu spielen, da dieser nach der Reaktion nicht mehr detektiert wird. Der genaue Mechanismus zur Bildung von **25** ist unklar. Dieser muss ein Intermediat beinhalten, welches im Zusammenhang mit dem Propargylalkohol und der Anwesenheit eines der neuen Komplexe steht.

2.2.5.2 Katalysatoren mit Aminocyclopentadienylliganden (Serie **KE**)

Wie bereits in Abb. 2-8 gezeigt, sind zwölf neue Komplexe der Serie **KE** im Rahmen dieser Arbeit entstanden. Davon sind vier Derivate chiral (**KE-12** bis **KE-15**). Aus Vorversuchen ergibt sich, dass die neuen Komplexe keine Aktivität bezüglich einer Redoxisomerisierung sekundärer Substrate aufweisen. Gegenüber tertiären, alkylierten Alkoholen, sowohl mit terminalem als auch internem Alkin, werden keine nennenswerten Aktivitäten bei Umsetzungen mit Anilin oder Indol als Nucleophil

beobachtet. Zugrundeliegende Untersuchungen beziehen sich auf die Substrate **A38** sowie dem Menthonalkohol **A4**.

Allerdings lässt sich eine Oxidationsaktivität der Aminkatalysatoren feststellen. Reaktionen mit Pyrrol bringen Produkt **26** als Hauptkomponente hervor. Dieses ist aus Untersuchungen zur Oxidation von Pyrrol mit Wasserstoffperoxid bereits literaturbekannt.^[94] Das propargylierte Pyrrol **7** aus der standardkatalytischen Umwandlung wird lediglich als Nebenkomponente beobachtet. Produkt **26** ergibt sich aus der Addition von Wasser an Pyrrol mit einer anschließenden katalysatorgetriebenen Oxidation. Aus dem anschließenden nucleophilen Angriff des Pyrrols an das Oxidationsintermediat geht schließlich Produkt **26** hervor.

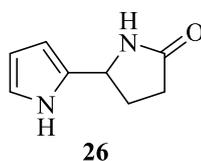


Abb. 2-14 Produkt **26** aus der Addition von Wasser an Pyrrol

Sowohl unter Standardkatalyse als auch in Abwesenheit eines Rutheniumkatalysators findet die Reaktion nicht statt. Oxidative Eigenschaften der Komplexe **KE** zeigen sich vermehrt bei Reaktionen mit 1,3-Cyclohexandion. Dabei kommt es zur Oxidation des verwendeten Lösemittels Toluol zum Benzaldehyd. Interne Propargylalkohole werden ebenfalls partiell zum entsprechenden Keton oxidiert.

Die Verwendung von TFA als Co-Katalysator ist nicht notwendig. Sie wirkt sich sogar nachteilig auf die Umsetzungen mit Aminkomplexen **KE** aus. Reaktionen, bei denen die Komplexe **KE** katalytisch aktiv sind, benötigen keinerlei Additiv.

Alle hier dargestellten Umsetzungen sind Mikrowellenreaktionen. Optimierungsversuche haben optimale Reaktionsbedingungen von 15 Minuten bei 180 °C ergeben sowie die Verwendung von 4 mol% Katalysator und den stöchiometrischen Einsatz von Alkohol und Nucleophil im Verhältnis 1:1.

Die nachstehende Abb. 2-15 zeigt eine Übersicht der für die Kontrollreaktionen verwendeten Propargylalkohole.

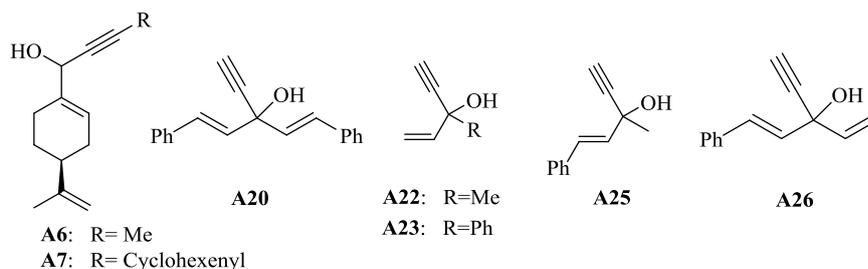
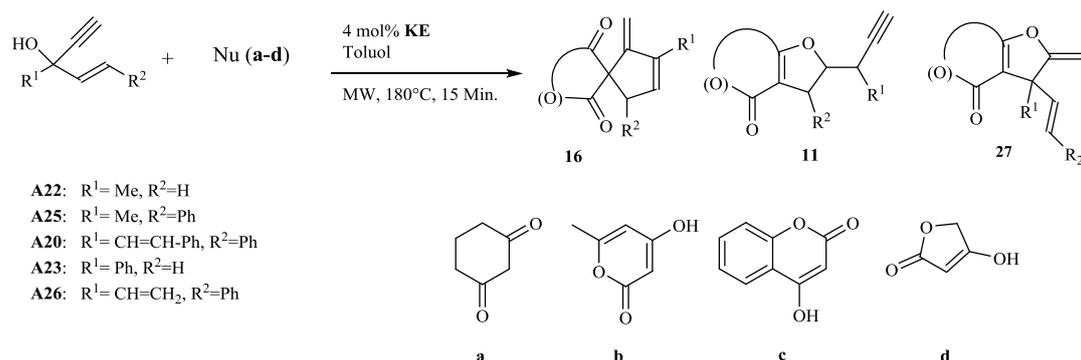


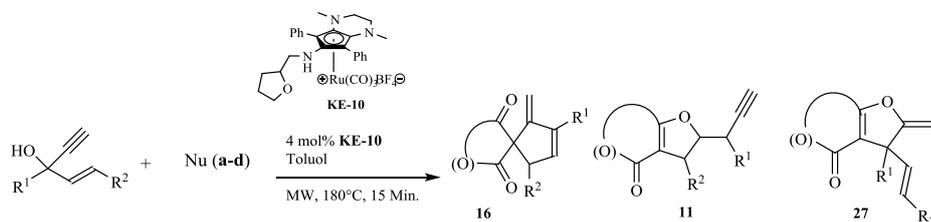
Abb. 2-15 Für Kontrollreaktionen der Katalysatoren **KE** verwendete Propargylalkohole

Katalytisch aktiv zeigen sich die Aminkomplexe bei Umsetzungen von 1-Vinylpropargylalkoholen mit cyclischen 1,3-Dicarbonylverbindungen (Schema 19). Die unterschiedlichen Variationen der Reaktionspartner mit den untersuchten Komplexen der Serie **KE** sind in Tab. 4 und Tab. 5 zusammengefasst. Grundlage für die beschriebenen Aktivitätsuntersuchungen liefert der achirale Katalysator **KE-10** (Tab. 5 4). Die Katalysatoren **KE-12**, **KE-13** und **KE-14** sind chirale Derivate (Tab. 5). Sie sollen im Rahmen der asymmetrischen Katalyse mögliche Induktionen aufzeigen.



Schema 19: Modellreaktion für Untersuchungen der **KE**-Komplexe mit 1,3-Dicarbonylverbindungen als Nucleophil (**a**: 1,3-Cyclohexandion; **b**: 4-Hydroxy-6-methyl-2*H*-pyran-2-on; **c**: 4-Hydroxycumarin; **d**: Tetronsäure)

Im Allgemeinen lassen sich beim Vergleich der durchgeführten Reaktionen mit den standardkatalysierten analogen Reaktionen Ähnlichkeiten in Reaktivität und Selektivität feststellen. Während unter **KA-2**-Katalyse alle Nucleophile (**a** bis **d**) aktiv sind, liegt der wesentliche Unterschied zu Transformationen in Anwesenheit eines Aminkatalysators in einer deutlich verminderten Aktivität bei Umsetzungen mit 1,3-Cyclohexandion **a**. Reaktionen mit β -Ketolactonen **b** bis **d** liefern im Vergleich zu analogen Umsetzungen unter Standardkatalyse gleiche, zum Teil sogar bessere Ausbeuten. Umsetzungen mit Nucleophil **c** zeigen, wie auch unter Standardkatalyse, häufig die besten Ausbeuten.^[11]

Tab. 5 Umsetzungen von 1-Vinylpropargylalkoholen mit 1,3-Dicarbonylverbindungen unter Verwendung vom achiralen Komplex **KE-10**

Nr.	Komplex	Alkohol	Produkte			Ausbeute KA-2 [%] /
			a [%]	b [%]	c [%]	
1	KE-10	A22	22-16a ⁺ (Sp.)	22-16b ^{**}	22-16c ^{**} (89) ^[a]	22-16a (82) ^[111]
			22-11a ⁺ (Sp.)	(80) ^[a]		22-11a (5)(5:4) ^[111] 22-16b (86) ^[12]
2	KE-10	A25	n.d.	25-16b [*] (52)(1:6) ^[b]	25-16c ^{**} (58) ^[a]	25-16a (49)
				25-11b [*] (22) ^[b]	25-11c ^{**} (19) ^[a]	25-16b (61) (15:1) ^[12]
				25-27b [*] (10) ^[b]	25-27c ^{**} (Sp.) ^[a]	25-16c (90)(5:4) ^[11]
						25-11b (29)(3:2) ^[11] 25-27b (9) ^[11]
3	KE-10	A20	20-16a ^{**} (30) ^[a]	20-16b [*] (51)(1:4) ^[a]	20-16c [*] (5) ^[a]	20-16a (89) ^[64]
			20-28a ^{**} (20) ^[a]			20-11a (15)(3:2) ^[64]
			20-27a ^{**} (10) ^[a]			20-27a (6) ^[64]
			20-11a ^{**} (5) ^[a]			20-16b (92) ^[12]
						20-16c (54) ^[12] 20-28a (>3) ^[12]
4	KE-10	A23	n.d.	n.d.	23-16c ^{**} (35) ^[a]	-
5	KE-10	A26	n.d.	k.R. [*]	26-16c [*] (Sp.)	-

*MW 15 Minuten 150 °C ; ** MW 15 Minuten 180 °C; [a] NMR-Ausbeute über internen Standard ermittelt; [b] Ausbeute isoliertes Produkt

Reaktionen mit bis dato im Arbeitskreis unbekanntem Propargylalkohol **A23** und **A26**, zeigen Aktivität unter Ausbildung der entsprechenden Spiroprodukte **16**. Verbindung **26-16c** wird zwar nur in Spuren gebildet, Produkt **23-16c** (Abb. 2-16) wird jedoch mit einer Ausbeute von 35% erhalten.

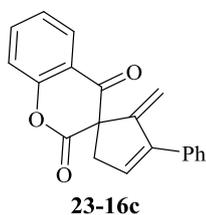


Abb. 2-16 Produkt **23-16c** aus Alkohol **A23**

Eine Reaktion mit Nucleophil **b** kann nicht nachgewiesen werden. Der Dibenzylidenalkohol **A20** bringt, wie auch unter Standardkatalyse,^[64] zusätzlich Produkt **20-28a** hervor (Abb. 2-17).

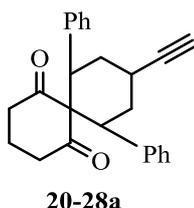
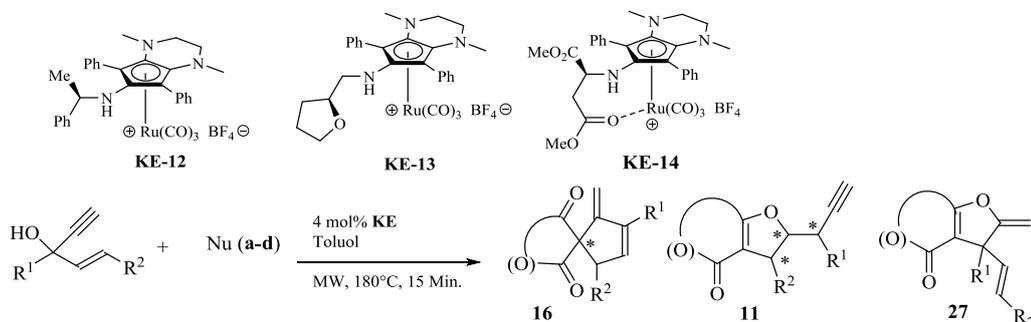


Abb. 2-17 Weiteres Produkt **20-28a** aus Reaktionen des Dibenzylidenalkohols **A20**

Reaktionen in Anwesenheit chiraler Katalysatoren (**KE-12**, **KE-13**, **KE-14**) mit Nucleophil **b** zeigen allesamt deutliche Ähnlichkeiten zur Standardkatalyse. Ein Diastereomerenverhältnis von 15:1 wird zwar nicht erreicht^[12], dennoch ist ein Diastereomerenüberschuss zu verzeichnen. Bei Reaktion **6** in Tab. 6Tab. 5 wird **22-16b** als ein Diastereomer beobachtet. Das Spiroprodukt **22-16d** wird mit verschiedenen chiralen Komplexen als Hauptkomponente erhalten.

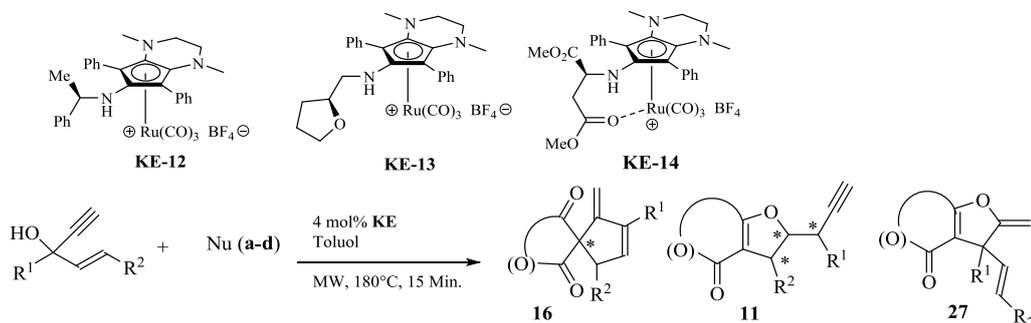
Tab. 6 Umsetzungen von 1-Vinylpropargylalkoholen mit 1,3-Dicarbonylverbindungen unter Verwendung der chiralen Komplexe **KE-12**, **KE-13** und **KE-14**



Nr.	Komplex	Alkohol	Produkte				Ausbeute KA-2 [%] / (dr.)
			a [%]	b [%]	c [%]	d [%]	
1	KE-13	A22	n.d.	22-16b (55) ^[a]	22-16c (61) ^[a]	22-16d(19) ^[a]	22-16a (82) ^[111] 22-11a (5)(5:4) ^[111] 22-16b (86) ^[12] 22-16c (91) ^[11, 12]
2	KE-13	A25	n.d.	25-16b(59) ^[a] 25-11b(Sp.)	25-16c(67)(1:2) ^[a] 25-11c(22) ^[a] 25-27c(Sp.)	n.d.	25-16a (49) 25-16b (61) (15:1) ^[12] 25-16c (90)(5:4) ^[111] 25-11b (29)(3:2) ^[111]
3	KE-12	A22	22-16a(40) ^[a] 22-11a (25) ^[a]	22-16b(75)(1ds) ^[a]	22-16c (67) ^[a]	22-16d(23) ^[a]	22-16a (66) ^[111] 22-316d (82) ^[12] 22-11a (5)(5:4) ^[111]
4	KE-12	A25	n.d.	25-11b(60)(1:3) ^[a] 25-16b(15)(1:3) ^[a] 25-27b(Sp.)	25-16c(59)(1:4) ^[a] 25-11c(25) ^[a] 25-27c(Sp.) ^[a]	n.d.	25-16b(61)(15:1) ^[12] 25-16c (90)(5:4) ^[111] 25-11b (29)(3:2) ^[111] 25-27b (9) ^[111]
5	KE-12	A20	20-11a (38) ^[b] 20-28a(15) ^[b] 20-16a(10) ^[b]	20-16b(85) ^[a]	20-16c(67) ^[a]	n.d.	20-16a (89) ^[64] 20-11a (15)(3:2) ^[64] 20-16b (23) ^[12] 20-28a (>3) ^[12] 20-16c (54) ^[12]

*Andere Reaktionsbedingungen MW 15 Minuten 150 °C; [a] NMR-Ausbeute über internen Standard ermittelt; [b] Ausbeute isoliertes Produkt

Fortsetzung: Tab. 5 Umsetzungen von 1-Vinylpropargylalkoholen mit 1,3-Dicarbonylverbindungen unter Verwendung der chiralen Komplexe **KE-12**, **KE-13** und **KE-14**



Nr.	Komplex	Alkohol	Produkte				Ausbeute KA-2 [%] / (dr.)
			a [%]	b [%]	c [%]	d [%]	
6	KE-14	A22	22-16a(Sp.) 22-11a(Sp.)	22-16b(76) (1ds) ^[a]	n.d.	n.d.	22-16a (82) ^[11] 22-11a (5)(5:4) ^[11] 22-16b (86) ^[12]
7	KE-14	A25	n.d.	25-16b(65)(1:3) ^[b] 25-11b(10)(1:3) ^[b] 25-27b ^{**} (Sp.)	n.d.	n.d.	25-16b(61)(15:1) ^[12] 25-11b (29)(3:2) ^[11]
8	KE-14	A20	20- 11a [*] (45)(1:3) ^[a] 20-28a [*] (20) ^[a] 20-16a [*] (10) ^[a]	n.d.	n.d.	n.d.	20-16a (89) ^[64] 20-11a (15)(3:2) ^[64] 20-28a (>3) ^[12]

*Andere Reaktionsbedingungen MW 15 Minuten 150 °C; [a] NMR-Ausbeute über internen Standard ermittelt; [b] Ausbeute isoliertes Produkt

Die Transformationen von **A20** deuten bei Anwesenheit der chiralen Katalysatoren auf eine gleiche Reaktivität wie unter Standardkatalyse hin, allerdings unter Änderung der Selektivität. Das Spiroprodukt **20-16a** entsteht nur als Nebenkomponente. Hauptprodukt dieser Reaktionen ist das alkinsubstituierte Dihydrofuran **20-11a**. Diese Verbindung besitzt drei asymmetrische Kohlenstoffe, was interessante Untersuchungen bezüglich möglicher asymmetrischer Induktion eröffnet. In diesem Zusammenhang wurden optische Drehwinkel bestimmt.

In einigen Fällen führt die Chromatographie an Flashgel zu partieller Zersetzung der Produkte. Ermittelte Drehwinkel der erzeugten scalemischen Gemische der Verbindungen **16** und **11** sind in Tab. 7 dargestellt.

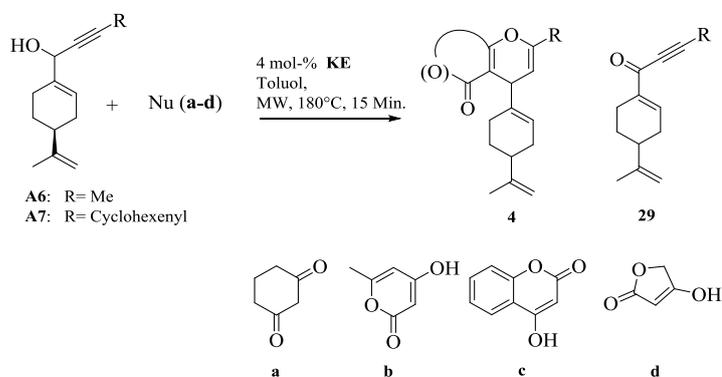
Tab. 7 Ermittelte Drehwinkel der scalemischen Gemische der Verbindungen **16** und **11**

Nr.	Verbindung	$[\alpha]_D^{RT}$	Nr.	Verbindung	$[\alpha]_D^{RT}$
1 22-16c		-11.4°*	3 25-11b		-5.7°*
2 25-16b		-2.3°*	4 20-11a		-3.5°**

Drehwinkelwerte ermittelt mit *Kreispolarmeter Carl Zeiss Jena; **Polarimeter 341 von Perkin Elmer

Wegen der sehr geringen eingesetzten Substanzmengen sind die hier angegebenen Zahlenwerte den Betrag betreffend fehlerbehaftet. Was die Drehrichtung der Polarisationssebene betrifft, herrscht hier aber Eindeutigkeit. In allen Fällen wird bei Mehrfachmessungen ein negativer Drehwinkel ermittelt.

Auch Umsetzungen interner Vertreter von 1-Vinylpropargylalkoholen sind Teil der Untersuchungen. Schema 20 zeigt die Modellreaktionen. Unter Standardkatalyse wird bei der Umsetzung interner sekundärer Substrate das Pyranderivat **4** erwartet.^[11]



Schema 20: Modellreaktion interner Perillapropargylalkohole für Untersuchungen der **KE**-Komplexe mit 1,3-Dicarbonylverbindungen als Nucleophil

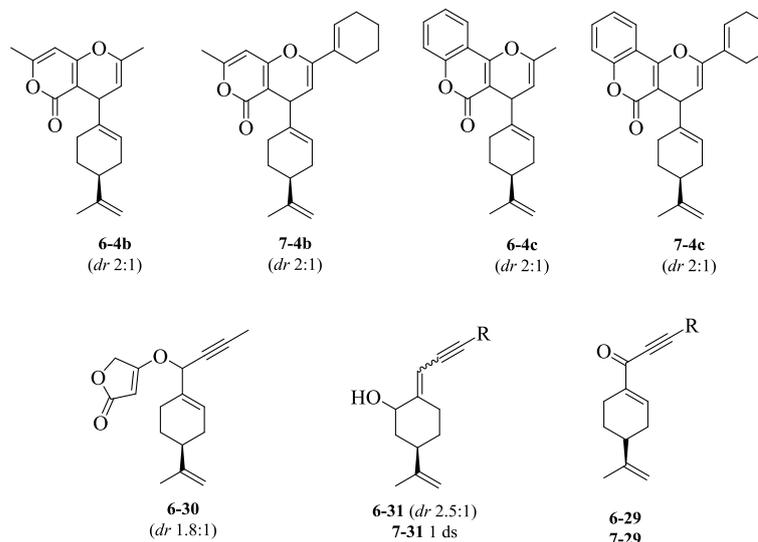
Die unter optimierten Reaktionsbedingungen durchgeführten Kontrollreaktionen der internen Perillapropargylalkohole **A6** und **A7** mit den Nucleophilen **a** bis **d** unter **KE-10**-Katalyse sind in Tab. 8 zusammengefasst.

Tab. 8 Umsetzungen interner Perillapropargylalkohole mit cyclischen 1,3-Dicarbonylverbindungen unter Verwendung von Komplex **KE-10**

Nr.	Komplex	Alkohol	Produkte				Ausbeute KA-2
			a [%]	b [%]	c [%]	d [%]	
1	KE-10	A6	k.R.	6-4b (68) (2:1)	6-4c (55)(2:1)	6-30d (1.8:1)(64)	6-4b (40)(1.4:1) ^[95] 6-29 (24) ^[95]
				6-29 (14)	6-29 (5)	6-31 (2.5:1)(20) 6-4d (13)	
2	KE-10	A7	n.d.	7-4b (75) (2:1)	7-4c (61) (2:1)	n.d.	7-4c (Sp.) ^[95]
				7-29 (Sp.)	7-29 (15)		
					7-31 (10) (1 ds)		

Auch die internen Vertreter zeigen in Anwesenheit von **KE-10** keine nennenswerte Aktivität gegenüber Nucleophil **a**. Dahingegen stellen β -Ketolactone **b** bis **d** geeignete Nucleophile für die dargestellten Umsetzungen dar.

Die Umsetzung von internen terpenoiden Propargylalkoholen mit β -Ketolactonen liefert 4*H*-Pyrane **4**. Ausführliche Untersuchungen dazu finden sich in der Arbeit von Frau Elisabeth Jäckel.^[95] Insbesondere die Umsetzungen mit β -Ketolactonen führen in Anwesenheit der neuen Aminkatalysatoren zu besseren Ausbeuten als unter Standardkatalyse.

Abb. 2-18 Strukturen der Produkte aus den rutheniumkatalysierten Umsetzungen der internen Perillapropargylalkohole mit **KE-10**

Ausnahme bildet die Reaktion mit Tetrensäure **d**. Das erwartete Pyanderivat **4** tritt nur als Nebenkomponente auf, während der Enolether **6-30** als Hauptkomponente erhalten wird. Dieser ergibt sich aus der Addition des Alkohols an **d**. Bei den Reaktionen mit **b** und **c** wird zusätzlich das Oxidationsprodukt **6-29** bzw. **7-29** des jeweiligen Alkohols als Nebenprodukt gebildet, was die bereits erwähnte oxidative Aktivität der Aminokatalysatoren untermauert. Des Weiteren werden bei den Reaktionen mit **d** und **c** die durch eine 1,3-Verschiebung isomerisierten Alkohole **6-31** und **7-31** beobachtet (Abb. 2-18).

Zusammenfassung

Stöchiometrische Untersuchungen

Die stöchiometrischen Umsetzungen des Standardkatalysators **KA-2** als Modellsubstanz der in unserem Arbeitskreis verwendeten redoxgekoppelten Rutheniumkomplexe bestätigen teils vorangegangene Ergebnisse. Die Verwendung eines sauren Additivs, wie TFA ist für die Aktivierung essentiell. Eine zu hohe Säurekonzentration ist jedoch für den Katalysator ebenso schädlich wie ein zu langanhaltender Energieeintrag. Transformationen unter **KA-2**-Katalyse müssen demnach so konzipiert werden, dass gewünschte Umsetzungen innerhalb eines kleinen Zeitfensters ablaufen.

Der Nachweis eines oder mehrerer postulierter Katalyseintermediate kann mit den untersuchten Transformationen unter stöchiometrischen Bedingungen nicht erbracht werden. Allerdings gibt es Anzeichen, dass **KA-2** einen Wasserstofftransfer begünstigt.

Neue Liganden und Komplexe

Durch Variation polarer Seitenketten am Cyclopentadienonliganden sind fünf neue unsymmetrische, planar-chirale Katalysatoren der Reihe **KA** entstanden. Es lassen sich für diese Katalysatoren ähnliche Aktivitäten wie unter Standardkatalyse feststellen. Da die neuen Komplexe zur gleichen Serie wie der Standardkatalysator gehören, ist es nicht überraschend, dass bezüglich der Aktivität keine großen Unterschiede festzustellen sind. Die Variation der polaren Seitenketten ist hinsichtlich der Selektivität jedoch durchaus vorteilhaft. Die dreifache Koordinationssphäre erlaubt ein hohes Maß an Flexibilität.

Die erfolgreiche systematische Modifikation von Aminocyclopentadienylligandensystemen bietet Zugang zu zwölf neuen Rutheniumaminkomplexen der Serie **KE**. Neben acht achiralen sind vier chirale Derivate erfolgreich synthetisiert wurden.

Im Gegensatz zur Redoxaktivität des Standardkatalysators zeigen die neuen Komplexe oxidative Eigenschaften. Sie bedürfen keinerlei Aktivierung durch ein saures Additiv. Eine Aktivität zeigt sich nachweislich bei Umsetzungen terminaler und interner 1-Vinylpropargylalkohole mit cyclischen 1,3-Dicarbonylverbindungen. Während interne

Substrate langsamer mit cyclischen 1,3-Dionen reagieren, liefern Umsetzungen von internen Propargylalkoholen mit β -Ketolactonen zum Teil deutlich höhere Ausbeuten als analoge Reaktionen und Standardkatalyse.

Die chiralen Vertreter sind potentielle Kandidaten für asymmetrische Katalyse. Unter deren Verwendung werden chirale Produkte in scalemischen Mischungen generiert, deren optischer Drehwinkel Hinweise auf eine geringe asymmetrische Induktion liefern.

2.3 Katalytische Anwendungen der neuen Substrate

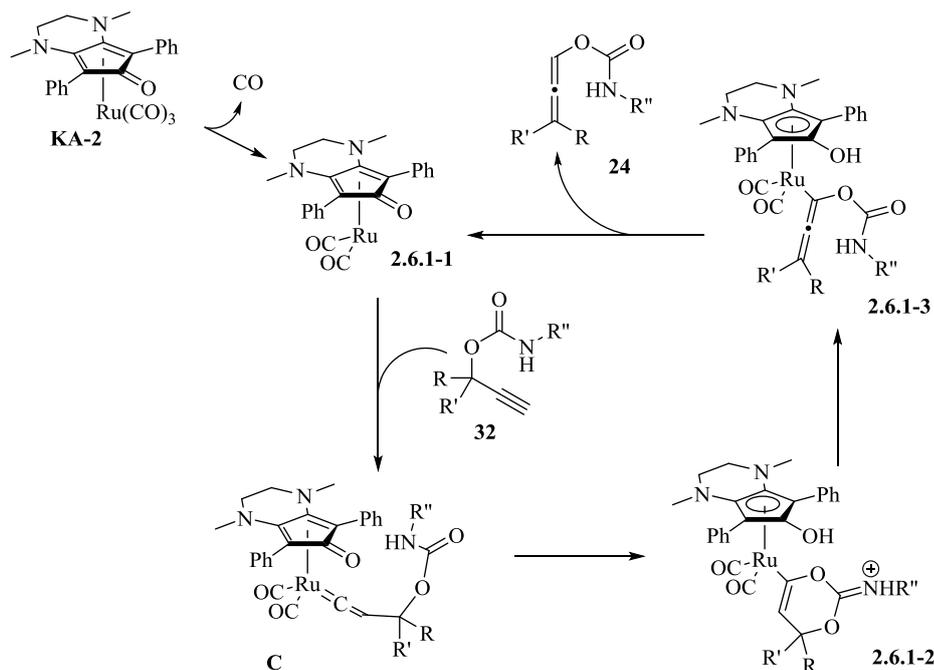
Die Entwicklung neuer katalytischer Methoden für die atomökonomische Darstellung komplexer Verbindungen im Rahmen der Natur- und Wirkstoffsynthese aus ungesättigten Propargylalkoholen ist das primäre Ziel. Allylierungs-Cycloisomerisierungs-Reaktionen tertiärer 1-Vinylpropargylalkohole bilden die Grundlage für die Entwicklung neuer Kaskadentransformationen.^[10, 11, 63]

Nach erfolgreichem Design vielfältiger neuer Propargylalkohole sollen deren katalytische Anwendungsmöglichkeiten untersucht werden. Im folgenden Kapitel werden unterschiedliche Umsetzungen unter standardkatalytischen Bedingungen betrachtet. Neben Reaktionen mit Isocyanaten und 1,3-Dicarbonylverbindungen werden Transformationen mit Stickstoffnucleophilen sowie Stickstoffheterocyclen vorgestellt. Im Übrigen werden mechanistische Aspekte entsprechender Katalysezyklen beleuchtet.

2.3.1 Isocyanate

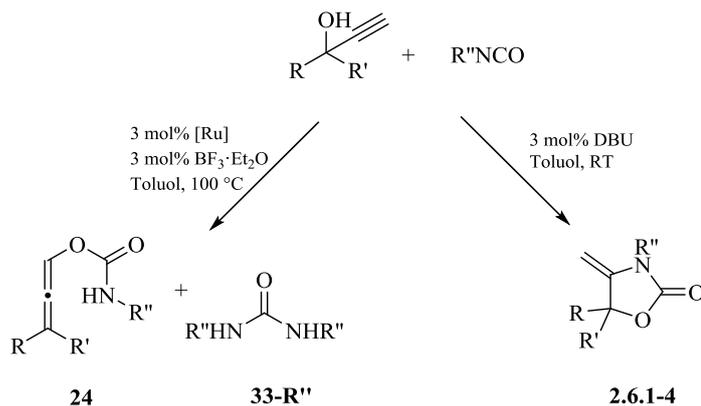
Isocyanate sind chemisch sehr reaktive Verbindungen, welche insbesondere für Additionsreaktionen zugänglich sind. Umsetzungen von Propargylalkoholen mit Isocyanaten unter Verwendung von Rutheniumkomplexen mit Cyclopentadienonliganden führen primär zu Allenylcarbamaten.^[8] Besonders geeignet sind Komplexe mit Stickstoffdonorliganden in 3,4-Position, wie u.a. der Standardkatalysator.

Wie in Schema 21 dargestellt, wird mechanistisch davon ausgegangen, dass zunächst eine Vinylidenspezies **C** (siehe auch Abschnitt 1.4, Schema 7, S.14) gebildet wird. Das Isocyanat und der Propargylalkohol bilden ein Propargylcarbammat. Der nucleophile Angriff erfolgt dann intramolekular an der α -Position der Vinylideneinheit **C** unter Ausbildung eines cyclischen Imins **2.6.1-2**. Das System **2.6.1-3** wird nach Ausstoß des Allencarbamats **24** in β -Position reaktiv eliminiert.



Schema 21: Postulierter Mechanismus für die Bildung von Allenylcarbamaten

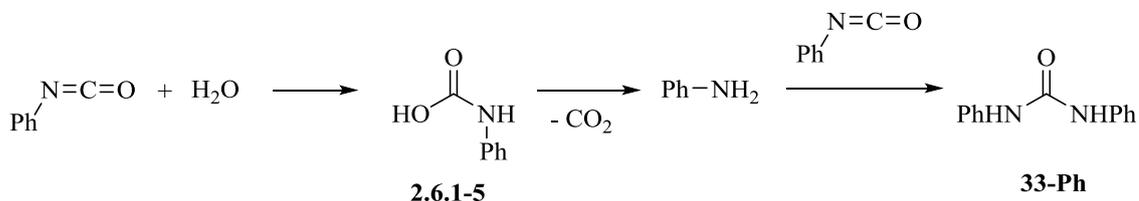
Schema 22 zeigt die katalytische Transformation von Propargylalkoholen mit Isocyanaten. Eine Reaktivität interner Propargylalkohole ist nicht bekannt. Terminale arylsubstituierte Propargylalkohole können ohne Additive in Propargylcarbamate überführt werden. Aliphatische Derivate benötigen ein saures Additiv. Ein Screening möglicher Additive ergab, dass die Verwendung von $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ zu den besten Ausbeuten führt.^[8]



Schema 22: Katalytische Transformation von Propargylalkoholen mit Isocyanaten^[8]

Bei rutheniumkatalysierten Reaktionen unter Verwendung von $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ als Aktivierungsreagenz wird ein Allenylcarbamat **24** erhalten. Als Nebenkomponente geht ein entsprechendes symmetrisches Harnstoffderivat **33** aus der Reaktion hervor. Dieses

ergibt sich aus der Addition von Wasser an das Isocyanat. Die daraus hervorgehende Carbaminsäure **2.6.1-5** ist instabil und zerfällt unter Ausstoß von CO₂ zum Amin. Durch dessen Addition an das Isocyanat wird das symmetrische Harnstoffderivat **33** gebildet. Schema 23 zeigt diese Sequenz am Beispiel von Phenylisocyanat unter Bildung von Diphenylharnstoff (DPH) **33-Ph**.



Schema 23: Bildung von Diphenylharnstoff aus Phenylisocyanat

Basische Reaktionsbedingungen führen zu einer 5-exo-dig Cyclisierung des initialen Propargylcarbamats **32** zu einem 5-Methylen-1,3-oxazolidin-2-on **2.6.1-5**.^[96-98] Diese Reaktion findet auch in Abwesenheit eines Metallkatalysators statt, in Einzelfällen sogar bei Raumtemperatur. Weitere Umwandlungen des Cyclisierungsprodukts unter Rutheniumkatalyse und in Anwesenheit einer Lewis-Säure sind nicht bekannt.^[8]

Aufgabenstellung

Carbamatfunktionalisierte Substanzen haben ein hohes synthetisches Potential. Die Chiralität der Allenylcarbamate bietet einen Ausgangspunkt für asymmetrische Synthese, wie z.B. die von Hoppe et al. beschriebene stereoselektive Ringschlussreaktionen zur Bildung von 5-Alkyliden-2-cyclopentenonen.^[99] Auf Basis bereits publizierter Carbamate sollen unter Verwendung von Katalysator **KA-2** die neuen Propargylalkohole, insbesondere die Terpenalkohole, mit Isocyanaten umgesetzt werden, um für Natur- und Wirkstoffsynthesen interessante, möglichst komplexe Strukturen zu erhalten.

2.3.1.1 Ergebnisse

Die im Rahmen dieses Teilgebiets untersuchten sekundären und tertiären Propargylalkohole sind in Abb. 2-19 als Überblick dargestellt. Die Umsetzungen der Alkohole, die Reaktionsbedingungen, sowie die Ergebnisse sind in Tab. 8 zusammengefasst.

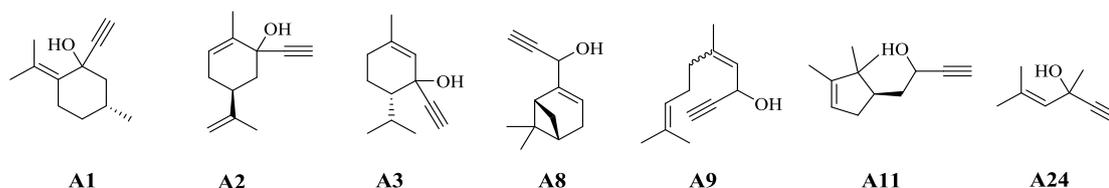
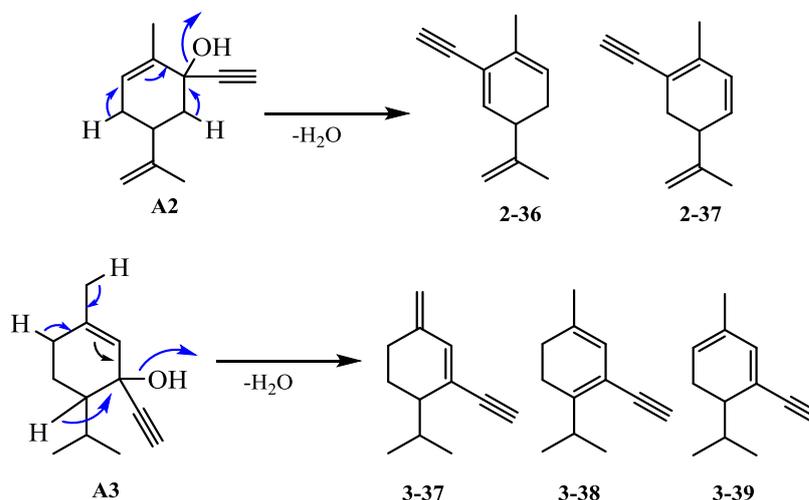
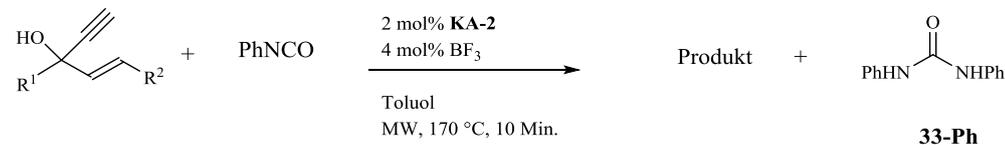
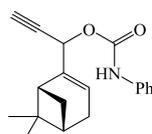
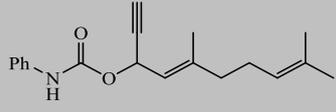
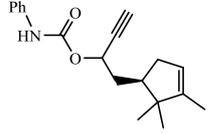
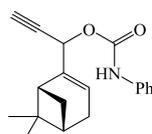
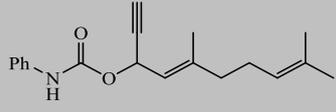
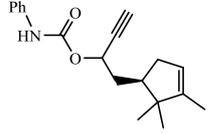
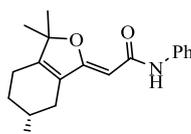
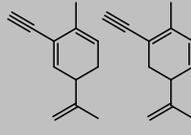
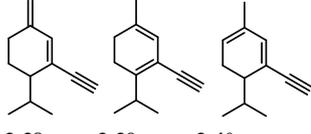
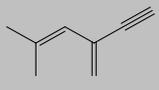
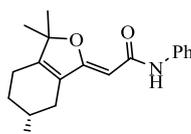
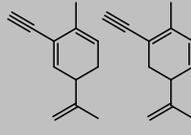
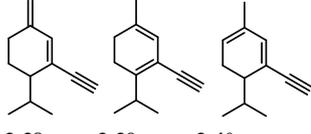
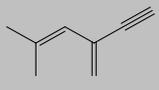
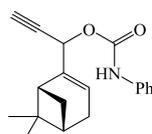
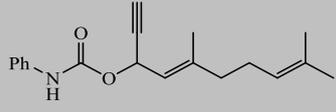
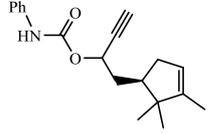
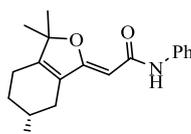
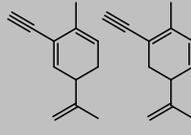
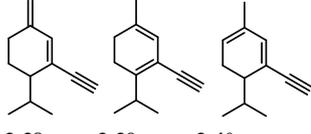
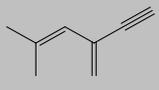


Abb. 2-19 Mit Isocyanaten untersuchte sekundäre und tertiäre Propargylalkohole

Insgesamt lassen sich keine katalytischen Reaktionen, mit Ausnahme der von **A1**, beobachten. Die Bildung der Carbamate **32** aus den sekundären Propargylalkoholen findet auch ohne Katalysator, teils auch schon bei Raumtemperatur, statt. Sie stellt den initialen Schritt für die im Schema 22 dargestellte Generierung von Allencarbamaten **24** dar. Die Reaktionen bleiben auf dieser Stufe stehen. DPH **33-Ph** wird in allen Fällen gebildet, obwohl sich diesbezüglich unterschiedliche Selektivitäten zeigen. Während aus dem Myrtenalkohol **A8** Carbamat **8-32** noch in moderater Ausbeute erhalten wird, zeigt sich eine Selektivitätsumkehr bei der Umsetzung des Citralsubstrats **A9**. Hier wird fast ausschließlich DPH gebildet, während Carbamat **9-32** nur in Spuren detektiert wird. Alkohol **A11** hingegen wird nahezu vollständig in das Carbamat **11-32** transformiert. Die tertiären Propargylalkohole aus Carvon **A2** und Piperiton **A3** eliminieren unter den angegebenen Reaktionsbedingungen, wie in Schema 24 dargestellt. Es ist wahrscheinlich, dass die Eliminierung durch Zugabe des sauren Additivs eingeleitet wird. Analoge Versuche mit TFA als saurem Additiv führen zum gleichen Ergebnis.

Schema 24: Eliminierungssequenzen von **A2** und **A3**

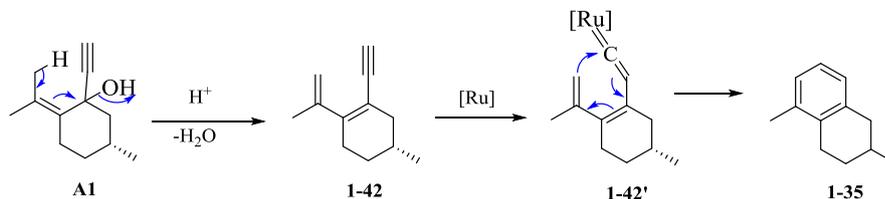
Tab. 9 Ergebnisse der katalytischen Reaktionen sekundärer und tertiärer Propargylalkohole mit Phenylisocyanat

																												
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Nr.</th> <th>Alkohol</th> <th>Struktur, Ergebnis und Ausbeute [%]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td> <td>A8</td> <td>  8-32 (25%)* (<i>dr</i> 1:4.3) 33-Ph (60)** </td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>A9</td> <td>  9-32 (Sp.) 33-Ph (89)** </td> </tr> <tr> <td>5</td> <td>A11</td> <td>  11-32 (80)** (<i>dr</i> 1:1.1) 33-Ph (Sp.) </td> </tr> </tbody> </table>	Nr.	Alkohol	Struktur, Ergebnis und Ausbeute [%]	1	A8	 8-32 (25%)* (<i>dr</i> 1:4.3) 33-Ph (60)**	2	A9	 9-32 (Sp.) 33-Ph (89)**	5	A11	 11-32 (80)** (<i>dr</i> 1:1.1) 33-Ph (Sp.)	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Nr.</th> <th>Alkohol</th> <th>Struktur, Ergebnis und Ausbeute [%]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>3</td> <td>A1</td> <td>  1-34-Ph (38)* 1-35 (10)* 33-Ph (Sp.) </td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>A2</td> <td>  2-36 2-37 33-Ph (23)** </td> </tr> <tr> <td>6</td> <td>A3</td> <td>  3-38 3-39 3-40 33-Ph (15)** </td> </tr> <tr> <td>7</td> <td>A24</td> <td>  24-41 33-Ph (15)** 24-34-Ph (Sp.) </td> </tr> </tbody> </table>	Nr.	Alkohol	Struktur, Ergebnis und Ausbeute [%]	3	A1	 1-34-Ph (38)* 1-35 (10)* 33-Ph (Sp.)	4	A2	 2-36 2-37 33-Ph (23)**	6	A3	 3-38 3-39 3-40 33-Ph (15)**	7	A24	 24-41 33-Ph (15)** 24-34-Ph (Sp.)
Nr.	Alkohol	Struktur, Ergebnis und Ausbeute [%]																										
1	A8	 8-32 (25%)* (<i>dr</i> 1:4.3) 33-Ph (60)**																										
2	A9	 9-32 (Sp.) 33-Ph (89)**																										
5	A11	 11-32 (80)** (<i>dr</i> 1:1.1) 33-Ph (Sp.)																										
Nr.	Alkohol	Struktur, Ergebnis und Ausbeute [%]																										
3	A1	 1-34-Ph (38)* 1-35 (10)* 33-Ph (Sp.)																										
4	A2	 2-36 2-37 33-Ph (23)**																										
6	A3	 3-38 3-39 3-40 33-Ph (15)**																										
7	A24	 24-41 33-Ph (15)** 24-34-Ph (Sp.)																										

*Ausbeuten isolierte Substanz; Ausbeute bezogen auf Alkohol; **NMR-Ausbeute bestimmt mittels eines internen Standards

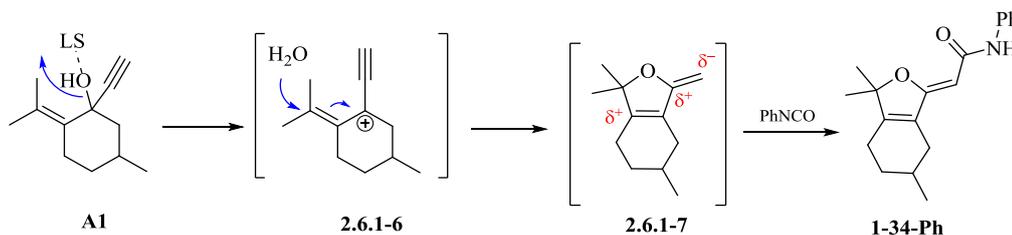
Umsetzungen von **A1** und **A24** mit verschiedenen Kombinationen aus Katalysator und sauren Additiven, wie TFA oder $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, ohne Zugabe des Isocyanats sollen Aufschluss bezüglich der Eliminierungen geben. Die Umsetzung von **A24** mit Standardkatalysator und $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ deutet ebenfalls auf eine Eliminierung des Mesitylalkohols zu Verbindung **24-41** hin. Der Propargylalkohol aus Pulegon **A1** bildet

unter sauren Bedingungen auch ein Eliminierungsprodukt **1-42**, aber grundsätzlich als Nebenkomponente. Eine Cycloisomerisierung zu **1-35** erfolgt nur in Anwesenheit des Standardkatalysators. Der Mechanismus für die rutheniuminitialisierte Aromatisierung ist in Schema 25 dargestellt. Ein elektrocyclischer Ringschluss aus der Vinylidenspezies **1-42'** führt unter Aromatisierung zu **1-35**.



Schema 25: Eliminierung von **A1** mit anschließender rutheniumkatalysierter Cycloisomerisierung zu **1-35**

Wie bereits erwähnt, bildet **A1** eine Ausnahme. Das aus der Reaktion hervorgegangene 2,5-Dihydrofuranderivat **1-34-Ph** ist unerwartet und interessant. Mechanistisch ist die in Schema 26 dargestellte Sequenz denkbar.



Schema 26: Bildung von Verbindung **1-34-Ph** aus Alkohol **A1**

Eindeutig ist, dass eine Cyclisierung des Alkohols zum Dihydrofuranderivat **2.6.1-7** stattfindet. Hinweise auf diese Zwischenstufe zeigen sich in den spektroskopischen Rohdaten. Isoliert werden konnte **2.6.1-7** nicht. Die Bildung dieser Zwischenstufe könnte über ein intermediäres Kation **2.6.1-6** erklärt werden. Nach der Aktivierung der Alkoholfunktion durch den Co-Katalysator als Lewis-Säure käme es formal zu einer 1,3-Verschiebung der OH-Gruppe. Durch eine 5-exo-dig-Cyclisierung ergäbe sich aus dem tertiären Kation **2.6.1-7**. Das in situ erzeugte Nucleophil reagiert mit dem elektrophilen Isocyanat zu Produkt **1-34-Ph**. Ohne Katalysator und $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ findet diese Reaktion nicht statt. Inwiefern der Rutheniumkatalysator beteiligt ist, konnte im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen nicht geklärt werden.

Die unterschiedliche Reaktivität im Vergleich zu den anderen tertiären Alkoholen **A2** und **A3** könnte sich auf die geminal disubstituierte Doppelbindung zurückführen lassen.

Um weitere Substanzen vom Typ **34** zu erhalten, wird das strukturell ähnliche Substrat **A24** als terminal disubstituiertes Eninol in die Untersuchungen einbezogen. Dabei gibt es zwar Hinweise auf ein entstandenes 2,5-Dihydrofuranderivat **24-34-Ph**, allerdings ist die Reaktion hinsichtlich der Selektivität und der Ausbeute nicht mit der Reaktion von **A1** vergleichbar. Es kommt hauptsächlich zur Eliminierung.

Ein möglicher Grund für die abweichende Reaktivität von **A1** könnte sein, dass es sich hierbei um das einzige untersuchte Derivat mit einer tetrasubstituierten Doppelbindung handelt.

Bei früheren Untersuchungen wurden aus Propargylalkoholen Allencarbamate unter Rutheniumkatalyse erfolgreich hergestellt. Deren Darstellung wurde bei einer Temperatur von 100 °C durchgeführt. Die Tatsache, dass sich die analoge Umwandlung der neuen Propargylalkohole nicht nachweisen lässt, könnte in der Verwendung eines anderen Temperaturfensters und dem Einsatz von Mikrowellenstrahlung begründet liegen.

Eine Variation der Isocyanate führt zu den in Tab. 10 zusammengefassten Ergebnissen. Eine Reaktion mit Cyclohexylisocyanat findet eindeutig nicht statt. Hier sind höchstwahrscheinlich sterische Gründe ausschlaggebend. Die Umsetzung von **A1** mit Naphthylisocyanat bringt das 2,5-Dihydrofuranderivat **1-34-Naph** hervor. Hauptprodukte der Umsetzungen mit Allyl- und Benzylisocyanat sind die jeweiligen Harnstoffderivate **33**. 2,5-Dihydrofuranderivate **34** oder Allencarbamate **24** können nicht eindeutig nachgewiesen werden. Die Ergebnisse lassen die Schlussfolgerung zu, dass aromatisch substituierte Isocyanate für diese Art der Reaktion bevorzugt sind.

Die Verbindung **1-34-Ph** zeigt in einem ersten biologischen Screening eine cytotoxische Aktivität (siehe Abschnitt 4.5.1).

Tab. 10 Ergebnisse der katalytischen Reaktionen von **A1** und **A24** mit unterschiedlichen Isocyanaten

Nr.	Alkohol	Isocyanat	Ergebnis	Nr.	Alkohol	Isocyanat	Ergebnis
1	A1	Allyl	33-Allyl (20)** 1-35 (10)* 33-Allyl (Sp.)	5	A24	Allyl	33-Allyl (23)** 24-34-Allyl (Sp.) 24-41 (Sp.)
2	A1	Benzyl	1-35 (18)* 33-Bz (15)** 1-34-Bz (Sp.)	6	A24	Benzyl	33-Bz (23)** 24-34-Bz (Sp.) 24-41 (Sp.)
3	A1	Cyclohexyl	k.R.				
4	A1	Naphthyl	1-34-Naph (21)* 1-35 (15)* 33-Naph (Sp.)				1-34-Naph

*Ausbeuten isolierte Substanz; Ausbeute bezogen auf Alkohol; **NMR-Ausbeute bestimmt mittels eines internen Standards

Zusammenfassung

Sekundäre Vertreter liefern hauptsächlich die initial gebildeten Propargylcarbamate **32**, die nicht auf den Katalysator zurückzuführen sind. Es wird keine Reaktivität in Anwesenheit von **KA-2** beobachtet. Tertiäre Derivate zeigen mit Phenylisocyanat keine Reaktion. Stattdessen kommt es zu Eliminierungen, wobei es insbesondere beim Carvon- **A2** und Piperitonderivat **A3** keine bevorzugte Eliminierungsrichtung zu geben scheint. Das Pulegonderivat **A1** eliminiert ebenfalls zu **1-42** und bringt in Anwesenheit von **KA-2** nach Cyclisierung und anschließender Aromatisierung Verbindung **1-35** hervor.

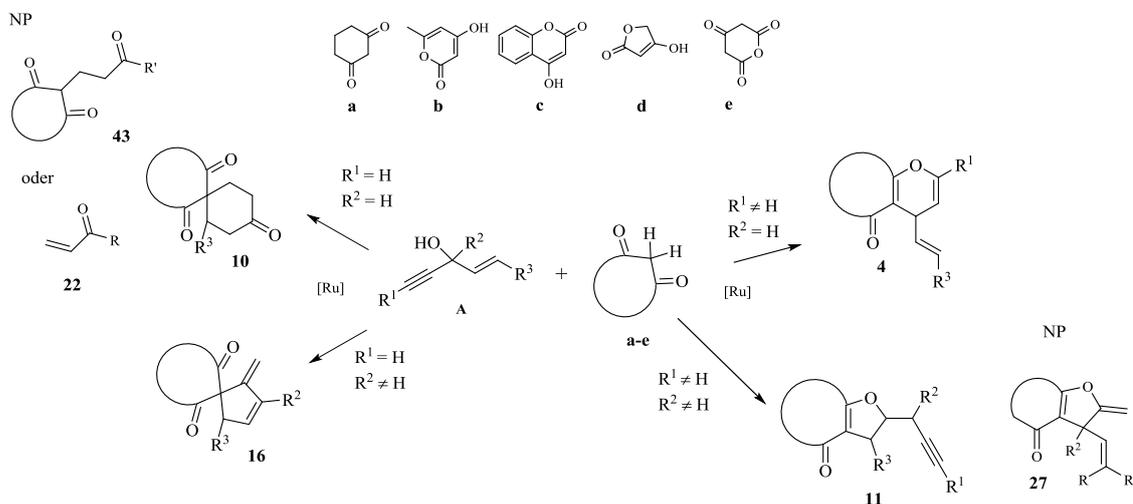
Erwartete Allencarbamate **24** werden nicht beobachtet. Unterschiede bei Art und Dauer des Energieeintrags könnten die Ursache dafür sein.

Die Reaktion von **A1** mit Phenylisocyanat in Anwesenheit von $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ erzeugt ein 2,5-Dihydrofuran-derivat **1-34-Ph** als neues Strukturmotiv. Das strukturell ähnliche Substrat **A24** zeigt unter gleichen Bedingungen eine ähnliche Reaktivität, ist aber in Selektivität und Ausbeute nicht vergleichbar. Ein möglicher Grund für die abweichende Reaktivität von **A1** könnte die tetrasubstituierte Doppelbindung sein.

Eine Variation der Isocyanate zeigt eine mögliche Bevorzugung arylsubstituierter Isocyanatderivate. Unter gleichen Bedingungen wird Produkt **1-34-Naph** aus der Umsetzung mit Naphthylisocyanat erhalten. Während gegenüber dem sterisch anspruchsvollen Cyclohexylisocyanat keine Reaktion beobachtet wird, bilden sich unter Verwendung von Allyl- und Benzylisocyanat nur Spuren der Derivate **34**.

2.3.2 1,3-Dicarbonylverbindungen und Carbonsäurederivate

Rutheniumkomplexe mit redoxgekoppelten Cyclopentadienonliganden der Serie **KA** katalysieren selektive, atomökonomische Transformationen von insbesondere 1-Vinylpropargylalkoholen mit cyclischen 1,3-Dicarbonylverbindungen^[11] und Carbonsäuren.^[9] Die Reaktionspfade sind von den Substitutionsmustern der Alkohole abhängig. Als Überblick dazu dient Schema 27.

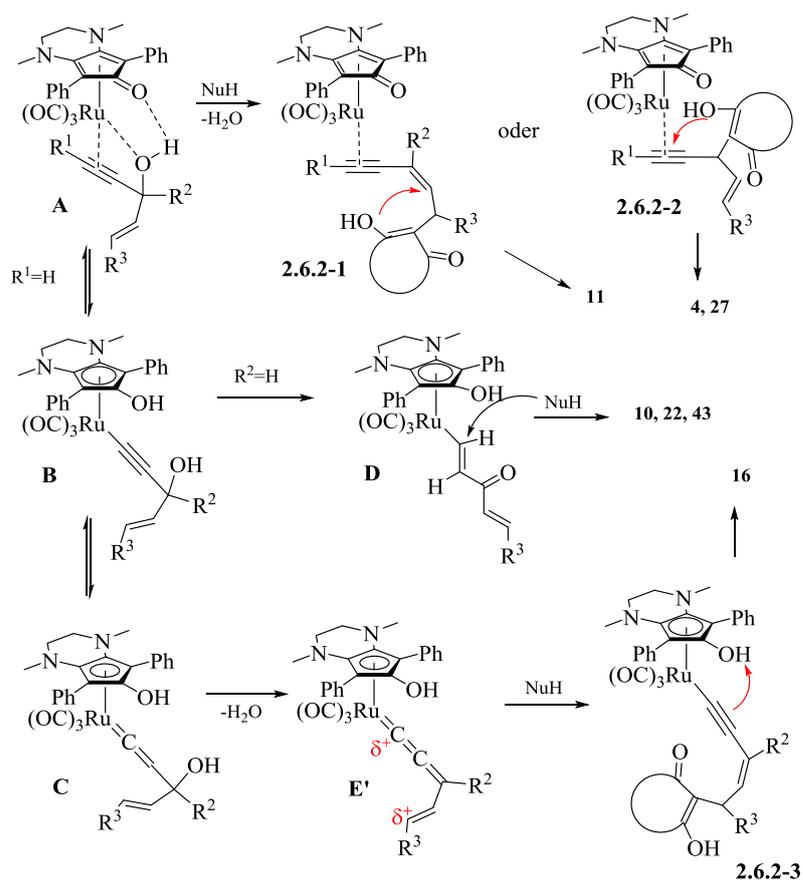


Schema 27: Rutheniumkatalysierte Transformationen von 1-Vinylpropargylalkoholen **A** mit cyclischen 1,3-Dicarbonylverbindungen (**a-e**)^[11]

Aus Umsetzungen von Propargylalkoholen mit cyclischen 1,3-Dicarbonylverbindungen lassen sich, je nach Substitutionsmuster des Alkohols, neben alkinsubstituierten Dihydrofuranen **11** und 4H-Pyranen **4** auch Spirocyclopentene **16** und Carbospirotrione **10** generieren. Die Bildung von **16** erfolgt über eine Allylierungs-Cyclisierungs-Sequenz.^[11, 60, 61]

Erweiternd zum allgemeinen Mechanismus (Abschnitt 1.4, Schema 7, S. 14) sind die postulierten katalytischen Transformationen mit 1,3-Dicarbonylverbindungen in Schema 28 dargestellt. Das chelatisierte Substrat koordiniert am Komplex und führt zum aktivierten π -Komplex **A**. Der nucleophile Angriff der cyclischen 1,3-Dicarbonylverbindung erzeugt durch Wasserabspaltung den π -Komplex **2.6.2-1** bzw. **2.6.2-2**, wobei letzterer bevorzugt von internen sekundären Derivaten gebildet wird.

Interne tertiäre Substrate bilden aus **2.6.2-1** über eine 5-exo-trig-Cyclisierung als Hauptprodukt Verbindung **11**. Dagegen werden 4*H*-Pyrane **4** als Hauptprodukt interner sekundärer Alkohole über eine 6-endo-dig-Cyclisierung aus Komplex **2.6.2-2** gebildet. Weiterhin kann **2.6.2-2** auch über eine 5-exo-dig-Reaktion zur Nebenkomponente **27** cyclisieren. Ausgehend von terminalen Substraten steht der π -Komplex **A** im Gleichgewicht mit dem Alkinylkomplex **B** und dem Vinylidenkomplex **C**, was durch Markierungsexperimente nachgewiesen ist.^[10] Geht Alkinylkomplex **B** aus terminalen sekundären Substraten hervor, kommt es zu einer 1,2-Wasserstoffverschiebung, die zum Alkenylkomplex **D** führt. Der anschließende nucleophile Angriff führt zum Redoxisomerisierungsprodukt **22**. Bei internen sekundären Substraten findet keine Redoxisomerisierung statt. Markierungsexperimente deuten auf ein Alkinylintermediat hin.^[10] Bei terminalen tertiären Substraten wird davon ausgegangen, dass sich der Allenylidenkomplex **E'** leicht aus dem Vinylidenkomplex **C** bildet. Der nucleophile Angriff und eine 5-enol-exo-dig-Cyclisierung über die Alkynylspezies **2.6.2-3** erzeugen Produkt **16** als Hauptprodukt.^[11]



Schema 28: Postulierter Mechanismus der katalytischen Transformation mit cyclischen 1,3-Dicarbonylverbindungen^[11]

Aufgabenstellung

1,3-Dicarbonylverbindungen können als vinyloge Säuren verstanden werden. Davon ausgehend stellen sie für die hier betrachteten rutheniumkatalysierten Reaktionen eine interessante Gruppe von Nucleophilen dar. Deren Reaktivität gegenüber den neu hergestellten Substraten unter standardkatalytischen Bedingungen soll untersucht werden.

2.3.2.1 Ergebnisse

Die Umsetzungen sekundärer und tertiärer Propargylalkohole werden separat betrachtet. Die in diesem Abschnitt untersuchten sekundären Propargylalkohole sind in Abb. 2-20 dargestellt.

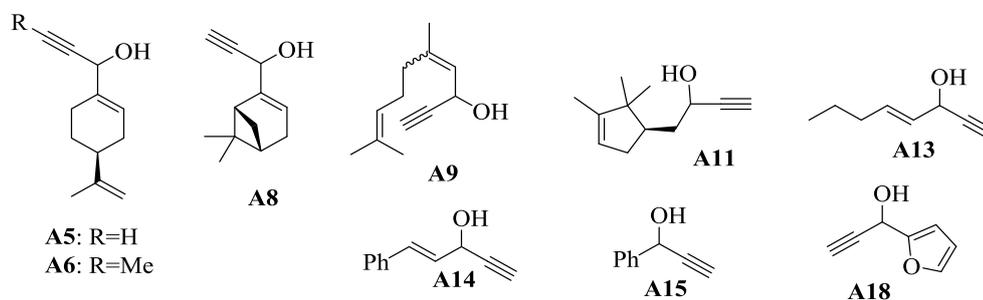


Abb. 2-20 Die mit cyclischen 1,3-Dicarbonylverbindungen untersuchten sekundären Propargylalkohole

Als Nucleophile werden die folgenden cyclischen 1,3-Dicarbonylverbindungen eingesetzt (Abb. 2-21).

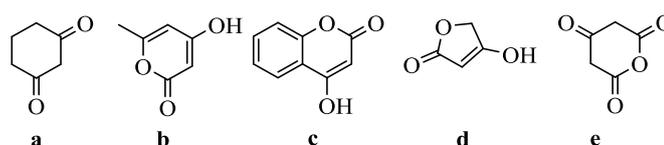


Abb. 2-21 Als Nucleophile untersuchte cyclische 1,3 Dicarbonylverbindungen

Die Umsetzungen der sekundären Alkohole unter optimierten Reaktionsbedingungen und die daraus hervorgehenden Verbindungen sind in Tab. 11 zusammengefasst und in der nachstehenden Abb. 2-22 dargestellt.

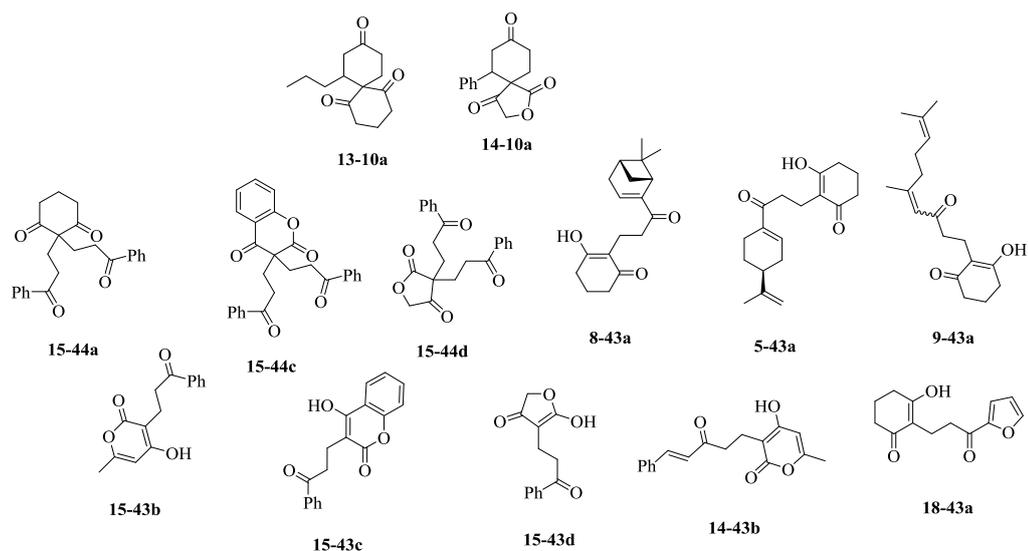
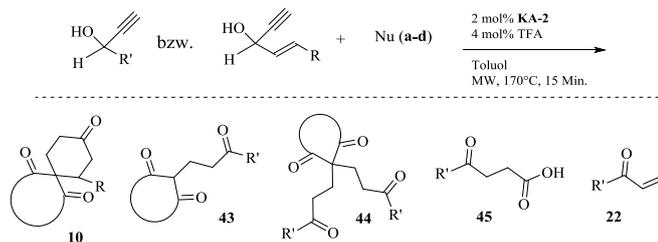


Abb. 2-22 Neuartige Produkte aus rutheniumkatalysierten Umsetzungen sekundärer Propargylalkohole mit cyclischen 1,3-Dicarbonylverbindungen

Tab. 11 Standardkatalytische Umsetzungen sekundärer Propargylalkohole mit cyclischen 1,3-Dicarbonylverbindungen

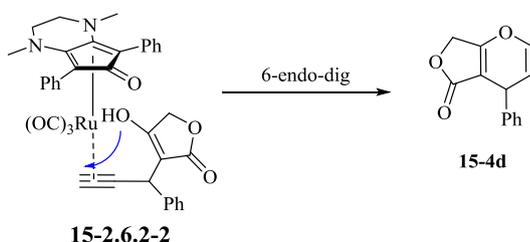


Nr.	Alkohol	Produkte			
		a [%]	b [%]	c [%]	d [%]
1	A13	13-10a (45) ^[b]	n.d.	n.d.	n.d.
2	A14	14-10a (85) ^[a]	14-43b (23) ^[b]	14-43c (40) ^[b]	14-10d (25) ^[b] (<i>dr</i> 1:9.5)
		14-43a (10) ^[aq]			
3	A15	15-43a (60) ^[a]	15-43b (39) ^[b]	15-43c (15) ^[b]	15-43d (40) ^[a]
		15-44a (25) ^[b]		15-44c (5) ^[b]	
		15-45 (15) ^[b]		15-44d (6) ^[b]	
4	A11	11-22 (90) ^[a]	n.d.	n.d.	n.d.
		11-43a (Sp.) ^[a]			
5	A18	18-43a (31) ^[a]	n.d.	n.d.	n.d.
6	A8	8-43a (20) ^[b]	n.d.	n.d.	n.d.
7	A9	9-43a (60) ^[a]	n.d.	n.d.	n.d.
8	A5	5-43a (68) ^[b] (2ds)(1:3)	n.d.	n.d.	n.d.

[a] NMR-Ausbeute mittels internem Standard ermittelt; [b] Ausbeute isoliertes Produkt

Alkohol **A11** zeigt nach der Umsetzung mit **a** nur Spuren vom Erwartungsprodukt **11-43a**. Als Hauptprodukt wird die Vorstufe, das Redoxisomerisierungsprodukt **11-22**, erhalten. Das deutet auf eine eher langsam ablaufende Addition hin. Die untersuchten Terpendervative **A5**, **A8** und **A9** zeigen neben den nicht vollständig abreagierten Redoxisomerisierungsprodukten **22** die Monoadditionsprodukte **43**. Eine weiterführende Testreaktion von **A9** mit 4-Methoxy-3-pyrrolin-2-on als alternatives Nucleophil lässt keine erfolgte Umsetzung erkennen.

Nicht in allen Fällen kommt es nach der Bildung von Additionsprodukt **43** zur abschließenden Cyclisierung. Auch Diadditionsprodukte **44** treten auf. Des Weiteren wird bei der Umsetzung von **A15** 4-Oxo-4-phenylbutansäure **15-45** als Nebenprodukt beobachtet, welches insbesondere nach der SC-Reinigung entsteht. Die Entstehung des Nebenproduktes ist nicht geklärt. **A15** liefert das Pyran **15-4d** als Nebenprodukt über eine 6-endo-dig-Cyclisierung des propargylierten Nucleophils (Schema 29).



Schema 29: Bildung von Produkt **15-4d** aus Intermediat **15-2.6.2-2** (Vgl.) aus der Umsetzung von Alkohol **A15** mit Tetronsäure

Als internes Derivat zeigt Alkohol **A6** unter standardkatalysierten Bedingungen die gleiche Aktivität wie unter Verwendung der neuen Aminkatalysatoren (Tab. 8; Abschnitt 2.2.5.2), hier aber mit geringeren Ausbeuten. Als Hauptprodukte werden die 4*H*-Pyrane **6-4b** und **6-4c** erhalten.

Die mit cyclischen 1,3-Dicarbonylverbindungen untersuchten tertiären Alkohole sind in Abb. 2-23 dargestellt. Die sich anschließende Tab. 12 zeigt eine Zusammenfassung der untersuchten Reaktionen.

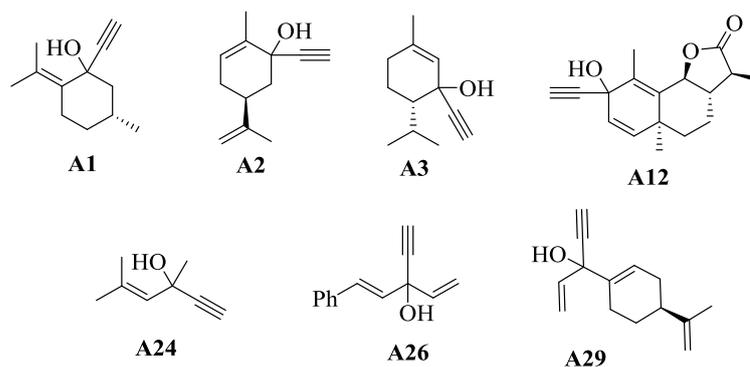
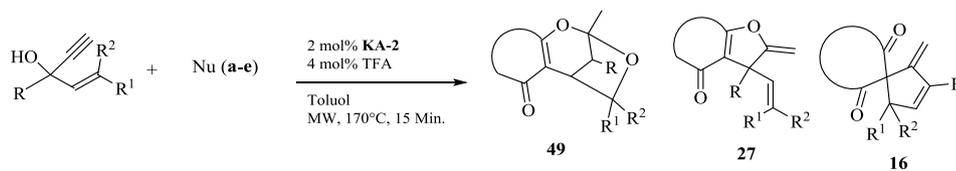


Abb. 2-23 Mit cyclischen 1,3-Dicarbonylverbindungen untersuchten tertiären Propargylalkohole

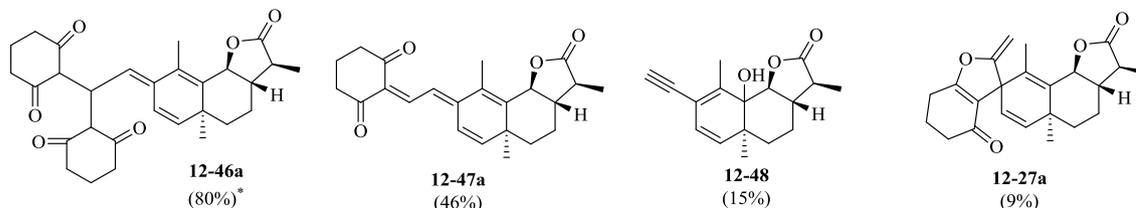
Tab. 12 Standardkatalytische Umsetzungen tertiärer Propargylalkohole mit cyclischen 1,3-Dicarbonylverbindungen



Nr.	Alkohol	Produkte				
		a [%]	b [%]	c [%]	d [%]	e [%]
1	A26	k.R.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2	A29	k.R.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
3	A12	12-46a (80) ^[a] 12-47a (46) ^[b] 12-48 (15) ^[b] 12-27a (9%) ^[b]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
4	A2	2-36 2-37	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
5	A3	3-38 3-39 3-40	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
6	A1	1-35 ^{*[a]} (20)	1-16b (15) ^{*[b]} 1-35 ^{*[a]} (10) 1-49b (5) ^{*[b]}	1-35 ^{*[b]} (9) 1-49c (<5) ^{*[b]} 1-16c (Sp.)	1-50d (38) ^{*[b]} 1-16d (19) ^[b] (1:1.3) 1-35 ^{*[b]} (20)	unb.*
7	A24	n.d.	24-49b (26) ^[b] (1ds)	24-49c (24) ^[b] 24-27c (17) ^[b]	24-16d (10) ^[b]	unb.*

[a] NMR-Ausbeute bestimmt mit Hilfe eines internen Standards; [b] Ausbeute isoliertes Produkt; * abweichende Reaktionsbedingungen: MW 10 Min 150°C

Die Alkohole **A26** und **A29** zeigen bei den Umsetzungen mit 1,3-Cyclohexandion **a** keine Reaktivität. **A12** weist im Rohspektrum auf eine andere interessante Variante eines Diadditionsprodukts **12-46a** hin. Nach SC-Reinigung wird das Monoaddukt **12-47a** erhalten. Das erwartete Produkt **12-27a** stellt hier eine Nebenkomponente dar. Ein weiteres Nebenprodukt ist das Alkin **12-48**. Dessen Bildung kann über eine 1,3-Wanderung der Hydroxygruppe des Eduktalkohols **A12** erklärt werden.



*NMR Ausbeute bestimmt mittels internem Standard

Abb. 2-24 Produkte aus der Umsetzung des Santoninpropargylalkohols mit 1,3-Cyclohexandion: Rohprodukt **12-46a**, Produkt **12-47a** nach SC- Reinigung, Alkin **12-48**, Nebenprodukt **12-27a**

Die Alkohole aus Carvon und Piperiton **A2** und **A3** eliminieren unter den angegebenen Bedingungen zu **2-36** und **2-37** sowie **3-38**, **3-39** und **3-40** (Schema 24). Zusätzliche Umsetzungen von **A1** und **A24** mit 3,5-Dimethoxyphenol zeigen keine katalytische Reaktivität. Auch mit 4-Methoxy-3-pyrrolin-2-on als alternativem Nucleophil wird keine Reaktion beobachtet.

Umsetzungen von **A1** und **A24** mit Nucleophil **e** zeigen in beiden Fällen Reaktivität, allerdings sind die Reaktionen unselektiv, was sich auf die ausgeprägte Reaktivität von **e** zurückführen lässt. Auch Alkohol **A1** eliminiert unter Ausbildung von Aromat **1-35** (Schema 25). Dennoch werden aus den Umsetzungen des Pulegonalkohols hochinteressante Verbindungen erhalten, die in der folgenden Abb. 2-25 dargestellt sind.

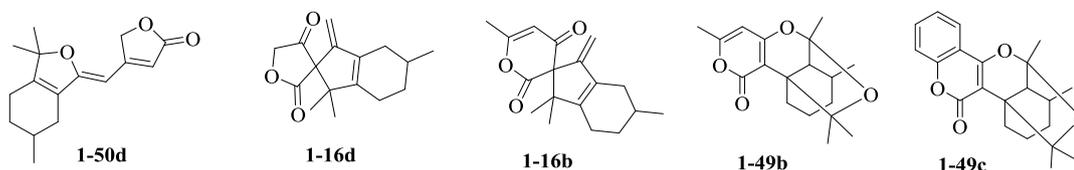


Abb. 2-25 Produkte aus den rutheniumkatalysierten Umsetzungen des Pulegonpropargylalkohols mit cyclischen 1,3-Dicarbonylverbindungen

Während eine Addition von **b** oder **c** schnell verläuft, dominiert die Bildung des Aromaten **1-35** gegenüber der langsameren Addition von **a**. Die Struktur **49** wird auch bei den Reaktionen von Pulegonalkohol **A1** mit den Nucleophilen **b** und **c** gebildet. Umsetzungen von **A1** liefern weiterhin die Spiroprodukt **1-16b** und **1-16d**.

Reaktionen von **A24** sind zum Teil bereits literaturbekannt, allerdings nicht unter Mikrowellenbedingungen.^[11] Bei der Reaktion in der Mikrowelle kommt es zu einer Selektivitätsumkehr.

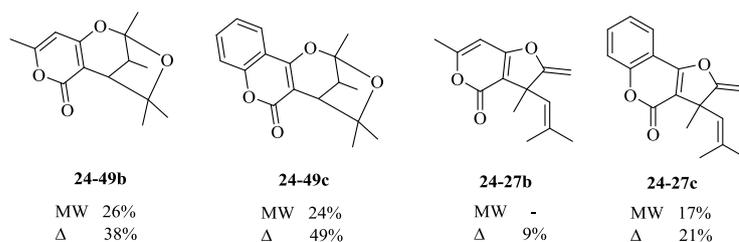
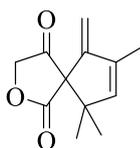


Abb. 2-26 Vergleich der Ausbeuten der Produkte **24-49** und **24-27** in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen

Die Acetale **24-49** werden bei thermischer Reaktionsführung als Hauptprodukte gebildet. Unter Mikrowellenbedingungen liegen Acetal **24-49c** und Dihydrofuranerivat **24-27c** in annähernd gleichem Verhältnis nebeneinander vor. **24-49c** wird unter thermischen Bedingungen sogar in doppelter Ausbeute erhalten im Vergleich zur Mikrowellensynthese.

Während die Umsetzungen von **A1** und **A24** mit **d** beide das jeweilige erwartete Spiroprodukt **16d** hervorbringen, wird aus **A1** Produkt **1-50d** als Hauptkomponente erhalten. Die Bildung der Verbindung könnte mit der bereits in Schema 26, Abschnitt 2.3.1, S. 59 dargestellten Zwischenstufe **2.6.1-8** erklärt werden. Eine Folgeumsetzung von **1-50d** mit einer katalytischen Menge p-TsOH ist unselektiv, liefert aber Hinweise auf eine Öffnung des Lactons.

Für Verbindung **24-16d** (Abb. 2-27) lässt sich nach ersten biologischen Untersuchungen eine cytotoxische Aktivität erkennen (siehe Abschnitt 0).



24-16d

Abb. 2-27 Verbindung **24-16d**

Zusammenfassung

Die Untersuchung der Reaktionen sekundärer Propargylalkohole zeigen bereits bekannte Reaktivitäten unter Ausbildung von Monoadditions- **43** bzw. Diadditionsprodukten **44** und Spiroverbindungen **10**. Die Ausweitung der Untersuchungen auf Terpenalkohole liefert unterschiedliche entsprechende Monoadditionsprodukte. Abschließende Cyclisierungen werden hier höchstwahrscheinlich aus sterischen Gründen nicht beobachtet. Interne Derivate zeigten ebenfalls bekannte Reaktivitäten. Rückblickend auf Abschnitt 2.2.5.2 zeigen sich durch die Verwendung von Aminkatalysatoren **KE** zum Teil bessere Ausbeuten als unter standardkatalytischen Bedingungen.

Die Untersuchungen tertiärer Terpenpropargylalkohole deuten auch in diesem Zusammenhang auf bereits erläuterte Eliminierungen hin. Die Derivate **A2** und **A3** eignen sich offensichtlich nicht für die standardkatalytischen Transformationen. Aus **A1** lassen sich neben dem wiederholt auftretenden aromatischen Nebenprodukt **1-35** unterschiedliche Acetalstrukturen **49** sowie Spirocyclopentene **16** erzeugen. Außerdem wird das 2,5-Dihydrofuranderivat **1-50d** als Produkt der Reaktion von Tetransäure mit **A1** erhalten. Verbindung **24-49b** wird sogar diastereomerenrein erhalten.

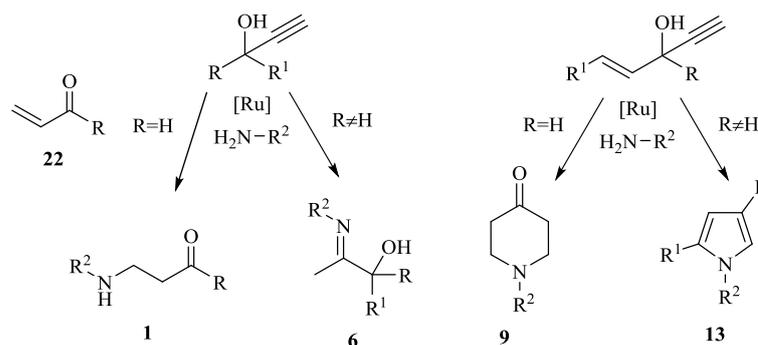
Das für tertiäre Propargylalkohole erwartete Produkt **12-16a** aus dem Santoninderivat **A12** wird nur als Unterschusskomponente erhalten. **A12** zeigt als alleiniger tertiärer Vertreter ebenfalls ein Diadditionsprodukt **12-46a**, welches aufgrund seiner Hydrolyseempfindlichkeit bei der SC-Reinigung ein Dionfragment eliminiert. Das erhaltene Monoprodukt **12-47a** stellt eine sehr interessante Struktur auf Grund seiner Mehrfachkonjugation dar.

2.3.3 Stickstoffnucleophile

2.3.3.1 Amine

Die Verwendung von Aminnucleophilen ermöglicht die Darstellung pharmazeutisch relevanter Heterocyclen und alkaloidanaloger Strukturen. Im Rahmen der Forschung in unserem Arbeitskreis bieten sie die Möglichkeit ein Stickstoffatom in komplexe Strukturen zu integrieren, um Vorläufer für Natur- und Wirkstoffe zu generieren.

Rutheniumkomplexe mit redoxgekoppelten Cyclopentadienonliganden, wie **KA-2**, katalysieren selektive, atomökonomische Transformationen von Propargylalkoholen. Die Reaktionspfade sind durch die Substituenten der Alkohole determiniert. Als Überblick hierzu dient Schema 30.



Schema 30: Schematische Darstellung rutheniumkatalysierter Umsetzungen sekundärer und tertiärer Propargylalkohole mit Aminen

In Anlehnung an die gezeigten postulierten Katalyseintermediate (Abschnitt 1.4, Schema 7, S. 14) ergeben sich aus den Umsetzungen alkylierter sekundärer Propargylalkohole unter Rutheniumkatalyse β -Aminoketone **1**. Sekundäre 1-Vinylpropargylalkohole liefern cyclische β -Aminoketone **9**. Beide Produkte ergeben sich durch den nucleophilen Angriff des Amins an dem Redoxisomerisierungsintermediat **22**. Während alkylierte tertiäre Propargylalkohole in Anwesenheit eines Rutheniumkatalysators zum Iminoalkohol **6** transformiert werden, führt die Verwendung tertiärer 1-Vinylpropargylalkohole durch abschließende Cyclisierung zur Bildung hochsubstituierter Pyrrole **13**.

Aufgabenstellung

Für rutheniumkatalysierte Reaktionen stellen Amine interessante Stickstoffnucleophile dar. Sie tragen ein Stickstoffatom, welches nach Einführung in komplexe Strukturen einen möglichen Zugang zu alkaloidartigen natur- und wirkstoffanalogen Verbindungen ermöglichen könnte. Die Reaktivität von Aminen gegenüber der neuen Terpenpropargylalkohole soll in diesem Zusammenhang unter standardkatalytischen Bedingungen untersucht werden.

2.3.3.2 Ergebnisse

Die Umsetzungen, insbesondere der Terpenalkohole mit Anilin bzw. Benzylamin dienen im Rahmen dieser Arbeit als Grundlage. Die mit Aminen umgesetzten Alkohole sind in Abb. 2-28 dargestellt.

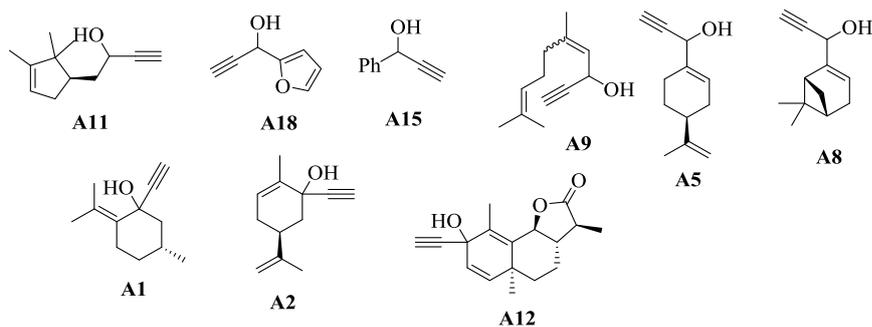
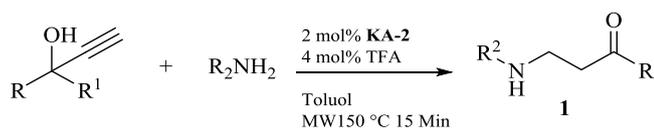


Abb. 2-28 Mit Aminen untersuchte Propargylalkohole

Die Umsetzungen der Substratalkohole mit unterschiedlichen Aminen, die Reaktionsbedingungen und die daraus hervorgehenden Verbindungen sind in Tab. 13 zusammengefasst.

Tab. 13 Umsetzungen der Alkohole mit Aminen unter Standardkatalyse



Nr.	Alkohol	Amin R ²	Produkt [%]	Nr.	Alkohol	Amin R ²	Produkt [%]
1	A1	Ph	k.R.* 1-42 (Sp)	7	A9	Ph	9-1 (31)**[a]
2	A1	Ph	k.R.* 1-42 (Sp)	8	A11	Ph	11-1 (30)**[a] (1ds)
3	A2	Bn	k.R.* 2-36 (Sp) 2-37 (Sp)	9	A18	Ph	18-1 (32)***[a]
4	A2	Bn	k.R.* 2-36 (Sp) 2-37 (Sp)	10	A15	Tryptamin	k.R.***
5	A5	Ph	5-1 (30) ^[a] (1ds)	11	A12	Ph	12-51 (25%) ^[a] 12-48 (15%) ^[a] 12-52 (12%) ^[a]
6	A8	Ph	8-1 (70)**[b] (1ds)				

*abweichende Reaktionsbedingungen MW 10 Minuten 150 °C, ** abweichende Reaktionsbedingungen MW 5 Minuten 170 °C, *** abweichende Reaktionsbedingungen MW 15 Minuten 170 °C, [a] Ausbeute isoliertes Produkt, [b] ¹JNMR-Ausbeute bestimmt mittels internem Standard

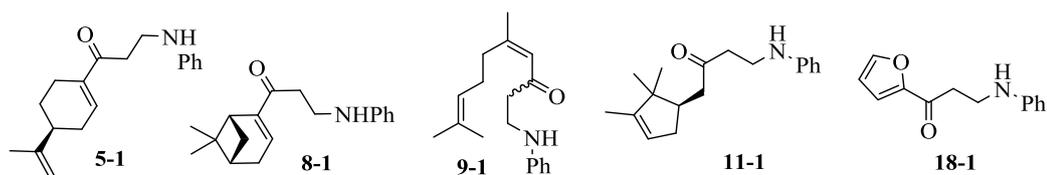
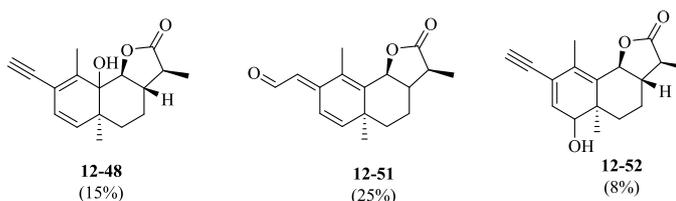


Abb. 2-29 Produkte aus den Umsetzungen sekundärer Propargylalkohole mit Anilin

Die sekundären Terpenalkohole **A5**, **A8** und **A9** sowie der aus α -Pinen abgeleitete Alkohol **A11** bringen β -Aminoketone **1** hervor, ebenso wie der Furfuralalkohol **A18**. Zwar handelt es sich um 1-Vinylpropargylalkohole, dennoch werden bei keiner Umsetzung cyclische Aminoketone **9** beobachtet. Der erhöhte sterische Anspruch könnte als Ursache angenommen werden. Interessanterweise zeigt sich bei der Reaktion von 1-Phenylprop-2-in-1-ol **A15** mit Tryptamin keinerlei Reaktivität. Dieser Alkohol bildet unter Standardkatalyse in der Regel quantitativ das Redoxisomerisierungsprodukt **15-22**. Auch hier scheint die Basizität des Amins durch Neutralisierung des Co-Katalysators die Umsetzung zu hemmen.

Die tertiären Alkohole aus Pulegon **A1** und Carvon **A2** zeigen unter den angegebenen Bedingungen keine Reaktivität. Die bereits erwähnten Eliminierungsprodukte **1-42** sowie **2-36** und **2-37** sind nur in Spuren detektierbar. Erklären lässt sich die Beobachtung durch die Basizität der Amine, die zur Neutralisierung des sauren Aktivierungsreagenz und damit zu einer eingeschränkten Aktivität des Rutheniumkatalysators führt.

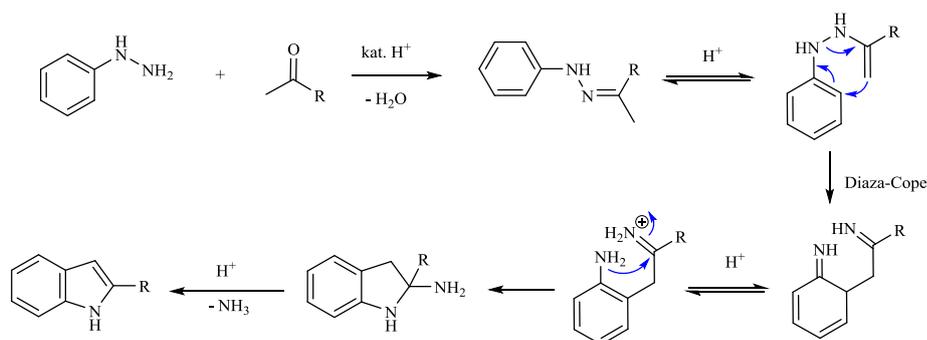
Die aus dem Santoninderivat **A12** hervorgehenden Produkte sind in Abb. 2-30 dargestellt. Als Hauptprodukt wird Aldehyd **12-51** erhalten, dessen Bildung sich über eine Meyer-Schuster-Umlagerung von **A12** erklären lässt. Hierbei handelt es sich um eine säurekatalysierte Umlagerung von Propargylalkoholen zu α,β -ungesättigten Ketonen.^[100] Als Nebenprodukt wird Alkin **12-48** erhalten, das sich aus einer 1,3-Wanderung der Hydroxygruppe ergibt, wie bereits im vorangegangenen Abschnitt 2.3.2 gezeigt. Nur bei der Reaktion mit einem Amin wird ein weiteres Alkin **12-52** als Nebenprodukt erhalten, dessen Bildung sich ebenfalls über eine 1,3-Wanderung der Hydroxygruppe erklären lässt. Es lässt sich eine Abhängigkeit der Wanderungsrichtung vom pH-Wert vermuten.

Abb. 2-30 Produkte aus der Kontrollreaktion von **A12** mit Anilin

2.3.3.3 Hydrazine

Die Reaktionen mit Aminen bringen interessante neue Struktur motive hervor. Dennoch stellt ihre Basizität einen limitierenden Faktor dar. Als weniger basische Alternative sollen Hydrazine als Aminderivate untersucht werden. Die nucleophilen Eigenschaften basieren auf dem α -Effekt, der die erhöhte Nucleophilie durch die Anwesenheit eines freien Elektronenpaares beschreibt.^[101, 102] Hydrazine werden als Wasserstoffquelle für Hydrierungen oder als Reduktionsmittel für Carbonylverbindungen (Wolf-Kishner-Reaktion) verwendet.^[103] Speziell werden Arylhydrazine für die Darstellung von Indolen eingesetzt.^[104]

Bei der Fischer-Indol-Synthese werden diese durch Umsetzung mit enolisierbaren Carbonylverbindungen säurekatalytisch zu Arylhydrazonen umgesetzt. Nach Tautomerisierung zum Enhydrazin erfolgt eine Diaza-Cope-Umlagerung zum Diimin, welches wiederum tautomerisiert. Die abschließende Cyclisierung führt nach säurekatalysierter Ammoniakabspaltung zum Indol.^[104-107]

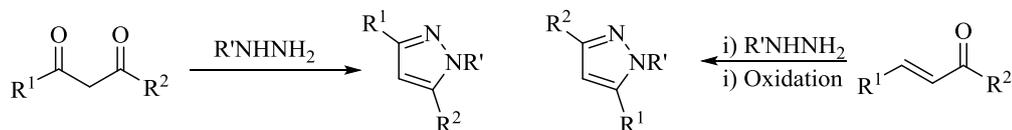


Schema 31 Fischer-Indol-Synthese^[107]

Hydrazinderivate stellen eine Ausgangskomponente für die Darstellung von Pyrazolen dar. So reagieren z.B. aliphatische Diazoverbindungen mit aktivierten Olefinen oder Alkinen zu Pyrazolen.^[103] Die Herstellung über 1,3-dipolare Cycloadditionen von Diazoalkanen bzw. Nitrilen mit Olefinen oder Alkinen ist hinsichtlich der Zugänglichkeit von 1,3-Dipolen limitiert.^[108, 109] Es sind auch Synthesen ausgehend von Propargylalkoholen bekannt. Die säurekatalytische Propargylierung eines geschützten Hydrazins mit anschließender baseninduzierter Cyclisierung kann zur Bildung von 3,5-disubstituierten 1*H*-Pyrazolen genutzt werden.^[110] Auch eine rutheniumkatalysierte Generierung polysubstituierter Pyrazole aus einem Hydrazinderivat mit einem Michael-Akzeptor unter photochemischen Bedingungen ist literaturbekannt.^[111]

Wie in Schema 32 gezeigt, werden Pyrazole klassisch durch Cyclokondensation von Hydrazinen mit 1,3-Dicarbonylverbindungen erhalten. Auch Acetylenketone bieten einen schnellen Zugang zu substituierten Pyrazolen.^[108, 112-114] Alternativ kann auch die

Verwendung von Enonen zielführend sein, allerdings bedarf diese Route eines zusätzlichen Oxidationsschritts.^[108, 111, 115-117]



Schema 32: Klassische Kondensation von 1,3-Diketonen bzw. Enonen zu Pyrazolen^[109]

Aufgabenstellung

Pyrazole stellen unter pharmakologischem Gesichtspunkt ein weitverbreitetes Strukturmotiv dar, welches sich sowohl in agrarchemischen als auch in pharmazeutischen Produkten wiederfindet. Die pharmakologischen Eigenschaften sind weitläufig. Sie reichen von antibakteriellen, antiviralen, antientzündlichen und antituberkulösen bis hin zu antifungialen und anticancerogenen Wirkungsweisen.^[108, 118] Durch die Verwendung einfach zugänglicher Edukte soll das nucleophile Potential von Hydrazinen im Rahmen rutheniumkatalysierter Transformationen mit Propargylalkoholen hin zu Pyrazolen untersucht werden.

2.3.3.4 Ergebnisse

In der folgenden Abb. 2-31 sind die mit Hydrazinen umgesetzten Alkohole dargestellt.

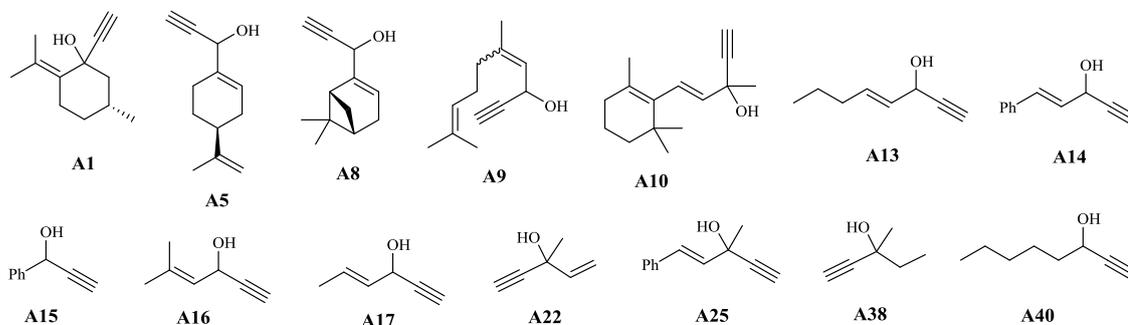
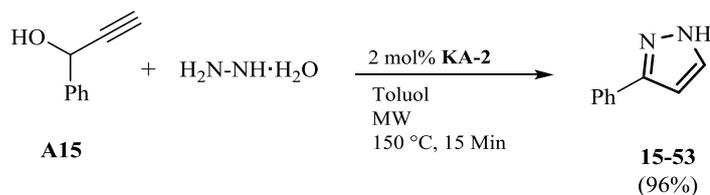


Abb. 2-31 Mit Hydrazinen untersuchte Propargylalkohole

Die zunächst testweise Umsetzung des sekundären Modellkohols **A15** liefert unter den in Schema 33 dargestellten Reaktionsbedingungen nahezu quantitativ das Pyrazol **15-53**.



Schema 33: **KA-2**-katalysierte Umsetzung von **A15** mit Hydrazin

Aufgrund der Selektivität der gezeigten Umsetzung des sekundären Substrats werden Reaktionen mit weiteren sekundären Propargylalkoholen durchgeführt. (Tab. 14)

Tab. 14 Umsetzungen sekundärer Substratalkohole mit Hydrazin

			53	54	55
Nr.	Alkohol	Ergebnis [%]	Nr.	Alkohol	Ergebnis [%]
1	A14	14-53 (63) ^[a] (98) ^[b]	5	A40	40-53 (40) ^[a] (81) ^[b]
		14-54 (Sp.)			40-54 (27) ^[a]
					40-41 (10) ^[b]
2	A16	16-53 (24) (71) ^[b]	6	A9	9-53 (35%) ^[a] (84) ^[b]
		16-55 (11) ^[b]			9-54 (15%) ^[a]
					9-55 (8) ^[b]
3	A17	17-53 (13) ^[a] (37) ^[b]	7	A5	5-53 (99) ^[b]
		17-55 (41) ^[b]			5-54 (Sp.)
4	A13	13-53 (27) ^[a] (52) ^[b]	8	A8	8-53 (99) ^[b]
		13-55 (28) ^[b]			8-54 (Sp.)

[a] Ausbeute isoliertes Produkt; [b] NMR-Ausbeute ermittelt über einen internen Standard

In der nachstehenden Abb. 2-32 sind die erzeugten Pyrazole dargestellt.

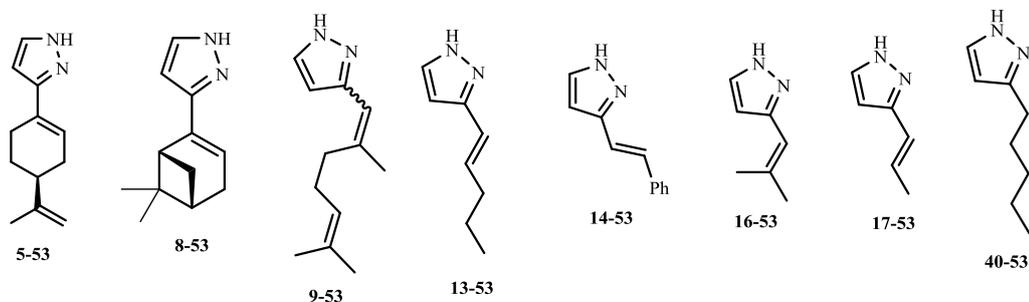


Abb. 2-32 Pyrazole aus rutheniumkatalysierten Reaktionen sekundärer Propargylalkohole mit Hydrazin

Die sekundären Alkohole bilden ohne Ausnahme die Pyrazole **53** als Hauptkomponenten aus. Die Umsetzungen finden ohne den Katalysator **KA-2** nicht statt. Die Verwendung von TFA als Co-Katalysator ist hier nicht notwendig. Sie wirkt sich sogar hinderlich auf die gezeigte Transformation aus. Für den Aminkatalysator **KE-10** lässt sich diese Form der Reaktivität nicht nachweisen. Auch interne Substrate zeigen keine Reaktivität. Letzteres lässt sich womöglich darauf zurückführen, dass nach Ausbildung des initialen π -Komplexes bei internen Substraten kein Alkinylkomplex **B** gebildet werden kann. Die anschließende Redoxisomerisierung findet hier nicht statt, so dass keine nucleophile Addition des Hydrazins stattfindet.

Nahezu quantitative Umsetzungen zeigen sich bei den Alkoholen **A5**, **A8**, **A15** und **A14**. Die Strukturen beinhalten Aryl- oder sterisch anspruchsvolle Alkenylsubstituenten, teils mit Terpengerüsten. Aus dem alkylsubstituierten Derivat **A40** wird außerdem ein 3-Hydroxynitril **40-54** als Nebenkomponente erhalten. Vereinzelt wird das entsprechende Nitril **54** auch bei Umsetzungen der Terpenalkohole **A5**, **A8** und **A9** in Spuren beobachtet. Die sterisch weniger anspruchsvollen Substrate mit Alkenylseitenketten bringen regioisomere Dihydropyrazole **55** in kleinen Mengen hervor.

Die leichte Zugänglichkeit der Pyrazole aus sekundären Propargylalkoholen soll den Pool weiterer möglicher Derivate durch Verwendung von Phenylhydrazin erweitern. Die unter analogen Reaktionsbedingungen durchgeführten Umsetzungen sind in Tab. 15 zusammengestellt. Die nachfolgende Abb. 2-33 zeigt die Strukturen der neuen Verbindungen.

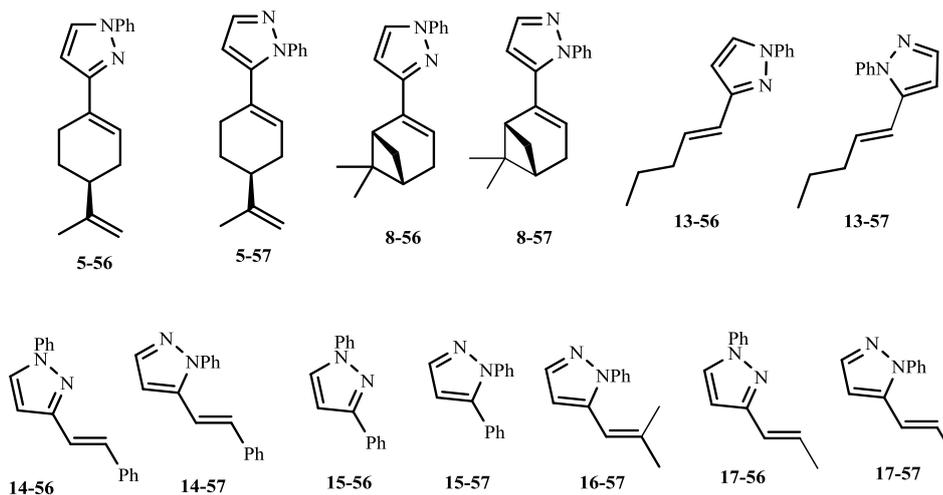
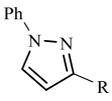
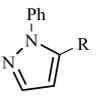


Abb. 2-33 Regioisomere phenylsubstituierte Pyrazole aus rutheniumkatalysierten Reaktionen sekundärer Propargylalkohole mit Phenylhydrazin

Tab. 15 Analoge Umsetzungen sekundärer Substrate mit Phenylhydrazin

 56			 57		
Nr.	Alkohol	Ergebnis [%]	Nr.	Alkohol	Ergebnis [%]
1	A14	14-57 (24) ^[a] (56) ^[b] 14-56 (17) ^[a] (38) ^[b]	5	A40	40-56 (Sp.) 40-57 (Sp.) 40-54 (Sp.)
2	A16	16-57 (59) ^[b] 16-56 (<5) ^[b]	6	A5	5-56 (22) ^[a] (31) ^[b] 5-57(17) ^[a] (62) ^[b]
3	A17	17-56 (23) ^[a] (25) ^[b] 17-57 (21) ^[a] (62) ^[b]	7	A8	8-56 (21) ^[a] (28) ^[b] 8-57 (17) ^[a] (60) ^[b]
4	A13	13-56 (21) ^[a] (21) ^[b] 13-57 (35) ^[a] (59) ^[b]	8	A15	15-56 (15) ^[b] 15-57 (39) ^[b]

[a] Ausbeute isoliertes Produkt; [b] NMR-Ausbeute ermittelt über einen internen Standard

Es werden je zwei regioisomere phenylsubstituierte Pyrazole **56** und **57** in guten Ausbeuten erhalten. Die Alkohole **A15** und **A16** reagieren langsam. Die entsprechenden Edukte werden partiell zurückerhalten. Bei der Reaktion von **A40** wird erneut das entsprechende Nitril **40-54** in Spuren beobachtet.

Es ist anzunehmen, dass sich die 3-Hydroxynitrile bevorzugt aus tertiären Substraten generieren lassen, da das quartäre Zentrum eine Aromatisierung zum Pyrazol nicht zulässt. Die entsprechenden Umsetzungen unter analogen Reaktionsbedingungen sind in Tab. 16 dargestellt. Die nachfolgenden Abb. 2-34 zeigt die unter Rutheniumkatalyse umgesetzten tertiären Propargylalkohole.

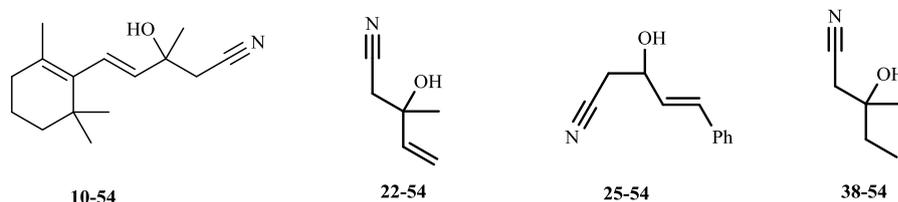
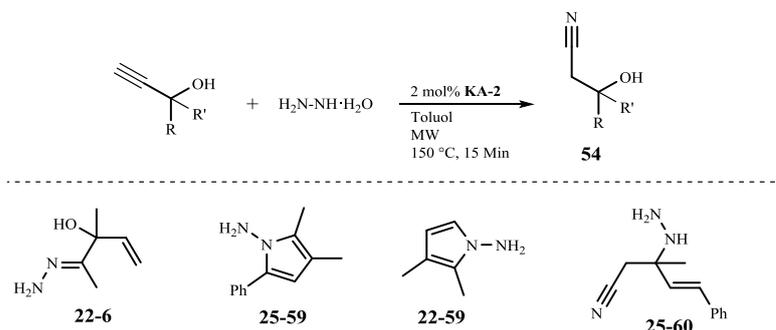


Abb. 2-34 3-Hydroxynitrile aus rutheniumkatalysierten Umsetzungen tertiärer Propargylalkohole mit Hydrazin.

Tab. 16 Umsetzungen tertiärer Substrate mit Hydrazin



Nr.	Alkohol	Ergebnis Ausbeute
		[%]
1	A22	22-54 (46)
		22-6 (30)
		22-59 (14)
2	A38	38-54 (98)
3	A25	25-54 (32)
		25-59 (34)
		25-60 (10)
4	A10	10-54 (63)
		10-6 (9)
		10-59 (Sp.)
5	A1	1-54 (Sp.)

Mit Ausnahme der Reaktion des Pulegonderivats **A1** wird die Annahme der Bildung von 3-Hydroxynitrilen aus tertiären Propargylalkoholen bestätigt. Nitril **38-54** wird nahezu quantitativ gebildet. Die Bildung von Nitril **54** ist nachweislich **KA-2**-katalysiert. Zugrunde liegen könnte ein Additions-Eliminierungs-Mechanismus. Zunächst erfolgt die nucleophile Addition an den terminalen Kohlenstoff der Dreifachbindung, und durch eine anschließende Eliminierung von Ammoniak wird **54** erhalten. Laut der spektroskopischen Rohdaten ergibt sich aus Alkohol **A22** das Hydroaminierungsprodukt **22-6** als Nebenkomponente. Der Einsatz von 3 eq $\text{H}_2\text{N-NH}_2$ verschiebt das Produktverhältnis zwischen **22-54** und **22-6** auf 1:1. Im Übrigen wird der Heterocyclus **25-59** bei der Umsetzung von **A25** beobachtet. Das Pyrrolderivat lässt sich durch Cyclisierung des Hydroaminierungsprodukts **25-6** erklären, welches aus der Addition des Hydrazins an **A25** hervorgeht. Das Hydroaminierungsprodukt **22-6**

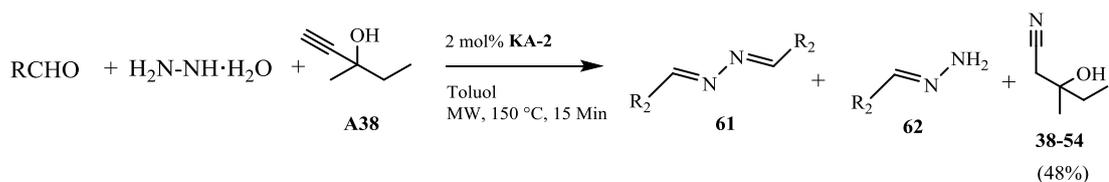
cyclisiert zum substituierten *N*-Aminopyrrol **22-59**. Ein Hydrazinüberschuss im Reaktionsgemisch erklärt die Anwesenheit vom Substitutionsprodukt **25-60**.

Zur Erzeugung weiterer Derivate soll die leichte Zugänglichkeit von 3-Hydroxynitrilen aus tertiären Substraten unter Verwendung variiertes Hydrazinderivate untersucht werden. Neben Phenylhydrazin werden die Umsetzungen mit *t*Bu-Hydrazin und *N,N*-Dimethylhydrazin untersucht. Die Verwendung unterschiedlicher Hydrazinderivate führt vereinzelt zu spurenweiser Nitrilbildung. Bei den meisten Umsetzungen mit *t*Bu-Hydrazin und *N,N*-Dimethylhydrazin werden allerdings keine Reaktionen beobachtet. Bei Umsetzungen mit Phenylhydrazin kommt es bei der Nitrilbildung zur Anilinabsplattung. Eine Variation von Hydrazinen ist nicht zielführend. Der abschließende Eliminierungsschritt ist von der Qualität der Abgangsgruppe abhängig.

Unter Berücksichtigung der heterocyclischen Nebenprodukte **58** und **59** aus den Umsetzungen von Propargylalkoholen mit Hydrazinen unter Standardkatalyse sind Pyrazole und 3-Hydroxynitrile nicht die einzigen denkbaren Strukturen. Möglicherweise bietet ein in situ erzeugtes Stickstoffnucleophil eine andere Reaktivität, was wiederum zu neuen Produkten, wie z.B. *N*-substituierten Pyrrolen, führen könnte.

Ausgehend vom leicht zugänglichen Hydrazin kann durch Zugabe eines Aldehyds ein Hydrazone erzeugt werden. Hydrazone wären eine weitere Alternative zu Aminen als Nucleophil. Auch eine Reaktivität als Elektrophil ist denkbar.

Die Umsetzung eines zunächst erzeugten Hydrazons mit dem tertiären Alkohol **A38** unter standardkatalytischen Bedingungen soll Aufschluss über die Reaktivität geben. Die Reaktionssequenz ist in Schema 34 dargestellt.



Schema 34: Reaktionssequenz der Umsetzung von Benzaldehyd mit Hydrazin und einem Propargylalkohol unter Rutheniumkatalyse

Das 3-Hydroxynitril **38-54** wird auch hier gebildet, allerdings mit deutlich geringerer Ausbeute. Wie aus Schema 34 ersichtlich, werden das Hydrazone **62** und das korrespondierende Azin **61** zusammen als Hauptkomponenten erhalten. Ein direktes Additionsprodukt des Hydrazons ist bei der Reaktion nicht nachweisbar. Sowohl die nucleophile Addition des Hydrazons als auch des Hydrazins an die Dreifachbindung sind denkbar. Variationen von Aldehyden und weiteren Substraten sind in Tab. 17 zusammengefasst.

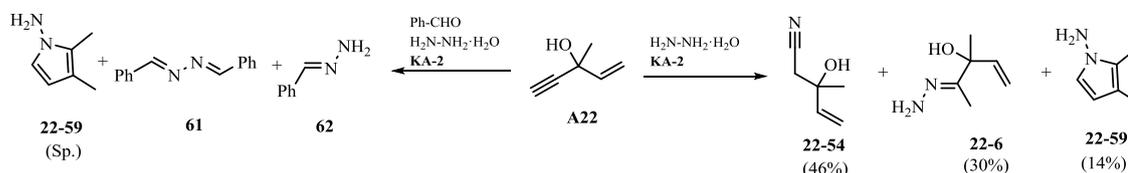
Tab. 17 Umsetzungen von Propargylalkoholen mit variierten Aldehyden

$$\text{RCHO} + \text{H}_2\text{N-NH}\cdot\text{H}_2\text{O} \xrightarrow[\text{RT, 15 Min}]{\text{Toluol}} \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{R}_1 \quad \text{R}_2 \end{array} \xrightarrow[\text{Toluol, MW, 150 }^\circ\text{C, 15 Min}]{2 \text{ mol\% KA-2}}$$

Nr.	Alkohol	Aldehyd	Ergebnis Ausbeute [%]
1	A38	Ph(CH ₂) ₂ CHO	61
			62
			38-54 (48) ^[a]
2	A38	Ph(CH ₂)CHO	61
			62
			38-54 (Sp.)
3	A38	PhCHO	38-54 (Sp.)
4	A22	PhCHO	61
			62
5	A25	PhCHO	25-54 (21) ^[b]
			25-59 (24) ^[b]
			61

*3 eq Hydrazin; [a] Ausbeute isoliertes Produkt; [b] NMR-Ausbeute ermittelt über einen internen Standard

Umsetzungen von Alkohol **A22** mit und ohne Aldehyd sind im folgenden Schema 35 dargestellt.

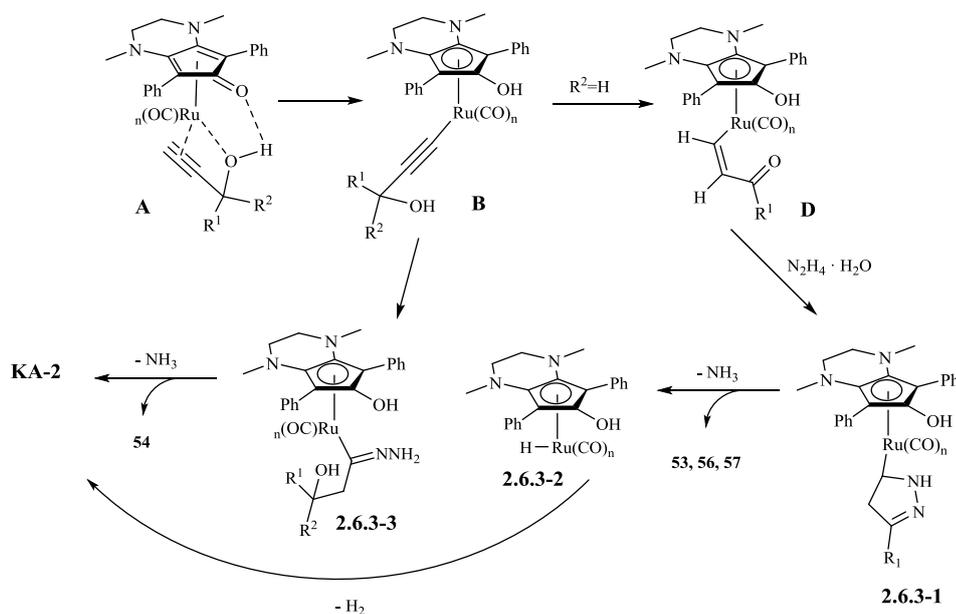
Schema 35: Standardkatalysierte Umsetzungen von **A22** mit und ohne Aldehyd

Während die Umsetzung von **A22** mit Hydrazin die bereits erläuterten Produkte (**22-54**, **22-6** und **22-59**) hervorbringt, werden durch die Zugabe von Benzaldehyd nahezu ausschließlich **61** und **62** erhalten. Nebenprodukt **22-59** tritt nur in Spuren auf. Das frühere Hauptprodukt **22-54** ist nicht mehr detektierbar. Die Cyclisierung scheint von den Reagenzien abhängig.

Die Variation der Aldehyde bringt nur die entsprechenden Hydrazone- **62** und Azinderivate **61** hervor. Direkte Umsetzungen von **A38** und **A22** mit dem isolierten Hydrazon **62** führen zwar zu den entsprechenden Nitrilen **54**, jedoch ohne signifikante Steigerung der Ausbeute. Der Einsatz von Hydrazonen liefern keine neuen Produkte. Offensichtlich kommt es lediglich zur Hydrazinabspaltung und der daraus bereits

dargestellten Folgereaktion zum Nitril. Hydrazine sind demnach im Vergleich zu Hydrazone die geeigneteren Nucleophile.

In Anlehnung an den postulierten Mechanismus (Abschnitt 1.4, Schema 7, S. 14) erfolgt, wie in Schema 36 gezeigt, initial die Bildung von π -Komplex **A**, aus dem Alkynylspezies **B** hervorgeht. Sekundäre Substrate reagieren durch einen 1,2-H-Shift weiter zur Alkenylspezies **D**. Dem regioselektiven Angriff am metallierten Kohlenstoff schließt sich eine Cyclokondensation an und führt zum Alkylkomplex **2.6.3-1**. Dieser wiederum liefert durch eine β -Hydrid-Eliminierung die Pyrazole **53**, **56** und **57**. Der Katalysator **KA-2** wird durch Eliminierung von Wasserstoff aus der Rutheniumhydridspezies **2.6.3-2** zurück erhalten. Bei tertiären Substraten erfolgt der nucleophile Angriff am Alkynylkomplex **B** ebenfalls am metallierten Kohlenstoff. Die Eliminierung von Ammoniak setzt das 3-Hydroxynitril **54** frei. Die Bildung des Hydroaminierungsproduktes **6** bei sterisch wenig anspruchsvollen Substraten lässt sich durch einen nucleophilen Angriff am nicht-metallierten Kohlenstoff der Dreifachbindung der Alkynylspezies **B** erklären. Die Nebenprodukte **55** und **59** lassen sich im Fall von alkenylsubstituierten Propargylalkoholen ergeben sich aus einer Alkylierungs-Cyclisierungs-Sequenz.^[109]



Schema 36: Postulierter Mechanismus für die Umsetzung von Propargylalkoholen mit Hydrazin zur 3-Hydroxynitrilen und Pyrazolen^[109]

Zusammenfassung

Die Basizität von Aminen begrenzt die gezeigten Umsetzungen. Die neuen tertiären Propargylalkohole zeigen keine Reaktivität mit Aminen. Lediglich der Santoninalkohol

A12 liefert Umlagerungsprodukte. Die Neutralisation des Co-Katalysators durch das Amin scheint bei den Umsetzungen sekundärer Propargylalkohole eine untergeordnete Rolle zu spielen. Die Redoxisomerisierung der sekundären Alkohole in Anwesenheit von **KA-2** und TFA scheint bevorzugt. Aus den neuen sekundären Terpenalkoholen lassen sich terpenoide β -Aminoketone **1** selektiv generieren.

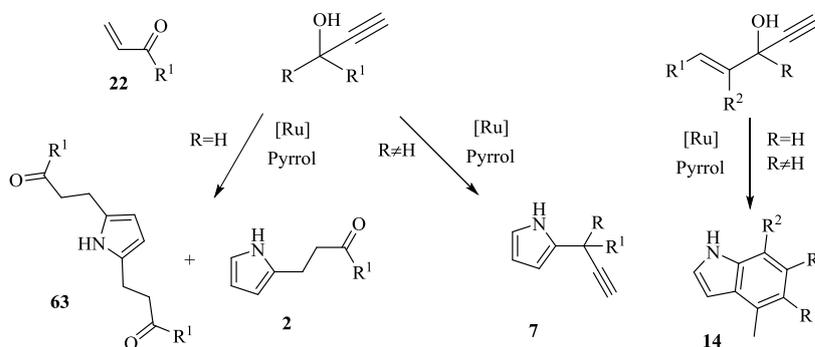
Die weniger basische Alternative zu Aminen sind Hydrazine. Deren standardkatalysierte Umsetzungen mit sekundären Propargylalkoholen liefert selektiv Pyrazole **53**. Durch Einsatz von Phenylhydrazin lassen sich analog zwei regioisomere phenylsubstituierte Pyrazole **56** und **57** in guten Ausbeuten synthetisieren. Die Verwendung tertiärer Substratalkohole ermöglicht den Zugang zu 3-Hydroxynitrilen **54**.

2.3.4 Stickstoffheterocyclen

2.3.4.1 Pyrrol

Der Wechsel zu Hydrazinen als weniger basische Reaktionspartner konnte eine neue Reaktivität des Standardkatalysators aufzeigen. Dies zum Anlass nehmend, werden die Untersuchungen auf Pyrrol ausgeweitet. Der Heterocyclen ist noch weniger basisch als Hydrazin und entspricht in seiner Reaktivität einem Enamin. Die Eignung von Pyrrol als Nucleophil für standardkatalysierte Umsetzungen von Propargylalkoholen wurde bereits eingehend untersucht.^[10, 63]

Katalysatoren mit redoxgekoppelten Cyclopentadienonliganden wie **KA-2** katalysieren Umsetzungen von sowohl sekundären als auch tertiären Propargylalkoholen mit Pyrrol, was Zugang zu hochsubstituierten Pyrrolen und Indolen ermöglicht. Die Substitutionsmuster der verwendeten Alkohole bestimmen die Reaktionsabläufe wie Schema 37 zeigt.

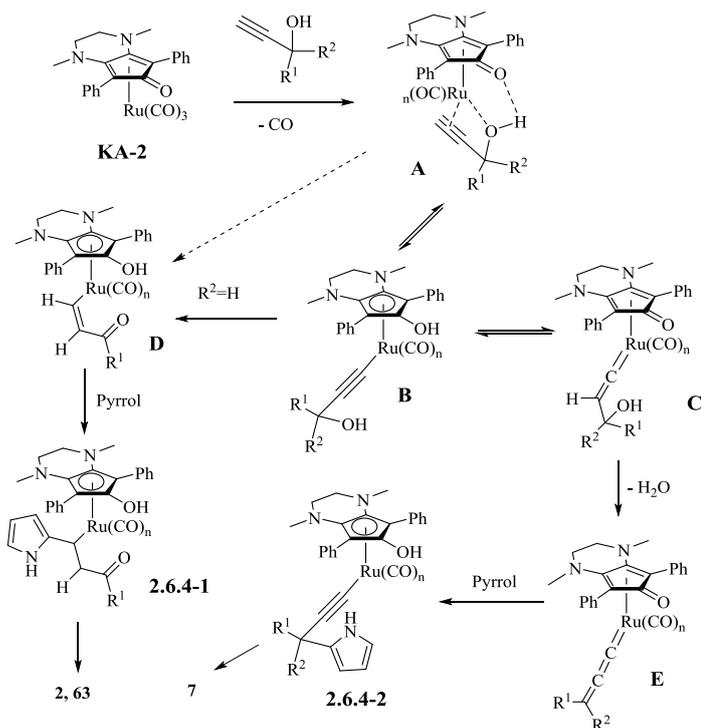


Schema 37: Schematische Darstellung rutheniumkatalysierter Umsetzungen sekundärer und tertiärer Propargylalkohole mit Pyrrol^[10]

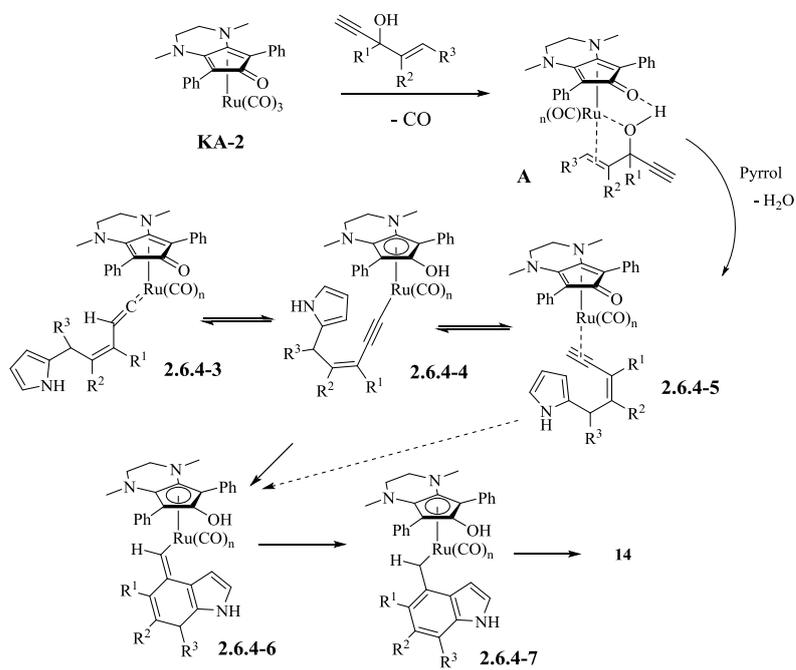
Alkylierte sekundäre Propargylalkohole führen unter Rutheniumkatalyse zu Di- und Mono- Pyrrolylpropanonen **63** und **2**. Beide Produkte ergeben sich durch den nucleophilen Angriff des Pyrrols am Intermediat der Redoxisomerisierung **22**. Während alkylierte tertiäre Propargylalkohole in Anwesenheit eines Rutheniumkatalysators Propargylpyrrole **7** hervorbringen, führt der Einsatz von 1-Vinylpropargylalkoholen durch abschließende Cyclisierung zu hochsubstituierten Indolen **14**.^[10]

In Anlehnung an den postulierten Mechanismus (Abschnitt 1.4, Schema 7, S. 14) sind die katalytischen Umwandlungen sekundärer und tertiärer Substrate mit Pyrrol in Schema 38 dargestellt. Es wird angenommen, dass der zunächst gebildete π -Komplex **A** mit dem Alkinylkomplex **B** und der Vinylidenspezies **C** im Gleichgewicht steht. Bei sekundären Substraten wird eine trans-Alkenylspezies **D** ausgebildet, die vom Pyrrol nucleophil angegriffen wird und zur Zwischenstufe **2.6.4-1** führt. Unter Regeneration der katalytisch aktiven Spezies werden die Produkte **2** und **63** durch reduktive Eliminierung freigesetzt. Bei terminalen tertiären Substraten ist eine Bildung des korrespondierenden Vinylidenkomplexes **C** wahrscheinlich. Der nucleophile Angriff vom Pyrrol am durch Wasserabspaltung entstandenen Allenylidenintermediat **E** führt zum Alkinylkomplex **2.6.4-2**, der das Produkt **7** reduktiv eliminiert.

Beim Einsatz von 1-Vinylpropargylalkoholen wird das Nucleophil Pyrrol allyliert, wie Schema 39 zeigt. Bei tertiären Substraten wird das sterisch weniger gehinderte (*Z*)-Enin gebildet. Der daraus resultierende π -Komplex **2.6.4-5** steht sowohl mit der Alkinylspezies **2.6.4-4** als auch mit dem Vinylidenkomplex **2.6.4-3** im Gleichgewicht. **2.6.4-4** cyclisiert zu **2.6.4-6** und isomerisiert zu **2.6.4-7**. Die katalytisch aktive Spezies wird über einen 1,5-Wasserstofftransfer durch die reduktive Eliminierung des Indols **14** zurück erhalten.



Schema 38: Postulierter Mechanismus der katalytischen Umwandlung sekundärer und tertiärer Substrate mit Pyrrol^[10]



Schema 39: Postulierter Mechanismus der katalytischen Umwandlung von 1-Vinylpropargylalkoholen mit Pyrrol zum Indol^[10]

Aufgabenstellung

Ausgehend von den hier betrachteten rutheniumkatalysierten Reaktionen stellt Pyrrol ein interessantes heterocyclisches Nucleophil ohne störende Basizität dar. Es ist ein häufig in Natur- und Wirkstoffen auftretendes Strukturmotiv. Dessen Reaktivität gegenüber den neuen Propargylalkoholen, insbesondere den terpenoiden Vertretern, soll untersucht werden. Die folgenden Untersuchungen sollen das Portfolio pyrrolsubstituierter Substanzen erweitern.

2.3.4.2 Ergebnisse

Umsetzungen insbesondere der Terpenalkohole bilden für den gezeigten Zusammenhang die Versuchsgrundlage. Die für die Untersuchungen verwendeten Alkohole sind in Abb. 2-35 dargestellt.

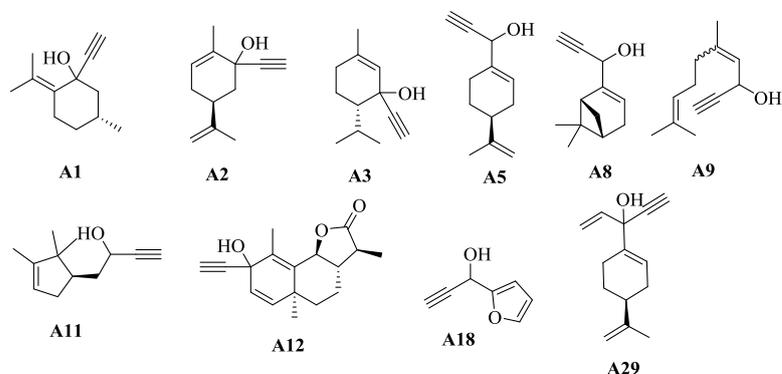


Abb. 2-35 Mit Pyrrol untersuchte Propargylalkohole

Die Umsetzungen der sekundären und tertiären Substratalkohole mit Pyrrol, die Reaktionsbedingungen und die daraus hervorgehenden Verbindungen sind in Abb. 2-36 dargestellt und in Tab. 18 zusammengefasst.

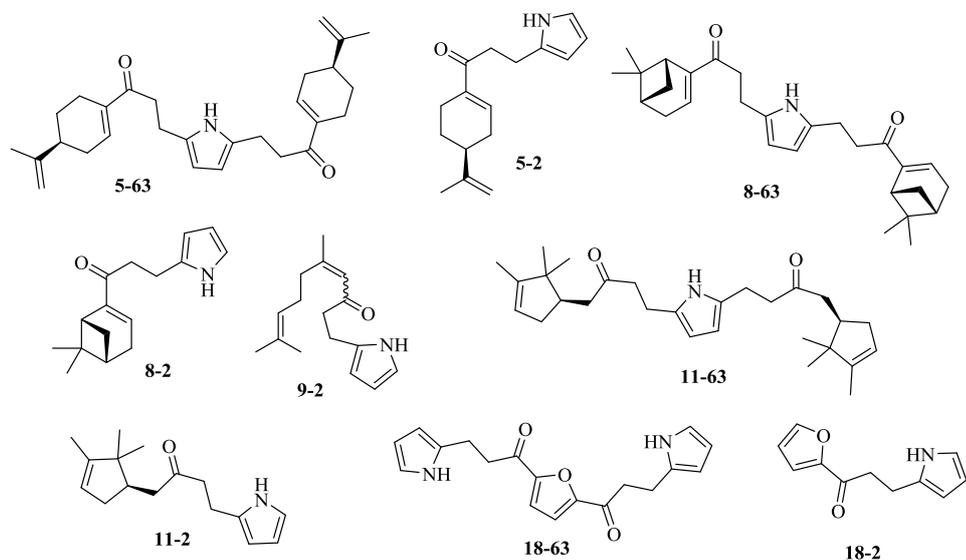
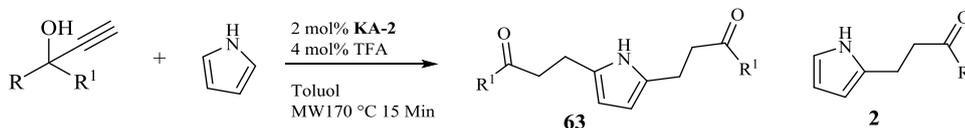


Abb. 2-36 Mono- und Diadditionsprodukte aus den rutheniumkatalysierten Umsetzungen sekundärer Propargylalkohole mit Pyrrol

Tab. 18 Umsetzungen der Alkohole mit Pyrrol unter Standardkatalyse



Nr.	Alkohol	Produkt [%]	Nr.	Alkohol	Produkt [%]	Verhältnis (NP:HP)
1	A1	1-35 [*] 1-16 (Sp.)	6	A9	9-2 (65) ^{**[b]} 9-63 (33) ^{**[b]}	1:2
2	A2	2-36 [*] 2-37 [*]	7	A11	11-63 (24) ^{**[a]} (1ds) 11-2 (16) ^{**[a]} (1ds)	1:1
3	A3	3-38 [*] 3-39 [*] 3-40	8	A18	18-63 (85) ^{***[b]} (32) ^[a] 18-2 (9) ^{***[a]}	1:5
4	A29	k.R. 29-65 (15%) ¹	9	A5	5-63 (43) ^[a] (1ds) 5-2 (13) ^[a] (1ds)	1:4
5	A12	12-48(28%) ^[a] 12-64 (5%) ^[a]	10	A8	8-63(12) ^{**[a]} (1ds) 8-2 (20) ^{**[b]} (1ds)	1:3

*Abweichende Reaktionsbedingungen MW 10 Minuten 150 °C, ** Abweichende Reaktionsbedingungen MW 5 Minuten 170 °C, *** Abweichende Reaktionsbedingungen MW 15 Minuten 170 °C, [a] isolierte Ausbeute, [b] NMR-Ausbeute mittels internem Standard ermittelt, ¹ Thermische Reaktionsbedingungen 10 mol% KA-2 und 10 mol% TFA 5h bei 100 °C

Sekundäre Alkohole bilden systematisch Mono- **2** und Diadditionsprodukte **63**. Aus der Reaktion von α -Pinen abgeleitetem Alkohol **A11** werden beide Additionsprodukte in einem annähernden 1:1-Verhältnis gebildet. Das Citralderivat liefert bei der Umsetzung das Monoaddukt **9-2** als Hauptkomponente. In den anderen aufgeführten Reaktionen stellt das Diadditionsprodukt **63** die Hauptkomponente dar. Die Produktverhältnisse wurden aus den NMR-Rohdaten mittels internem Standard bestimmt. Die Umsetzung vom Myrtenalalkohol **A8** mit einem Überschuss Pyrrol unter gleichen Bedingungen führt zu keiner Änderung des Produktverhältnisses.

Die Verbindungen **5-2**, **5-63**, **8-3** und **5-3** zeigen bei einem ersten biologischen Screening cytotoxische Aktivitäten (siehe Abschnitt 4.5.4).

Das isolierte neuartige Diadditionsprodukt **18-63** stellt mit den drei enthaltenen Heterocyclen ein hochinteressantes Strukturmotiv dar. Die Struktur bietet z.B. einen möglichen Chelatliganden für Metallkomplexe.

Umsetzungen der tertiären Terpenalkohole **A1** bis **A3** zeigen unter den angegebenen Bedingungen keine Reaktivität gegenüber dem Nucleophil. Stattdessen kommt es auch zur Eliminierung (siehe Schema 24, S. 57). Der Aromat **1-35**, aus der Eliminierung des Pulegonderivats **A1** mit anschließender Cycloisomerisierung, bildet das Hauptprodukt (siehe Schema 25, S. 59).

Das Santoninderivat **A12** liefert als Hauptprodukt das bereits gezeigte Alkin **12-48**. Des Weiteren wird Verbindung **12-64** als Nebenkomponente beobachtet.

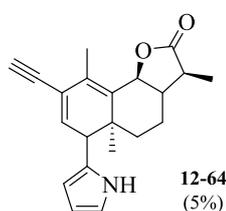


Abb. 2-37 Produkt **12-64**

Die Struktur ergibt sich aus einer S_N^{ϵ} -Reaktion von Alkin **12-48** und Pyrrol. Wegen der geringen Ausbeute von **12-64** wird im Folgenden auf weiterführende Untersuchungen verzichtet.

Alkohol **A29** weist unter den angegebenen Bedingungen zunächst keine aussagekräftige Reaktivität auf. Allerdings zeigen sich Hinweise auf das Methylindolprodukt **29-65**, welches sich aus einer Allylierungs-Cycloisomerierungs-Sequenz ergibt. Unterschiede zwischen Mikrowellenbedingungen und thermischer Reaktionsführung gibt es nicht. Eine Erhöhung der Konzentrationen von **KA-2** und TFA auf 10 mol% ermöglicht jedoch den Zugang zum Methylindolderivat **29-65** (Abb. 2-38).

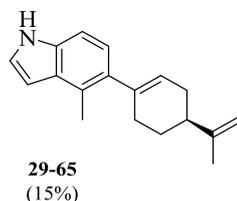
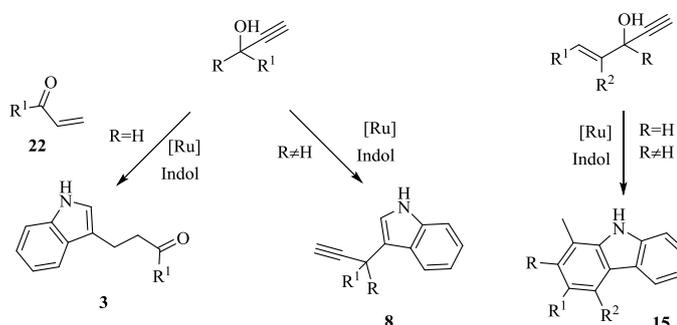


Abb. 2-38 Struktur von isolierter Verbindung **29-46**

2.3.4.3 Indole

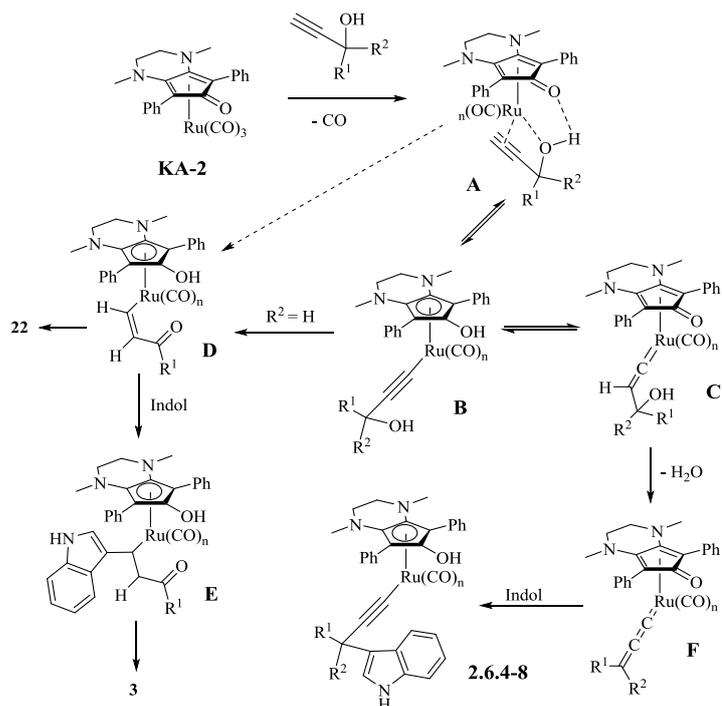
Indol ist aromatisch und noch weniger basisch als Pyrrol. Die Struktur entspricht einem nucleophilen Enamin. Frühere Untersuchungen im Arbeitskreis haben bereits die hervorragenden Eigenschaften von Indol als Nucleophil eingehend gezeigt.^[10, 63]

Alkylierte sekundäre Propargylalkohole führen unter Rutheniumkatalyse zu Indolketonen **3**. Das Produkt ergibt sich aus dem nucleophilen Angriff des Indols am Intermediat aus der Redoxisomerisierung. Während alkylierte tertiäre Propargylalkohole in Anwesenheit eines Rutheniumkatalysators in Propargylindole **8** umgewandelt werden, führt die Verwendung von 1-Vinylpropargylalkoholen durch abschließende Cyclisierung zur Bildung hochsubstituierter Carbazole **15** (Schema 40).^[10]

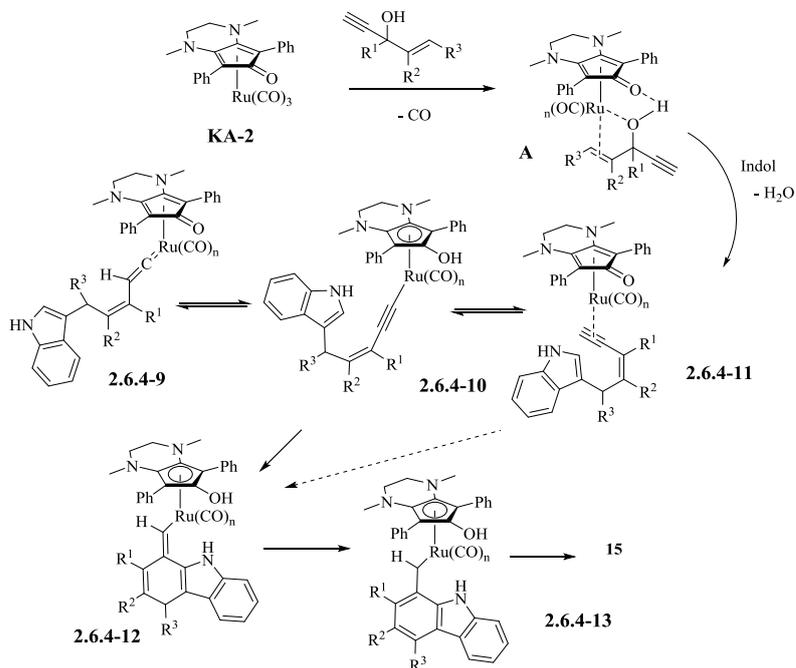


Schema 40: Schematische Darstellung rutheniumkatalysierter Umsetzungen sekundärer und tertiärer Propargylalkohole mit Indol^[10]

In Anlehnung an den postulierten Mechanismus (Abschnitt 1.4, Schema 7, S. 14) sind die rutheniumkatalytischen Transformationen von Propargylalkoholen in Schema 41 und Schema 42 dargestellt. Die Propargylierung von Indol bei der Verwendung tertiärer Substrate sowie die Allylierungs-Cycloisomerisierungs-Sequenz von 1-Vinylpropargylalkoholen verlaufen mechanistisch analog der Umsetzungen mit Pyrrol (Schema 38, S. 85 und Schema 39, S. 85). Auf wiederholte Erläuterungen an dieser Stelle wird verzichtet.



Schema 41: Postulierter Mechanismus der katalytischen Umwandlung sekundärer und tertiärer Substrate mit Indol^[10]



Schema 42: Postulierter Mechanismus der katalytischen Umwandlung von 1-Vinylpropargylalkohole mit Indol zum Carbazol^[10]

Aufgabenstellung

Rutheniumkatalysierte Reaktionen mit Indol runden die Untersuchungen der Stickstoffheterocyclen als Nucleophile ab. Wie Pyrrol zählt auch Indol zu den häufig in Natur- und Wirkstoffen auftretenden Strukturmotiven. Dessen Reaktivität gegenüber den neuen Substraten zur Erzeugung komplexer alkaloidartiger Strukturen im Rahmen der Natur- und Wirkstoffsynthese soll hier unter standardkatalytischen Bedingungen untersucht werden.

2.3.4.4 Ergebnisse

Es folgt in Abb. 2-39 eine Übersicht der mit Indol umgesetzten Propargylalkohole.

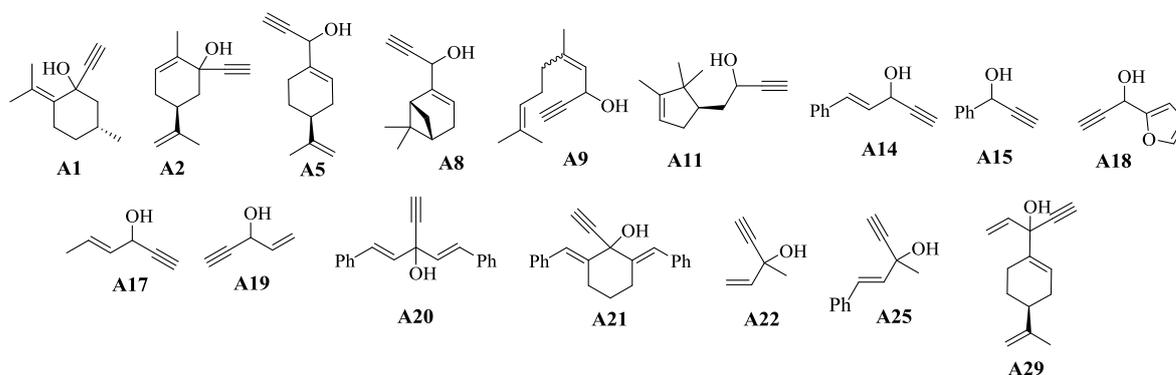
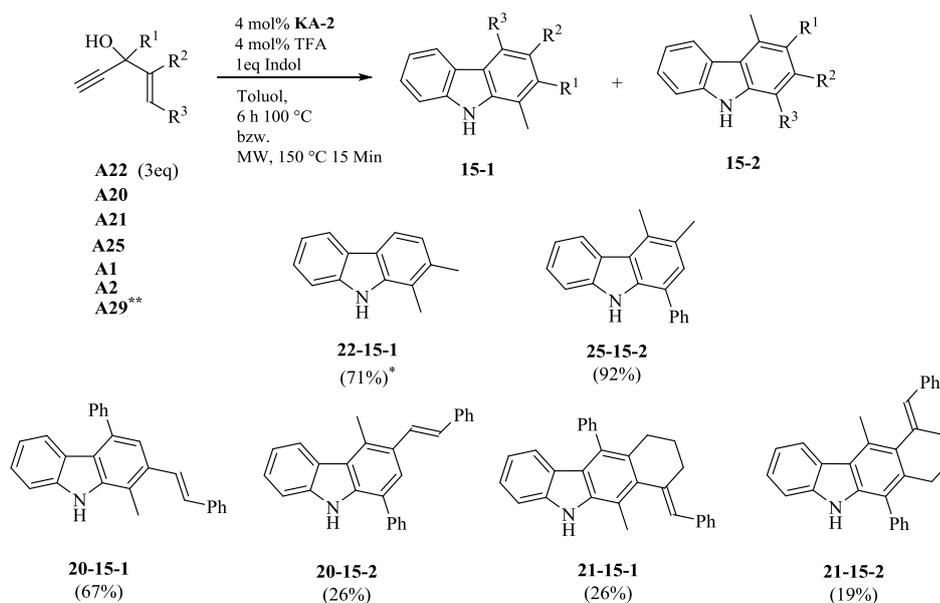


Abb. 2-39 Mit Indol umgesetzte Propargylalkohole

Zu Beginn liegt der Fokus auf der Optimierung der Carbazolbildung. Die bereits bekannten Kaskadenanellierungen tertiärer Propargylalkohole finden unter thermischen Reaktionsbedingungen statt. Die mögliche Übertragung auf Mikrowellenbedingungen soll untersucht werden.

Die Optimierungsversuche zeigen unter Mikrowellenbedingungen keine Unterschiede zur thermischen Herangehensweise. Eine Erhöhung der Konzentration von **KA-2** auf 4 mol% hat sich als zielführend erwiesen, ebenso wie die stöchiometrische Verwendung von Alkohol und Indol. Ausnahme hierbei bildet der flüchtige Alkohol **A22**. Die besten Ausbeuten werden durch dessen Einsatz im dreifachen Überschuss erhalten. Die Sequenz und die daraus erhaltenen Carbazole sind in Schema 43 dargestellt.



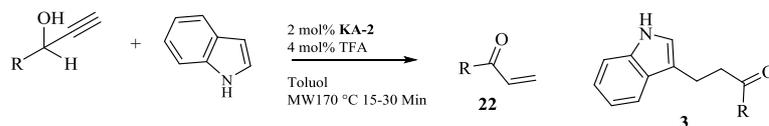
*3 eq A22^[12]; **10 mol% KA-2 und 10 mol% TFA 5h bei 100 °C

Schema 43: Carbazolbildung via Kaskadenanellierung von Indol

Alkylierte Substrate bilden regioselektiv Carbazole **15-1**. Bei größeren Substraten verläuft die Reaktion aufgrund der sterischen Hinderung langsamer. Es werden niedrigere Ausbeuten erhalten. Weiterhin treten hier die korrespondierenden Regioisomere **15-2** als Nebenkomponenten auf. Vermehrt wird das bei arylsubstituierten Substraten beobachtet. **A25** bildet eine Ausnahme. Das Carbazol **25-15-2** wird hier als einziges regioisomeres Produkt erhalten. Kleine Mengen lassen sich sogar in Abwesenheit des Katalysators **KA-2** nachweisen.^[13] Die tertiären terpenoiden Vertreter **A1** und **A2** zeigen keine Reaktivität, sondern eliminieren. Analog der Reaktion von Alkohol **A29** mit Pyrrol (Abschnitt 2.3.4.2, Produkt **29-65**) wird dieser mit Indol unter Verwendung von 10 mol% **KA-2** und TFA thermisch für fünf Stunden bei 100 °C umgesetzt. Das erwartete Carbazolderivat kann nicht eindeutig nachgewiesen werden. Eine Verlängerung der Reaktionszeit auf zehn Stunden bringt keine Änderung.

Die Umsetzungen der sekundären Substratalkohole mit unterschiedlichen Aminen, die Reaktionsbedingungen und die daraus hervorgehenden Verbindungen sind in Tab. 19 zusammengefasst.

Tab. 19 Umsetzungen der Terpenalkohole mit Indol unter Standardkatalyse



Nr.	Alkohol	Produkt [%]	Nr.	Alkohol	Produkt [%]
1	A5	5-3 (89)	4	A9	9-3 (74)
		5-22 (10)			9-22 (Sp.)
2	A8	8-3 (92)	5	A11	11-3 (25)
		8-22 (Sp.)			11-22 (10)

Aus den sekundären Substraten werden Indolketone **3** in sehr guten Ausbeuten erhalten. Dass die Addition von Indol deutlich langsamer abläuft als bei der Verwendung von Pyrrol, zeigt sich unter anderem durch die Anwesenheit der jeweiligen Redoxisomerisierungsprodukte **22**, die die Vorstufe zu Verbindung **3** darstellen.

Die guten Ausbeuten der Indolketone **3** aus Tab. 19 liefern die Grundlage zur Generierung weiterer Indolpropanone und -propenone aus leicht zugänglichen sekundären Propargylalkoholen. Gleichzeitig werden die Alkohole unter gleichen Bedingungen unter Ausschluss des Nucleophils umgesetzt, um die Enone **22** aus der Redoxisomerisierung separat zu erhalten. Tab. 20 und Abb. 2-40 zeigen eine Übersicht der Umsetzungen und der daraus hervorgegangenen Verbindungen.

Tab. 20 Generierte Indolketone **3** und Redoxisomerisierungsprodukte **22**

Nr.	Alkohol	3 [%]	22 [%]	Nr.	Alkohol	3 [%]	22 [%]
1	A5	5-3 (89) ^[a]	5-22 (95) ^[b]	6	A15	15-3 (87) ^{**[a]}	15-48 (95) ^[b]
2	A8	8-3 (92) ^[a]	8-22 (97) ^[b]	7	A14	14-3 (94) ^{***[a]}	14-48 (98) ^[b]
3	A9	9-3 (74) ^[a]	9-22 (80) ^[b]	8	A17	17-3 (Sp.) [*]	17-48 (Sp.)
4	A11	11-3 (25) ^[a]	11-22 (95) ^[b]	9	A19	19-66 (88) ^[a] 19-49 (70) ^{[b] I}	n.b.
5	A18	18-3 (5) ^[a]	18-22 (94) ^[b]				

*abweichende Reaktionsbedingungen MW 10 Minuten 150°C, ** abweichende Reaktionsbedingungen MW 5 Minuten 170°C, *** abweichende Reaktionsbedingungen MW 10 Minuten 170°C, [a] Ausbeute isoliertes Produkt, [b] Mittels internem Standard ermittelte NMR-Ausbeute, I 1/3 eq Indol

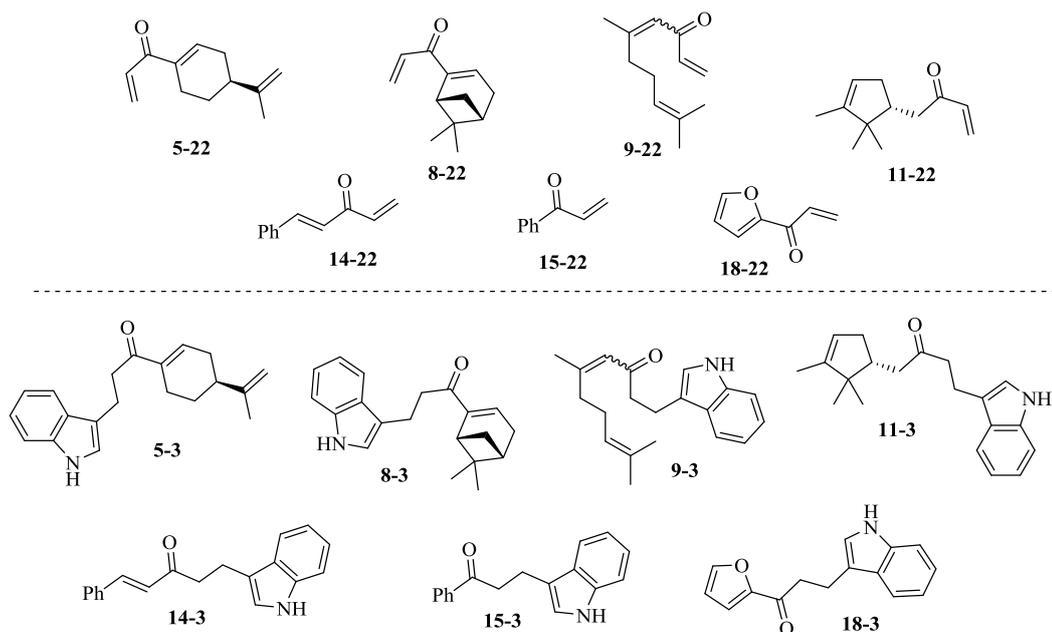
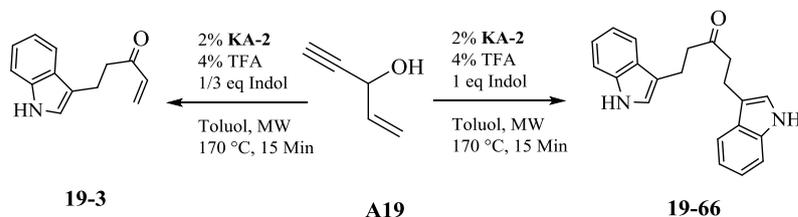


Abb. 2-40 Redoxisomerisierungsprodukte **22** und Indolketone **3** aus rutheniumkatalysierten Umsetzungen

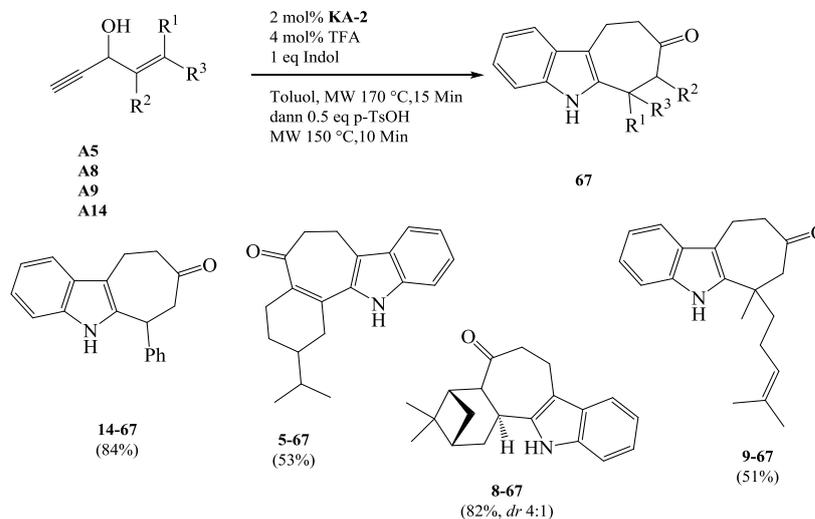
Mit Ausnahme von **A17** lassen sich alle Alkohole in die entsprechenden Indolketone **3** bzw. Enone **22** überführen. Der Alkohol aus Acrolein **A19** liefert ein außergewöhnliches Diadditionsprodukt **19-66**. Durch Erhöhung der Konzentration des Substratalkohols auf 3 eq wird auch das Monoaddukt **19-3** zugänglich, wie Schema 44 verdeutlicht.



Schema 44: Bildung vom Mono- und Diadditionsprodukt von **A19** in Abhängigkeit der Substratkonzentration

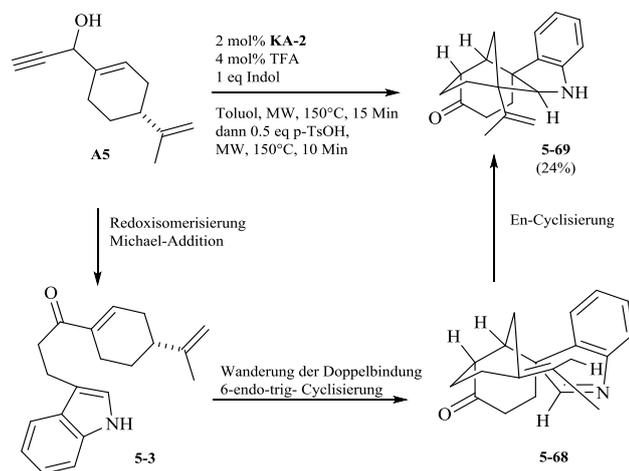
Die nachgewiesene Redoxisomerisierung/Michael-Additions-Reaktionskaskade soll erweitert werden. Die Additionsprodukte **5-3**, **8-3**, **9-3** und **14-3** stellen 1-Alkenylindolketone dar. Die Verbindungen tragen Potential für mögliche Folgeprozesse, wie zum Beispiel Cyclisierungen. Der Zusatz von p-TsOH und ein erneuter Energieeintrag in der Mikrowelle erzeugt Cyclohepta[b]indole **67**. Ein Screening ergab eine optimale Menge von 0.5 eq p-TsOH. Folgeuntersuchungen zeigen, dass sich die komplette Reaktionskaskade in einer Ein-Topf-Reaktion durchführen lässt. Demnach sind Cyclohepta[b]indole **67** ausgehend von sekundären 1-

Vinylpropargylalkoholen über eine standardkatalysierte Redoxisomerisierung/Michael-Additions/Anellierungs-Reaktionskaskade zugänglich. Die abschließende Rearomatisierung verursacht die Bildung des Hauptproduktes **67** über eine 7-endo-trig-Cyclisierung, wie Schema 45 verdeutlicht.



Schema 45: Bildung von Cyclohepta[*b*]indolen über eine Kaskadenanellierung^[13]

Das Perilladerivat **5-3** bildet das Enon **5-67** durch Wanderung der terminalen Doppelbindung. Diese Wanderung mit anschließender Cyclisierung, in Form einer En-Reaktion, bringt das polycyclische Nebenprodukt **5-69** hervor, wie in Schema 46 verdeutlicht.



Schema 46: Möglicher Mechanismus zur Bildung von **5-68** und **5-69**^[13]

Nach dem ersten Wanderungsschritt erfolgt ein nucleophiler Angriff des C2 vom Indolkern und führt über eine 6-endo-trig-Michael-Addition/En-Cyclisierungskaskade zu **5-69**. Die 6-endo-trig-Cyclisierung konkurriert mit der 7-endo-trig-Cyclisierung zum

Cyclohepta[*b*]indol **67**. Produkt **5-69** wird als ein Diastereomer erhalten. Die Strukturaufklärung basiert auf ^1H - ^1H COSY, HSQC, HMBC und ^1H - ^1H NOESY-Spektren (siehe Abschnitt 4.5.4).

Die Anellierung des aus dem Citralalkohol **A9** hervorgegangenen Intermediats **9-3** verläuft aufgrund der Bildung eines quartären Zentrums langsam. Die Variation der *p*-TsOH-Konzentration in einem Bereich von 0.3 eq bis 1 eq liefert keinen nachweisbaren Einfluss auf die Bildung des Cyclohepta[*b*]indols **9-67**. Neben diesem Produkt lässt sich im Überschuss das entsprechende Indoladdukt **9-3** nachweisen. Des Weiteren wird Produkt **9-70** (Abb. 2-41) als Nebenkomponente erhalten.

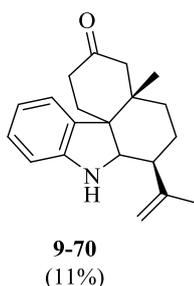


Abb. 2-41 Weiteres Produkt **9-70** aus Optimierungsversuchen

Folgeumsetzungen ausgehend vom Cyclohepta[*b*]indol **14-67** sollen die Überführung in einen Propargylalkohol ermöglichen, was wiederum interessante Möglichkeiten für rutheniumkatalysierte Transformationen bieten würde. Eine Propargylierung von **14-67** kann trotz diverser Variationen der Reaktionsbedingungen nicht mit zufriedenstellenden Ausbeuten realisiert werden, obwohl die spektroskopischen Daten auf die Anwesenheit des entsprechenden Alkohols **A30** (Abb. 2-42) hinweisen. Auch die Transmetallierung mit Cer kann hier keine Abhilfe für einen selektiven Zugang schaffen. Die Reaktion mit Hydroxylammoniumchlorid liefert aus dem Cyclohepta[*b*]indol **14-67** das korrespondierende Oxim **71** (Abb. 2-42).

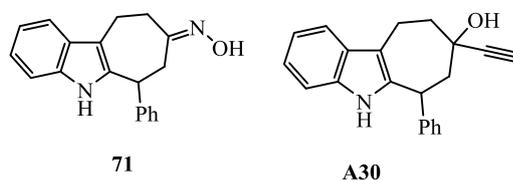
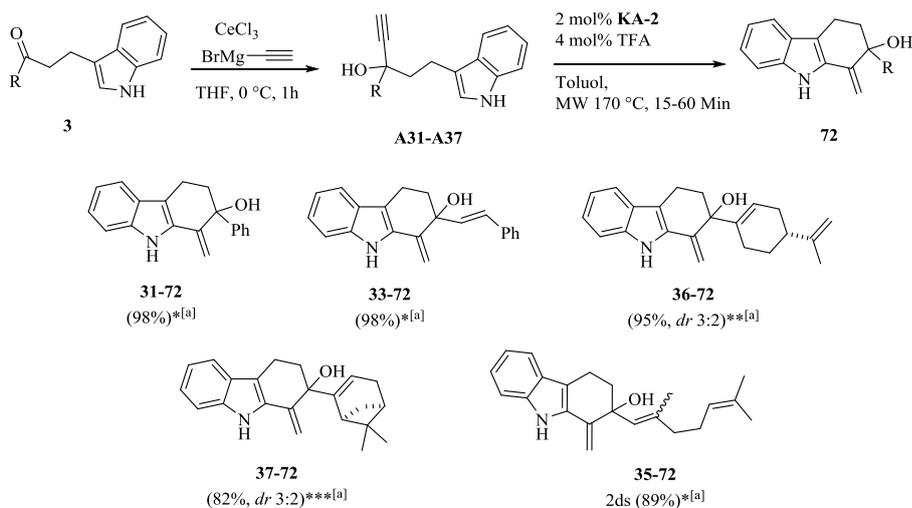


Abb. 2-42 Oxim **71** und möglicher Alkohol **A30**

Durch eine Beckmann-Umlagerung sollte sich der Stickstoff in den Ring einführen lassen. Versuche, diese Umlagerung einzuleiten, können weder mit klassischen sauren Bedingungen^[103] noch unter Verwendung von Trichlortriazin (TCT)^[119] realisiert werden.

Die neuen Indolketone **3** bieten eine Quelle für indolsubstituierte Propargylalkohole. Für deren Darstellung wird die unter Abschnitt 2.1.2 beschriebenen Transmetallierung mit Cer genutzt. So werden die jeweiligen Alkohole hoch selektiv und in sehr guten Ausbeuten erhalten. Diese zeigen eine Reaktivität unter standardkatalytischen Bedingungen. Umsetzungen in Abwesenheit eines Nucleophils führen über eine 6-exo-dig-Cyclisierung zu exo-Methylen-tetrahydrocarbazole **72** (Schema 47).

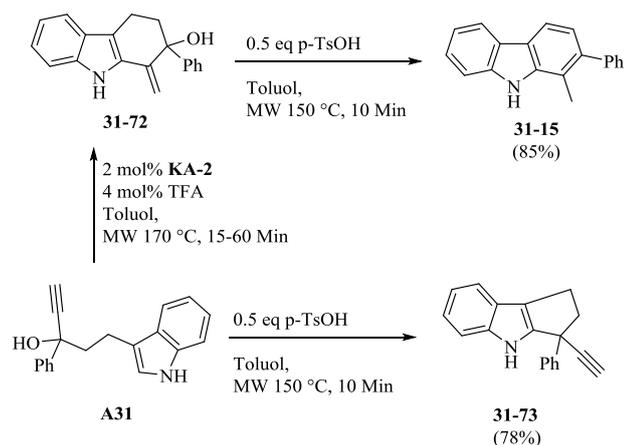
Auch in Anwesenheit von Aminokomplex **KE-10** werden exo-Methylen-tetrahydrocarbazole **72** selektiv und nahezu quantitativ erhalten.



[a] NMR- Ausbeuten mittels internem Standard ermittelt, Reaktionszeiten: * 15 Min, ** 30 Min, *** 60 Min

Schema 47: Indolylalkoholsynthese und anschließende Umsetzung zum Methylen-tetrahydrocarbazol **72**

Die Verbindungen werden sauber und in den meisten Fällen nahezu quantitativ gebildet, sind jedoch empfindlich gegenüber sauren Bedingungen. Eine SC-Reinigung ist nur unter großen Verlusten bzw. gar nicht möglich. Aus diesem Grund erfolgt die Bestimmung der Ausbeuten aus den spektroskopischen Rohdaten unter Verwendung eines internen Standards. Die Säureempfindlichkeit lässt sich insbesondere an dem Beispiel in Schema 48 erkennen.



Schema 48: Säurekatalysierte Umwandlung von **31-72** und **A31**

Durch Behandlung des Tetrahydrocarbazols **31-72** mit Säure kommt es zur Aromatisierung unter Ausbildung des korrespondierenden Carbazols **31-15**. Dass die initiale Cyclisierung zu **31-72** rutheniumkatalysiert abläuft, wird durch die säurekatalysierte Bildung vom Cyclopenta[*b*]indol **31-73** über eine 5-exo-tet-Cyclisierung in Abwesenheit des Rutheniumkatalysators untermauert.

Bei der Isolierung des Tetrahydrocarbazols aus dem Myrtenalderivat **37-72** werden zwei weitere Produkte **37-74** und **37-75** beobachtet, die in Abb. 2-43 dargestellt sind.

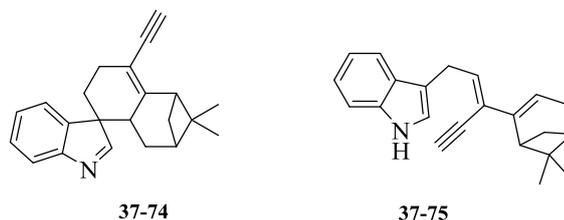
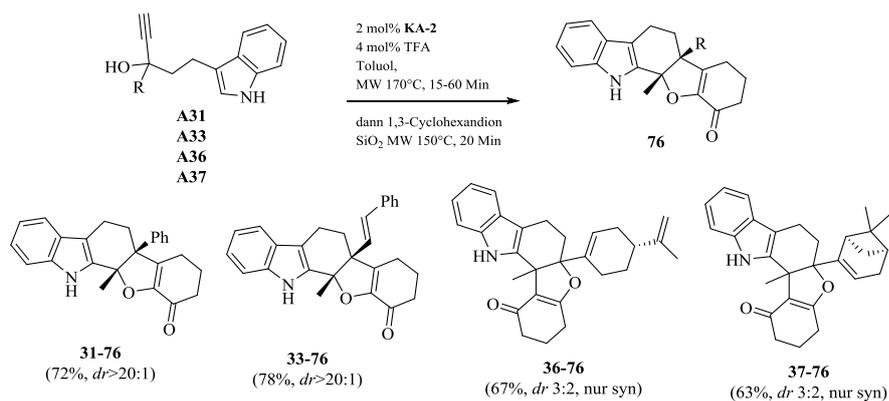


Abb. 2-43 Nebenprodukte aus der Kaskadenanellierung von **37-74** und **37-75**

Verbindung **37-75** ergibt sich aus der Eliminierung der Alkoholfunktion aus Substanz **A37**. Durch eine S_N^c -Cyclisierung wird Substanz **37-74** erhalten.

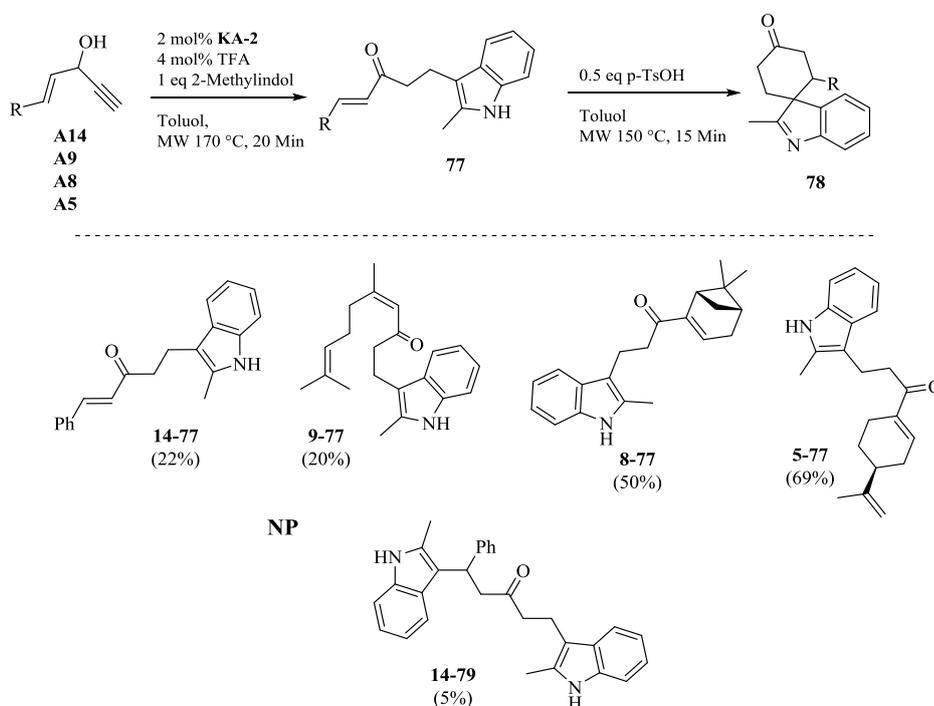
Die nachgewiesene Reaktivität der indolierten Propargylalkohole unter standardkatalytischen Bedingungen, bietet Anlass Umsetzungen unter Zugabe von 1,3-Cyclohexandion als Nucleophil weiterführend zu untersuchen (Schema 49).



Schema 49: Anellierungs/Cyclisierungs-Kaskade zur Erzeugung pentacyclischer Indolderivate

Die Bildung der Verbindungen **31-76** und **33-76** wird durch den Kontakt mit Kieselgel vervollständigt. Weiterführende Untersuchungen zeigen, dass mit hoher Selektivität pentacyclische Indole **76** in einem Ein-Topf-Verfahren hergestellt werden können, wie in Schema 49 dargestellt. Die Strukturaufklärung erfolgt auf Basis von ¹H-¹H COSY, HSQC, HMBC und ¹H-¹H NOESY-Spektren.^[120]

Die Erzeugung der Indolketone **3** und deren Folgeprodukte in sehr guten Ausbeuten sowie Analogien zu den Produkten **37-74** und **5-68** dienen als Anlass, die Untersuchungen auf das substituierte 2-Methylindol auszuweiten. Die Reaktionssequenz und die entstandenen Produkte sind in Schema 50 dargestellt.

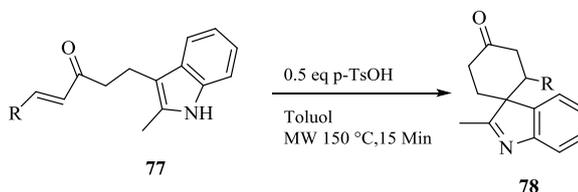


Schema 50: Sequenz für die Transformationen mit 2-Methylindol

Aus allen eingesetzten Alkoholen werden die 2-Methylindolylketone **77** erhalten. Eine quantitative Umsetzung wird unter den angegebenen Bedingungen nicht erreicht. Die Addition verläuft hier langsamer. Bei der Umwandlung von **A14** wird Nebenprodukt **14-79** erhalten, dessen Bildung sich durch einen bereits geringen Überschuss des Eduktes bei der Reaktion erklären lässt.

In Gegenwart einer ausreichenden Menge Säure cyclisieren 2-Methylindolketone **77** zu Spirocarboindolen **78**. Bereits bei der Reinigung der 2-Methylindolketone auf Kieselgel kommt es partiell zur Cyclisierung. Die gezielte Cyclisierung lässt sich mit p-TsOH einleiten. Die Reaktionen sind in Tab. 21 zusammengestellt.

Tab. 21 Produkte **78** der analogen Additions- und Cyclisierungssequenz der 2-Methylindoladdukte **77**



Nr.	Alkohol [%]	Addukt [%]	Produkt [%]
1	A14	14-77 (22) ^[a] 14-79 (5) ^[a]	14-78 (39) ^[a]
2	A9	9-77 (20) ^[a]	n.a.
3	A5	5-77 (69) ^[a]	5-78 (73) ^[a]
4	A8	8-77 (50) ^[a]	k.R.

[a] Ausbeute isoliertes Produkt

Die Folgeumsetzungen der 2-Methylindolketone **77** mit 0.5 eq p-TsOH zeigen beim Myrtenalderivat **8-77** keine Reaktion. Beim Citralderivat gibt es Hinweise auf Spuren des Spiroprodukts **9-78**. Ein eindeutiger Nachweis bleibt aus. Wenn hier eine Cyclisierung stattfindet, dann nur sehr langsam. Das Perillalderivat **9-77** cyclisiert unter den angegebenen Bedingungen mit der besten Ausbeute. Eine anschließende Encyclisierung, wie bei **5-68** (siehe Schema 46, S. 95) findet hier aus sterischen Gründen nicht statt. Auch **14-77** cyclisiert unter sauren Bedingungen. Durch Verlängerung der Reaktionszeit auf 30 Minuten kann keine Ausbeutesteigerung erreicht werden. Allerdings kommt es bei längeren Reaktionszeiten zur Zersetzung des Primärprodukts.

Eine Erhöhung der p-TsOH-Menge auf 1 eq führt beim Perillalderivat **5-77** zu Ausbeuteverlusten von Produkt **5-78**. Es wird Verbindung **80** als weiteres Produkt

beobachtet. Die spektroskopischen Daten weisen auf die in Abb. 2-44 dargestellte Struktur hin.

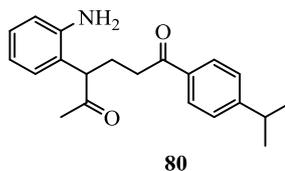


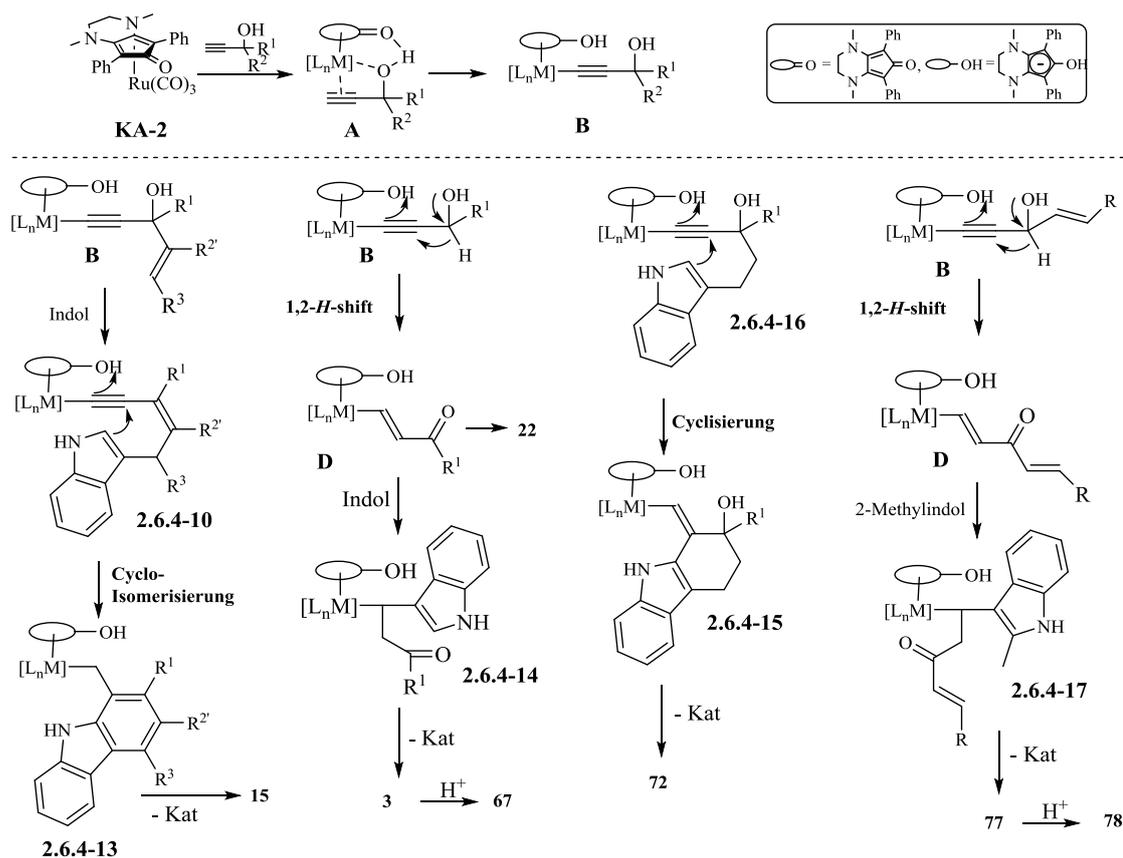
Abb. 2-44 Nebenprodukt **80** aus der Reaktion von **5-77** mit 1 eq p-TsOH

Auch für Verbindungen aus den katalytischen Umsetzungen mit Pyrrol und Indol zeigen sich nach einem ersten biologischen Screening cytotoxische Aktivitäten. Die untersuchten Verbindungen sind **5-2**, **5-63**, **8-3** und **5-3** (siehe Abschnitt 4.5.4). Des Weiteren ergeben erste biologische Untersuchungen u.a. der Tetrahydrocarbazole **72** eine Aktivität gegenüber **CD73**, einem wichtigen Target in der Immunonkologie.

Die zusammengefassten mechanistischen Abläufe zu den in diesem Abschnitt auftretenden Produkten sind in Schema 51 verdeutlicht.

Angelehnt an den postulierten Mechanismus (Abschnitt 1.4, Schema 7, S. 14), steht der initial gebildete π -Komplex **A** mit der Alkynylspezies **B** im Gleichgewicht. Der Alkynylkomplex aus 1-Vinylsubstraten wird vom Indol angegriffen und erzeugt eine Eninolkomponente **2.6.4-10**. Der Verlauf dieser Umwandlung über eine Allenylidenzwischenstufe ist denkbar. Die sich anschließende Cycloisomerisierung führt zum Alkylkomplex **2.6.4-13**, welcher das Carbazol **15** eliminiert. Die Redoxisomerisierung vom Alkynylkomplex aus sekundären Substraten führt zum Alkenylkomplex **D**. An diesen addiert das Indol am metallierten Kohlenstoff. Die sich daraus ergebene Alkylkomponente **2.6.4-14** setzt das Indolylketon **3** frei. Alternativ kann der Alkenylkomplex das Enon **22** freisetzen, welches dann im Anschluss vom Indol nucleophil über eine Michael-Addition angegriffen wird. Die mit Säure eingeleitete Cyclisierung α,β -ungesättigter Ketone liefert Cyclohepta[*b*]indole **67**. Der Alkynylkomplex aus Indolylpropargylalkoholen **2.6.4-16** bildet über eine 6-exo-dig-Cyclisierung den Alkenylkomplex **2.6.4-15**, welcher unter Ausstoß der katalytisch aktiven Spezies das Tetrahydrocarbazol **72** freisetzt.^[65]

Die Umsetzung mit 2-Methylindol verläuft zunächst analog via Redoxisomerisierung vom Alkynylkomplex **B** zum Alkenylkomplex **D**. Die Addition des Nucleophils am metallierten Kohlenstoff liefert über die abschließende Freisetzung das 2-Methylindolylketon **77**. Bei der Behandlung mit Säure wird davon ausgegangen, dass eine Reaktion eingeleitet wird, bei der der Indolkern als Enamin über eine Michael-Addition am α,β -ungesättigten Keton angreift und zum Spiroindolprodukt **78** cyclisiert.



Schema 51: Angenommener Mechanismus der rutheniumkatalysierten Transformationen der Indolverbindungen^[65]

2.3.4.5 Zusammenfassung

Wie erwartet, werden aus den Umsetzungen der sekundären Propargylalkohole mit Pyrrol die Mono- **2** und Diadditionsprodukte **63** erhalten. Der aus Furfural abgeleitete Alkohol **A18** liefert ein Diadditionsprodukt **18-63**, welches als Chelatligand für Metallkomplexe denkbar ist. Die neuen tertiären Propargylalkohole zeigen keine Reaktivität, mit Ausnahme vom Santoninsubstrat **A12**. **A29** zeigt eine bekannte und interessante Reaktivität. Durch Erhöhung der Konzentration des Standardkatalysators sowie des Co-Katalysators wird das komplexe perillasubstituierte Indolderivat **29-65** zugänglich.

Eine Übertragung der Carbazolsynthese aus tertiären Propargylalkoholen auf Mikrowellenbedingungen ist ohne Einschränkung möglich. Die neuen tertiären Terpenderivate können nicht in die entsprechenden Carbazole überführt werden. Sekundäre Vertreter liefern Indoladdukte **3**. Diese, wie auch die intermediären Enone **22** aus der Redoxisomerisierung, lassen sich in den meisten Fällen nahezu quantitativ erzeugen. Deren weitere selektive Umsetzung zu indolsubstituierten und allylierten Propargylalkoholen erweitert den Pool potentieller Substrate. Die neuen Alkohole

weisen eine Reaktivität bei standardkatalysierten Umsetzungen auf. Die bekannte Additionssequenz kann mit 2-Methylindol erweitert werden. Die neuen Additionsprodukte **77** können über eine Säurekatalyse in cyclische Spiroindolketone **78** überführt werden. Aus säure- und standardkatalysierten Umsetzungen lassen sich anellierte Derivate erzeugen. So werden neben hochsubstituierten Carbazolen **15**, Cyclohepta[*b*]indole **67** und andere polycyclische Verbindungen, wie **72**, **76** und **5-67**, in Ein-Topf-Kaskadenreaktionen mit hoher Selektivität erzeugt.

3 Zusammenfassung und Ausblick

Propargylalkohole sind die am häufigsten verwendeten Substrate für die katalytischen Umsetzungen der in unserem Arbeitskreis entwickelten und etablierten Rutheniumkomplexe mit redoxgekoppelten Cyclopentadienonliganden. Im Rahmen dieser Dissertation ist eine Vielzahl neuartiger Propargylalkohole entstanden, die in Kapitel 2.1 vorgestellt wurden. Vor allem wurden aus Terpenaldehyden und -ketonen selektiv mit sehr guten Ausbeuten sekundäre und tertiäre Propargylalkohole synthetisiert. Die Naturstoffklasse der Terpene bietet fertige Grundgerüste, die funktionalisierbar sind und durch Folgeprozesse vielversprechende Leitstrukturen im Rahmen der Natur- und Wirkstoffforschung hervorbringen können. Neben vor allem cyclischen Monoterpenen wurden Propargylalkohole aus dem acyclischen Citral und aus Santonin, als einen Vertreter der Sesquiterpene, hergestellt. Es wurden Propargylalkohole sowohl mit terminalen als auch internen Alkinen synthetisiert.

Aus den später vorgestellten katalytischen Umsetzungen sekundärer Propargylalkohole gingen Enone und Indoladdukte hervor. Sie bilden eine Quelle für allylierte und indolsubstituierte, z.T. terpenoidsubstituierter, Propargylalkohole. Deren Überführung in die entsprechenden Alkohole erforderte eine neue Herangehensweise. Die Addition eines Grignardreagenz war aufgrund der fehlenden 1,2-Selektivität insbesondere bei allylierten Derivaten nicht zielführend. Auch die Basizität war ein limitierender Faktor. Durch eine Transmetallierung mit wasserfreiem CeCl_3 konnte sowohl das Problem der Basizität kompensiert als auch eine 1,2-Selektivität erreicht werden, was den Zugang zu weiteren hochfunktionalisierten Propargylalkoholen ermöglichte.

Um das Potential der neuen Substratalkohole zu untersuchen, unter Rutheniumkatalyse in Ein-Topf-Kaskadenreaktionen interessante Struktur motive hervorzubringen, wurden diese vielfältig mit bekannten und neuartigen Reaktionen umgesetzt. Die Transformationen erfolgten unter definierten Standardbedingungen in der Mikrowelle. Die Reaktionsführung in der Mikrowelle stellt insbesondere unter zeitlichem Gesichtspunkt einen Vorteil dar. Einschränkungen bei der Reaktivität konnten bei vergleichender klassisch thermischer Reaktionsführung nicht festgestellt werden.

Tertiäre Terpenpropargylalkohole eliminieren bevorzugt unter den gezeigten Bedingungen. Ausnahme bildet der Propargylalkohol aus (+)-Pulegon. Partiiell eliminiert auch dieser, wobei das Eliminierungsprodukt in Anwesenheit des Rutheniumkatalysators cycloisomerisiert. Umsetzungen des Pulegonalkohols mit

aromatischen Isocyanaten liefern amidsubstituierte 2,5-Dihydrofuranerivate. Mit β -Ketolactonen werden acetalartige Strukturen erhalten, wobei auch eine Reaktion mit Tetronsäure ein entsprechendes 2,5-Dihydrofuranerivat hervorbringt. Erklärbar ist die Bildung dieser Strukturen durch ein, aus dem Alkohol hervorgehendes, Intermediat, das als in situ erzeugtes Nucleophil angesehen werden kann.

Rutheniumkatalysierte Umsetzungen tertiärer Propargylalkohole mit Hydrazin ermöglichen einen Zugang zu 3-Hydroxynitrilen. Interne Propargylalkohole zeigen diese Reaktivität nicht. Aus tertiären 1-Vinylpropargylalkoholen lassen sich durch rutheniumkatalysierte Umsetzung mit Indol funktionalisierte Carbazole synthetisieren. Aus den tertiären Terpensubstraten konnten keine Carbazole erzeugt werden. Einerseits kann dies sterisch und andererseits mit der Eigenschaft unter Standardbedingungen zu eliminieren, erklärt werden.

Als besonders vielseitig einsetzbar erwiesen sich sekundäre Propargylalkohole. Es wurden Enone aus rutheniumkatalysierter Redoxisomerisierung sowie Additionsprodukte mit Aminen, Pyrrol, Indolen sowie mit cyclischen 1,3-Dicarbonylverbindungen erhalten. Interne Derivate erzeugen mit Letzteren 4*H*-Pyrane. Ausführliche Untersuchungen zu Umsetzungen internen und terminalen Terpenpropargylalkoholen mit cyclischen 1,3-Dicarbonylverbindungen, insbesondere β -Ketolactone, sind Bestandteil der Arbeit von Frau Elisabeth Jäckel.^[95]

Während Amine unter Standardbedingungen wegen ihrer Basizität nur begrenzt umsetzbar sind, konnten Enone und Indoladdukte durch optimierte Reaktionsbedingungen in hervorragenden Ausbeuten erzeugt werden. Folgereaktionen mit *p*-TsOH oder erneute Propargylierungen und anschließende rutheniumkatalysierte Umsetzungen ermöglichten Mehrkomponenten-Ein-Topf-Reaktionen zur Erzeugung unterschiedlichster und neuartiger Struktur motive. Aus indolsubstituierten Enonen wurden Cyclohepta[*b*]indole sowie weitere polycyclische Verbindungen zugänglich gemacht, u.a. mit Terpengerüsten substituierte Derivate. So lieferte z.B. die Umsetzung des Perillaalkohols mit Indol und einer anschließenden Reaktion mit *p*-TsOH ein bisher unbekanntes polycyclisches Produkt, welches aus einer 6-endo-trig-Michael-Additions/En-Cyclisierungskaskade entsteht, die sich an eine Doppelbindungswanderung anschließt. Additionsprodukte mit 2-Methylindol wurden bei Umsetzungen mit *p*-TsOH zu Spirocarboindolverbindungen transformiert. Für die Bildung der Produkte wurden plausible Mechanismen formuliert

Tertiäre indolsubstituierte 1-Vinylpropargylalkohole, die aus den Additionsprodukten sekundärer Substrate erzeugt wurden, konnten unter Rutheniumkatalyse in Tetrahydrocarbazole überführt werden, die wiederum unter sauren Bedingungen entsprechende Carbazole bilden. Am Beispiel eines phenylsubstituierten tertiären

Propargylalkohols wurde gezeigt, dass ohne Ruthenium-Katalysator und nur in Gegenwart von Säure Cyclopenta[*b*]indole zugänglich gemacht werden können.

In Anwesenheit von 1,3-Cyclohexandion als Nucleophil konnten die indolsubstituierten Propargylalkohole unter optimierten Reaktionsbedingungen in pentacyclische Indolverbindungen überführt werden. Die Reaktion funktioniert nicht nur mit phenyl- oder benzylsubstituierten Alkoholen, sondern auch mit terpenoiden Substraten.

Hydrazin als Nucleophil lieferte mit sekundären Propargylalkoholen unter Rutheniumkatalyse nahezu quantitativ neuartige substituierte Pyrazole. Komplexere Strukturen, wie die der Terpensubstrate, waren für diese Reaktion keineswegs benachteiligend. Eher strukturell einfache Substrate neigten zur Bildung von Nebenprodukten, wie den entsprechenden Hydroaminierungsprodukten oder Dihydro-1*H*-pyrazolen. Die Reaktionskaskade verläuft über eine Michael-Additions/Cyclokondensation und einem abschließenden Dehydratisierungsschritt. Die Reaktion ist nicht auf den Einsatz von Hydrazin limitiert. Die entwickelte Syntheseroute ließ sich auf Phenylhydrazin übertragen und führt zu regioisomeren phenylsubstituierten Pyrazolen. Interne Propargylalkohole zeigten diese Reaktivität nicht.

Bereits durchgeführte Untersuchungen zur biologischen Aktivität einzelner vorgestellter Verbindungen sind vielversprechend. Weitere Untersuchungen dieser Art sind geplant bzw. derzeit in Bearbeitung.

In Kapitel 2.2.2 wurden neuentwickelte Rutheniumkomplexe vorgestellt. Es wurden fünf neue Übergangsmetallkomplexe redoxgekoppelter Cyclopentadienonliganden mit variierter polarer Seitenkette hergestellt und hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität im Vergleich mit dem Standardsystem untersucht. Die neuen Komplexe sind unsymmetrisch und stellen planar-chirale Katalysatoren dar.

Für die neuen Katalysatoren, die der gleichen Serie wie der Standardkatalysator angehören, ließen sich auch ähnliche Aktivitäten wie unter Standardkatalyse nachweisen. Früher untersuchte Vertreter mit elektronenziehenden Resten zeigten einen negativen Einfluss auf die Reaktivität.^[55] Die Einführung der C2-Seitenketten mit polaren Gruppen an deren Enden scheint diesen Reaktivitätsverlust zu kompensieren. Bei den polaren Gruppen ist dafür eine zusätzliche Substratkoordinierung denkbar. Die dreifache Koordinationssphäre entspräche einem hohen Maß an Flexibilität beim Design katalytischer Transformationen.

Auch wenn neuartige Transformationen ausblieben, tragen die neuen Komplexe Potential für weiterführende Untersuchungen. Um enantiomerenreine planar-chirale Komplexe mit einer flankierten Koordinationsseite für zukünftige Untersuchungen nutzen zu können, müssen diese zunächst getrennt werden. Mit Hilfe eines chiralen

Amins und anschließendem Auskristallisieren könnte dies realisiert werden. Weiterhin ist denkbar zusätzliche Chiralität am 3,4-Donorsubstituenten, wie in Serie **KD**, einzubauen. Auch diese Komplexe bedürfen einer Enantiomerentrennung. Sie stellen ein potentielles Depot für asymmetrische Katalyseprozesse dar.

Neben der Einführung polarer Seitenketten wurden durch Modifizierung der basischen Koordinationsstelle mit verschiedensten Aminen erfolgreich Aminocyclopentadienylliganden erzeugt. Dies ermöglichte den Zugang zu zwölf neuen Rutheniumaminkomplexen der Serie **KE**. Es wurden acht achirale und vier chirale Derivate hergestellt.

Zahlreichen Untersuchungen zur Aktivität der neuen Aminkomplexe ergab eindeutig, dass kein saures Additiv zur Aktivierung erforderlich ist. Das könnte einen Vorteil bei säureempfindlichen Umsetzungen bieten. Die Komplexe wiesen im Gegensatz zum Standardsystem und verwandten Vertretern keine Redoxaktivität auf. Dafür ließen sich oxidative Eigenschaften nachweisen. Unter anderem wurden neben der Oxidation vom Lösungsmittel Toluol zum Benzaldehyd Oxidationsprodukte interner Propargylalkohole beobachtet.

Katalytische Aktivität bei Umsetzungen von Propargylalkoholen mit Nucleophilen, wie z. B. Hydrazin, Pyrrol oder Indol, ließ sich nicht nachweisen, was sich durch die fehlende Redoxaktivität erklären lässt. Allerdings sind die neuen Aminkomplexe ebenfalls in der Lage selektiv Tetrahydrocarbazole aus indolsubstituierten Propargylalkoholen hervorzubringen, sogar ohne saures Additiv. Bei Umsetzungen terminaler und interner 1-Vinylpropargylalkohole mit cyclischen 1,3-Dicarbonylverbindungen sind die neuen Aminkomplexe katalytisch aktiv. Es lassen sich mit den neuen Katalysatoren sogar bessere Ausbeuten erzielen, insbesondere bei Umsetzungen mit β -Ketolactonen. Die ausführlichen Untersuchungen hierzu finden sich in der Dissertation von Frau Elisabeth Jäckel.^[95]

Interne Propargylalkohole des Perillaldehyds neigten in Anwesenheit der neuen Aminkomplexe zur Isomerisierung durch eine 1,3-Verschiebung. Das sich daraus ergebende konjugierte π -System zwischen der Doppel- und der Dreifachbindung könnte aus Gründen der höheren Stabilität als Ursache für die Isomerisierung gesehen werden. Ob und inwiefern die neuen Katalysatoren daran beteiligt sind, müssen zukünftige Untersuchungen zeigen.

Die vergleichende Betrachtung der neuen achiralen Komplexe mit chiralen Vertretern zeigte, dass die Reaktivitäten und Selektivitäten sich kaum von denen des Standardkatalysators unterscheiden. Eine Ausnahme bildete der Dibenzylidenalkohol. Hier zeigt sich eine Umkehr der Selektivität bei Anwesenheit der chiralen

Katalysatoren. Während unter Standardkatalyse das Spirocyclopenten als Hauptkomponente gebildet wird, tritt dieses bei Verwendung eines chiralen Aminkatalysators als Nebenkomponente auf. Hier ist das Alkindihydrofuran das Hauptprodukt.

Beim Einsatz der chiralen Katalysatoren sind scalemische Gemische hervorgegangen, deren ermittelte optische Drehwinkel Hinweise auf einen zu Grunde liegenden asymmetrischen Katalyseprozess liefern. Für ein Portfolio asymmetrisch katalysierter Transformationen im Rahmen der Natur- und Wirkstoffsynthese sind ergänzende Untersuchungen unverzichtbar und vielversprechend.

Das Ziel der vorliegenden Dissertation konnte erreicht werden. Die erfolgreiche Herstellung neuer hochsubstituierter Substrate aus einfach zugänglichen Edukten führte durch rutheniumkatalysierte Folgeumsetzungen zu neuartigen und außergewöhnlichen Molekülstrukturen, die im Rahmen der Wirkstoffforschung bzw. der Naturstoffsynthese vielversprechende Leitmotive darstellen. Bekannte rutheniumkatalysierte Transformationen wurden genutzt und optimiert. Obendrein konnten daraus abgeleitet neue Folgetransformationen entwickelt werden, die den Zugang zu Ein-Topf-Reaktionskaskaden zur Erzeugung hochkomplexer Strukturen unter dem Aspekt der Atomökonomie ermöglichen. Darüber hinaus wurden neue Aktivitäten des in unserem Arbeitskreis etablierten Standardkatalysators aufgedeckt, woraus erfolgreich neuartige Methoden zur Umsetzung von Propargylalkoholen entwickelt werden konnten. Durch Erzeugung chiraler Liganden sowie die Einrichtung zusätzlicher Koordinationssphären an potentiellen Katalysatoren rundet ein umfangreiches Katalysatordesign, im Zuge möglicher asymmetrischer Prozesse, das komplexe Aufgabengebiet dieser Dissertation ab.

4 Experimentelle Daten

4.1 Allgemeine Information

(a) Analytische Methoden

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit den Geräten Bruker DPX 400, Bruker AVANCE III und Bruker AVANCE 600 aufgenommen. Die Proben wurden im angegebenen deuterierten Lösungsmittel gelöst und die resultierenden Spektren auf die entsprechenden Verschiebungen des nicht-deuterierten Anteils kalibriert. Die chemischen Verschiebungen (δ) sind in ppm, die Kopplungskonstanten (J) in Hertz (Hz) angegeben. Die Signalmultiplizitäten wurden folgendermaßen abgekürzt: s = Singulett, d = Duplett, t = Triplet, q = Quartett, quint = Quintett, m = Multiplet, br = breites Signal.

Zur Strukturaufklärung dienten DEPT-, HSQC-, HMBC-, COSY- und NOESY-Messungen.

Massenspektren wurden mit einem Finnigan SSQ 7000 - Massenspektrometer, hochauflösende Massenspektren (HRMS) mit einem Finnigan MAT 95 – Massenspektrometer aufgenommen. Als Ionisierungsmethode wurde jeweils die Elektronenstoßionisation (EI) verwendet. Ausgewählte Massenspektren wurden mit einem kombinierten UPLC/MS-Gerät der Firma Waters aufgenommen. Als Ionisierungsmethode wurde hier Elektronensprayionisation (ESI) verwendet.

IR-Spektren wurden mit einem FT/IR-2000-Spektrometer der Firma Perkin-Elmer oder einem VERTEX 70V-Spektrometer der Firma Bruker mittels ATR gemessen. Die Lage der Absorptionsbanden ist in Wellenzahlen ν [cm^{-1}] angegeben. Die relative Intensität der Bande ist folgendermaßen abgekürzt: s = stark, m = mittel, w = schwach.

Drehwinkelwerte wurden ermittelt mit einem Kreispolarimeter der Firma Carl Zeiss Jena bzw. dem Polarimeter 341 von Perkin Elmer. Eine Thermostatisierung der Proben war aus technischen Gründen nicht möglich. Die angegebenen Werte können somit nur als Näherungswerte betrachtet werden.

(b) Chromatographie

Für die Dünnschichtchromatographie wurden DC-Fertigfolien POLYGRAMS SIL G/UV₂₅₄ mit Fluoreszenzindikator der Firma Macherey&Nagel verwendet. Die UV-Lichtdetektion erfolgte mit einer Wellenlänge von 254 nm, und als Anfärbungsreagenz

diente eine ethanolische schwefelsaure Vanillinlösung. Die säulenchromatographischen Trennungen wurden mit Kieselgel 60 der Firma Fluka (Korngröße 0.004 – 0.0063 mm) durchgeführt. Die mobile Phase wurde mit einem leichten Überdruck aufgebracht.

(c) Arbeitstechniken, Reagenzien, Lösemittel

Reaktionen mit Luft- bzw. wasserempfindlichen Substanzen wurden stets unter Argonatmosphäre durchgeführt. Hierbei kamen sowohl Schlenk-Technik als auch die Nutzung einer Glove-Box zum Einsatz. Reaktionsgefäße wurden im Vorfeld ausgeheizt und mittels einer Ölvakuumpumpe evakuiert. Organische Extrakte wurden mit Magnesium- oder Natriumsulfat getrocknet. Kommerziell erworbene Feinchemikalien wurden ohne vorherige Reinigung eingesetzt.

Für die Reaktionen wurden im Vorfeld getrocknete Lösemittel eingesetzt. Toluol, Diethylether, Dichlormethan und Tetrahydrofuran wurden über Natrium und Benzophenon, Dichlormethan über Calciumhydrid getrocknet.

Die Mikrowellenbestrahlung in einem geschlossenen Gefäß wurden in einem ANTON-PAAR MONOWAVE 300-Reaktor durchgeführt.

(d) Versuchsbeschreibung und analytische Daten

Die beschriebenen Versuche sind thematisch sortiert und innerhalb eines Themas chronologisch geordnet. Nebenprodukte sind an der Stelle ihres Auftretens aufgeführt. Die Benennung der Verbindungen erfolgte mit Hilfe des Programms ChemDraw und folgt der IUPAC-Nomenklatur. Die Nummerierung der Kohlen- bzw. Wasserstoffe wurde zum Zweck der Systematisierung abweichend vorgenommen. Die Signale der spektroskopischen Messungen wurden nach Möglichkeit zugeordnet. Dabei werden unterschiedliche Diastereomere, sofern ihre Signale nicht getrennt voneinander niedergeschrieben sind, mit den Zusätzen „a“ und „b“ markiert. Letzteres bezeichnet die Nebenkomponente. Vereinzelt sind Isomere separat niedergeschrieben und entsprechend gekennzeichnet.

Sofern ermittelt, werden optische Drehwerte bei den einzelnen Substanzen angegeben. Sofern ermittelt, werden die Daten zu biologischen Untersuchungen bei den einzelnen Substanzen angegeben. Die Werte wurden extern ermittelt. Die hier angegebenen biologischen Kennwerte sind: L929: Mausfibroblasten; MCF-7: Brustkrebszellen; KB3.1: Helazellen; FS4-LTM: immortalisierte Menschfibroblasten (Bestimmung akuter Toxizität)

4.2 Propargylalkohole und alternative Substrate

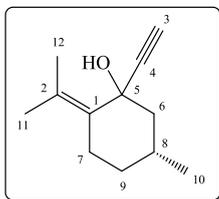
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Propargylalkoholen

- a) Eine Carbonylverbindung (1 eq) wurde in THF abs (1 ml/mmol) gelöst vorgelegt, bei 0 °C mit 1.1 eq Ethynylmagnesiumbromid (0,5 M in THF) versetzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt, mit ges. NaHCO₃-Lösung neutralisiert, mit DCM bzw EE extrahiert, getrocknet, filtriert, eingedampft und im HV getrocknet.
- b) 3-6 eq wasserfreies CeCl₃ wurden bei 0 °C in THF abs (0.5 ml/mmol) suspendiert vorgelegt und 1 h bei 0 °C gerührt. Ethynylmagnesiumbromid (3.3-6.6 eq, 0.5 M in THF) wird bei 0 °C zugetropft. Die Mischung wurde 2 h bei 0 °C gerührt und danach tropfenweise mit 1 eq einer in THF abs gelösten Carbonylverbindung (1 ml/mmol) versetzt, 1 h bei 0 °C gerührt, dann 5 Min bei RT gerührt, danach mit 5%iger NH₄Cl_(aq)-Lösung versetzt, weitere 30 Min bei RT gerührt, über Celite filtriert, mit EE extrahiert, getrocknet, filtriert, eingedampft und im HV getrocknet.
- c) Eine Carbonylverbindung (1 eq) wurde in THF abs (1 ml/mmol) gelöst vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Bei 0 °C wird 1-Propinolmagnesiumbromid (0,5 M in THF) tropfenweise zugegeben und die Mischung 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde mit ges. NaHCO₃-Lösung neutralisiert, mit EE extrahiert, getrocknet, filtriert, eingedampft und im HV getrocknet.
- d) 1-Ethynylcyclohex-1-en (1.1 eq) wurde unter Argon in THF abs (1 ml/mmol) gelöst und auf -78 °C abgekühlt. *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 1 eq) wird tropfenweise zugegeben und die Mischung für 15 min bei -78 °C gerührt. Im Anschluss wurde eine Carbonylverbindung (1 eq) zugetropft und für 12 h bei RT gerührt. Es wird mit ges. NaHCO₃-Lösung neutralisiert, mit EE extrahiert, die vereinigte organische Phase mit ges. NaCl- Lösung gewaschen, getrocknet, filtriert, eingedampft und im HV getrocknet.
- e) 4 mmol Propargylalkohol, 10 mmol Paraformaldehyd, 2 mmol CuI und 7 mmol Diisopropylamin wurden in Dioxan (1 ml/mmol) für 5 Min bei 200 °C in die MW gegeben. Die Reaktionsmischung wurde mit Essigester extrahiert, mit 1M HCl versetzt, mit ges. NaHCO₃-Lösung neutralisiert, getrocknet, eingedampft und im HV getrocknet.

4.2.1 Propargylalkohole

(5*R*)-1-Ethynyl-5-methyl-2-(propan-2-yliden)cyclohexan-1-ol

A1

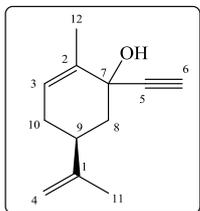


Nach Vorschrift 4.3(a) wurde 1 g (+)-Pulegon (6.58 mmol) mit Ethynylmagnesiumbromid (1.1 eq, 19.0 ml, 7.24 mmol) umgesetzt. Die Substanz wurde als gelbe ölige Flüssigkeit erhalten. Eine Reinigung war nicht erforderlich.

Ausbeute 1.01 g (5.66 mmol, 86% der theoretischen Ausbeute)

Die Verbindung ist bereits literaturbekannt.^[70] Abweichende spektroskopische Daten durch variierende deuterierte Lösungsmittel sowie ergänzende Daten werden hier aufgeführt.

($C_{12}H_{18}O$): 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 5.26 (s, 1H, OH), 2.53-2.49 (m, 1H), 2.48-2.46 (m, 1H), 2.45 (s, 1H, H3), 2.14-2.04 (m, 1H), 2.02-1.97 (m, 3H), 1.94-1.89 (m, 1H), 1.63 (s, 3H), 1.61-1.59 (m, 1H), 1.36 (t, $J=12.2$ Hz, 1H), 1.25-1.22 (m, 1H), 0.86 ppm (d, $J=6.7$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 131.6 (C, C1), 126.8 (C, C2), 87.7 (CH, C3), 71.8 (C, C4), 71.6 (C, C5), 50.8 (CH₂, C6), 33.4 (CH₂, C7), 29.0 (CH, C8), 27.4 (CH₂, C9), 23.1 (CH₃, C10), 22.0 (CH₃, C11), 21.8 ppm (CH₃, C12); IR (ATR): ν = 3435 (w), 3281 (w), 2938 (m), 2928 (m), 2871 (m), 2256 (w), 2166 (w), 2066 (w), 2042 (w), 1992 (w), 1963 (w), 1921 (w), 1709 (m), 1660 (s), 1640 (s), 1454 (m), 1436 (m), 1410 (w), 1376 (m), 1284 (w), 1255 (w), 1188 (m), 1161 (m), 1144 (m), 1101 (w), 1073 (w), 1031 (m), 983 (w), 952 (w), 887 (m), 858 (w), 816 (w), 788 (w), 728 (w), 696 (w), 648 (w), 604 (w), 560 (w), 535 (w), 502 (w), 464 (w), 410 cm^{-1} (w); MS (ED): m/z (%) = 179 [$M+H$]⁺ (59), 165 (18), 163 (53), 161 (95), 153 (79), 152 (67), 137 (26), 136 (59), 135 (60), 134 (28), 125 (28), 123 (58), 121 (36), 119 (28), 111 (33), 110 (67), 109 (27), 108 (27), 107 (46), 106 (26), 105 (37), 97 (36), 96 (22), 95 (76), 94 (27), 93 (83), 91 (74), 83 (25), 82 (27), 81 (100), 80 (39), 79 (69), 77 (49), 71 (29), 70 (99), 69 (96), 68 (27), 67 (74), 65 (27), 59 (72), 50 (56), 48 (56), 46 (27); HRMS (ED): m/z berechnet für $C_{12}H_{18}O$: 178.1358 [M]⁺; gefunden: 178.1352.

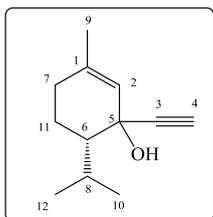
(5S)-1-Ethynyl-2-methyl-5-(prop-1-en-2-yl)cyclohex-2-en-1-ol**A2**

Nach Vorschrift 4.3(a) wurde 1 g (*S*)-(+)-Carvon (6.67 mmol) mit Ethynylmagnesiumbromid (1.1 eq, 19.0 ml, 7.24 mmol) umgesetzt. Die Substanz wurde als gelbe ölige Flüssigkeit erhalten. Die Substanz wurde als gelbe ölige Flüssigkeit erhalten. Eine Reinigung war nicht erforderlich.

Ausbeute 1.17 g (6.67 mmol, 99 % der theoretischen Ausbeute)

Die Verbindung ist bereits literaturbekannt.^[71] Abweichende spektroskopische Daten durch variierende deuterierte Lösungsmittel sowie ergänzende Daten werden hier aufgeführt.

($C_{12}H_{16}O$): 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 5.34 (br s, 1H), 4.61 (br s, 1H), 3.90 (br s, 1H), 3.64-3.61 (m, 2H), 2.41-2.37 (m, 1H), 2.11 (d, J = 12.3 Hz, 1H), 2.00 (d, J = 17.5 Hz, 1H), 1.81-1.76 (m, 1H), 1.73-1.72 (m, 1H), 1.71 (s, 3H), 1.61 ppm (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 148.2 (C, C1), 136.1 (C, C2), 124.1 (CH, C3), 109.0 (CH₂, C4), 87.1 (C, C5), 71.6 (CH, C6), 69.1 (C, C7), 43.5 (CH₂, C8), 39.5 (CH, C9), 30.9 (CH₂, C10), 20.5 (CH₃, C11), 17.0 ppm (CH₃, C12); IR (ATR): ν = 3539 (w), 3402 (w), 3290 (w), 3082 (w), 3059 (w), 3026 (w), 2968 (w), 2920 (w), 2886 (w), 2857 (w), 2728 (w), 2185 (w), 2113 (w), 2039 (w), 1982 (w), 1701 (w), 1645 (w), 1600 (w), 1577 (w), 1493 (w), 1448 (m), 1436 (w), 1376 (w), 1322 (w), 1283 (w), 1265 (w), 1198 (w), 1172 (w), 1099 (w), 1060 (w), 1027 (m), 1008 (m), 963 (m), 954 (m), 890 (m), 866 (w), 834 (w), 811 (w), 748 (w), 691 cm^{-1} (w); MS (EI): m/z (%) = 176 [M]⁺(<10), 161 (10), 158 (27), 143 (66), 133 (20), 132 (16), 129 (19), 128 (22), 119 (25), 118 (100), 117 (77), 116 (40), 115 (27), 108 (39), 107 (85), 106 (22), 103 (26), 93 (41), 91 (63), 90 (18), 82 (12), 81 (12), 80 (29), 79 (82), 77 (53), 67 (18), 65 (22), 59 (13); HRMS (EI): m/z berechnet für $C_{12}H_{16}O$: 176.1201 [M]⁺; gefunden: 176.1196.

(6S)-1-Ethynyl-6-isopropyl-3-methylcyclohex-2-en-1-ol**A3**

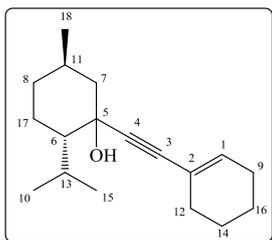
Nach Vorschrift 4.3(b) wurden wasserfreies $CeCl_3$ (6 eq, 1.45 g, 5.92 mmol), Ethynylmagnesiumbromid (6.6 eq, 13 ml, 6.51 mmol) und (-)-Piperiton (150 mg, 0.99 mmol) umgesetzt. Die Substanz wurde als gelbe ölige Flüssigkeit erhalten. Eine Reinigung war nicht erforderlich.

Ausbeute 173 mg (0.97 mmol, 98 % der theoretischen Ausbeute), untrennbares Diastereomergemisch $dr = 2 : 1$

($C_{12}H_{18}O$): *Hauptdiastereomer*: $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.51$ (spt, $J = 1.2$ Hz, 1H, H_2), 2.40 (s, 1H), 2.32-2.26 (m, 1H), 1.96-1.94 (m, 1H), 1.92 (br s, 1H), 1.65 (s, 3H, H_9), 1.57-1.54 (m, 1H), 1.43 (t, $J = 3.5$ Hz, 2H), 1.31 (ddd, $J = 12.9, 4.2, 2.4$ Hz, 1H), 0.98 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H, H_{10}/H_{12}), 0.93 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H, H_{12}/H_{10}); *Nebendiastereomer*: $^1\text{H NMR}$: $\delta = 5.33$ (sxt, $J = 1.3$ Hz, 1H, H_2), 2.52 (s, 1H), 2.11-2.05 (m, 1H), 1.95 (br s, 1H), 1.94-1.93 (m, 1H), 1.73 (ddt, $J = 13.5, 4.8, 2.5$ Hz, 1H), 1.63 (s, 3H, H_9), 1.47-1.44 (m, 2H), 1.42-1.39 (m, 1H), 1.02 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H, H_{10}/H_{12}), 0.97 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H, H_{12}/H_{10}); *Hauptdiastereomer*: $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 136.0$ (C, C_1), 127.4 (CH, C_2), 85.4 (C, C_3), 74.3 (CH, C_4), 69.9 (C, C_5), 50.3 (CH, C_6), 30.6 (CH_2 , C_7), 27.3 (CH, C_8), 23.6 (CH_3 , C_9), 22.7 (CH_3 , C_{10}), 22.4 (CH_2 , C_{11}), 18.9 ppm (CH_2 , C_{12}); *Nebendiastereomer*: $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 138.2$ (C, C_1), 125.6 (CH, C_2), 88.3 (C, C_3), 70.8 (CH, C_4), 68.7 (C, C_5), 48.9 (CH, C_6), 30.9 (CH_2 , C_7), 27.5 (CH, C_8), 23.8 (CH_3 , C_9), 23.1 (CH_3 , C_{10}), 18.7 (CH_3 , C_{12}), 18.3 ppm (CH_2 , C_{11}); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{12}H_{18}O$: 178.1358 [M] $^+$; gefunden: 178.1352.

(2*S*,5*R*)-1-(Cyclohex-1-en-1-ylethynyl)-2-isopropyl-5-methylcyclohexan-1-ol

A4



Nach Vorschrift 4.3(d) wurde (-)-Menthon (1 eq, 0.5 g, 3.33 mmol) mit 1-Ethynylcyclohex-1-en (1.1 eq, 0.34 g, 3.63 mmol) und *n*-BuLi (1.5 eq, 3 ml, 5.00 mmol) umgesetzt. Nach SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:9) wurde die Substanz als gelbe ölige Flüssigkeit erhalten.

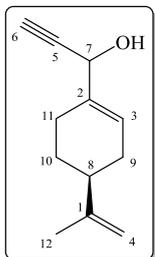
Ausbeute 606 mg (2.33 mmol, 70 % der theoretischen Ausbeute); untrennbares Diastereomergemisch dr = 10 : 1

($C_{18}H_{28}O$) *Hauptdiastereomer*: $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.99$ -5.56 (m, 1H, H_1), 2.30 (qd, $J = 7.7, 1.7$ Hz, 1H), 2.04-1.99 (m, 4H), 1.88 (dt, $J = 13.6, 3.0$ Hz, 1H), 1.82 (br s, 1H, OH), 1.69-1.65 (m, 2H), 1.56-1.48 (m, 4H), 1.41-1.37 (m, 2H), 1.28 (t, $J = 12.9$ Hz, 1H), 1.22-1.19 (m, 1H), 1.13 (t, $J = 7.0$ Hz, 1H), 0.89 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H), 0.86 (d, $J = 7.1$ Hz, 3H), 0.79 ppm (d, $J = 6.6$ Hz, 3H); *Hauptdiastereomer*: $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 134.2$ (CH, C_1), 120.2 (C_2 , C_1), 91.3 (C, C_3), 84.9 (C, C_4), 71.7 (C, C_5), 50.5 (CH, C_6), 50.2 (CH_2 , C_7), 34.8 (CH_2 , C_8), 29.1 (CH_2 , C_9), 28.2 (CH, C_{10}), 27.1 (CH, C_{11}), 25.4 (CH_2 , C_{12}), 23.8 (CH, C_{13}), 22.1 (CH_2 , C_{14}), 21.8 (CH_3 , C_{15}), 21.4 (CH_2 , C_{16}), 20.5 (CH_2 , C_{17}), 18.6 ppm (CH_3 , C_{18}); **IR** (ATR): $\nu = 3477$ (w), 3029 (w), 2945 (w), 2926 (m), 2867 (m), 2834 (w), 2206 (w), 1741 (w), 1706 (w), 1597 (w), 1490 (w), 1448 (m), 1366 (w), 1349 (w), 1328 (w), 1288 (w), 1270 (w), 1237 (w), 1210 (w), 1180 (w), 1153 (w), 1136 (w), 1097 (w), 1072 (w), 1042 (m), 1015 (m),

970 (m), 943 (m), 919 (m), 891 (w), 842 (w), 813 (w), 800 (w), 762 (w), 746 (w), 698 (w), 631 (w), 603 (w), 568 (w), 556 (w), 528 (w), 513 cm^{-1} (w); **MS** (EI): m/z (%) = 260 [M]⁺ (38), 245 (28), 231 (27), 217 (64), 204 (22), 203 (51), 189 (41), 177 (16), 176 (70), 175 (100), 161 (21), 150 (13), 149 (13), 148 (19), 147 (18), 133 (33), 121 (27), 119 (32), 109 (16), 107 (20), 105 (22), 95 (13), 91 (32), 81 (20), 79 (21), 77 (16), 69 (18), 67 (12), 55 (20); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{18}H_{28}O$: 260.214 [M]⁺; gefunden: 260.2135.

1-((S)-4-(prop-1-en-2-yl)cyclohex-1-en-1-yl)prop-2-in-1-ol

A5



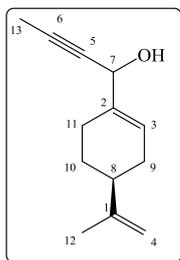
Nach Vorschrift 4.3(a) wurde (-)-Perillaldehyd (1 g, 6.60 mmol) und Ethynylmagnesiumbromid (1.1 eq, 15 ml, 7.30 mmol) umgesetzt. Die Substanz wurde als gelbe ölige Flüssigkeit erhalten. Eine Reinigung war nicht erforderlich.

Ausbeute 1.15 g (6.51 mmol, 99% der theoretischen Ausbeute); untrennbares Diastereomergemisch $dr = 1 : 1$

($C_{12}H_{16}O$): **¹H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 5.88$ (br s, 2H), 4.73-4.69 (m, 6H), 3.40 (br s, 2H, OH), 2.49 (ddd; $J=0.7, 2.2, 5.6$ Hz, 2H), 2.31-2.28 (m, 1H), 2.23-2.21 (m, 1H), 2.16-2.09 (m, 5H), 1.97-1.91 (m, 2H), 1.87-1.82 (m, 3H), 1.69 (s, 6H), 1.50-1.38 ppm (m, 2H); **¹³C NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 149.5$ (2 C, C1), 136.5 (2 C, C2), 124.3 (2 CH, C3), 108.8 (2 CH_2 , C4), 83.5 (2 C, C5), 73.6 (CH), 73.4 (CH), 65.8 (2 CH, C7), 40.9 (2 CH, C8), 30.4 (CH_2), 30.3 (CH_2), 27.4 (CH_2), 27.3 (CH_2), 24.5 (CH_2), 24.4 (CH_2), 20.7 ppm (2 CH_3 , C12); **IR** (ATR): $\nu = 3376$ (w), 3293 (m), 3081 (w), 2976 (w), 2919 (m), 2839 (w), 2115 (w), 1785 (w), 1673 (w), 1452 (w), 1435 (m), 1375 (w), 1322 (w), 1276 (w), 1243 (w), 1147 (w), 1132 (w), 1052 (w), 1110 (m), 969 (w), 946 (w), 918 (m), 887 (s), 845 (w), 826 (w), 801 (w), 768 (w), 683 (w), 648 (m), 632 (m), 586 (w), 545 (w), 523 cm^{-1} (w); **MS** (EI): m/z (%) = 176 [M]⁺ (8), 147 (15), 134 (12), 133 (45), 130 (26), 115 (24), 107 (27), 95 (16), 93 (69), 91 (49), 81 (22), 79 (100), 77 (45), 69 (17), 68 (79), 67 (50), 65 (17); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{12}H_{16}O$: 176.120 [M]⁺; gefunden: 176.1196.

1-((S)-4-(prop-1-en-2-yl)cyclohex-1-en-1-yl)prop-2-in-1-ol

A6



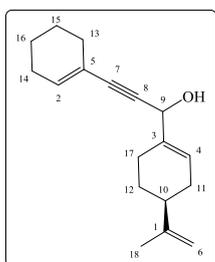
Nach Vorschrift 4.3(c) werden (-)-Perillaldehyd (1 g, 6.60 mmol) und 1-Propinolmagnesiumbromid (1.1 eq, 18 ml, 7.30 mmol) umgesetzt. Die Substanz wurde als gelbe ölige Flüssigkeit erhalten. Eine Reinigung war nicht erforderlich.

Ausbeute 250 mg (1.32 mmol, 99 % der theoretischen Ausbeute); untrennbares Diastereomerengemisch dr = 1 : 1

($C_{13}H_{18}O$): 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 5.63-5.61 (m, 2H), 4.48-4.45 (m, 6H), 2.80 (br s, 2H, OH), 2.08-2.05 (m, 2H), 1.99 (t, J= 3.8 Hz, 2H), 1.95-1.87 (m, 4H), 1.75-1.68 (m, 2H), 1.64-1.63 (m, 2H), 1.61 (d, J= 2.2 Hz, 6H), 1.48 (t, J= 0.8 Hz, 6H), 1.27-1.22 ppm (m, 2H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 149.6 (2 C, C1), 137.3 (C), 137.2 (C), 123.6 (CH), 123.2 (CH), 108.7 (2 CH_2 , C4), 81.7 (C), 81.5 (C), 78.8 (C), 78.7 (C), 66.3 (CH), 66.2 (CH), 41.0 (CH), 40.9 (CH), 30.3 (2 CH_2 , C9), 27.5 (2 CH_2 , C10), 24.6 (2 CH_2 , C11), 20.6 (2 CH_3 , C12), 3.6 ppm (2 CH_3 , C13); IR (ATR): ν = 3355 (w), 3082 (w), 3071 (w), 2962 (w), 2919 (m), 2857 (w), 2223 (w), 1727 (w), 1674 (w), 1644 (w), 1598 (w), 1490 (w), 1444 (w), 1436 (m), 1374 (w), 1324 (w), 1277 (w), 1251 (w), 1124 (w), 1031 (w), 1014 (w), 993 (m), 964 (m), 917 (w), 886 (m), 844 (w), 795 (w), 763 (w), 734 (w), 696 (w), 647 (w), 632 (w), 578 (w), 547 cm^{-1} (w); MS (EI): m/z (%) = 205 (52), 190 [M]⁺ (26), 175 (32), 172 (15), 162 (15), 161 (23), 157 (24), 148 (16), 147 (100), 146 (11), 145 (23), 144 (17), 135 (10), 134 (10), 133 (15), 131 (15), 129 (17), 122 (20), 121 (87), 119 (16), 117 (11), 115 (11), 109 (12), 107 (18), 105 (18), 95 (19), 93 (37), 91 (31), 79 (36), 77 (22), 69 (29); HRMS (EI): m/z berechnet für $C_{13}H_{18}O$: 190.1358 [M]⁺; gefunden: 190.1352.

3-(Cyclohex-1-en-1-yl)-1-((S)-4-(prop-1-en-2-yl)cyclohex-1-en-1-yl)prop-2-in-1-ol

A7



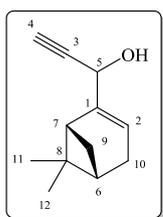
Nach Vorschrift 4.3(d) werden (-)-Perillaldehyd (0.5 g, 3.30 mmol) und 1-Ethynylcyclohex-1-en (1.1 eq, 350 mg, 3.63 mmol) umgesetzt. Nach SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:9) wurde die Substanz als gelbe ölige Flüssigkeit erhalten.

743 mg (2.90 mmol, 88 % der theoretischen Ausbeute); untrennbares Diastereomerengemisch dr = 1 : 1

($C_{18}H_{24}O$): 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 6.07 (br s, 2H, *H2*), 5.86 (br s, 2H, *H4*), 4.82 (d, *J* = 6.6 Hz, 2H), 4.66-4.68 (m, 4H), 2.77 (br s, 2H, *OH*), 2.31-2.27 (m, 2H), 2.23-2.22 (m, 3H), 2.15-.2.04 (m, 8H), 1.95-1.92 (m, 2H), 1.83-1.82 (m, 3H), 1.70 (s, 6H), 1.61-1.50 (m, 10H), 1.48-1.42 ppm (m, 2H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 149.4 (2 C, *C1*), 136.8 (CH), 136.7 (CH), 134.8 (2 C, *C3*), 123.8 (CH), 123.3 (CH), 119.9 (2 C, *C5*), 108.5 (2 CH_2 , *C6*), 87.4 (C), 87.2 (C), 85.7 (C), 85.6 (C), 66.4 (CH), 66.3 (CH), 40.7 (2 CH, *C10*), 30.3 (CH_2), 30.2 (CH_2), 28.9 (2 CH_2), 27.3 (CH_2), 27.2 (CH_2), 25.4 (2 CH_2), 24.5 (CH_2), 24.4 (CH_2), 22.0 (2 CH_2 , *C16*), 21.2 (2 CH_2 , *C17*), 20.5 ppm (2 CH_3 , *C18*); IR (ATR): ν = 3341 (w), 3083 (w), 3057 (w), 3024 (w), 2927 (m), 2859 (w), 2838 (w), 2222 (w), 1741 (w), 1643 (w), 1598 (w), 1490 (w), 1448 (m), 1437 (w), 1373 (w), 1275 (w), 1208 (w), 1127 (w), 1069 (w), 1047 (m), 1031 (m), 992 (w), 962 (m), 917 (m), 886 (m), 842 (w), 800 (w), 763 (w), 746 (w), 698 (m), 631 (w), 603 (w), 571 cm^{-1} (w); MS (EI): m/z (%) = 256 [M]⁺ (40), 241 (18), 227 (28), 213 (61), 208 (29), 199 (14), 188 (24), 187 (73), 185 (28), 175 (24), 174 (19), 173 (25), 172 (24), 165 (40), 162 (21), 161 (39), 159 (38), 157 (21), 151 (79), 149 (65), 147 (39), 145 (58), 143 (23), 141 (21), 135 (64), 134 (24), 133 (100), 132 (15), 131 (48), 129 (38), 128 (25), 123 (35), 122 (28), 121 (56), 119 (34), 117 (51), 115 (36), 109 (52), 108 (57), 107 (87), 106 (34), 105 (81), 103 (19), 95 (59), 94 (23), 93 (92), 92 (25), 91 (92), 85 (45), 83 (45), 81 (81), 80 (24), 79 (90), 78 (25), 77 (73), 69 (62), 68 (34), 67 (76), 65 (25), 57 (30); HRMS (EI): m/z berechnet für $C_{18}H_{24}O$: 256.1827 [M]⁺; gefunden: 256.1826.

1-((1*R*,5*S*)-6,6-Dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-en-2-yl)prop-2-in-1-ol

A8



Nach Vorschrift 4.3(a) wurde (*R*)-(-)-Myrtenal (1 g, 6.67 mmol) und Ethynylmagnesiumbromid (1.1 eq, 15 ml, 7.30 mmol) umgesetzt. Die Substanz wurde als gelbe ölige Flüssigkeit erhalten. Eine Reinigung war nicht erforderlich.

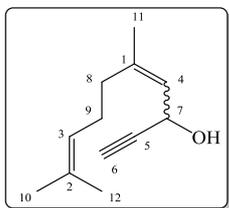
Ausbeute 1.15 g (6.53 mmol, 99 % der theoretischen Ausbeute); untrennbares Diastereomergemisch *dr* = 1 : 1

($C_{12}H_{16}O$): 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 5.66-5.64 (m, 1H), 5.63-5.61 (m, 1H), 4.70 (br s, 1H), 4.68 (br s, 1H), 3.00 (br s, 2H, *OH*), 2.45-2.44 (m, 2H), 2.41-2.38 (m, 2H), 2.36-2.27 (m, 4H), 2.23-2.19 (m, 2H), 2.08-2.05 (m, 2H), 1.26 (s, 6H), 1.17 (dd, *J* = 8.7, 5.9 Hz, 2H), 0.80 (s, 3H), 0.79 ppm (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 146.3 + 146.2 (C, *C1*), 119.7 + 119.2 (CH, *C2*), 82.8 (2 C, *C3*), 73.1 + 73.0 (CH, *C4*), 64.6 + 64.3 (CH, *C5*), 42.6 + 42.4 (CH, *C6*), 40.6 + 40.5 (CH, *C7*), 37.8 + 37.7 (C, *C8*), 31.6 + 31.5 (CH_2 , *C9*), 31.0 (2 CH_2 , *C10*), 25.9 + 25.8 (CH_3 , *C11*), 20.9 + 20.8 ppm

(CH₃, C12); **IR** (ATR): $\nu = 3410$ (w), 3309 (w), 2975 (w), 2948 (w), 2918 (m), 2886 (w), 2832 (w), 2718 (w), 2186 (w), 2165 (w), 2096 (w), 1999 (w), 1948 (w), 1676 (s), 1634 (m), 1618 (m), 1468 (w), 1448 (w), 1418 (w), 1383 (w), 1367 (w), 1331 (w), 1305 (w), 1264 (w), 1246 (w), 1221 (w), 1204 (w), 1172 (w), 1127 (w), 1101 (w), 1083 (w), 1055 (w), 1019 (w), 967 (w), 950 (w), 911 (w), 887 (w), 843 (w), 802 (w), 780 (w), 738 (w), 698 (w), 649 (m), 629 (s), 541 (m), 498 (s), 465 cm⁻¹ (w); **MS** (EI): m/z (%) = 176 [M]⁺ (7), 161 (2), 159 (3), 143 (5), 135 (9), 132 (30), 115 (25), 107 (46), 91 (44), 79 (100), 77 (39), 67 (11), 54 (49); **HRMS** (EI): m/z berechnet für C₁₂H₁₆O: 176.120 [M]⁺; gefunden: 176.1196.

(E)/(Z)-5,9-Dimethyldeca-4,8-dien-1-in-3-ol

A9

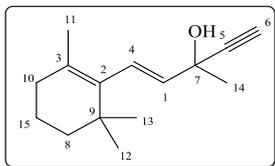


Nach Vorschrift 4.3(a) wurde Citral (1 g, 6.67 mmol) und Ethynylmagnesiumbromid (1.1 eq, 15 ml, 7.30 mmol) umgesetzt. Die Substanz wurde als gelbe ölige Flüssigkeit erhalten. Eine Reinigung war nicht erforderlich.

Ausbeute 1.14 g (6.45 mmol, 98 % der theoretischen Ausbeute); untrennbares Isomere ngemisch; *E/Z*-Verhältnis 2 : 1 (wie Edukt)

Die Verbindung ist bereits literaturbekannt.^[71] Abweichende spektroskopische Daten durch variierte deuterierte Lösungsmittel sowie ergänzende Daten werden hier aufgeführt.

(C₁₂H₁₈O): **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): $\delta = 5.33$ -5.29 (m, 2H), 5.06-5.01 (m, 2H), 5.00-4.98 (m, 2H), 2.92 (br s, 1H, OH), 2.81 (br s, 1H, OH), 2.41-2.40 (m, 2H), 2.11-1.98 (m, 6H), 1.97-1.94 (m, 2H), 1.68 (d, J= 1.3 Hz, 3H), 1.65 (d, J= 1.3 Hz, 3H), 1.61 (s, 3H), 1.60 (s, 3H), 1.54 (s, 3H), 1.53 ppm (s, 3H); **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): $\delta = 140.1 + 140.0$ (C, C1), 132.3 + 131.6 (C, C2), 125.4 + 124.1 (CH, C3), 123.5 + 23.4 (CH, C4), 84.6 + 84.5 (C, C5), 72.1 + 72.0 (CH, C6), 58.5 + 58.2 (CH, C7), 39.1 + 32.1 (CH₂), 26.2 + 26.0 (CH₂), 25.5 (2 CH₃), 23.1 (2 CH₃), 17.5 (CH₃), 16.4 ppm (CH₃); **IR** (ATR): $\nu = 3369$ (w), 3293 (m), 2968 (w), 2915 (m), 2857 (w), 2712 (w), 2114 (w), 1665 (w), 1607 (w), 1444 (m), 1377 (m), 1304 (w), 1260 (w), 1187 (w), 1146 (w), 1109 (w), 1088 (w), 1004 (s), 924 (m), 834 (w), 823 (w), 745 (w), 648 (s), 627 (s), 569 (w) cm⁻¹ (w); **MS** (EI): m/z (%) = 178 [M]⁺ (<10), 163 (57), 146 (21), 145 (100), 136 (12), 135 (78), 131 (15), 130 (22), 123 (75), 122 (16), 121 (19), 108 (17), 107 (13), 92 (13), 91 (46), 83 (13), 81 (13), 69 (99); **HRMS** (EI): m/z berechnet für C₁₂H₁₈O: 178.1358 [M]⁺; gefunden: 178.1352.

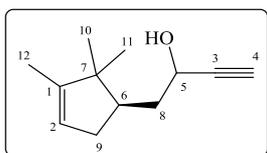
(E)-3-Methyl-1-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)pent-1-in-3-ol**A10**

Nach Vorschrift 4.3(a) wurde β -Ionon (0.5 g, 2.60 mmol) und Ethynylmagnesiumbromid (1.1 eq, 5 ml, 2.86 mmol) umgesetzt. Nach SC-Reinigung wurde die Substanz als gelbe ölige Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute 510 mg (2.32 mmol, 89 % der theoretischen Ausbeute)

Die Verbindung ist bereits literaturbekannt.^[71] Abweichende spektroskopische Daten durch variierende deuterierte Lösungsmittel sowie ergänzende Daten werden hier aufgeführt.

($C_{15}H_{22}O$): 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 6.41 (d, J = 15.9 Hz, 1H), 6.37 (d, J = 15.9 Hz, 1H), 2.67 (br s, 1H, OH), 2.57 (br s, 1H), 1.97-1.94 (m, 2H), 1.65 (d, J = 0.7 Hz, 3H), 1.66-1.56 (m, 2H), 1.59 (s, 3H), 1.45-1.42 (m, 1H), 0.98 ppm (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 136.6 (CH, C1), 136.1 (C, C2), 129.0 (C, C3), 127.3 (CH, C4), 86.3 (C, C5), 72.6 (CH, C6), 68.0 (C, C7), 39.3 (CH₂, C8), 33.9 (C, C9), 32.6 (CH₂, C10), 30.4 (CH₃, C11), 28.6 (CH₃), 28.5 (CH₃), 21.2 (CH₃, C14), 19.1 ppm (CH₂, C15); IR (ATR): ν = 3399 (w), 3308 (w), 2960 (w), 2928 (w), 2865 (w), 2828 (w), 2113 (w), 1991 (w), 1710 (w), 1666 (w), 1598 (w), 1582 (w), 1448 (w), 1360 (w), 1337 (w), 1291 (w), 1274 (w), 1257 (w), 1203 (w), 1175 (w), 1144 (w), 111 (w), 1062 (w), 1031 (w), 972 (w), 920 (w), 791 (w), 647 (w), 632 (w), 598 (w), 579 (w), 568 cm^{-1} (w); HRMS (EI): m/z berechnet für $C_{15}H_{24}O$: 218.1671 [M]⁺; gefunden: 218.1673.

1-((R)-2,2,3-trimethylcyclopent-3-en-1-yl)but-3-in-2-ol**A11**

Nach Vorschrift 4.3(a) wurde Aldehyd **0-A11** (160 mg, 1.05 mmol) und Ethynylmagnesiumbromid (1.1 eq, 2.5 ml, 1.16 mmol) umgesetzt. Nach SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:9) wurde die Substanz als gelbe ölige Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute 80 mg (0.46 mmol, 46 % der theoretischen Ausbeute); dr = 1 : 2

($C_{12}H_{18}O$): 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 5.14 (br s, 2H), 4.35-4.30 (m, 2H), 4.00 (br s, 2H), 2.37-2.33 (m, 4H), 2.14-2.13 (m, 4H), 1.84-1.81 (m, 2H), 1.53 (s, 6H), 0.93 (s, 6H), 0.70 ppm (s, 6H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 148.2 + 148.3 (C, C1), 121.5 + 121.4 (CH, C2), 85.9 + 84.7 (C, C3), 72.9 + 72.4 (CH, C4), 62.3 + 61.3 (CH, C5), 46.7 + 45.8 (CH, C6), 44.9 (C), 39.6 (C), 38.2 + 38.4 (CH₂), 35.1 (CH₂), 33.5 (CH₂), 25.4 + 25.3 (CH₃, C10), 19.8 + 19.6 (CH₃), 12.6 + 12.5 ppm (CH₃);

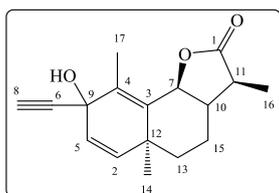
Synthesevorschrift für Vorstufe **0-A11**

7.35 mmol (-)- α -Pinen wurden in DCM abs gelöst und langsam portionsweise zu 2 eq *m*-CPBA in DCM_{abs} gegeben, langsam mit einem Wasserbad erwärmt. Nach Ausfall weißen Feststoffes wurde der Kolben verschlossen, für 1 h im Kühlschrank gelagert, der Feststoff abgesaugt, das Filtrat mit 10%iger Na₂SO₃-Lösung gewaschen, im Anschluss mit 5%iger NaHCO₃-Lösung gewaschen, die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und eingedampft. Das Epoxid **17** wurde als weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 91 % der theoretischen Ausbeute (1.01 g, 6.70 mmol) erhalten.

1 g **17** wurde zu einer 0.1 eq ZnCl₂ (wasserfrei) Suspension in Toluol zugegeben und 18 h bei RT unter DC-Kontrolle gerührt. 0.5 ml Essigsäure in 5 ml Wasser wurden zum Reaktionsabbruch zugegeben, die Lösung mit NaHCO₃-Lösung gewaschen, über NaSO₄ getrocknet und eingedampft. Der Aldehyd **18** wurde als braune ölige Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 89 % der theoretischen Ausbeute (0.90 g, 5.92 mmol) erhalten, mittels SC (DEE:Pentan 1:9) gereinigt und mit einer Ausbeute von 30 % der theoretischen Ausbeute (0.30 g, 1.97 mmol) als gelbe ölige Flüssigkeit isoliert.

Die spektroskopischen Daten der Intermediate **17** und **18** stimmen mit den Literaturdaten überein.^[72]

(3*S*,3*aS*,5*aS*,9*bS*)-8-Ethynyl-8Hydroxy-3,5*a*,9-trimethyl-3*a*,4,5,5*a*,8,9*b*-hexahydronaphthol[1,2-*b*]furan-2(3*H*)-one

A12

Nach Vorschrift 4.3(b) wurden wasserfreies CeCl₃ (6 eq, 5.98 g, 24.4 mmol), Ethynylmagnesiumbromid (6.6 eq, 53 ml, 6.51 mmol) und Santonin (1 g, 4.07 mmol) umgesetzt. Die Rohsubstanz wurde als gelbrote ölige Flüssigkeit erhalten. Die Substanz ist nicht SC-stabil und wurde ohne Aufreinigung weiter umgesetzt.

Als Ausbeute wurden 80 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt. Untrennbares Diastereomergemisch *dr* = 3 : 1

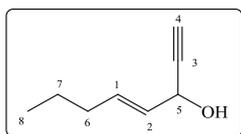
Die Charakterisierung erfolgte anhand des ¹³C- Spektrums.

(C₁₇H₂₀O₃): ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 178.1 + 178.0 (C, C1), 135.6 + 134.9 (CH, C2), 132.3 + 131.3 (C, C3), 125.2 (C), 124.4 (CH), 124.7 (CH), 124.2 (C), 85.4 + 85.6 (C), 91.9 + 81.4 (CH), 72.3 (CH), 71.8 (CH), 65.5 + 65.1 (C, C9), 52.7 + 52.2 (CH), 40.2 + 40.0 (CH), 38.0 (2 C), 37.9 (2 CH₂, C13), 25.2 (2 CH₃), 23.1 (2 CH₂), 13.3 (2 CH₃), 11.7 ppm (2 CH₃); MS (EI): *m/z* (%) = 272 (65) [M]⁺, 257 (41), 254 (19), 247

(15), 239 (19), 229 (12), 211 (15), 199 (43), 198 (21), 183 (40), 181 (26), 173 (30), 172 (16), 171 (20), 170 (17), 148 (46), 147 (44), 146 (73), 145 (53), 143 (31), 135 (18), 132 (17), 131 (100), 130 (29), 129 (29), 128 (26), 123 (20), 115 (30), 105 (14), 78 (18), 77 (19), 69 (21), 55 (35), 54 (26), 51 (65).

(E)-Okt-4-en-1-in-3-ol

A13



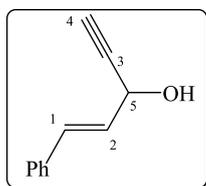
Nach Vorschrift 4.3(a) wurde *trans*-Hexenal (500 mg, 5.10 mmol) und Ethynylmagnesiumbromid (1.1 eq, 11 ml, 5.61 mmol) umgesetzt. Die Substanz wurde als gelbe ölige Flüssigkeit erhalten. Eine Reinigung war nicht erforderlich.

Ausbeute 525 mg (4.23 mmol, 83% der theoretischen Ausbeute)

($C_8H_{12}O$): 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 5.88-5.77 (m, 1H, *H*₂), 5.53 (ddt, *J* = 15.3, 6.1, 1.5 Hz, 1H, *H*₁), 4.77-4.75 (m, 1H, *H*₄), 3.63 (br s, 1H, *OH*), 2.50 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 2.00-1.94 (m, 2H, *H*₆), 1.40-1.32 (m, 2H, *H*₇), 0.84 ppm (t, *J* = 7.5 Hz, 3H, *H*₈); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 133.7 (CH), 128.7 (CH), 83.5 (C), 73.8 (CH), 62.3 (CH), 33.9 (CH₂), 21.9 (CH₂), 13.6 ppm (CH₃); **IR** (ATR): ν = 3295 (w), 3034 (w), 2959 (w), 2930 (w), 2873 (w), 2846 (w), 2118 (w), 1669 (w), 1645 (w), 1630 (w), 1458 (w), 1437 (w), 1380 (w), 1339 (w), 1264 (w), 1133 (w), 1090 (w), 1013 (m), 965 (s), 925 (w), 884 (w), 792 (w), 758 (w), 739 (w), 651 (s), 628 (s), 574 (m), 550 (m), 498 (w), 431 cm^{-1} (w); **MS** (EI): *m/z* (%) = 123 [*M-H*]⁺ (10), 109 (13), 96 (13), 95 (27), 91 (23), 81 (100), 69 (15), 68 (65), 67 (15), 65 (16); **HRMS** (EI): *m/z* berechnet für $C_8H_{12}O$: 124.089 [*M*]⁺; gefunden: 124.0883.

1-Phenylpent-1-en-4-in-3-ol

A14



Nach Vorschrift 4.3(a) wurde Zimtaldehyd (1 g, 7.58 mmol) und Ethynylmagnesiumbromid (1.1 eq, 17 ml, 8.34 mmol) umgesetzt. Die Substanz wurde als gelblicher Feststoff erhalten. Eine Reinigung war nicht erforderlich.

Ausbeute 1.19 g (7.50 mmol, 99 % der theoretischen Ausbeute)

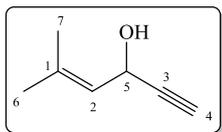
Die Verbindung ist bereits literaturbekannt.^[71] Abweichende spektroskopische Daten durch variierende deuterierte Lösungsmittel sowie ergänzende Daten werden hier aufgeführt.

($C_{11}H_{10}O$): 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.40 (dt, *J* = 7.0, 1.7 Hz, 2H, *Ph*), 7.33 (tt, *J* = 7.3, 1.9 Hz, 2H, *Ph*), 7.27 (tt, *J* = 7.0, 1.3 Hz, 1H, *Ph*), 6.79 (dd, *J* = 15.2, 1.2 Hz, 1H,

H1), 6.34 (dd, $J = 16.0, 6.0$ Hz, 1H, *H2*), 5.07 (dt, $J = 5.8, 1.6$ Hz, 1H, *H5*), 3.62 (br s, 1H, *OH*), 2.65 ppm (d, $J = 2.2$ Hz, 1H, *H4*); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 136.1$ (C, *Ph*), 132.2 (CH, *C1*), 128.6 (2 CH, *Ph*), 128.1 (CH, *C2*), 127.9 (CH, *Ph*), 126.8 (2 CH, *Ph*), 83.0 (C, *C3*), 74.8 (CH, *C4*), 62.6 ppm (CH, *C5*); IR (ATR): $\nu = 3411$ (m), 3297 (w), 3268 (s), 3252 (m), 3074 (w), 3033 (w), 3025 (w), 2967 (w), 2892 (w), 2120 (w), 1654 (w), 1628 (w), 1575 (w), 1488 (m), 1448 (m), 1396 (m), 1382 (m), 1350 (w), 1305 (w), 1266 (m), 1233 (m), 1206 (w), 1179 (w), 1155 (w), 1098 (m), 1070 (m), 1009 (s), 990 (m), 961 (s), 936 (m), 917 (m), 864 (w), 844 (w), 824 (w), 753 (s), 691 (s), 652 (s), 618 (w), 597 (m), 547 (m), 513 (m); **MS** (EI): m/z (%) = 159 (11), 158 [M]⁺(100), 157 (82), 156 (15), 155 (28), 141 (27), 140 (35), 139 (50), 132 (24), 131 (45), 130 (31), 129 (93), 128 (73), 127 (32), 116 (38), 115 (77), 105 (94), 104 (27), 103 (53), 102 (26), 92 (11), 91 (70), 79 (23), 78 (47), 77 (76), 76 (12), 63 (25), 53 (21), 51 (55); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}$: 158.073 [M]⁺; gefunden: 158.0726.

5-Methylhex-4-en-1-in-3-ol

A16

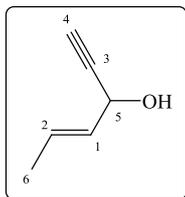


Nach Vorschrift 4.3(a) wurde 3-Methyl-2-butenal (500 mg, 5.95 mmol) und Ethynylmagnesiumbromid (1.1 eq, 13 ml, 6.55 mmol) umgesetzt. Die Substanz wurde als gelblicher Feststoff erhalten. Eine Reinigung war nicht erforderlich.

Ausbeute 550 mg (5.00 mmol, 84% der theoretischen Ausbeute)

Die Verbindung ist bereits literaturbekannt.^[74] Ergänzende spektroskopische Daten werden hier aufgeführt.

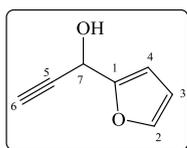
($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.32$ -5.27 (m, 1H), 4.99 (dd, $J = 8.6, 2.1$ Hz, 1H, *H5*), 3.42 (br s, 1H, *OH*); 2.43 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H, *H4*), 1.68 (d, $J = 1.4$ Hz, 3H, *H6/H7*), 1.64 ppm (dt, $J = 1.4$ Hz, 3H, *H6/H7*); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 136.7$ (C, *C1*), 124.4 (CH, *C2*), 84.6 (C, *C3*), 72.4 (CH, *C4*), 58.6 (CH, *C5*), 25.5 (CH_3 , *C6*), 18.0 ppm (CH_3 , *C7*); **IR** (ATR): $\nu = 3291$ (w), 3034 (w), 2974 (w), 2915 (w), 2873 (w), 2732 (w), 2115 (w), 1675 (w), 1446 (w), 1377 (w), 1330 (w), 1305 (w), 1261 (w), 1187 (w), 1113 (w), 1010 (m), 924 (w), 826 (w), 651 (w), 587 (w), 560 (w), 537 (w), 469 cm^{-1} (w); **MS** (EI): m/z (%) = 110 [M]⁺ (19), 95 (100), 93 (14), 91 (26); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$: 110.0726 [M]⁺; gefunden: 110.0726.

(E)-Hex-4-en-1-in-3-ol**A17**

Nach Vorschrift 4.3(a) wurde Crotonaldehyd (1 g, 14.3 mmol) und Ethynylmagnesiumbromid (1.1 eq, 31 ml, 15.7 mmol) umgesetzt. Die Substanz wurde als gelblicher Feststoff erhalten. Eine Reinigung war nicht erforderlich.

Ausbeute 1.34 g (1.37 mmol, 98 % der theoretischen Ausbeute)

(C_6H_8O): 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 5.78-5.73 (m, 1H), 5.51-5.48 (m, 1H), 4.67 (d, J = 5.8 Hz, 1H, H_5), 4.03 (br s, 1H, OH), 2.45-2.44 (m, 1H), 1.60 (d, J = 6.9 Hz, 3H, H_6); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 130.1 (CH, $C1$), 128.2 (CH, $C2$), 83.7 (C, $C3$), 73.4 (CH, $C4$), 62.0 (CH, $C5$), 17.2 ppm (CH_3 , $C6$); **IR** (ATR): ν = 3505 (w), 3366 (w), 3295 (m), 3057 (w), 3033 (w), 2968 (w), 2918 (w), 2866 (w), 2857 (w), 2736 (w), 2116 (w), 2068 (w), 2005 (w), 1670 (w), 1619 (w), 1597 (w), 1580 (w), 1491 (w), 1446 (w), 1409 (w), 1379 (w), 1336 (w), 1302 (w), 1282 (w), 1228 (w), 1201 (w), 1147 (w), 1120 (w), 1079 (w), 1008 (s), 962 (s), 927 (m), 856 (w), 805 (w), 779 (w), 745 (w), 745 (w), 734 (w), 650 (s), 589 (w), 567 (w), 547 (w), 504 (w), 464 (w), 424 (w), 407 cm^{-1} (w); **MS** (ED): m/z (%) = 111 (11), 105 (12), 96 [M]⁺ (14), 95 (27), 94 (16), 93 (22), 91 (19), 81 (100), 79 (44), 78 (93), 77 (47), 71 (43), 69 (25), 67 (17), 55 (35), 53 (30), 51 (19); **HRMS** (ED): m/z berechnet für C_6H_8O : 96.058 [M]⁺; gefunden: 96.0570.

1-(Furan-2-yl)prop-2-in-1-ol**A18**

Nach Vorschrift 4.3(a) wurde Furfural (1 g, 10.0 mmol) und Ethynylmagnesiumbromid (1.1 eq, 22 ml, 11.0 mmol) umgesetzt. Die Substanz wurde als gelblicher Feststoff erhalten. Eine Reinigung war nicht erforderlich.

Ausbeute 1.16 g (9.48 mmol, 91% % der theoretischen Ausbeute)

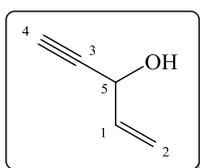
Die Verbindung ist bereits literaturbekannt.^[75] Abweichende spektroskopische Daten durch variierende deuterierte Lösungsmittel sowie ergänzende Daten werden hier aufgeführt.

($C_7H_6O_2$): 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.39 (t, J = 2.6 Hz, 1H, H_2), 6.44 (t, J = 2.6 Hz, 1H, H_4), 6.33-6.22 (m, 1H), 5.35 (br s, 1H), 4.22 (br s, 1H, OH), 2.55 ppm (d, J = 2.2 Hz, 1H, H_6); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 152.5 (C, $C1$), 143.0 (CH, $C2$), 110.5 (CH, $C3$), 108.0 (CH, $C4$), 81.3 (C, $C5$), 74.3 (CH, $C6$), 57.5 ppm (CH, $C7$); **IR** (ATR): ν = 3520 (w), 3379 (w), 3290 (w), 3151 (w), 3124 (w), 2923 (w), 2854 (w),

2123 (w), 1743 (w), 1677 (w), 1619 (w), 1592 (w), 1500 (w), 1461 (w), 1421 (w), 1375 (w), 1307 (w), 1267 (w), 1226 (w), 1186 (w), 1143 (w), 1092 (w), 1073 (w), 1006 (s), 963 (m), 906 (w), 883 (w), 820 (w), 741 (m), 657 (m), 598 (w), 565 (w), 447 cm^{-1} (w); **MS** (EI): m/z (%) = 122 [M]⁺ (100), 121 (70), 105 (79), 96 (15), 95 (30), 94 (38), 93 (12), 77 (31), 76 (13), 75 (11), 74 (16), 68 (12), 66 (48), 65 (25), 55 (12), 53 (28), 51 (36); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_7H_6O_2$: 122.0368 [M]⁺; gefunden: 122.0362.

Pent-1-en-4-in-3-ol

A19



Nach Vorschrift 4.3(a) wurde Acrolein (500 mg, 8.93 mmol) und Ethynylmagnesiumbromid (1.1 eq, 20 ml, 9.82 mmol) umgesetzt. Die Substanz wurde als gelblicher Feststoff erhalten. Eine Reinigung war nicht erforderlich. Auf Grund der Flüchtigkeit der Substanz wurde auf eine Trocknung mittels HV verzichtet.

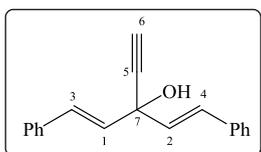
Ausbeute 546 mg (6.66 mmol, 75 % der theoretischen Ausbeute)

Die Verbindung ist bereits literaturbekannt.^[76] Abweichende spektroskopische Daten durch variierende deuterierte Lösungsmittel sowie ergänzende Daten werden hier aufgeführt.

(C_5H_6O): **¹H NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 5.91-5.85 (m, 1H, *HI*), 5.38 (dd, $J=17.1$, 1.1 Hz, 1H), 5.14 (dd, $J=10.2$, 1.1 Hz, 1H), 4.80 (br s, 1H), 4.14 (br s, 1H, *OH*), 2.54 ppm (s, 1H, *H4*); **¹³C NMR** (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 136.6 (CH, *C1*), 116.6 (CH_2 , *C2*), 82.7 (C, *C3*), 74.4 (CH, *C4*), 62.5 ppm (CH, *C5*); **IR** (ATR): ν = 3375 (w), 3290 (w), 3088 (w), 3064 (w), 2925 (w), 2880 (w), 2115 (w), 2091 (w), 1713 (w), 1682 (w), 1650 (w), 1511 (w), 1421 (w), 1406 (w), 1302 (w), 1239 (m), 1065 (m), 1019 (m), 986 (s), 930 (m), 834 (w), 729 (w), 643 (m), 602 (w), 550 (w), 511 cm^{-1} (w); **MS** (EI): m/z (%) = 95 (12), 93 (12), 92 (12), 91 (69), 90 (10), 89 (11), 83 (71), 82 [M^+] (15), 81 (100), 79 (17), 78 (12), 77 (13), 71 (10), 67 (10), 66 (12), 65 (57), 64 (57), 64 (14), 63 (10), 57 (14), 55 (34), 54 (11), 53 (18); **HRMS** (EI): m/z berechnet für C_5H_6O : 82.042 [M]⁺; gefunden: 82.0413.

(1*E*,4*E*)-3-Ethynyl-1,5-Diphenylpenta-1,4-dien-3-ol

A20



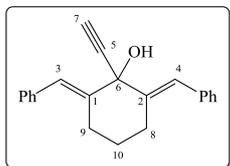
Nach Vorschrift 4.3(a) wurde Dibenzylidenaceton (1 g, 4.24 mmol) und Ethynylmagnesiumbromid (1.1 eq, 9.3 ml, 4.66 mmol) umgesetzt. Die Substanz wurde als gelblicher Feststoff erhalten. Eine Reinigung war nicht erforderlich.

Ausbeute 1.09 g (4.19 mmol, 98 % der theoretischen Ausbeute)

($C_{19}H_{16}O$): Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[55]

2,6-Di(*E*)-benzyliden)-1-ethinylcyclohexan-1-ol

A21



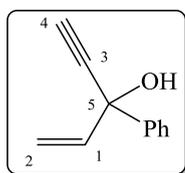
Nach Vorschrift 4.3(a) wurde 2,6-Dibenzylidencyclohexanon (1 g, 3.65 mmol) und Ethynylmagnesiumbromid (1.1 eq, 8.0 ml, 4.02 mmol) umgesetzt. Die Substanz wurde als orange hochviskose Flüssigkeit erhalten. Eine Reinigung war nicht erforderlich.

Ausbeute 898 mg (2.99 mmol, 82 % der theoretischen Ausbeute)

($C_{22}H_{20}O$): Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[55]

3-Phenylpent-1-en-4-in-3-ol

A23

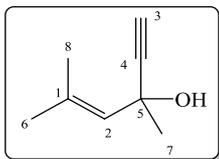


Nach Vorschrift 4.3(b) wurden wasserfreies $CeCl_3$ (3 eq, 2.78 g, 11.4 mmol), Ethynylmagnesiumbromid (3.3 eq, 25 ml, 5.00 mmol) und 1-Phenylprop-2-en-1-on (500 mg, 3.79 mmol) umgesetzt. Die Substanz wurde als gelbe ölige Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute 317 mg (2.01 mmol, 53 % der theoretischen Ausbeute)

Die Verbindung ist bereits literaturbekannt.^[73] Abweichende spektroskopische Daten durch variierte deuterierte Lösungsmittel sowie ergänzende Daten werden hier aufgeführt.

($C_{11}H_{10}O$): 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.53-7.51 (m, 2H, *Ph*), 7.26 (dt, $J=8.0$, 1.4 Hz, 2H, *Ph*), 7.20 (tt, $J=7.1$, 1.4 Hz, 1H, *Ph*), 5.95 (dd, $J=17.0$, 10.2 Hz, 1H), 5.53 (dd, $J=16.9$, 1.0, 1H), 5.10 (dd, $J=10.4$, 0.8 Hz, 1H), 2.89 (br s, 1H, *OH*), 2.68 ppm (s, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 142.4 (C, *Ph*), 140.9 (CH, *C1*), 128.2 (2CH, *Ph*), 127.9 (CH, *Ph*), 125.6 (2 CH, *Ph*), 114.2 (CH_2 , *C2*), 84.4 (C, *C3*), 75.3 (CH, *C4*), 72.8 ppm (C, *C5*); IR (ATR): ν = 3535 (w), 3410 (w), 3290 (w), 3087 (w), 3061 (w), 3029 (w), 2928 (w), 2857 (w), 2322 (w), 2114 (w), 1953 (w), 1883 (w), 1810 (w), 1671 (w), 1638 (w), 1598 (w), 1580 (w), 1490 (w), 1448 (m), 1403 (w), 1365 (w), 1331 (w), 1319 (w), 1290 (w), 1195 (w), 1179 (w), 1139 (w), 1080 (w), 1024 (m), 1001 (w), 982 (m), 928 (m), 847 (w), 807 (w), 763 (m), 698 (s), 655 (m), 613 (m), 577 (w), 562 (w), 528 (w), 465 (w), 437 (w), 408 cm^{-1} (w); MS (EI): m/z (%) = 158 [M]⁺ (49), 157 (100), 141 (17), 140 (25), 139 (23), 132 (20), 131 (88), 130 (27), 129 (67), 128 (25), 127 (11), 116 (30), 115 (51), 105 (89), 104 (13), 103 (29), 102 (16), 91 (25), 81 (35), 78 (42), 77 (79); HRMS (EI): m/z berechnet für $C_{11}H_{10}O$: 158.0732 [M]⁺; gefunden: 158.0726.

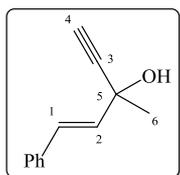
3,5-Dimethylhex-4-en-1-in-3-ol**A24**

Nach Vorschrift 4.3(a) wurde Mesityloxid (1 g, 10.2 mmol) und Ethynylmagnesiumbromid (1.5 eq, 30 ml, 15.3 mmol) umgesetzt. Nach SC-Reinigung (DCM:Pentan 1:9) wurde die Substanz als gelbe ölige Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute 1.01 g (8.19 mmol, 81% der theoretischen Ausbeute)

Die Verbindung ist bereits literaturbekannt.^[71] Abweichende spektroskopische Daten durch variierende deuterierte Lösungsmittel sowie ergänzende Daten werden hier aufgeführt.

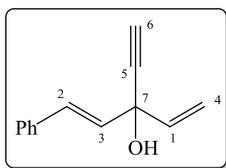
($C_8H_{12}O$): 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 5.33 (br s, 1H), 2.82 (br s, 1H, OH), 2.47 (s, 1H, H3), 1.87 (d, J= 1.5 Hz, 3H), 1.67 (d, J= 1.6 Hz, 3H), 1.54 ppm (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 137.0 (C, C1), 129.0 (CH, C2), 87.9 (CH, C3), 71.0 (C, C4), 65.7 (C, C5), 31.8 (CH₃), 26.5 (CH₃), 18.9 ppm (CH₃); IR (ATR): ν = 3385 (w), 3306 (w), 2975 (w), 2932 (w), 2915 (w), 2872 (w), 2731 (w), 2111 (w), 1668 (w), 1615 (w), 1445 (w), 1374 (m), 1333 (w), 1219 (w), 1169 (w), 1122 (m), 1073 (m), 981 (w), 962 (w), 951 (w), 920 (m), 832 (w), 810 (w), 787 (w), 762 (w), 733 (w), 629 (m), 568 (w), 482 cm^{-1} (w); MS (EI): m/z (%) = 135 (25), 123 [$M-H$]⁺ (17), 121 (17), 109 (26), 107 (13), 99 (78), 98 (19), 96 (27), 91 (31), 83 (100), 81 (25), 79 (16), 65 (11), 55 (54); HRMS (EI): m/z berechnet für $C_8H_{12}O$: 124.0888 [M]⁺; gefunden: 124.0883.

3-Methyl-1-phenylpent-1-en-4-in-3-ol**A25**

Nach Vorschrift 4.3(a) wurde *trans*-4-Phenylbut-3-en-2-on (1 g, 6.85mmol) und Ethynylmagnesiumbromid (1.2 eq, 16 ml, 8.22 mmol) umgesetzt. Nach SC-Reinigung (DCM:Pentan 1:10) wurde die Substanz als gelbe ölige Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute 858 mg (4.99 mmol, 73 % der theoretischen Ausbeute)

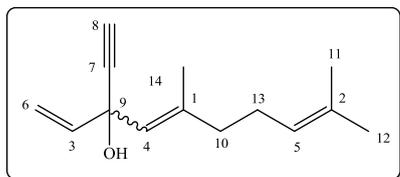
($C_{12}H_{12}O$): Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[55]

(E)-3-Ethynyl-1-phenylpenta-1,4-dien-3-ol**A26**

Nach Vorschrift 4.3(b) wurden wasserfreies CeCl_3 (2 eq, 600 mg, 2.53 mmol), Ethynylmagnesiumbromid (2.2 eq, 5.6 ml, 12.3 mmol) und **14-22** (270 mg, 1.26 mmol) umgesetzt. Die Substanz wurde als gelbe ölige Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute 176 mg (0.96 mmol, 76 % der theoretischen Ausbeute)

($\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}$): $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.28-7.20 (m, 3H, *Ph*), 7.10-7.00 (m, 2H, *Ph*), 6.77 (d, J = 15.6 Hz, 1H), 6.11 (d, J = 15.9 Hz, 1H), 5.86 (dd, J = 16.9, 10.3 Hz, 1H, *HI*), 5.49 (d, J = 17.0 Hz, 1H, *HI0a*), 5.08 (d, J = 10.2 Hz, 1H, *HI0b*), 3.42 (br s, 1H, *OH*), 2.62 ppm (s, 1H, *HI2*); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 139.4 (CH, *CI*), 135.8 (C, *Ph*), 130.5 (CH, *C2*), 129.7 (CH, *Ph*), 128.3 (2 CH, *Ph*), 127.7 (CH, *C2*), 126.6 (2 CH, *Ph*), 114.6 (CH_2 , *C4*), 83.2 (C, *C5*), 75.4 (CH, *C6*), 71.0 ppm (C, *C7*); **IR** (ATR): ν = 3536 (w), 3425 (w), 3288 (w), 3081 (w), 3058 (w), 3025 (w), 2923 (w), 2324 (w), 2114 (w), 2044 (w), 1954 (w), 1877 (w), 1805 (w), 1673 (w), 1599 (w), 1577 (w), 1492 (w), 1448 (w), 1404 (w), 1371 (w), 1301 (w), 1267 (w), 1180 (w), 1156 (w), 1110 (w), 1070 (w), 1029 (w), 965 (m), 914 (w), 846 (w), 816 (w), 748 (m), 692 (s), 647 (m), 596 (w), 578 (w), 561 (w), 507 cm^{-1} (w); **MS** (EI): m/z (%) = 184 [M]⁺ (<10), 183 (13), 165 (19), 158 (16), 157 (100), 155 (14), 141 (24), 139 (10), 131 (48), 129 (24), 128 (35), 127 (14), 115 (21), 105 (15), 103 (21), 91 (44), 78 (11), 77 (30); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}$: 184.0888 [M]⁺; gefunden: 184.0883.

(E/Z)-3-Ethynyl-5,9-dimethyldeca-1,4,8-trien-3-ol**A27**

Nach Vorschrift 4.3(b) wurden wasserfreies CeCl_3 (5 eq, 1.03 g, 4.20 mmol), Ethynylmagnesiumbromid (5.5 eq, 9.3 ml, 4.62 mmol) und **9-22** (270 mg, 0.84 mmol) umgesetzt. Die Substanz lässt sich nicht gut mittels SC reinigen und ist nicht lagerstabil.

Als Ausbeute wurden 89 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt. Untrennbares Isomerengemisch; (*E/Z*)- Verhältnis 2 : 1 (wie Edukt)

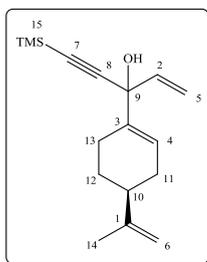
Die Charakterisierung erfolgte anhand des ^{13}C - Spektrums.

($\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}$): $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 141.4 + 141.2 (C, *CI*), 131.9 + 131.8 (C, *C2*), 127.6 + 127.5 (CH, *C3*), 124.2 + 124.1 (CH, *C4*), 123.8 + 123.6 (CH, *C5*), 113.9 +

113.7 (CH₂, C6), 85.1 + 84.7 (C, C7), 73.7 + 73.6 (CH, C8), 69.6 + 69.5 (C, C9), 40.5 + 40.3 (CH₂, C10), 37.2 + 36.8 (CH₂), 25.7 (2 CH₃), 26.4 + 26.0 (CH₂), 17.7 + 17.4 (CH₃); **IR** (ATR): ν = 3436 (w), 3306 (w), 2966 (w), 2917 (m), 2849 (w), 2256 (w), 2177 (w), 2139 (w), 2114 (w), 2101 (w), 2057 (w), 2041 (w), 1999 (w), 1976 (w), 1949 (w), 1717 (w), 1665 (w), 1608 (w), 1576 (w), 1494 (w), 1449 (w), 1403 (w), 1377 (m), 1329 (w), 1261 (w), 1159 (w), 1107 (m), 1073 (w), 1017 (m), 981 (m), 927 (w), 816 (w), 747 (w), 816 (w), 747 (w), 688 (w), 644 (w), 619 (w), 603 (w), 559 (w), 492 (w), 461 cm⁻¹ (w); **MS** (EI): m/z (%) = 205 (33), 204 [M]⁺ (<10), 159 (13), 149 (25), 143 (16), 135 (11), 133 (11), 131 (13), 123 (20), 121 (21), 119 (17), 117 (17), 109 (22), 107 (16), 105 (25), 95 (18), 93 (16), 91 (30), 85 (18), 83 (20), 81 (24), 79 (19), 77 (19), 71 (24), 70 (14), 69 (100), 67 (15), 59 (21), 57 (27), 55 (30).

3-((S)-4-(Prop-1-en-2-yl) cyclohex-1-en-1-yl)-5-(trimethylsilyl)pent-1-en-4-in-3-ol

A28



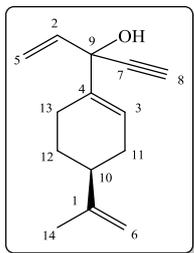
Unter Argon wurde Trimethylsilylacetylen (1 eq, 56 mg, 0.57 mmol) in 2 ml THF abs vorgelegt, auf -78°C gekühlt, mit ⁿBuLi (1.5 eq, 568 µl, 0.84 mmol) langsam zugetropft, 15 Min bei -78°C gerührt, mit **5-22** (100mg, 0.56 mmol) versetzt, 12 h bei Raumtemperatur gerührt, mit ges. NaHCO₃-Lösung neutralisiert, mit DCM extrahiert, getrocknet, filtriert und eingedampft. Die Substanz wurde als gelbe ölige Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute 166 mg (0.61 mmol, 93 % der theoretischen Ausbeute); untrennbares Diastereomerenmisch dr = 1 : 1.3

(C₁₇H₂₆OSi): **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.92-5.89 (m, 1H), 5.68-5.61 (m, 1H), 5.38-5.31 (m, 1H), 5.10 (s, 1H), 5.01-4.97 (m, 1H), 4.53-4.52 (m, 3H), 2.45 (br s, 2H, OH), 2.06-1.88 (m, 6H), 1.85-1.76 (m, 2H), 1.66 (m, 5H), 1.55-1.53 (m, 6H), 1.30-1.20 (m, 3H), 1.06 (t, J= 7.2 Hz, 2H), 0.01 ppm (s, 18H); **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 149.8 (2 C, C1), 140.2 + 139.9 (CH, C2), 138.0 + 137.8 (C, C3), 122.8 + 122.7 (CH, C4), 114.7 + 114.4 (CH₂, C5), 108.8 (2 CH₂, C6), 106.0 + 105.6 (C, C7), 91.4 + 91.0 (C, C8), 74.1 (2 C, C9), 41.0 (2 CH, C10), 30.8 + 30.7 (CH₂, C11), 27.9 + 27.8 (CH₂, C12), 24.4 + 24.3 (CH₂, C13), 20.8 (2 CH₃, C14), 0.08 ppm (6 CH₃, C15); **IR** (ATR): ν = 3424 (w), 3081 (w), 2956 (w), 2937 (w), 2177 (w), 2057 (w), 1986 (w), 1716 (w), 1674 (w), 1644 (w), 1497 (w), 1438 (w), 1408 (w), 1375 (w), 1249 (w), 1176 (w), 1047 (w), 887 (w), 840 (m), 759 (w), 699 (w), 632 cm⁻¹ (w); **MS** (EI): m/z (%) = 274 [M]⁺ (<10), 155 (10), 149 (11), 148 (16), 147 (100), 124 (13), 97 (10), 75 (22), 73 (33); **HRMS** (EI): m/z berechnet für C₁₇H₂₆OSi: 274.1753 [M]⁺; gefunden: 274.1747.

3-((S)-4-(prop-1-en-2-yl)cyclohex-1-en-1-yl)pent-1-en-4-in-3-ol

A29



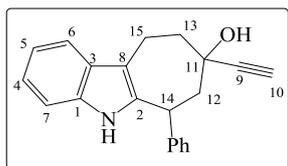
Nach Vorschrift 4.3(b) wurden wasserfreies CeCl_3 (6 eq, 4.12 g, 17.0 mmol), Ethynylmagnesiumbromid (6.6 eq, 38 ml, 18.8 mmol) und **5-22** (500 mg, 2.84 mmol) umgesetzt. Die Rohsubstanz wurde als bräunlicher Feststoff erhalten.

Ausbeute 522 mg (2.59 mmol, 91 % der theoretischen Ausbeute); untrennbares Diastereomerenmisch dr = 1 : 1.3

($\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}$): $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 6.04-6.01 (m, 2H), 5.90-5.83 (m, 2H), 5.61-5.55 (m, 2H), 5.23 (dt, J = 10.3, 1.1 Hz, 2H), 4.74-4.72 (m, 4H), 2.66 (d, J = 4.5 Hz, 2H), 2.30-2.21 (m, 2H), 2.0 (d, J = 2.9 Hz, 2H), 2.16-2.08 (m, 4H), 2.07-1.97 (m, 3H), 1.89-1.84 (m, 2H), 1.74 (s, 6H), 1.53-1.40 ppm (m, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 149.5 (2 C, C1), 139.6 + 139.4 (CH, C2), 137.6 + 137.4 (C, C3), 122.8 (2 CH, C4), 114.9 + 114.6 (CH₂, C5), 108.7 + 108.6 (CH₂, C6), 84.3 + 84.0 (C, C7), 74.7 + 74.4 (CH, C8), 73.6 + 73.5 (C, C9), 40.8 + 40.7 (CH, C10), 30.5 + 30.4 (CH₂, C11), 27.6 + 27.5 (CH₂, C12), 24.1 (2 CH₂, C13), 20.6 ppm (2 CH₃, C14); **IR** (ATR): ν = 3411 (w), 3301 (w), 3081 (w), 2970 (w), 2918 (m), 2850 (w), 2105 (w), 2044 (w), 1982 (w), 1703 (w), 1643 (w), 1607 (w), 1583 (w), 1499 (w), 1451 (w), 1436 (w), 1402 (w), 1374 (w), 1337 (w), 1302 (w), 1288 (w), 1258 (w), 1178 (w), 1145 (w), 1128 (w), 1033 (w), 1017 (w), 986 (w), 968 (w), 939 (w), 920 (w), 887 (s), 829 (w), 730 (w), 699 (w), 644 (m), 599 cm^{-1} (w); **MS** (EI): m/z (%) = 202 [M]⁺ (<10), 187 (10), 175 (19), 173 (10), 169 (10), 159 (20), 157 (11), 147 (12), 145 (14), 141 (20), 134 (20), 133 (30), 131 (27), 129 (16), 128 (30), 121 (53), 119 (35), 117 (27), 115 (29), 107 (30), 106 (15), 105 (43), 103 (12), 95 (16), 94 (17), 93 (81), 92 (19), 91 (96), 81 (100), 80 (14), 79 (69), 78 (17), 77 (56), 71 (20), 69 (18), 68 (44), 67 (40), 65 (21); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}$: 202.1358 [M]⁺; gefunden: 203.1352.

8-Ethynyl-6-phenyl-5,6,7,8,9,10-hexacyclohepta[b]indol-8-ol

A30



Nach Vorschrift 4.3(b) wurden wasserfreies CeCl_3 (6 eq, 0.54 g, 2.16 mmol), Ethynylmagnesiumbromid (6.6 eq, 4.75 ml, 2.38 mmol) und Verbindung **14-67** (100 mg, 0.36 mmol) umgesetzt. Die Substanz konnte nicht isoliert werden und wurde anhand der Rohdaten ausgewertet.

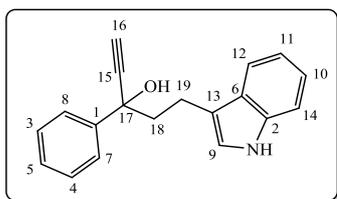
Als Ausbeute wurden 46 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

Die Charakterisierung erfolgte anhand des ^{13}C -Spektrums.

($\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}$): ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 142.2 + 142.3$ (C, Ph), 138.1 + 138.0 (C, C1), 134.1 + 134.0 (C, C2), 127.3-125.9 (10 CH, Ph), 110.6 (CH), 89.0 + 86.9 (C, C9), 75.2 + 72.6 (C, C11), 71.0 + 70.0 (CH, C10), 48.3 (CH_2), 40.8 (CH_2), 30.4 (CH), 18.6 ppm (CH_2); HRMS (EI): m/z berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}$: 301.1469 [M] $^+$; gefunden: 301.1461.

5-(1*H*-Indol-3-yl)-3-phenylpent-1-in-3-ol

A31



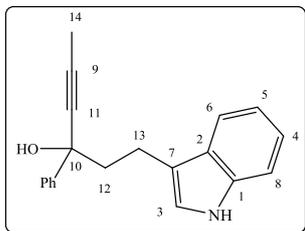
Nach Vorschrift 4.3(b) wurden wasserfreies CeCl_3 (6 eq, 3.80 g, 15.6 mmol), Ethynylmagnesiumbromid (6.6 eq, 34 ml, 17.2 mmol) und Verbindung **15-3** (500 mg, 2.61 mmol) umgesetzt. Die Substanz schäumt stark an der HV und wurde als bräunlicher Feststoff erhalten. Das Produkt wurde ohne Aufreinigung weiter umgesetzt.

Ausbeute 535 mg (1.95 mmol, 98 % der theoretischen Ausbeute; Reinheit >90%)

($\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}$): ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.27$ (br s, 1H, NH), 7.76 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H, Ph), 7.59 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.42 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H, Ph), 7.35 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.30 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.19 (t, $J = 8$ Hz, 1H), 6.86 (br s, 1H), 3.45 (br s, 1H, OH), 3.04 (ddd, $J = 14.2, 12.3, 4.9$ Hz, 1H); 2.90 (ddd, $J = 14.2, 12.0, 4.5$ Hz, 1H), 2.81 (s, 1H), 2.44 (ddd, 13.4, 12.0, 5.0 Hz, 1H), 2.35 ppm (ddd, $J = 13.4, 12.2, 4.6$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 144.1$ (C, C1), 136.3 (C, C2), 128.2 (2CH, Ph), 127.7 (CH, C5), 127.3 (C, C6), 125.4 (2CH, Ph), 121.7 (CH, C9), 121.2 (CH, C10), 118.9 (CH, C11), 118.7 (CH, C12), 115.3 (C, C13), 111.1 (CH, C14), 86.2 (C, C15), 74.4 (CH, C16), 73.1 (C, C17), 45.5 (CH_2 , C18), 20.4 ppm (CH_2 , C19); IR (ATR): $\nu = 3415$ (w), 3286 (w), 3054 (w), 2926 (w), 2858 (w), 2112 (w), 2057 (w), 1990 (w), 1968 (w), 1889 (w), 1810 (w), 1680 (w), 1598 (w), 1490 (w), 1449 (m), 1338 (w), 1302 (w), 1257 (w), 1232 (w), 1193 (w), 1043 (m), 1006 (m), 917 (w), 849 (w), 814 (w), 743 (s), 695 (m), 650 (m), 577 (w), 543 (w), 474 cm^{-1} (w); MS (EI): m/z (%) = 276 (16), 275 [M] $^+$ (89), 258 (26), 257 (19), 256 (36), 249 (23), 205 (22), 145 (15), 144 (100), 143 (22), 131 (21), 130 (961), 117 (20), 115 (15), 105 (19), 103 (11), 91 (13), 86 (28), 84 (49), 81 (81), 78 (18), 77 (85); HRMS (EI): m/z berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}$: 275.131 [M] $^+$; gefunden: 275.1305.

1-(1*H*-Indol-3-yl)-3-phenylhex-4-in-3-ol

A32



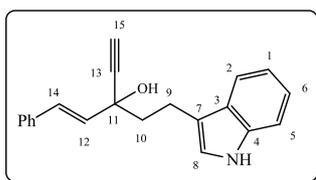
Nach Vorschrift 4.3(b) wurden wasserfreies CeCl_3 (6 eq, 588 mg, 2.40 mmol), Ethynylmagnesiumbromid (6.6 eq, 5.28 ml, 2.64 mmol) und Verbindung **15-3** (100 mg, 0.40 mmol) umgesetzt. Nach SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:4) wurde die Substanz als gelbe ölige Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute 99 mg (0.34 mmol, 85 % der theoretischen Ausbeute)

($\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}$): $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.83 (br s, 1H, *NH*), 7.60-7.58 (m, 2H), 7.45-7.44 (m, 1H), 7.28-7.26 (m, 2H), 7.20-7.18 (m, 2H), 7.07-7.04 (m, 1H), 6.99-6.97 (m, 1H), 6.76-6.75 (m, 1H), 2.86 (tdd, J = 12.1, 4.8, 0.7 Hz, 1H), 2.73 (tdd, J = 12.0, 4.7, 0.7 Hz, 1H), 2.51 (br s, 1H, *OH*), 2.26 (ddd, J = 13.3, 11.8, 5.0 Hz, 1H), 2.17 (ddd, J = 13.4, 11.9, 4.4 Hz, 1H), 1.88 ppm (s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 145.0 (C, *Ph*), 136.2 (C, *CI*), 128.1 (2 CH, *Ph*), 127.5 (2 CH, *Ph*), 127.3 (C, *C2*), 125.5 (C), 121.8 (CH, *C3*), 120.9 (CH, *C4*), 119.0 (CH, *C5*), 118.8 (CH, *C6*), 115.8 (C, *C7*), 111.0 (CH, *C8*), 82.5 (C, *C9*), 81.6 (C, *C10*), 73.4 (C, *C11*), 45.5 (CH_2 , *C12*), 20.5 (CH_2 , *C13*), 3.7 ppm (CH_3 , *C14*); **IR** (ATR): ν = 3524 (w), 3416 (w), 3380 (w), 3069 (w), 3057 (w), 3029 (w), 2951 (w), 2918 (w), 2853 (w), 2244 (w), 1684 (w), 1618 (w), 1555 (w), 1488 (w), 1456 (m), 1448 (m), 1420 (w), 1342 (w), 1336 (w), 1301 (w), 1267 (w), 1224 (w), 1180 (w), 1156 (w), 1090 (w), 1049 (w), 1028 (w), 1011 (w), 984 (w), 908 (m), 811 (w), 761 (m), 736 (s), 700 (s), 649 (w), 573 (m), 540 (w) cm^{-1} (m); **MS** (EI): m/z (%) = 289 [M] $^+$ (63), 272 (21), 271 (53), 270 (24), 256 (43), 254 (12), 220 (41), 206 (20), 205 (83), 145 (36), 144 (67), 142 (14), 130 (49), 121 (33), 119 (39), 115 (17), 105 (14), 97 (13), 95 (13), 88 (77), 86 (99), 85 (15), 84 (100), 83 (15), 82 (18), 81 (15), 77 (18), 71 (25), 69 (23), 67 (26); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}$: 289.1467 [M] $^+$; gefunden: 289.1466.

(E)-3-(2-(1*H*-Indol-3-yl)ethyl)-1-phenylpent-1-en-4-in-3-ol

A33



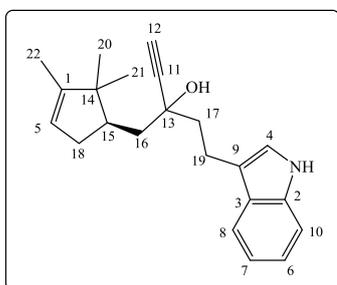
Nach Vorschrift 4.3(b) wurden wasserfreies CeCl_3 (6 eq, 2.68 g, 10.9 mmol), Ethynylmagnesiumbromid (6.6 eq, 24 ml, 12.0 mmol) und Verbindung **14-3** (500 mg, 1.82 mmol) umgesetzt. Die Substanz schäumt stark an der HV und wurde als bräunlicher Feststoff erhalten. Das Produkt wurde ohne Aufreinigung weiter umgesetzt.

Ausbeute 573 mg (1.90 mmol, 95 % der theoretischen Ausbeute; Reinheit >95%)

($C_{21}H_{19}O$): 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.98 (s, 1H, *NH*), 7.82 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.56 (d, J = 7.3 Hz, 2H, *Ph*), 7.48 (t, J = 7.5 Hz, 2H, *Ph*), 7.43 (tt, J = 7.3, 1.2 Hz, 1H), 7.42 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.36 (td, J = 7.9, 1.1 Hz, 1H), 7.30 (td, J = 7.9, 1.1 Hz, 1H), 7.15 (d, J = 15.9 Hz, 1H), 6.97 (d, J = 2.2 Hz, 1H, *H11*), 6.46 (d, J = 15.9 Hz, 1H), 3.24 (ddd, J = 14.8, 11.8, 4.9 Hz, 1H), 3.15 (ddd, J = 14.7, 11.7, 4.5 Hz, 1H), 3.01 (br s, 1H, *OH*), 2.89 (s, 1H, *H18*), 2.47 (ddd, J = 13.2, 11.7, 5.2 Hz, 1H), 2.38 ppm (ddd, J = 13.2, 11.9, 4.9, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 136.3 (C), 136.1 (C), 131.8 (CH), 130.4 (CH), 128.6 (2 CH, *Ph*), 128.0 (CH, *C7*), 127.3 (C, *C3*), 126.9 (2 CH, *Ph*), 121.9 (CH), 121.3 (CH), 119.1 (CH), 118.9 (CH), 115.4 (C, *C7*), 111.3 (CH, *C5*), 84.8 (C, *C13*), 74.9 (CH, *C15*), 71.6 (C, *C11*), 42.8 (CH_2 , *C10*), 20.2 ppm (CH, *C9*); IR (ATR): ν = 3514 (w), 3416 (w), 3286 (w), 3057 (w), 2948 (w), 2924 (w), 2857 (w), 2114 (w), 1950 (w), 1648 (w), 1600 (w), 1490 (w), 1456 (m), 1419 (w), 1352 (w), 1336 (m), 1301 (w), 1263 (w), 1225 (w), 1092 (m), 1038 (m), 1009 (w), 967 (m), 909 (w), 846 (w), 812 (w), 740 (s) cm^{-1} (m); MS (EI): m/z (%) = 301 [M]⁺ (19), 232 (10), 144 (14), 121 (11), 88 (23), 86 (91), 84 (100); HRMS (EI): m/z berechnet für $C_{21}H_{19}NO$: 301.1467 [M]⁺; gefunden: 301.1461.

5-(1*H*-Indol-3-yl)-3-(((*R*)-2,2,3-trimethylcyclopent-3-en-1-yl)methyl)pent-1-in-3-ol

A34



Nach Vorschrift 4.3(b) wurden wasserfreies $CeCl_3$ (6 eq, 100 mg, 0.41 mmol), Ethynylmagnesiumbromid (6.6 eq, 0.90 ml, 0.45 mmol) und Verbindung **11-3** (200 mg, 0.07 mmol) umgesetzt. Die Substanz schäumt stark an der HV und wurde als bräunlicher Feststoff erhalten. Das Produkt wurde ohne Aufreinigung weiter umgesetzt.

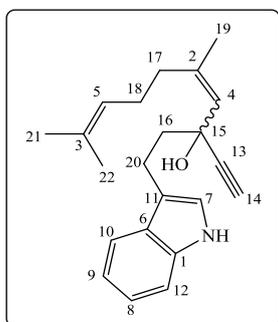
Ausbeute 20 mg (0.06 mmol, 91 % der theoretischen Ausbeute); untrennbares Diastereomergemisch $dr = 1 : 1.3$

($C_{22}H_{27}NO$): 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.92 (br s, 2H, *NH*), 7.58 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.28 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 7.12 (td, J = 7.5, 1.2 Hz, 2H), 7.05 (td, J = 7.3, 1.1 Hz, 2H), 6.95-6.94 (m, 2H), 5.19-5.18 (m, 2H), 3.01-2.95 (m, 3H), 2.49 (d, J = 1.5 Hz, 4H), 2.06-2.01 (m, 6H), 1.96-1.91 (m, 2H), 1.83-1.67 (m, 7H), 1.55 (s, 6H), 0.92 (s, 6H), 0.68 ppm (d, J = 3.4 Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 147.9 (2 C, *C1*), 136.4 (2 C, *C2*), 127.4 (2 C, *C3*), 122.2 (2 CH), 122.3 (2 CH), 122.0 (2 CH), 121.1 (2 CH), 119.2 (CH), 118.9 (CH), 116.1 (2 C), 111.1 (2 CH), 87.2 (C), 86.6 (C), 73.2 (CH), 73.0 (CH), 71.9 (C), 71.1 (C), 47.5 (2 C), 45.7 (CH), 46.4 (CH), 42.1 (CH_2), 43.0 (CH_2), 42.5 (CH_2), 42.4 (CH_2), 37.0 (CH_2), 36.9 (CH_2), 25.0 (CH_3), 24.9 (CH_3), 20.2 (CH_2), 20.0

(CH₂), 19.3 (CH₃), 19.4 (CH₃), 12.7 (CH₃), 12.6 (CH₃); **IR** (ATR): $\nu = 3406$ (w), 3304 (w), 3038 (w), 2952 (m), 2925 (m), 2853 (w), 1708 (w), 1661 (w), 1619 (w), 1457 (m), 1372 (w), 1360 (w), 1338 (w), 1289 (w), 1263 (w), 1244 (w), 1218 (w), 1089 (w), 1048 (w), 1013 (w), 972 (w), 943 (w), 910 (w), 849 (w), 798 (w), 739 (s) cm⁻¹ (w); **MS** (ED): m/z (%) = 321 [*M*]⁺ (40), 320 (15), 305 (13), 303 (52), 302 (57), 301 (16), 296 (12), 295 (60), 294 (12), 288 (38), 234 (19), 220 (24), 203 (33), 202 (68), 201 (76), 200 (16), 199 (47), 198 (76), 197 (47), 196 (16), 187 (43), 184 (18), 182 (31), 181 (19), 180 (39), 161 (41), 160 (40), 157 (46), 156 (70), 145 (24), 144 (83), 143 (75), 142 (15), 131 (75), 130 (100), 129 (26), 128 (17), 121 (19), 117 (38), 115 (25), 109 (24), 108 (54), 107 (24), 103 (34), 93 (42), 91 (31); **HRMS** (ED): m/z berechnet für C₂₂H₂₇NO: 321.2093 [*M*]⁺; gefunden: 321.2087.

(*E/Z*)-3-(2-(1*H*-Indol-3yl)ethyl)-5,9-dimethyldeca-4,8-dien-1-in-3-ol

A35



Nach Vorschrift 4.3(b) wurden wasserfreies CeCl₃ (6 eq, 2.94 g, 12.0 mmol), Ethynylmagnesiumbromid (6.6 eq, 26 ml, 13.2 mmol) und Verbindung **9-3** (590 mg, 2.00 mmol) umgesetzt. Nach SC Reinigung (DEE:Pentan 1:9) wurde die Substanz als gelbe Flüssigkeit erhalten. Sie ist nicht unbegrenzt lagerstabil.

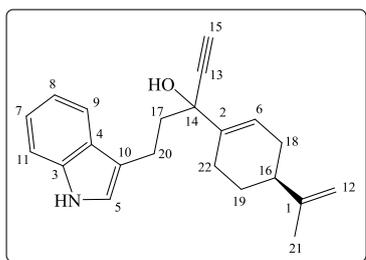
Ausbeute 582 mg (1.82 mmol, 91 % der theoretischen Ausbeute); Reinheit >95% für *E*-Isomer, Reinheit >90% für *Z*-Isomer; *E/Z*-Verhältnis 2 : 1 (wie Edukt)

(C₂₂H₂₇NO):*E*-Isomer: ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.00$ (br s, 1H, *NH*), 7.67 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.37 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.22 (td, *J* = 8.0, 1.0 Hz, 1H), 7.15 (td, *J* = 7.6, 1.1 Hz, 1H), 7.02 (br s, 1H, *H7*), 5.46 (br s, 1H, *H4*), 5.14 (br t, *J* = 6.9 Hz, 1H, *H5*), 3.07-3.03 (m, 2H), 2.66 (s, 1H, *H14*), 2.28 (br s, 1H, *OH*), 2.27-2.20 (m, 2H), 2.15 (br t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 2.07 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 2.01 (br s, 3H), 1.71 (s, 3H), 1.64 ppm (s, 3H); *Z*-Isomer: ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.94$ (br s, 1H, *NH*), 7.65 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.36 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.20 (td, *J* = 7.6, 1.1 Hz, 1H), 7.12 (td, *J* = 7.5, 1.1 Hz, 1H), 7.01 (br s, 1H, *H7*), 5.47 (br s, 1H, *H4*), 5.21 (tspt, *J* = 7.4, 1.4 Hz, 1H, *H5*), 3.04-3.00 (m, 2H), 2.62 (s, 1H, *H14*), 2.50 (dt, *J* = 13.4, 7.8 Hz, 1H), 2.46 (ddd, *J* = 13.3, 8.6, 6.3 Hz, 1H), 2.30 (br s, 1H, *OH*), 2.22-2.16 (m, 4H), 1.78 (d, *J* = 1.4 Hz, 3H), 1.71 (br s, 3H), 1.64 ppm (br s, 3H); *E*-Isomer: ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): $\delta = 141.4$ (C, *C1*), 136.4 (C, *C2*), 132.0 (C, *C3*), 127.9 (CH, *C5*), 127.5 (C, *C6*), 123.9 (CH, *C4*), 122.1 (CH, *C7*), 121.2 (CH, *C8*), 119.3 (CH, *C9*), 119.0 (CH, *C10*), 116.0 (C, *C11*), 111.2 (CH, *C12*), 86.7 (C, *C13*), 72.8 (CH, *C14*), 69.3 (C, *C15*), 44.1 (CH₂, *C16*), 40.6 (CH₂,

C17), 26.6 (CH₂, *C18*), 25.8 (CH₃, *C21*), 20.0 (CH₂, *C17*), 17.8 (CH₃), 17.7 ppm (CH₃); *Z*-Isomer: ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 141.5 (C, *C1*), 136.4 (C, *C2*), 132.0 (C, *C3*), 129.0 (CH, *C5*), 127.5 (C, *C6*), 124.2 (CH, *C4*), 122.0 (CH, *C7*), 121.1 (CH, *C8*), 119.2 (CH, *C9*), 119.0 (CH, *C10*), 116.0 (C, *C11*), 111.2 (CH, *C12*), 85.5 (C, *C13*), 72.6 (CH, *C14*), 69.0 (C, *C15*), 44.5 (CH₂, *C16*), 32.7 (CH₂, *C17*), 26.1 (CH₂, *C18*), 25.8 (CH₃, *C19*), 24.0 (CH₂, *C20*), 20.1 (CH₂), 17.9 ppm (CH₃); IR (ATR): ν = 3417 (w), 3302 (w), 3056 (w), 2964 (w), 2921 (w), 2854 (w), 2109 (w), 1992 (w), 1706 (w), 1658 (w), 1619 (w), 1456 (m), 1376 (w), 1353 (w), 1337 (w), 1227 (w), 1186 (w), 1092 (w), 1053 (w), 1010 (w), 986 (w), 943 (w), 815 (w), 739 (m) cm⁻¹ (w); MS (EI): *m/z* (%) = 321 [*M*]⁺ (38), 304 (35), 303 (41), 260 (74), 259 (94), 252 (66), 235 (36), 234 (84), 220 (31), 198 (79), 197 (34), 196 (48), 195 (48), 195 (12), 184 (37), 157 (38), 156 (52), 145 (61), 144 (90), 143 (81), 142 (44), 131 (71), 130 (100); HRMS (EI): *m/z* berechnet für C₂₂H₂₇NO: 321.2093 [*M*]⁺; gefunden: 321.2087.

5-(1*H*-Indol-3-yl)-3-((*S*)-4-(prop-1-en-2-yl)cyclohex-1-yl)pent-1-in-3-ol

A36



Nach Vorschrift 4.3(b) wurden wasserfreies CeCl₃ (6 eq, 2.95 g, 12.1 mmol), Ethynylmagnesiumbromid (6.6 eq, 27 ml, 13.3 mmol) und Verbindung **5-3** (590 mg, 2.01 mmol) umgesetzt. Die Substanz wurde als braune hochviskose Flüssigkeit erhalten. Das Produkt wurde ohne Aufreinigung weiter umgesetzt.

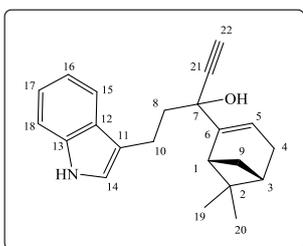
Ausbeute 595 mg (1.87 mmol, 93 % der theoretischen Ausbeute); Reinheit > 95%, untrennbares Diastereomergemisch dr = 4 : 3

(C₂₂H₂₅NO): Hauptisomer: ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.15 (s, 2H, *NH*), 7.61 (d, J= 7.7 Hz, 2H), 7.26 (d, J= 7.9 Hz, 2H), 7.16 (t, J= 7.9 Hz, 2H), 7.10 (t, J= 7.5 Hz, 2H), 6.85 (s, 2H, *H5*), 6.22 (br s, 1H, *H6a*), 6.15 (br s, 1H, *H6b*), 4.74 (br s, 2H, *H12a*), 4.73 (br s, 2H, *H12b*), 2.97-2.79 (m, 4H), 2.65 (s, 1H, *H15a*), 2.61 (s, 1H, *H15b*), 2.38-1.80 (m, 16H), 1.73 (s, 6H), 1.52-1.42 ppm (m, 2H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 149.6 + 149.4 (C), 138.0 + 137.9 (C), 136.3 (2 C), 127.3 (2 C, *C4*), 123.5 + 122.8 (CH), 122.6 (2 CH, *C6*), 121.8 (2 CH), 121.2 (2 CH), 119.0 (CH), 118.8 (CH), 115.5 (2 C, *C10*), 111.2 (2 CH, *C11*), 108.8 + 108.7 (CH₂, *C12*), 86.2 + 85.8 (C, *C13*), 74.2 + 73.6 (CH, *C15*), 73.8 (2 C, *C14*), 40.8 + 40.7 (CH, *C16*), 40.6 + 40.4 (CH₂), 30.6 + 30.4 (CH₂, *C18*), 27.6 + 27.5 (CH₂), 24.1 + 24.0 (CH₂), 20.8 + 20.7 (CH₃, *C21*), 20.3 + 20.1 ppm (CH₂); IR (ATR): ν = 3410 (w), 3293 (w), 3080 (w), 3058 (w), 2922 (m), 2856 (w), 2113 (w), 2045 (w), 1700 (w), 1643 (w), 1609 (w), 1483 (w), 1455 (m), 1435 (w), 1373 (w), 1354 (w), 1337 (w), 1300 (w), 1264 (w), 1244 (w), 1229 (w), 1148 (w), 1089

(w), 1040 (w), 1010 (w), 969 (w), 942 (w), 918 (w), 887 (m), 831 (w), 740 (s), 701 (w) cm^{-1} (w); **MS** (EI): m/z (%) = 319 [M]⁺ (22), 302 (29), 293 (42); 291 (14), 233 (13), 223 (12), 145 (18), 143 (56), 131 (17), 130 (100); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{22}H_{25}NO$: 319.1936 [M]⁺; gefunden: 319.1931.

3-(6,6-Dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-en-2-yl)-5-(1*H*-Indol-3-yl)pent-1-in-3-ol

A37

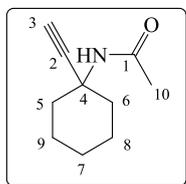


Nach Vorschrift 4.3(b) wurden wasserfreies CeCl_3 (6 eq, 2.95 g, 12.0 mmol), Ethynylmagnesiumbromid (6.6 eq, 27 ml, 13.2 mmol) und Verbindung **8-3** (590 mg, 2.00 mmol) umgesetzt. Die Substanz wurde als braune hochviskose Flüssigkeit erhalten. Das Produkt wurde ohne Aufreinigung weiter umgesetzt.

Ausbeute 627 mg (1.96 mmol, 98 % der theoretischen Ausbeute); Reinheit >95%; untrennbares Diastereomergemisch dr = 3 : 2

($C_{22}H_{25}NO$): **¹H NMR** (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.97 (s, 2H, *NH*), 7.66 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.36 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.22 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.15 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 6.99 (br s, 2H, *H14*), 5.97-5.96 (m, 1H, *H5-2*), 3.06-3.00 (m, 2H), 2.95-2.90 (m, 2H), 2.68 (s, 1H, *H22-2*), 2.53-2.47 (m, 2H), 2.43-2.38 (m, 2H), 2.35-2.30 (m, 2H), 2.17-2.07 (m, 6H), 1.35 (s, 3H), 1.34 (s, 3H), 1.23 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 1.22 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 0.89 (s, 3H), 0.88 ppm (s, 3H); **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl_3): δ = 149.1 + 148.4 (C, *C6*), 136.4 (2 C, *C13*), 127.5 (2 C, *C12*), 122.1 (2 CH), 121.2 (2 CH), 119.3 (2 CH), 119.1 + 119.0 (CH), 118.8 + 117.4 (CH), 116.2 + 116.1 (C, *C11*), 111.2 (2 CH, *C18*), 85.4 (2 C, *C21*), 74.0 + 73.5 (CH, *C22*), 73.2 + 73.1 (C, *C7*), 42.7 + 42.1 (CH), 40.9 + 40.8 (CH), 40.2 + 39.9 (CH₂), 37.9 (2 C, *C2*), 32.0 + 31.9 (CH₂), 31.3 + 31.2 (CH₂), 26.3 + 26.2 (CH₃), 21.5 + 21.3 (CH₃), 20.5 + 20.0 ppm (CH₂, *C10*); **IR** (ATR): ν = 3356 (w), 3306 (w), 2922 (m), 2870 (w), 2834 (w), 2249 (w), 1704 (w), 1654 (m), 1611 (w), 1457 (m), 1419 (w), 1382 (w), 1367 (w), 1338 (w), 1309 (w), 1264 (w), 1240 (w), 1220 (w), 1205 (w), 1187 (w), 1136 (w), 1094 (w), 1051 (w), 1101 (w), 980 (w), 960 (w), 942 (w), 908 (m), 889 (w), 809 (w), 730 (s) cm^{-1} (w); **MS** (EI): m/z (%) = 293 [M]⁺ (17), 224 (34), 149 (8), 144 (26), 143 (16), 131 (14), 130 (100); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{22}H_{25}NO$: 319.1936 [M]⁺; gefunden: 319.1931.

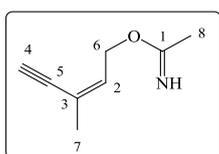
4.2.2 Alternative Substrate

N*-(1-Ethynylcyclohexyl)acetamid*S1**

0.12 g konz H₂SO₄ (1.22 mmol) wurden vorgelegt, auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit 70 µl Acetonitril (1.29 mmol) versetzt. Die Mischung wurde auf -20 °C abgekühlt und eine Mischung aus 160 mg (1.29 mmol) **A39** und 205 µl Acetonitril (3 eq, 3.87 mmol) zugetropft, 12 h gerührt, danach unter Wasserkühlung mit 2 ml 40 %iger NaOH versetzt. Die abgetrennte organische Phase wurde mit DEE extrahiert, mit K₂CO₃ getrocknet und eingedampft. Das Rohprodukt wird als orange Flüssigkeit erhalten. Die Reinigung erfolgte mittels SC (DEE: Pentan 1:9).

Ausbeute 21 mg (0.13 mmol, 10 % der theoretischen Ausbeute)

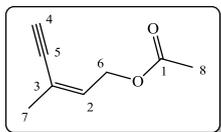
(C₁₀H₁₅NO): ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 5.51 (br s, 1H), 2.41 (s, 1H, H₃), 2.15-2.13 (m, 2H), 1.98 (s, 3H, H₁₀), 1.78-1.58 (m, 6H), 1.28 (d, J= 0.8 Hz, 1H), 1.25 ppm (br s, 1H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 169.1 (C, C₁), 85.5 (C, C₂), 71.3 (CH, C₃), 51.7 (C, C₄), 36.8 (2 CH₂, C₅ und C₆), 25.2 (CH₂), 24.3 (CH₃, C₁₀), 22.4 ppm (2 CH₂, C₈ und C₉).

(*Z*)-3-Methylpent-2-en-4-in-1-yl-acetamid**S2-1**

0.12 g konz H₂SO₄ (1.22 mmol) wurden vorgelegt, auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit 70 µl Acetonitril (1.25 mmol) versetzt. Die Mischung wurde auf -20 °C abgekühlt und eine Mischung aus 160 mg (1.25 mmol) **A22** und 210 µl Acetonitril (3 eq, 3.75 mmol) zugetropft, 12 h gerührt, danach unter Wasserkühlung mit 40 %iger NaOH versetzt. Die abgetrennte organische Phase wurde mit DEE extrahiert, getrocknet und eingedampft. Die Verbindung **S2-1** wird als Nebenkomponente erhalten.

Die Charakterisierung erfolgte anhand des ¹³C- Spektrums.

(C₈H₁₁NO): ¹³C NMR (150 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 170.1 (C, C₁), 134.4 (CH, C₂), 119.2 (C, C₃), 82.0 (CH, C₄), 81.7 (C, C₅), 68.3 (CH₂, C₆), 22.9 (CH₃), 22.8 ppm (CH₃).

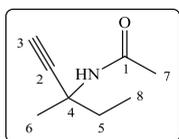
(Z)-3-Methylpent-2-en-4-in-1-yl-acetat**S2-2**

Siehe Verbindung **S2-1**

Die Verbindung **S2-2** wird als Nebenkomponente erhalten.

Die Charakterisierung erfolgte anhand des ^{13}C - Spektrums.

($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$): ^{13}C NMR (150 MHz, DEPT, CDCl_3): $\delta = 170.1$ (C, C1), 137.6 (CH, C2), 120.3 (C, C3), 82.2 (CH, C4), 81.7 (C, C5), 60.9 (CH_2 , C6), 22.9 (CH_3), 22.8 ppm (CH_3).

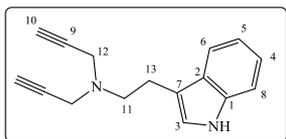
N-(3-Methylpent-1-in-3yl)acetamid**S3**

0.12 g konz H_2SO_4 (1.25 mmol) wurden vorgelegt, auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und tropfenweise mit $70\ \mu\text{l}$ Acetonitril (1.25 mmol) versetzt. Die Mischung wurde auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und eine Mischung aus 160 mg (1.25 mmol) **A38** und $210\ \mu\text{l}$ Acetonitril (3 eq, 3.75 mmol) zugetropft, 12 h gerührt, danach unter Wasserkühlung mit 40 %iger NaOH versetzt. Die abgetrennte organische Phase wurde mit DEE extrahiert, getrocknet und eingedampft. Die Verbindung **S3** konnte nicht isoliert werden.

Als Ausbeute wurden 21 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

Die Charakterisierung erfolgte anhand des ^{13}C - Spektrums.

($\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}$): ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 169.2$ (C, C1), 85.6 (C, C2), 70.9 (CH, C3), 51.0 (C, C4), 36.3 (CH_2 , C5), 23.7 (CH_3), 22.8 (CH_3), 8.7 ppm (CH_3).

N-(2-(1H-Indol-3-yl)-ethyl)-N-(prop-2-yn-1-yl)-prop-2-in-1-amin**S4**

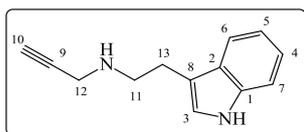
960 mg Tryptamin (6.00 mmol) wurden in 15 ml DEE abs gelöst, mit 2.5 g K_2CO_3 (18.0 mmol) und 1.3 ml Propargylbromid (1 eq, 6.00 mmol) versetzt, 30 Min bei Raumtemperatur gerührt, 12 h unter Rückfluss erhitzt, eingengt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Die Reinigung erfolgte mittels Säulenfiltration (DCM; DCM/ 1 % Methanol; DCM/ 2 % Methanol; DCM/ 5 % Methanol). Die Substanz wurde als bräunlicher Feststoff erhalten.

Ausbeute 600 mg (2.5 mmol, 49 % der theoretischen Ausbeute)

($C_{16}H_{16}N_2$): 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3+CD_3OD$): δ = 8.04 (br s, 1H, *NH*), 7.60 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.27-7.26 (m, 1H), 7.18-7.14 (m, 1H), 7.11-7.08 (m, 1H), 6.95 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 3.53 (s, 2H), 3.52 (s, 2H), 2.95-2.87 (m, 4H), 2.24 ppm (t, J = 2.4 Hz, 2H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3+CD_3OD$): δ = 136.1 (C), 123.3 (C), 121.8 (CH), 121.7 (CH), 119.1 (CH), 118.7 (CH), 113.5 (C, C7), 112.1 (CH), 78.7 (2 C), 73.2 (2 CH), 53.4 (CH₂), 43.6 (2 CH₂), 23.5 ppm (CH₂); IR (ATR): ν = 3296 (w), 3284 (m), 3204 (w), 3168 (w), 3112 (w), 3049 (w), 2927 (w), 2905 (w), 2880 (w), 2853 (w), 2838 (w), 1621 (w), 1498 (w), 1457 (w), 1441 (w), 1426 (w), 1389 (w), 1357 (w), 1332 (m), 1301 (w), 1264 (w), 1245 (w), 1227 (w), 1153 (w), 1114 (m), 1068 (w), 1026 (w), 1008 (w), 976 (w), 935 (w), 912 (w), 879 (w), 819 (w), 774 (w), 750 (m), 740 (m) cm^{-1} (m); MS (ED): m/z (%) = 237 [$M+H$]⁺ (17), 236 [M]⁺ (67), 235 (26), 197 (57), 144 (46), 143 (26), 130 (79), 115 (21), 107 (71), 106 (100); HRMS (EI): m/z berechnet für $C_{16}H_{16}N_2$: 236.1313 [M]⁺; gefunden: 236.1308.

N-(2-(1*H*-Indol-3-yl)-ethyl)-prop-2-in-1-amin

S5



960 mg Tryptamin (6.00 mmol) wurden in 15 ml DEE abs gelöst, mit 2.5 g K_2CO_3 (18.0 mmol) und 1.3 ml Propargylbromid (1 eq, 6.00 mmol) versetzt, 30 Min bei Raumtemperatur gerührt, 12 h unter Rückfluss erhitzt, eingeeengt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Die Reinigung erfolgte mittels Säulenfiltration (DCM; DCM/ 1 % Methanol; DCM/ 2 % Methanol; DCM/ 5 % Methanol). Die Substanz wurde in Spuren als Nebenkomponente erhalten.

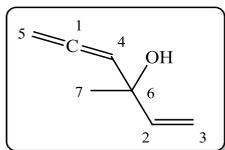
Ausbeute 50 mg (0.25 mmol, 5 % der theoretischen Ausbeute)

Als Ausbeute wurden 5 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

($C_{13}H_{14}N_2$): 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.05 (br s, 1H, *NH*), 7.67 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.39 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.24-7.21 (m, 1H), 7.16-7.14 (m, 1H), 7.08 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 3.37 (s, 1H), 3.36 (s, 2H), 2.98-2.91 (m, 4H), 2.12 ppm (t, J = 2.6 Hz, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 136.5 (C), 127.6 (C), 122.2 (2 CH), 119.5 (CH), 119.1 (CH), 113.8 (C), 111.3 (CH), 82.1 (C), 71.7 (CH), 48.8 (CH₂), 38.3 (CH₂), 25.7 ppm (CH₂).

3-Methylhexa-1,4,5-trien-3-ol

S6



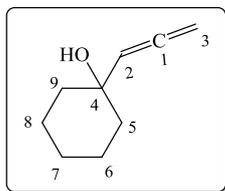
Nach Vorschrift 4.3(e) wurden 500 mg **A22** (5.21 mmol), 300 mg Paraformaldehyd (13 mmol), 280 mg CuI (1.47 mmol) und 1.40 ml Diisopropylamin (5.16 mmol) in 6 ml Dioxan zu Verbindung **S6** umgesetzt. Das Produkt wurde ohne Aufreinigung weiter umgesetzt.

Als Ausbeute wurden 70 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

($C_7H_{10}O$): 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 6.00 (dd, J = 17.3, 10.6 Hz, 1H, H_2), 5.33 (t, J = 6.7 Hz, 1H), 5.29 (dd, J = 17.2, 1.3 Hz, 1H), 5.08 (d, J = 10.6 Hz, 1H), 4.92 (d, J = 6.7 Hz, 2H), 3.94 (br s, 1H, OH), 1.42 ppm (s, 3H, H_7); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 205.9 (C, C_1), 143.7 (CH, C_2), 112.0 (CH_2 , C_3), 98.5 (CH, C_4), 78.8 (CH_2 , C_5), 71.3 (C, C_6), 27.8 ppm (CH_3 , C_7); HRMS (EI): m/z berechnet für $C_7H_{10}O$: 110.0732 [M] $^+$; gefunden: 110.0732.

1-(Propa-1,2-dien-1-yl)cyclohexan-1-ol

S7

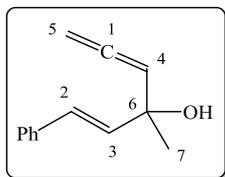


Nach Vorschrift 4.3(e) wurden 1 g **A39** (8.06 mmol), 600 mg Paraformaldehyd (20.2 mmol), 360 mg CuI (1.89 mmol) und 2.80 ml Diisopropylamin (6.63 mmol) in 12 ml Dioxan zu Verbindung **S7** umgesetzt. Das Produkt wurde ohne Aufreinigung weiter umgesetzt.

Als Ausbeute wurden 95 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

Die Verbindung ist bereits literaturbekannt.^[86] Abweichende spektroskopische Daten durch variierende deuterierte Lösungsmittel sowie ergänzende Daten werden hier aufgeführt.

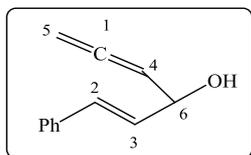
($C_9H_{14}O$): 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 5.28 (t, J = 6.7 Hz, 1H, H_2), 4.85 (d, J = 6.7 Hz, 2H, H_3), 2.15 (br s, 1H, OH), 1.66-1.59 (m, 6H), 1.49-1.45 ppm (m, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 206.3 (C, C_1), 99.4 (CH, C_2), 78.1 (CH_2 , C_3), 67.0 (C, C_4), 38.2 (2 CH_2 , C_5 und C_9), 25.5 (2 CH_2 , C_6 und C_8), 23.3 ppm (CH_2 , C_7); HRMS (EI): m/z berechnet für $C_9H_{14}O$: 138.10145 [M] $^+$; gefunden: 138.1045.

(E)-3-Methyl-1-phenylhexa-1,4,5-trien-3-ol**S8**

Nach Vorschrift 4.3(e) wurden 500 mg **A25** (2.91 mmol), 300 mg Paraformaldehyd (13 mmol), 280 mg CuI (1.47 mmol) und 1.40 ml Diisopropylamin (5.16 mmol) in 6 ml Dioxan zu Verbindung **S6** umgesetzt. Das Produkt wurde ohne Aufreinigung weiter umgesetzt.

Als Ausbeute wurden 95 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

($C_{13}H_{14}O$): 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.31 (dd, J = 8.5, 1.7, 2H, *Ph*), 7.22 (tt, J = 7.3, 1.8 Hz, 2H, *Ph*), 7.14 (tt, J = 7.3, 1.8 Hz, 1H, *Ph*), 6.60 (d, J = 16.8 Hz, 1H), 6.32 (d, J = 16.8 Hz, 1H), 5.36 (t, J = 6.6 Hz, 1H), 4.84 (d, J = 6.6 Hz, 2H, *H5*), 1.41 ppm (s, 3H, *H7*); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 205.6 (C, *C1*), 135.3 (C, *Ph*), 134.9 (CH, *C2*), 128.2 (CH, *C3*), 127.9 (2 CH, *Ph*), 126.2 (2 CH, *Ph*), 125.9 (CH, *Ph*), 98.4 (CH, *C4*), 77.6 (CH_2 , *C5*), 70.5 (C, *C6*), 27.8 ppm (CH_3 , *C7*); HRMS (EI): m/z berechnet für $C_{13}H_{14}O$: 186.1045 [M] $^+$; gefunden: 186.1045.

(E)-1-Phenylhexa-1,4,5-trien-3-ol**S9**

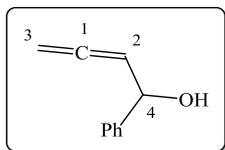
Nach Vorschrift 4.3(e) wurden 500 mg **A14** (3.16 mmol), 300 mg Paraformaldehyd (13 mmol), 280 mg CuI (1.47 mmol) und 1.40 ml Diisopropylamin (5.16 mmol) in 6 ml Dioxan zu Verbindung **S6** umgesetzt. Das Produkt wurde ohne Aufreinigung weiter umgesetzt.

Als Ausbeute wurden 98 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

($C_{12}H_{12}O$): 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.35 (dd, J = 8.5, 1.8, 2H, *Ph*), 7.26 (tt, J = 7.4, 1.7, 2H, *Ph*), 7.20 (tt, J = 7.4, 1.7 Hz, 1H, *Ph*), 6.59 (dd, J = 15.9, 0.7 Hz, 1H, *H2*), 6.24 (dd, J = 17.6, 6.5 Hz, 1H, *H3*), 5.32 (q, J = 6.5 Hz, 1H, *H4*), 4.87 (dd, J = 6.9, 0.5 Hz, 1H, *H5a*), 4.86 (dd, J = 6.9, 0.5 Hz, 1H, *H5b*), 4.82-4.81 (m, 1H, *H6*), 2.70 ppm (br s, 1H, *OH*); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 207.3 (C, *C1*), 136.5 (C, *Ph*), 130.5 (CH, *C2*), 130.3 (CH, *C3*), 128.4 (2 CH, *Ph*), 127.6 (CH, *Ph*), 126.4 (2 CH, *Ph*), 93.8 (CH, *C4*), 77.7 (CH_2 , *C5*), 70.3 ppm (CH, *C6*); HRMS (EI): m/z berechnet für $C_{12}H_{12}O$: 172.0888 [M] $^+$; gefunden: 172.0888.

1-Phenylbuta-2,3-dien-1-ol

S10



Nach Vorschrift 4.3(e) wurden 500 mg **A14** (3.79 mmol), 300 mg Paraformaldehyd (13 mmol), 280 mg CuI (1.47 mmol) und 1.40 ml Diisopropylamin (5.16 mmol) in 6 ml Dioxan zu Verbindung **S6** umgesetzt. Das Produkt wurde ohne Aufreinigung weiter umgesetzt.

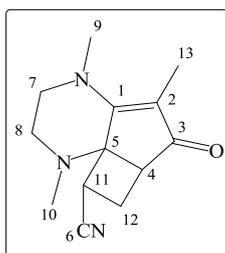
Als Ausbeute wurden 99 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

($C_{10}H_{10}O$): Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[87]

4.3 Liganden und Komplexe

3-(1,4,7-Trimethyl-6-oxo-2,3,4,6-tetrahydro-1*H*-cyclopenta[*b*]pyrazin-5-yl)propannitril

LA-18



400 mg (2.80 mmol) 4-Hydroxy-5-methyl-4-cyclopenten-1,3-dion Monohydrat wurden unter Argon in 5 ml Methanol abs gelöst, mit 1.25 eq (310 mg, 3,5 mmol) DMEDA versetzt, 4 h bei 70 °C gerührt, eingedampft und getrocknet. 200 mg der erhaltenen violetten Substanz wurden unter Argon in 5 ml DCM abs vorgelegt, mit 5 eq Acrylnitril (370 µg, 5.62 mmol) versetzt, 12 h bei Raumtemperatur gerührt, eingedampft und getrocknet. Das Produkt wurde ohne Aufreinigung weiter umgesetzt zu **KA-18**.

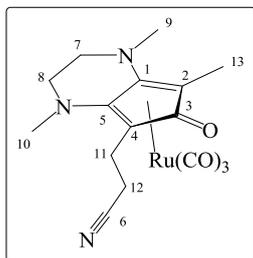
Als Ausbeute wurden 80 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

Die Charakterisierung erfolgte anhand des ^{13}C -Spektrums.

($C_{13}H_{17}N_3O$): ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 199.3 (C, C3), 170.0 (C, C1), 119.7 (C, C6), 109.8 (C, C2), 67.5 (C, C5), 48.4 (CH₂, C7 oder C8), 46.1 (CH₂, C7 oder C8), 43.0 (CH₃, C9 oder C10), 40.0 (CH₃, C9 oder C10), 37.0 (CH, C4), 29.3 (CH, C11), 23.9 (CH₂), 8.6 ppm (CH₃).

Komplex aus LA-18

KA-18



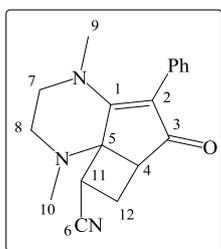
300 mg **LA-18** (1.40 mmol) wurden unter Argon in 5 ml Toluol abs gelöst und 0.4 eq Trirutheniumdodecacarbonyl (360 mg, 0.56 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf 100 °C erwärmt, 5 h gerührt, eingedampft und mittels Hochvakuum getrocknet. Die Reinigung erfolgte mittels Säulenfiltration (DCM/ 2% Methanol, DCM/ 3% Methanol, DCM/ 5% Methanol, DCM/ 10% Methanol). Die Substanz wurde als rötlich brauner Feststoff erhalten.

Ausbeute 84 mg (0.20 mmol, 15 % der theoretischen Ausbeute)

($C_{16}H_{17}N_3O_4Ru$): 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.38-3.32 (m, 2H), 2.91-2.87 (m, 1H), 2.79-2.73 (m, 1H), 2.77 (s, 3H), 2.67-2.64 (m, 2H), 2.64 (s, 3H), 2.63-2.58 (m, 2H), 2.04 ppm (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 196.0 (C, CO), 171.1 (C, C3), 120.1 (C, C6), 119.2 (C, C4 oder C2), 111.7 (C, C4 oder C2), 61.9 (C, C1 oder C5), 61.6 (C, C1 oder C5), 50.8 (CH_2 , C7 oder C8), 49.6 (CH_2 , C7 oder C8), 44.4 (CH_3 , C9 oder C10), 42.1 (CH_3 , C9 oder C10), 21.9 (CH_2 , C11), 16.7 (CH_2 , C12), 11.1 ppm (CH_3 , C13); IR (ATR): ν = 3425 (w), 2958 (w), 2924 (w), 2867 (w), 2814 (w), 2245 (w), 2052 (m), 2021 (m), 1983 (m), 1953 (s), 1823 (w), 1737 (w), 1582 (s), 1528 (m), 1444 (m), 1411 (m), 1360 (m), 1329 (m), 1263 (m), 1240 (m), 1188 (m), 1115 (m), 1066 (m), 1032 (m), 919 (w), 835 (w), 728 (m), 702 (w), 644 (w), 623 (w), 571 (w), 548 (m), 506 cm^{-1} (s); MS (EI): m/z (%) = 417 [M] $^+$ (<10), 389 [$M-CO$] $^+$ (<10), 361 [$M-2CO$] $^+$ (<10), 333 [$M-3CO$] $^+$ (<10), 307 (10), 305 (20), 231 (39), 192 (29), 191 (100), 178 (13), 176 (11), 163 (11); HRMS (EI): m/z berechnet für $C_{16}H_{16}N_3O_4Ru$: 416.0184 [$M-H$] $^+$; gefunden: 416.0269.

1,4-Dimethyl-6-oxo-5-phenyl-1,2,3,4,6,6a,7,8-octahydrocyclobuta[1,5]cyclopenta[1,2-b]pyrazin-8-carbonitril

LA-19



240 mg (1.00 mmol) 1,4-Dimethyl-5-phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-6*H*-cyclopenta[*b*]pyrazine-6-on (monophenylierter Ligand) wurden unter Argon in 5 ml DCM abs vorgelegt, mit 5 eq Acrylnitril (330 μ l, 5 mmol) versetzt, 12 h bei Raumtemperatur gerührt eingedampft und getrocknet. Das Produkt wurde ohne Aufreinigung weiter umgesetzt zu **KA-19**.

Als Ausbeute wurden 67 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

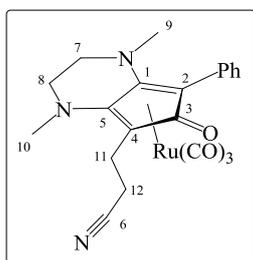
Untrennbares Diastereomergemisch; dr 1 : 1.1

Die Charakterisierung erfolgte anhand des ^{13}C -Spektrums.

($\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$): ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 198.1 + 197.7$ (C, C3), 169.3 + 167.0 (C, C1), 133.3 (2 C, Ph), 130.3 (4 CH, Ph), 128.8 (4 CH, Ph), 125.3 (2 CH, Ph), 119.3 + 119.1 (C, C6), 97.4 + 92.5 (C, C2), 71.3 + 68.4 (C, C5), 50.2 + 50.1 (CH_2 , C7 oder C8), 49.9 + 49.7 (CH_2 , C7 oder C8), 44.6 (2 CH, C4), 42.3 + 42.1 (CH_3 , C9 oder C10), 41.5 + 41.3 (CH_3 , C9 oder C10), 30.2 + 24.6 (CH), 19.5 + 18.9 ppm (CH_2 , C12).

Komplex aus LA19

KA-19



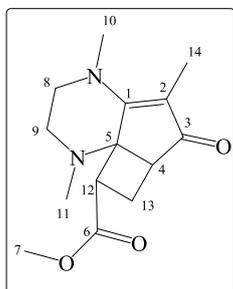
100 mg **LA-19** (0.34 mmol) wurden unter Argon in Toluol abs gelöst und 0.4 eq Trirutheniumdodecacarbonyl (87 mg, 0.14 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf 100 °C erwärmt, 5 h gerührt, eingedampft und mittels Hochvakuum getrocknet. Die Substanz wurde als goldener Schaum erhalten.

Als Ausbeute wurden 90 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

($\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4\text{Ru}$): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.41$ -7.32 (m, 5H, Ph), 3.44-3.33 (m, 4H), 2.90-2.83 (m, 2H), 2.75 (s, 3H), 2.71-2.68 (m, 2H), 2.14 ppm (s, 3H, H9 oder H10); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 195.7$ (C, CO), 171.6 (C, C3), 132.5 (2 CH, Ph), 131.7 (C, Ph), 128.5 (2 CH, Ph), 127.8 (CH, Ph), 119.3 (C), 118.1 (C), 114.2 (C), 70.8 (C), 61.4 (C), 50.5 (CH_2), 49.6 (CH_2), 44.1 (CH_3 , C9 oder C10), 43.4 (CH_3 , C9 oder C10), 22.2 (CH_2 , C11), 16.8 ppm (CH_2 , C12).

Methyl-3-(1,4,7-trimethyl-6-oxo-2,3,4,6-tetrahydro-1H-cyclopenta[b]pyrazin-5-yl)propanoat

LA-20



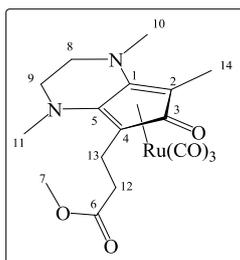
115 mg (0.80 mmol) 4-Hydroxy-5-methyl-4-cyclopenten-1,3-dion Monohydrat wurden unter Argon in 3 ml Methanol abs gelöst, mit 1.25 eq DMEDA (88 mg, 1 mmol) versetzt, 4 h bei 70 °C gerührt, eingedampft und getrocknet. 200 mg der erhaltenen violetten Substanz wurden unter Argon in DCM abs vorgelegt, mit 5 eq Acrylmethylester (500 μl , 5.60 mmol) versetzt, 12 h bei Raumtemperatur gerührt eingedampft und getrocknet. Das Produkt wurde ohne Aufreinigung weiter umgesetzt zu **KA-20**.

Als Ausbeute wurden 85 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

($C_{14}H_{20}N_2O_3$): 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.42-3.35 (m, 2H), 3.37 (s, 3H, H7), 2.94-2.90 (m, 2H), 2.89 (s, 3H), 2.80-2.49 (m, 4H), 2.19 (s, 3H), 1.69 ppm (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 200.8 (C, C3), 173.1 (C, C6), 172.2 (C, C1), 110.9 (C, C2), 68.9 (C, C5), 51.5 (CH₃, C7), 49.6 (CH₂, C8 oder C9), 46.1 (CH₂, C8 oder C9), 42.5 (CH₃, C10 oder C11), 39.6 (CH), 38.7 (CH₃, C10 oder C11), 37.6 (CH), 21.0 (CH₂, C13), 8.5 (CH₃, C14).

Komplex aus LA-20

KA-20



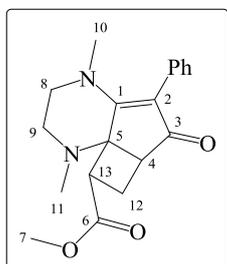
280 mg (1.06 mmol) **LA-20** wurden unter Argon in 3 ml Toluol abs gelöst und 0.4 eq Trirutheniumdodecacarbonyl (226 mg, 0.35 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf 100 °C erwärmt, 5 h gerührt, eingedampft und mittels Hochvakuum getrocknet. Die Reinigung erfolgte mittels Säulenfiltration (DCM/ 2% Methanol, DCM/ 5% Methanol). Die Substanz wurde als goldener Schaum erhalten.

Ausbeute 69 mg (0.15 mmol, 15 % der theoretischen Ausbeute)

($C_{17}H_{20}N_2O_6Ru$): 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.65 (s, 3H), 3.62-3.59 (m, 2H), 3.40-2.72 (m, 4H), 2.69 (s, 3H), 2.66-2.55 (m, 2H), 2.48 (s, 3H), 2.01 ppm (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 196.4 (C, CO), 173.0 (C, C6), 170.1 (C, C3), 119.0 (C), 112.6 (C), 64.2 (C), 61.2 (C), 51.5 (CH₃, C7), 51.1 (CH₂, C8 oder C9), 49.8 (CH₂, C8 oder C9), 45.9 (CH₃, C10 oder C11), 42.4 (CH₃, C10 oder C11), 34.0 (CH₂), 20.9 (CH₂), 10.8 ppm (CH₃, C14); **IR** (ATR): ν = 3437 (w), 2952 (w), 2923 (w), 2867 (w), 2808 (w), 2049 (w), 1982 (m), 1957 (s), 1731 (m), 1577 (s), 1522 (m), 1443 (m), 1412 (m), 1362 (m), 1339 (m), 1309 (m), 1262 (m), 1232 (m), 1195 (m), 1172 (m), 1117 (m), 1075 (m), 1037 (m), 984 (w), 951 (w), 876 (w), 722 (m), 698 (m), 669 (w), 630 (w), 571 (w), 549 (w), 500 cm^{-1} (m); **MS** (EI): m/z (%) = 450 [M]⁺ (<10), 423 [$M-CO$]⁺ (<10), 394 [$M-2 CO$]⁺ (14), 366 [$M-3CO$]⁺ (<10), 350 (46), 349 [$M-Ru$]⁺ (14), 338 (29), 337 (14), 336 (28), 335 (20), 282 (20), 267 (17), 266 (76), 265 (29), 264 (58), 252 (33), 251 (24), 250 (21), 249 (17), 235 (24), 194 (19), 193 (30), 192 (26), 191 (92), 180 (32), 179 (82), 178 (96), 177 (45), 165 (19), 164 (35), 163 (100), 151 (19), 150 (17), 149 (15), 135 (26), 130 (73), 92 (28), 91 (38); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{17}H_{20}N_2O_6Ru$: 450.0365 [M]⁺; gefunden: 450.0359.

Methyl-3-(1,4-dimethyl-6-oxo-7-phenyl-2,3,4,6-tetrahydro-1H-cyclopenta[*b*]pyrazine-5-yl)propanoat

LA-21



200 mg (0.84 mmol) 1,4-Dimethyl-5-phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-6H-cyclopenta[*b*]pyrazine-6-on (monophenylierter Ligand) wurden unter Argon in 5 ml DCM abs vorgelegt, mit 5 eq Acrylmethylester (360 μ l, 4.20 mmol) versetzt, 12 h bei Raumtemperatur gerührt eingedampft und getrocknet. Das Produkt wurde ohne Aufreinigung weiter umgesetzt zu **KA-21**.

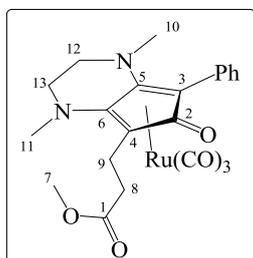
Als Ausbeute wurden 84 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

Die Charakterisierung erfolgte anhand des ^{13}C -Spektrums.

($\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$): ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 199.5 (C, C3), 173.4 (C, C6), 172.3 (C), 134.2 (C), 130.5 (2 CH, *Ph*), 127.3 (2 CH, *Ph*), 126.6 (CH, *Ph*), 115.1 (C, C2), 72.1 (C), 51.6 (CH_3 , C7), 51.4 (CH), 50.2 (CH_2 , C8 oder C9), 47.9 (CH_2 , C8 oder C9), 41.7 (CH_3 , C10 oder C11), 39.6 (CH, C13), 39.3 (CH_3 , C10 oder C11), 29.3 ppm (CH_2).

Komplex aus LA-21

KA-21



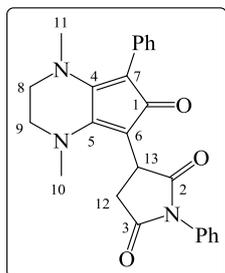
270 mg **LA-21** (0.83 mmol) wurden unter Argon in 3 ml Toluol abs gelöst und 0.4 eq Trirutheniumdodecacarbonyl (210 mg, 0.33 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf 100 °C erwärmt, 5 h gerührt, eingedampft und mittels Hochvakuum getrocknet. Die Reinigung erfolgte mittels Säulenfiltration (DCM/ 2% Methanol, DCM/ 3% Methanol, DCM/ 5% Methanol, DCM/ 10% Methanol). Die Substanz wurde als goldener Schaum erhalten.

Ausbeute 90 mg (0.18 mmol, 22 % der theoretischen Ausbeute)

($\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6$): ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.33-7.31 (m, 2H, *Ph*), 7.28-7.26 (m, 1H, *Ph*), 7.23-7.20 (m, 2H, *Ph*), 3.60 (s, 3H, H7), 3.28-3.24 (m, 2H), 2.86 (ddd, J = 14.4, 11.2, 5.8 Hz, 2H), 2.65 (s, 3H), 2.60-2.55 (m, 2H), 2.52-2.48 (m, 2H), 2.03 ppm (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 196.1 (C, CO), 173.1 (C, C1), 171.7 (C, C2), 132.5 (2 CH, *Ph*), 132.0 (C, *Ph*), 128.3 (2 CH, *Ph*), 127.5 (CH, *Ph*), 117.1 (C), 115.6 (C), 70.3 (C), 63.6 (C), 51.6 (CH_3 , C7), 50.4 (CH_2), 49.7 (CH_2), 43.6 (CH_3 , C10 oder C11), 43.5 (CH_3 , C10 oder C11), 34.1 (CH_2), 20.7 ppm (CH_2).

3-(1,4-Dimethyl-6-oxo-7-phenyl-2,3,4,6-tetrahydro-1H-cyclopenta[b]pyrazine-5-yl)-1-phenylpyrrolidin-2,5-dion

LA-22



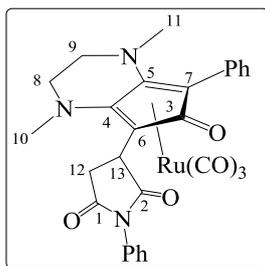
100 mg (0.42 mmol) 1,4-Dimethyl-5-phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-6H-cyclopenta[b]pyrazin-6-on (monophenylierter Ligand) wurden unter Argon in 3 ml DCM abs vorgelegt, mit 5 eq NPM (200 mg, 2.10 mmol) versetzt, 12 h bei Raumtemperatur gerührt eingedampft und getrocknet. Die Reinigung erfolgte mittels Säulenfiltration (DCM/ 1 % Methanol, DCM/ 2 % Methanol, DCM/ 5 % Methanol). Die Substanz wird als Gemisch von 2 Isomeren (1:1) als brauner Schaum erhalten.

Ausbeute 93 mg (0.23 mmol, 55 % der theoretischen Ausbeute)

($C_{25}H_{23}N_3O_3$): $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = (7.35-7.31 m, 3H, *Ph*), 7.25-7.04 (m, 7H, *Ph*), 3.96 (dd, J = 8.1, 7.0 Hz, 1H), 3.24-3.18 (m, 1H), 3.17-3.12 (m, 3H), 3.06 (s, 3H), 2.90-2.88 (m, 2H), 2.62 ppm (s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 195.5 (C), 178.5 (C), 175.6 (C), 151.3 (C), 150.5 (C), 134.0 (CH, *Ph*), 133.1 (C, *Ph*), 132.6 (C, *Ph*), 130.6 (2 CH, *Ph*), 129.0 (CH, *Ph*), 128.8 (2 CH, *Ph*), 127.2 (2 CH, *Ph*), 126.9 (2 CH, *Ph*), 98.4 (C), 92.4 (C), 50.0 (CH_2), 49.7 (CH_2), 41.9 (CH_3), 41.4 (CH_3), 37.3 (CH_2), 37.0 ppm (CH); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{25}H_{23}N_3O_3$: 413.1793 [M] $^+$; gefunden: 413.1789.

Komplex aus LA-22

KA-22



93 mg (0.23 mmol) **LA-22** wurden unter Argon in 2 ml Toluol abs gelöst und 0.4 eq Trirutheniumdodecacarbonyl (60 mg, 0.09 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf 100 °C erwärmt, 5 h gerührt, eingedampft und mittels Hochvakuum getrocknet. Die Reinigung erfolgte mittels Säulenfiltration (DCM/ 2% Methanol, DCM/ 5% Methanol). Die Substanz wird als Gemisch von 4 Isomeren (1:1) als goldbrauner Schaum erhalten.

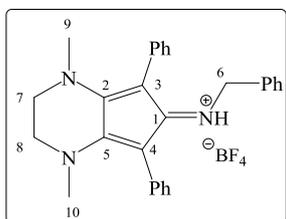
Ausbeute 80 mg (0.15 mmol, 65 % der theoretischen Ausbeute)

($C_{28}H_{23}N_3O_6\text{Ru}$): $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.36-7.30 (m, 9H, *Ph*), 7.29-7.22 (m, 11H, *Ph*), 3.87-3.85 (m, 1H), 3.52-3.49 (m, 1H), 3.42-3.39 (m, 2H), 3.30-3.25 (m, 2H), 3.13-3.05 (m, 2H), 2.98 2.96 (d, J = 6.1 Hz, 1H), 2.96 (d, J = 6.1 Hz, 1H), 2.81 (br s, 3H), 2.70-2.67 (m, 1H), 2.64-2.60 (m, 1H), 2.61 (s, 3H), 2.58-2.53 (m, 2H), 2.07 (s, 3H,

H10 oder *H11*), 2.06 ppm (s, 3H, *H10* oder *H11*); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 195.9 (br C, CO), 176.5 (C), 175.9 (C), 174.7 (C), 174.4 (C), 171.9 (C), 170.4 (C), 132.7 (CH, *Ph*), 132.5 (CH, *Ph*), 132.4 (C, *Ph*), 132.1 (C, *Ph*), 131.5 (C, *Ph*), 131.4 (C, *Ph*), 129.0 (4 CH, *Ph*), 129.9 (4 CH, *Ph*), 128.6 (2 CH, *Ph*), 128.5 (2 CH, *Ph*), 128.4 (CH, *Ph*), 128.3 (CH, *Ph*), 126.9 (2 CH, *Ph*), 126.7 (2 CH, *Ph*), 119.2 (2 C), 111.8 (C), 110.3 (C), 71.0 (C), 70.7 (C), 68.1 (C), 62.5 (C), 50.8 (CH_2 , C8 oder C9), 50.6 (CH_2 , C8 oder C9), 50.0 (CH_2 , C8 oder C9), 49.3 (CH_2 , C8 oder C9), 44.6 (CH_3 , C10 oder C11), 43.2 (CH_3 , C10 oder C11), 43.1 (CH_3 , C10 oder C11), 42.9 (CH_3 , C10 oder C11), 36.6 (2 CH, C12), 36.3 ppm (2 CH_2 , C12).

***N*-Benzyl-1,4-dimethyl-5,7-diphenyl-1,2,3,4-tetrahydro-6*H*-cyclopenta[*b*]pyrazin-6-imin**

LE-5



100 mg (0.32 mmol) **LA-2** (1,4-Dimethyl-5,7-diphenyl-1,2,3,4-tetrahydro-6*H*-cyclopenta[*b*]pyrazin-6-on) wurden in 3 ml DCM abs unter Argon gelöst, auf 0 °C gekühlt, mit 1 eq Et_3OBF_4 (320 μl , 1M in DCM) versetzt, 1 h bei 0 °C gerührt, mit 3 eq Benzylamin (100 μl , 0.96 mmol) versetzt, 30 Min bei Raumtemperatur gerührt, eingedampft und mittels Hochvakuum getrocknet. Die Reinigung erfolgte mittels Säulenfiltration (DCM; DCM/ 0.5% Methanol; DCM/ 2% Methanol). Die Substanz wurde als blauer Schaum erhalten.

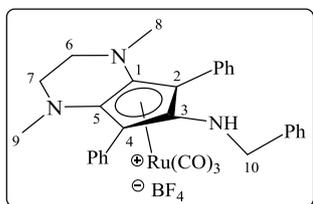
Ausbeute 91 mg (0.22 mmol, 71 % der theoretischen Ausbeute)

($\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{N}_3$): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.69-7.67 (m, 1H, *Ph*), 7.53-7.50 (m, 2H, *Ph*), 7.39-7.28 (m, 5H, *Ph*), 7.26-7.19 (m, 5H, *Ph*), 6.83 (d, J = 5.0 Hz, 1H), 6.81 (d, J = 5.0 Hz, 1H), 4.28-4.25 (m, 1H), 3.62 (d, J = 7.0 Hz, 1H), 3.61 (t, J = 8.2 Hz, 1H), 3.54 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 3.53 (d, J = 7.0 Hz, 1H), 2.72 (s, 3H), 2.70 ppm (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 173.8 (C, C1), 154.3 (C), 145.7 (C, *Ph*), 135.2 (C, *Ph*), 132.8 (2 CH, *Ph*), 132.4 (C, *Ph*), 132.1 (2 CH, *Ph*), 130.8 (CH, *Ph*), 129.5 (C), 129.0 (2 CH, *Ph*), 128.8 (2 CH, *Ph*), 128.7 (CH, *Ph*), 128.6 (2 CH, *Ph*), 128.5 (CH, *Ph*), 126.5 (2 CH, *Ph*); 96.1 (C), 90.7 (C), 50.4 (CH_2), 49.0 (CH_2), 48.8 (CH_2), 41.5 (CH_3 , C9 oder C10), 41.2 ppm (CH_3 , C9 oder C10); **IR** (ATR): ν = 3635 (w), 3338 (w), 3059 (w), 3029 (w), 2926 (w), 2868 (w), 2804 (w), 2263 (w), 1567 (s), 1508 (m), 1452 (m), 1444 (m), 1366 (m), 1348 (s), 1245 (m), 1207 (w), 1180 (w), 1158 (w), 1050 (s), 1030 (w), 953 (m), 912 (m), 839 (w), 821 (w), 805 (w), 727 (s), 700 (s), 649 (m), 619 (w), 597 (w), 554 (w), 512 (m), 457 cm^{-1} (w); **MS** (EI): m/z (%) = 405 [M] $^+$ (36), 390 (27), 316 (18), 314 (11),

88 (18), 86 (87), 84 (100); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{28}H_{27}N_3$: 405.2205 $[M]^+$; gefunden: 405.2199.

Komplex aus LE-5

KE-5



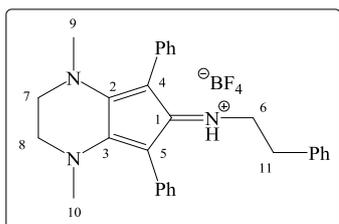
90 mg (0.20 mmol) **LE-5** wurden unter Argon in 0.5 ml DCM abs gelöst, mit Toluol abs auf 3 ml aufgefüllt, 0.4 eq Trirutheniumdodecacarbonyl (50 mg, 0.08 mmol) zugegeben, die Reaktionsmischung auf 100 °C erwärmt, 5 h gerührt, eingedampft und mittels Hochvakuum getrocknet. Die Reinigung erfolgte mittels Säulenfiltration (DCM; DCM/ 2% Methanol; DCM/ 5% Methanol). Die Substanz wurde als goldbrauner Schaum erhalten.

Ausbeute 40 mg (0.07 mmol, 35 % der theoretischen Ausbeute)

($C_{31}H_{28}N_3O_3Ru$): 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.95 (br s, 1H, *NH*), 7.50-7.31 (m, 10H, *Ph*), 7.17-7.16 (m, 3H, *Ph*), 6.83-6.81 (m, 2H, *Ph*), 3.63-3.56 (m, 2H), 3.55-3.52 (m, 1H), 3.42-3.41 (m, 2H), 2.67-2.62 (m, 1H), 2.10 ppm (s, 6H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 193.4 (C, *CO*), 141.0 (C, *Ph*), 135.3 (2 C, *Ph*), 132.9 (CH, *Ph*), 132.2 (CH, *Ph*), 130.2 (2 CH, *Ph*), 129.7 (4 CH, *Ph*), 128.8 (br 4 CH, *Ph*), 128.1 (CH, *Ph*), 127.8 (C), 127.2 (2 CH, *Ph*), 119.0 (2 C), 68.7 (2 C), 50.0 (2 CH_2 , *C6* und *C7*), 49.4 (CH_2 , *C10*), 41.4 ppm (2 CH_3 , *C8* und *C9*); **IR** (ATR): ν = 3339 (w), 3059 (w), 2950 (w), 2924 (w), 2861 (w), 2072 (w), 2000 (w), 1728 (m), 1635 (w), 1568 (m), 1509 (w), 1452 (m), 1412 (w), 1359 (w), 1275 (m), 1197 (w), 1121 (m), 1055 (s), 850 (w), 741 (m), 697 (m), 654 (w), 549 (w), 507 cm^{-1} (w); **MS** (ESI): m/z (%) 592 $[M]^+$ (16), 591 (10), 566 (30), 656 (18), 564 (57) $[M-CO]^+$, 563 (33), 562 (25), 561 (21), 438 (10), 422 (19), 418 (15), 408 (23), 407 (32), 406 (100), 404 (23); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{29}H_{28}N_3O_2Ru$: 564.1225 $[M-CO]^+$; gefunden: 564.1236.

1,4-Dimethyl-*N*-phenethyl-5,7-diphenyl-1,2,3,4-tetrahydro-6*H*-cyclopenta[*b*]pyrazin-6-imin

LE-6



100 mg (0.32 mmol) **LA-2** (1,4-Dimethyl-5,7-diphenyl-1,2,3,4 tetrahydro-6*H*-cyclopenta[*b*]pyrazin-6-on) wurden in 3 ml DCM abs unter Argon gelöst, auf 0 °C gekühlt, mit 1 eq Et_3OBF_4 (316 μ l, 1M in DCM) versetzt, 1 h bei 0 °C gerührt, mit 3 eq 2-Phenylethan-1-amin (120 μ l, 0.96 mmol) versetzt, 30 Min bei Raumtemperatur gerührt,

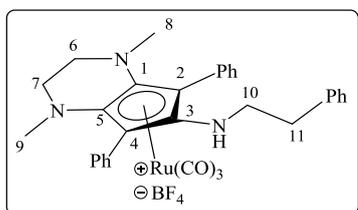
eingedampft und mittels Hochvakuum getrocknet. Die Reinigung erfolgte mittels Säulenfiltration (DCM; DCM/ 0.5% Methanol; DCM/ 2% Methanol). Die Substanz wurde als blauer Schaum erhalten.

Ausbeute 80 mg (0.19 mmol, 60 % der theoretischen Ausbeute)

($C_{29}H_{29}N_3$): $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.54$ (m, 1H, *Ph*), 7.42 (m, 5H, *Ph*), 7.30-7.29 (m, 1H, *Ph*), 7.25-7.21 (m, 2H, *Ph*), 7.20-7.18 (m, 2H, *Ph*), 7.14-7.13 (m, 2H, *Ph*), 6.78-6.73 (m, 2H, *Ph*), 4.30-4.27 (m, 2H), 3.64-3.59 (m, 2H), 3.55-3.51 (m, 2H), 2.73 (s, 3H), 2.70 (s, 3H), 2.52 ppm (t, $J = 6.8$ Hz, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 173.5$ (C, *Cl*), 154.2 (C), 145.5 (C, *Ph*), 136.0 (C, *Ph*), 132.9 (C, *Ph*), 132.8 (2 CH, *Ph*), 132.2 (2 CH, *Ph*), 131.1 (CH, *Ph*), 131.0 (CH, *Ph*), 129.5 (C), 129.0 (CH, *Ph*), 128.9 (CH, *Ph*), 128.8 (CH, *Ph*), 128.7 (CH, *Ph*), 128.6 (CH, *Ph*), 128.4 (CH, *Ph*), 127.2 (CH, *Ph*), 127.0 (CH, *Ph*), 125.3 (CH, *Ph*), 96.1 (C), 90.5 (C), 50.5 (CH_2), 49.1 (CH_2), 45.9 (CH_2), 41.7 (CH_3), 41.3 (CH_3), 35.3 ppm (CH_2); **IR** (ATR): $\nu = 3297$ (w), 3059 (w), 3026 (w), 2957 (w), 2926 (w), 2863 (w), 2857 (w), 2118 (w), 1989 (w), 1725 (m), 1650 (w), 1597 (m), 1569 (m), 1499 (m), 1454 (m), 1412 (m), 1386 (m), 1347 (m), 1291 (m), 1279 (m), 1249 (m), 1212 (w), 1181 (w), 1159 (w), 1120 (m), 1066 (s), 1044 (s), 1030 (s), 970 (m), 982 (m), 954 (m), 916 (w), 850 (w), 832 (w), 820 (w), 748 (m), 733 (m), 701 (s), 652 (w), 618 (w), 603 (w), 555 (w), 509 cm^{-1} (m); **MS** (EI): m/z (%) = 419 [M]⁺ (13), 361 (10), 307 (19), 294 (75), 293 (100), 276 (16), 275 (34), 167 (87), 150 (84), 149 (98), 127 (83), 126 (55), 105 (33), 104 (59), 98 (39), 97 (65), 85 (84), 84 (56), 83 (55), 71 (91), 70 (75), 69 (82), 57 (96), 56 (70), 55 (84); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{29}H_{29}N_3$: 419.2361 [M]⁺; gefunden: 419.2356.

Komplex aus LE-6

KE-6



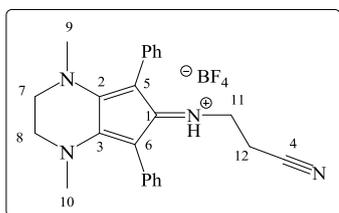
120 mg (0.29 mmol) **LE-6** wurden unter Argon in 0.5 ml DCM abs gelöst, mit Toluol abs auf 5 ml aufgefüllt, 0.4 eq Trirutheniumdodecacarbonyl (74 mg, 0.12 mmol) zugegeben, die Reaktionsmischung auf 100 °C erwärmt, 5 h gerührt, eingedampft und mittels Hochvakuum getrocknet. Die Reinigung erfolgte mittels Säulenfiltration (DCM; DCM/ 2% Methanol; DCM/ 5% Methanol). Die Substanz wurde als goldbrauner Schaum erhalten.

Ausbeute 89 mg (0.15 mmol, 51% der theoretischen Ausbeute)

($C_{32}H_{30}N_3O_3Ru$): 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3 + CD_3OD$): $\delta = 7.65$ (br s, 1H, *NH*), 7.56-7.48 (m, 8H, *Ph*), 7.38-7.33 (m, 2H, *Ph*), 7.14-7.07 (m 3H, *Ph*), 6.56-6.54 (m, 2H), 3.55-3.52 (m, 2H), 2.70-2.64 (m, 2H), 2.50 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H), 2.34 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H), 2.13 ppm (s, 6H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3 + MeOD$): $\delta = 190.2$ (C, *CO*), 138.4 (C), 133.7 (C, *Ph*), 130.2 (2 CH, *Ph*), 129.4 (C, *Ph*), 127.6 (2 CH, *Ph*), 127.3 (br 4 CH, *Ph*), 126.2 (2 CH, *Ph*), 125.8 (CH, *Ph*), 125.7 (2 CH, *Ph*), 125.2 (C), 125.1 (CH), 124.2 (CH), 115.6 (C), 114.3 (C), 67.3 (C), 65.6 (C), 47.3 (2 CH_2), 43.2 (CH_2), 38.9 (2 CH_3 , *C8* und *C9*), 31.8 ppm (CH_2); **IR** (ATR): $\nu = 3362$ (w), 3059 (w), 2926 (w), 2859 (w), 2493 (w), 2331 (w), 2061 (w), 1990 (m), 1735 (w), 1590 (w), 1534 (w), 1496 (w), 1448 (w), 1414 (w), 1359 (w), 1272 (w), 1196 (w), 1044 (m), 953 (w), 918 (w), 748 (w), 695 cm^{-1} (m); **MS** (ESI): m/z (%) = 598 (25), 581 (11), 580 (33), 579 (60), 578 [*M-CO*] $^+$ (35), 577 (36), 576 (28), 575 (22), 538 (33), 537 (45), 536 (82), 527 (13), 420 (18), 354 (53), 282 (29), 225 (11), 199 (16), 171 (33); **HRMS** (ED): m/z berechnet für $C_{31}H_{30}N_3O_2Ru$: 578.1382 [*M-CO*] $^+$; gefunden: 578.1384.

3-((1,4-Dimethyl-5,7-diphenyl-1,2,3,4-tetrahydro-6*H*-cyclopenta[*b*]pyrazin-6-yliden)amino)propan-nitril

LE-7



300 mg (0.95 mmol) **LA-2** (1,4-Dimethyl-5,7-diphenyl-1,2,3,4 tetrahydro-6*H*-cyclopenta[*b*]pyrazin-6-on) wurden in 5 ml DCM abs unter Argon gelöst, auf 0 °C gekühlt, mit 1 eq Et_3OBF_4 (960 μ l, 1M in DCM) versetzt, 1 h bei 0 °C gerührt, mit 3 eq 3-Aminopropionitril (210 μ l, 2.85 mmol), 30 Min bei Raumtemperatur gerührt, eingedampft und mittels Hochvakuum getrocknet. Die Reinigung erfolgte mittels Säulenfiltration (DCM; DCM/ 0.5% Methanol; DCM/ 2% Methanol). Die Substanz wurde als blauer Schaum erhalten.

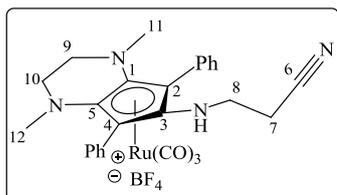
Ausbeute 201 mg (0.55 mmol, 58 % der theoretischen Ausbeute)

($C_{24}H_{24}N_4$): 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.30$ -7.26 (m, 8H, *Ph*), 7.20-7.18 (m, 2H, *Ph*), 3.43-3.40 (m, 2H), 3.34-3.32 (m, 2H), 2.99 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H), 2.56 (s, 3H), 2.54 (s, 3H), 2.15 ppm (t, $J = 7.2$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 174.9$ (C, *C1*), 154.0 (C), 145.7 (C, *Ph*), 130.2 (C, *Ph*), 129.1 (4 CH, *Ph*), 129.0 (2 CH, *Ph*), 128.7 (4 CH, *Ph*), 127.1 (C), 116.9 (C, *C4*), 96.9 (C), 90.8 (C), 50.5 (CH_2), 49.2 (CH_2), 41.6 (CH_3 , *C9* oder *C10*), 41.2 (CH_3 , *C9* oder *C10*), 39.8 (CH_2), 18.6 ppm (CH_2); **IR** (ATR): $\nu = 3604$ (w), 3308 (w), 3059 (w), 2937 (w), 2871 (w), 2250 (w), 1630 (m), 1570 (s), 1509 (m), 1452 (m), 1413 (m), 1347 (m), 1286 (w), 1247 (w), 1051 (s), 1033 (s), 954

(m), 915 (w), 848 (w), 821 (w), 804 (w), 753 (m), 731 (m), 702 (m), 651 cm^{-1} (w); **MS** (EI): m/z (%) = 368 $[M]^+$ (<10), 307 (19), 294 (74), 293 (95), 276 (19), 275 (41), 167 (86), 150 (94), 149 (100), 127 (85), 126 (58), 105 (31), 104 (62), 98 (46), 97 (69), 85 (83), 84 (58), 83 (62), 76 (43), 71 (91); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{24}H_{24}N_4$: 368.2001 $[M]^+$; gefunden: 368.1995.

Komplex aus LE-7

KE-7



100 mg (0.27 mmol) **LE-7** wurden unter Argon in 0.5 ml DCM abs gelöst, mit Toluol abs auf 5 ml aufgefüllt, 0.4 eq Trirutheniumdodecacarbonyl (70 mg, 0.11 mmol) zugegeben, die Reaktionsmischung auf 100 °C erwärmt, 5 h gerührt, eingedampft und mittels Hochvakuum getrocknet. Die Reinigung erfolgte mittels Säulenfiltration (DCM; DCM/ 2% Methanol; DCM/ 5% Methanol).

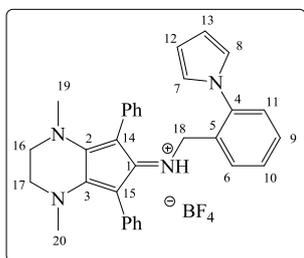
Die Substanz wurde als goldbrauner Schaum erhalten.

Ausbeute 82 mg (0.15 mmol, 56 % der theoretischen Ausbeute)

($C_{27}H_{25}N_4O_3Ru$): **1H NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.69 (br s, 1H, *NH*), 7.67-7.60 (m, 2H, *Ph*), 7.47-7.30 (m, 8H, *Ph*), 3.12-3.06 (m, 1H), 2.91-2.86 (m, 2H), 2.37-2.31 (m, 2H), 2.15-2.10 (m, 1H), 1.97 (s, 6H), 1.90 ppm (t, J = 6.9 Hz, 2H); **^{13}C NMR** (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 199.7 (C, *CO*), 136.7 (C), 133.4 (br 4 CH, *Ph*), 130.2 (2 C, *Ph*), 129.3 (br 3 CH, *Ph*), 129.1 (3 CH, *Ph*), 117.3 (C, *C6*), 111.4 (2 C, *C1* und *C5*), 67.7 (2 C, *C2* und *C4*), 49.6 (2 CH_2 , *C9* und *C10*), 43.0 (2 CH_3 , *C11* und *C12*), 40.0 (CH_2 , *C8*), 19.4 ppm (CH_2 , *C7*); **IR** (ATR): ν = 3343 (w), 2921 (w), 2861 (w), 2329 (w), 2247 (w), 2050 (w), 1993 (m), 1932 (m), 1648 (w), 1553 (w), 1499 (m), 1445 (w), 1408 (w), 1352 (w), 1266 (w), 1184 (w), 1108 (w), 1063 (w), 1020 (w), 932 (w), 862 (w), 792 (w), 740 (w), 696 (w), 649 cm^{-1} (w); **MS** (ESI): m/z (%) = 527 $[M-CO]^+$ (100), 526 (68), 525 (56), 524 (38), 521 (15), 474 (12), 371 (23), 730 (12), 369 (42), 354 (22), 171 (15); **HRMS** (ESI): m/z berechnet für $C_{26}H_{25}N_4O_2Ru$: 527.1021 $[M-CO]^+$; gefunden: 527.1028.

***N*-(2-1*H*-pyrrol-1-yl)benzyl-1,4-dimethyl-5,7-diphenyl-1,2,3,4-tetrahydro-6*H*-cyclopenta[*b*]pyrazin-6-imin**

LE-8



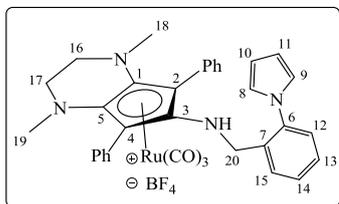
130 mg (0.32 mmol) **LA-2** (1,4-Dimethyl-5,7-diphenyl-1,2,3,4 tetrahydro-6*H*-cyclopenta[*b*]pyrazin-6-on) wurden in 0,5 ml DCM abs unter Argon gelöst, auf 0 °C gekühlt, mit 1 eq Et₃OBF₄ (320 µl, 1M in DCM) versetzt, 1 h bei 0 °C gerührt, mit 3 eq 2-Pyrrol-1-yl-benzylamin (163 mg, 0.96 mmol) versetzt, 30 Min bei Raumtemperatur gerührt, eingedampft und mittels Hochvakuum getrocknet. Die Reinigung erfolgte mittels Säulenfiltration (DCM; DCM/ 0.5% Methanol; DCM/ 2% Methanol). Die Substanz wurde als blauer Feststoff erhalten.

Ausbeute 130 mg (0.28 mmol, 88 % der theoretischen Ausbeute)

(C₃₂H₃₁N₄): ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.33-7.09 (m, 10H, *Ph*), 7.02-7.00 (m, 2H, *Ph*), 6.88-6.86 (m, 2H), 6.68 (t, J= 2.1 Hz, 1H), 6.20 (t, J= 2.1 Hz, 1H), 6.10 (t, J= 2.1 Hz, 1H), 6.05 (t, J= 2.1 Hz, 1H), 3.89-3.88 (m, 2H), 3.56-3.47 (m, 2H), 3.42-3.39 (m, 2H) 2.61 (s, 3H), 2.59 ppm (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 173.8 (C, *C1*), 154.3 (C, *C2*), 145.7 (C), 139.2 (C), 132.9 (2 CH), 132.4 (C), 132.2 (2 CH), 130.9 (C), 130.8 (CH), 129.4 (C, *C5*), 129.1 (CH), 129.0 (CH), 128.7 (CH), 128.6 (2 CH), 128.2 (CH), 127.9 (2 CH), 127.0 (CH), 121.3 (2 CH), 109.7 (2 CH, *C12* und *C13*), 95.9 (C, *C14*), 90.5 (C, *C15*), 50.4 (CH₂, *C16*), 49.0 (CH₂, *C17*), 45.6 (CH₂, *C18*), 41.5 (CH₃, *C19*), 41.2 ppm (CH₃, *C20*); HRMS (EI): *m/z* berechnet für C₃₂H₃₀N₄: 470.2470 [M-H]⁺; gefunden: 470.2466.

Komplex aus LE-8

KE-8



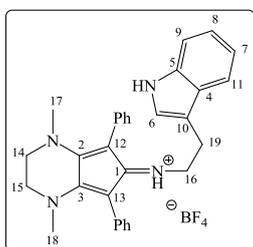
130 mg (0.28 mmol) **LE-8** wurden unter Argon in 0.5 ml DCM abs gelöst, mit Toluol abs auf 5 ml aufgefüllt, 0.4 eq Trirutheniumdodecacarbonyl (70 mg, 0.11 mmol) zugegeben, die Reaktionsmischung auf 100 °C erwärmt, 5 h gerührt, eingedampft und mittels Hochvakuum getrocknet. Die Reinigung erfolgte mittels Säulenfiltration (DCM; DCM/ 2% Methanol; DCM/ 5% Methanol). Die Substanz wurde als brauner Schaum erhalten.

Ausbeute 60 mg (0.09 mmol, 33 % der theoretischen Ausbeute)

($C_{35}H_{31}N_4O_3Ru$): 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.78 (br s, 1H, *NH*), 7.42-7.39 (m, 6H), 7.30-7.16 (m, 8H), 7.00-6.95 (m, 1H), 6.79-6.77 (m, 1H), 6.15 (t, J = 2.1 Hz, 1H), 6.03 (t, J = 2.1 Hz, 1H), 3.55-3.50 (m, 2H), 3.37-3.30 (m, 2H), 2.58-2.52 (m, 2H), 2.08 (s, 3H), 2.04 ppm (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 193.1 (C, *CO*), 140.4 (C, *C3*), 139.4 (C, *Ph*), 132.7 (2 CH, *Ph*), 132.1 (C), 131.1 (C), 130.1 (2 CH), 129.8 (3 CH), 129.0 (CH), 128.9 (CH), 128.6 (CH), 128.4 (CH), 128.3 (2 CH), 127.7 (C), 127.5 (CH), 126.9 (CH), 121.3 (CH), 116.7 (C), 118.9 (C), 109.8 (2 CH, *C10* und *C11*), 69.5 (C), 68.6 (C), 49.9 (2 CH_2), 45.6 (CH_2 , *C20*), 43.5 (CH_3), 41.3 ppm (CH_3); **IR** (ATR): ν = 3341 (w), 3057 (w), 2923 (w), 2860 (w), 2809 (w), 2328 (w), 2123 (w), 2057 (w), 1986 (m), 1722 (w), 1663 (w), 1537 (w), 1498 (m), 1449 (w), 1412 (w), 1357 (w), 1326 (w), 1270 (w), 1193 (w), 1048 (m), 951 (w), 919 (w), 852 (w), 730 (m), 698 cm^{-1} (w); **MS** (ESI): m/z (%) = 657 [M]⁺ (16), 656 (23), 655 (18), 654 (16), 632 (20), 631 (54), 630 (35), 629 [$M-CO$]⁺ (100), 628 (57), 627 (45), 626 (35), 623 (13), 527 (12), 487 (13), 475 (16), 474 (13), 473 (18), 472 (12), 471 (36), 469 (10), 319 (10); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{34}H_{31}N_4O_2Ru$: 629.1491 [$M-CO$]⁺; gefunden: 629.1505.

***N*-(2-(1*H*-Indol-3-yl)ethyl)-1,4-dimethyl-5,7-diphenyl-1,2,3,4-tetrahydro-6*H*-cyclopenta[*b*]pyrazin-6-imin**

LE-9



100 mg (0.32 mmol) **LA-2** (1,4-Dimethyl-5,7-diphenyl-1,2,3,4 tetrahydro-6*H*-cyclopenta[*b*]pyrazin-6-on) wurden in 3 ml DCM abs unter Argon gelöst, auf 0 °C gekühlt, mit 1 eq Et_3OBF_4 (320 μ l, 1M in DCM) versetzt, 1 h bei 0 °C gerührt, mit 3 eq Tryptamin (154 mg, 0.96 mmol) versetzt, 30 Min bei Raumtemperatur gerührt, eingedampft und mittels Hochvakuum getrocknet. Die Reinigung erfolgte mittels Säulenfiltration (DCM; DCM/ 0.5% Methanol; DCM/ 2% Methanol). Die Substanz wurde als blauer Schaum erhalten.

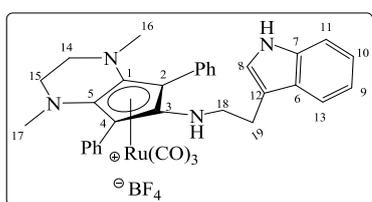
Ausbeute 136 mg (0.30 mmol, 94 % der theoretischen Ausbeute)

($C_{31}H_{30}N_4$): 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 9.15 (d, J = 1.5 Hz, 1H), 7.46-7.34 (m, 4H), 7.30-7.25 (m, 5H), 7.20-7.09 (m, 2H), 7.02-6.92 (m, 2H), 6.57 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 6.15 (t, J = 5.8 Hz, 1H), 3.48 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 3.47 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 3.39-3.36 (m, 2H), 3.02 (q, J = 5.8 Hz, 2H), 2.65 (s, 3H), 2.63-2.62 (m, 2H), 2.60 ppm (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 173.3 (C, *C1*), 153.6 (C, *C2*), 145.1 (C), 136.4 (C), 132.7 (C), 132.6 (2 CH, *Ph*), 131.7 (2 CH, *Ph*), 130.9 (CH, *Ph*), 129.0 (C), 128.9 (CH, *Ph*), 128.8 (CH, *Ph*), 128.7 (CH, *Ph*), 128.6 (CH, *Ph*), 127.1 (CH, *Ph*), 126.0 (C), 123.7 (CH), 121.7 (CH), 118.9 (CH), 117.5 (CH), 112.1 (CH), 108.0 (C, *C10*), 96.3 (C, *C12*),

90.7 (C, C13), 50.2 (CH₂, C14), 48.9 (CH₂, C15), 44.5 (CH₂, C16), 41.4 (CH₃, C17), 41.1 (CH₃, C18), 24.8 ppm (CH₂, C19); **IR** (ATR): ν = 3396 (w), 3325 (w), 3056 (w), 3022 (w), 2921 (w), 2867 (w), 2264 (w), 2107 (w), 1894 (w), 1634 (w), 1598 (m), 1571 (s), 1511 (m), 1456 (m), 1443 (m), 1412 (m), 1366 (m), 1359 (m), 1337 (m), 1286 (m), 1246 (m), 1234 (m), 1208 (w), 1179 (w), 1053 (s), 1031 (s), 970 (m), 953 (m), 910 (m), 842 (w), 821 (w), 799 (w), 727 (s), 703 (s), 649 (m), 617 cm⁻¹ (w); **MS** (EI): m/z (%) = 458 [M]⁺ (10), 328 (19), 293 (10), 149 (24), 86 (85), 84 (100); **HRMS** (EI): m/z berechnet für C₃₁H₃₀N₄: 458.2470 [M]⁺; gefunden: 458.2465.

Komplex aus LE-9

KE-9



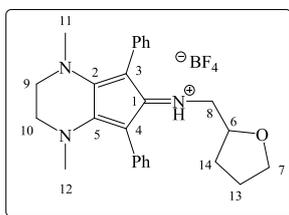
136 mg (0.30 mmol) **LE-9** wurden unter Argon in 0.5 ml DCM abs gelöst, mit Toluol abs auf 5 ml aufgefüllt, 0.4 eq Trirutheniumdodecacarbonyl (77 mg, 0.12 mmol) zugegeben, die Reaktionsmischung auf 100 °C erwärmt, 5 h gerührt, eingedampft und mittels Hochvakuum getrocknet. Die Reinigung erfolgte mittels Säulenfiltration (DCM; DCM/ 2% Methanol; DCM/ 5% Methanol). Die Substanz wurde als goldbrauner Schaum erhalten.

Ausbeute 83 mg (0.13 mmol, 43 % der theoretischen Ausbeute)

(C₃₄H₃₁N₄O₃Ru): **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 9.22 (s, 1H, NH), 7.55-7.51 (m, 3H), 7.47 (t, J= 7.7 Hz, 4H), 7.41-7.30 (m, 4H), 7.10 (d, J= 7.8 Hz, 1H), 7.08 (t, J= 7.7. Hz, 1H), 6.93 (t, J= 7.2 Hz, 1H), 6.41 (d, J= 2.2 Hz, 1H), 3.51-3.45 (m, 3H), 2.60-2.56 (m, 2 H), 2.48-2.45 (m, 3H), 2.09 ppm (s, 6H); **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 192.5 (C, CO), 140.9 (C, Ph), 136.5 (C), 132.6 (CH), 132.1 (C), 130.2 (3 CH), 129.6 (br 3 CH), 128.2 (CH), 127.4 (C), 127.2 (CH), 125.8 (C), 123.3 (CH), 121.5 (2 CH), 118.7 (CH), 117.8 (C), 117.3 (CH), 116.7 (C), 112.0 (CH), 107.7 (C), 69.4 (C), 68.0 (C), 49.6 (2 CH₂, C12 und C13), 44.0 (CH₂), 41.3 (2 CH₃), 23.9 ppm (CH₂, C17); **IR** (ATR): ν = 3382 (w), 3318 (w), 3054 (w), 2922 (w), 2859 (w), 2812 (w), 2332 (w), 2125 (w), 2070 (w), 1996 (m), 1729 (w), 1631 (w), 1569 (m), 1525 (m), 1449 (w), 1414 (w), 1358 (m), 1276 (w), 1198 (w), 1049 (s), 954 (w), 914 (w), 845 (w), 815 (w), 738 (m), 697 (m), 657 (w), 615 cm⁻¹ (w); **MS** (ESI): m/z (%) = 645 [M]⁺ (20), 644 (12), 619 (20), 618 (12), 617 [M-CO]⁺ (36), 616 (21), 615 (18), 460 (37), 459 (100); **HRMS** (EI): m/z berechnet für C₃₃H₃₁N₄O₂Ru: 617.1491 [M-CO]⁺; gefunden: 617.1510.

1,4-Dimethyl-5,7-diphenyl-N-((tetrahydrofuran-2-yl)methyl)-1,2,3,4-tetrahydro-6H-cyclopenta[b]pyrazin-6-imin

LE-10



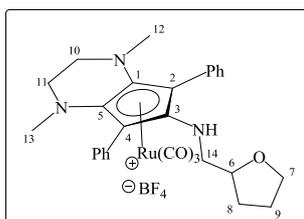
1 g (3.16 mmol) **LA-2** (1,4-Dimethyl-5,7-diphenyl-1,2,3,4-tetrahydro-6H-cyclopenta[b]pyrazin-6-on) wurden in 20 ml DCM abs unter Argon gelöst, auf 0 °C gekühlt, mit 1 eq Et₃OBF₄ (3.2 ml, 1M in DCM) versetzt, 1 h bei 0 °C gerührt, mit 3 eq Tetrahydrofurfurylamin (950 mg, 9.48 mmol) versetzt, 30 Min bei Raumtemperatur gerührt, eingedampft und mittels Hochvakuum getrocknet. Die Reinigung erfolgte mittels Säulenfiltration (DCM; DCM/ 0.5% Methanol; DCM/ 2% Methanol). Die Substanz wurde als blauer Schaum erhalten.

Ausbeute 600 mg (1.50 mmol, 50 % der theoretischen Ausbeute)

(C₂₆H₂₉N₃O): ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.25-7.17 (m, 6H, *Ph*), 7.13-7.10 (m, 2H, *Ph*), 7.06-7.00 (m, 2H, *Ph*), 3.49-3.44 (m, 1H), 3.43-3.37 (m, 3H), 3.34-3.24 (m, 2H), 2.92-2.86 (m, 1H), 2.54 (s, 3H), 2.53 (s, 3H), 2.52-2.49 (m, 1H), 1.55-1.39 (m, 4H), 0.96-0.90 ppm (m, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 174.2 (C), 154.6 (C), 145.9 (C, *Ph*), 133.0 (C), 132.9 (br 2 CH, *Ph*), 131.1 (2 CH, *Ph*), 129.9 (C), 129.0 (2 CH, *Ph*), 128.9 (2 CH, *Ph*), 128.8 (CH, *Ph*), 128.7 (CH, *Ph*), 96.4 (C, C3), 90.6 (C, C4), 76.0 (CH, C6), 68.6 (CH₂, C7), 50.5 (CH₂), 49.2 (CH₂), 48.1 (CH₂), 41.8 (CH₃), 41.5 (CH₃), 28.2 (CH₂), 25.7 ppm (CH₂); IR (ATR): ν = 3326 (w), 3057 (w), 3022 (w), 2953 (w), 2931 (w), 2872 (w), 2262 (w), 1821 (w), 1722 (w), 1635 (w), 1572 (s), 1511 (m), 1444 (m), 1412 (m), 1339 (m), 1324 (m), 1285 (m), 1246 (m), 1208 (w), 1181 (w), 1147 (w), 1049 (s), 1035 (s), 984 (m), 953 (m), 914 (m), 860 (w), 845 (w), 823 (w), 769 (w), 757 (m), 727 (s), 704 (s), 649 (m), 619 (w), 603 (w), 554 (w), 513 (m), 470 cm⁻¹ (w); MS (EI): *m/z* (%) = 399 [M]⁺ (28), 385 (20), 342 (16), 328 (45), 319 (15), 316 (51), 315 (31), 314 (100), 300 (10), 234 (13), 191 (14); HRMS (EI): *m/z* berechnet für C₂₆H₃₀N₃O: 399.2311 [M]⁺; gefunden: 399.2305.

Komplex aus LE-10

KE-10



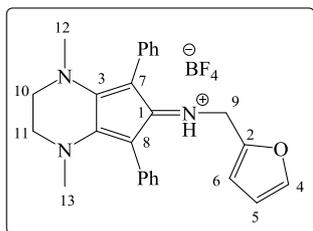
525 mg (1.32 mmol) **LE-10** wurden unter Argon in 0.5 ml DCM abs gelöst, mit Toluol abs auf 5 ml aufgefüllt, 0.4 eq Trirutheniumdodecacarbonyl (300 mg, 0.50 mmol) zugegeben, die Reaktionsmischung auf 100 °C erwärmt, 5 h

gerührt, eingedampft und mittels Hochvakuum getrocknet. Die Reinigung erfolgte mittels Säulenfiltration (DCM; DCM/ 2% Methanol; DCM/ 5% Methanol). Die Substanz wurde als goldbrauner Schaum erhalten.

Ausbeute 700 mg (1.19 mmol, 90 % der theoretischen Ausbeute); dr > 20 : 1 ($C_{29}H_{30}N_3O_4Ru$): 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.60 (br s, 1H, *NH*), 7.48-7.43 (m, 6H, *Ph*), 7.40-7.38 (m, 2H, *Ph*), 7.28-7.20 (m, 2H, *Ph*), 3.84 (t, J=5.3 Hz, 1H), 3.51-3.48 (m, 2H), 3.51-3.48 (m, 2H), 3.47-3.43 (m, 1H), 3.41-3.37 (m, 1H), 2.67-2.62 (m, 2H), 2.30-2.26 (m, 1H), 2.11 (s, 3H), 2.10 (s, 3H), 2.08-2.05 (m, 1H), 1.61-1.46 (m, 1H), 1.04-0.99 ppm (m, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 192.9 (C, *CO*), 140.7 (C, *C3*), 132.7 (CH, *Ph*), 132.0 (2 CH, *Ph*), 130.1 (2 CH, *Ph*), 129.7 (br 4 CH, *Ph*), 128.2 (CH), 127.9 (C), 127.8 (C), 118.7 (C), 118.0 (C), 75.3 (CH, *C6*), 68.5 (C), 68.3 (C), 68.0 (CH_2 , *C7*), 49.9 (CH_2), 49.8 (CH_2), 48.5 (CH_2), 41.5 (CH_3), 41.4 (CH_3), 28.4 (CH_2), 25.3 ppm (CH_2); **IR** (ATR): ν = 3748 (w), 3473 (w), 3349 (w), 3215 (w), 3055 (w), 2955 (w), 2927 (w), 2856 (w), 2837 (w), 2745 (w), 2717 (w), 2500 (w), 2373 (w), 2345 (w), 2324 (w), 2165 (w), 2071 (w), 1996 (w), 1957 (w), 1754 (w), 1677 (w), 1645 (w), 1498 (m), 1456 (m), 1445 (m), 1417 (m), 1363 (m), 1328 (m), 1282 (m), 1265 (m), 1204 (w), 1110 (w), 1050 (m), 1035 (m), 950 (w), 923 (w), 854 (w), 792 (w), 755 (w), 728 (w), 703 (w), 656 (w), 617 (w), 603 (w), 564 cm^{-1} (w); **MS** (ESI): m/z (%) = 586 $[M]^+$ (25), 585 (12), 584 (11), 561 (18), 560 (53), 559 (29), 558 (100) $[M-CO]^+$, 557 (58), 556 (44), 552 (13), 401 (12), 400 (40); **HRMS** (ED): m/z berechnet für $C_{29}H_{30}N_3O_3Ru$: 558.1331 $[M-CO]^+$; gefunden: 558.1343.

***N*-(Furan-2-ylmethyl)-1,4-dimethyl-5,7-diphenyl-1,2,3,4-tetrahydro-6*H*-cyclopenta[*b*]pyrazin-6-imin**

LE-11



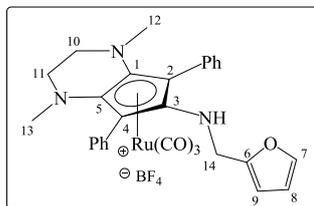
200 mg (0.64 mmol) **LA-2** (1,4-Dimethyl-5,7-diphenyl-1,2,3,4 tetrahydro-6*H*-cyclopenta[*b*]pyrazin-6-on) wurden in 5 ml DCM abs unter Argon gelöst, auf 0 °C gekühlt, mit 1 eq Et_3OBF_4 (460 μ l, 1M in DCM) versetzt, 1 h bei 0 °C gerührt, mit 3 eq Furfurylamin (185 mg, 1.92 mmol) versetzt, 30 Min bei Raumtemperatur gerührt, eingedampft und mittels Hochvakuum getrocknet. Die Reinigung erfolgte mittels Säulenfiltration (DCM; DCM/ 0.5% Methanol; DCM/ 2% Methanol). Die Substanz wurde als blauer Schaum erhalten.

Ausbeute 207 mg (0.52 mmol, 83 % der theoretischen Ausbeute)

($C_{26}H_{25}N_3O$): 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.52 (d, J = 1.1 Hz, 1H, H_4), 7.38-7.36 (m, 2H, Ph), 7.33-7.32 (m, 3H), 7.24-7.19 (m, 4H), 7.10 (tt, J = 7.0, 1.5 Hz, 1H), 6.21 (dd, J = 3.3, 1.8 Hz, 1H, H_5), 5.95 (d, J = 3.3 Hz, 1H, H_6), 3.59 (dd, J = 8.1, 2.9 Hz, 2H, H_{10} oder H_{11}), 3.49 (dd, J = 8.4, 2.6 Hz, 2H, H_{10} oder H_{11}), 2.79 (s, 2H, H_9), 2.70 (s, 3H, H_{12} oder H_{13}), 2.69 ppm (s, 3H, H_{12} oder H_{13}); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 173.9 (C, C_1), 154.4 (C), 150.8 (C), 142.2 (C), 145.5 (C, Ph), 142.5 (CH, C_4), 132.6 (CH, Ph), 132.3 (CH), 132.2 (C), 131.9 (2 CH), 132.0 (CH, Ph), 129.0 (CH), 128.6 (CH, Ph), 128.7 (2 CH, Ph), 125.4 (CH), 110.2 (CH, C_5), 108.1 (CH, C_6), 96.0 (C), 90.5 (C), 50.4 (CH_2 , C_9), 50.0 (CH_2 , C_{10}), 48.7 (CH_2 , C_{11}), 41.2 (CH_3 , C_{12}), 40.9 ppm (CH_3 , C_{13}); IR (ATR): ν = 3641 (w), 3342 (w), 3057 (w), 2929 (w), 2870 (w), 2264 (w), 3107 (w), 1822 (w), 1722 (w), 1597 (m), 1567 (s), 1505 (m), 1444 (m), 1412 (m), 1365 (m), 1336 (m), 1285 (m), 1245 (m), 1207 (w), 1136 (w), 1051 (s), 1026 (s), 1003 (s), 953 (m), 913 (m), 884 (w), 838 (w), 820 (w), 804 (w), 728 (s), 703 (m), 650 (m), 600 (w), 554 (w), 614 cm^{-1} (m); MS (EI): m/z (%) = 395 [M] $^+$ (15), 382 (15), 381 (64), 380 (89), 317 (23), 316 (100), 315 (66), 314 (19), 300 (25), 293 (23), 273 (21), 227 (31), 178 (15), 149 (82), 105 (32), 81 (61); HRMS (EI): m/z berechnet für $C_{26}H_{25}N_3O$: 395.1998 [M] $^+$; gefunden: 395.1992.

Komplex aus LE-11

KE-11



200 mg (0.51 mmol) Ligand **LE-11** wurden unter Argon in 0.5 ml DCM abs gelöst, mit Toluol abs auf 5 ml aufgefüllt, 0.4 eq Trirutheniumdodecacarbonyl (130 mg, 0.20 mmol) zugegeben, die Reaktionsmischung auf 100 °C erwärmt, 5 h gerührt, eingedampft und mittels Hochvakuum getrocknet. Die Reinigung erfolgte mittels Säulenfiltration (DCM; DCM/ 2% Methanol; DCM/ 5% Methanol). Die Substanz wurde als goldbrauner Schaum erhalten.

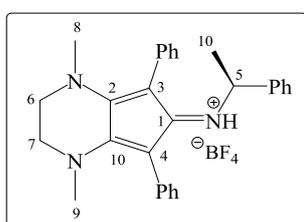
Ausbeute 171 mg (0.30 mmol, 59 % der theoretischen Ausbeute)

($C_{29}H_{26}N_3O_4Ru$): 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.87 (br s, 1H, NH), 7.54-7.51 (m, 5H), 7.42-7.26 (m, 5H), 7.18 (dd, J = 1.8, 0.7 Hz, 1H), 6.17 (dd, J = 3.3, 1.8 Hz, 1H), 5.88 (dd, J = 3.3, 0.7 Hz, 1H), 3.70 (t, J = 5.7 Hz, 1H), 3.60-3.57 (m, 2H), 3.49 (d, J = 5.9 Hz, 1H), 2.74-2.67 (m, 2H), 2.15 ppm (s, 6H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 193.0 (C, CO), 147.6 (C, C_6), 142.8 (CH, C_7), 139.8 (C), 130.3 (4 CH, Ph), 129.8 (6 CH, Ph), 127.5 (2 C), 118.4 (2 C), 110.4 (CH, C_8 oder C_9), 108.8 (CH, C_8 oder C_9), 68.5 (2 C, C_2 und C_4), 49.9 (2 CH_2 , C_{10} und C_{11}), 41.6 (CH_2 , C_{14}), 41.4 ppm (2 CH_3 , C_{12} und C_{13}); IR (ATR): ν = 3641 (w), 3342 (w), 3057 (w), 2929 (w), 2870 (w), 2264 (w), 2107

(w), 1822 (w), 1722 (w), 1597 (m), 1567 (s), 1505 (m), 1444 (m), 1412 (m), 1365 (m), 1336 (m), 1285 (m), 1245 (m), 1207 (w), 1180 (w), 1136 (w), 1051 (s), 1030 (s), 1020 (s), 953 (m), 913 (m), 884 (w), 838 (w), 820 (w), 804 (w), 728 (s), 703 (s), 650 (m), 618 (w), 600 cm^{-1} (w); **MS** (EI): m/z (%) = 380 (11), 332 (24), 317 (31), 316 (100), 315 (21), 314 (13), 273 (21), 228 (11), 227 (61), 144 (13), 105 (13), 97 (17), 96 (15), 82 (16), 81 (28); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{O}_3\text{Ru}$: 582.0967 $[M]^+$; gefunden: 582.0963.

1,4-Dimethyl-5,7-diphenyl-N-(1-phenylethyl)-1,2,3,4-tetrahydro-6H-cyclopenta[b]pyrazine-6-imin

LE-12



1.50 g (4.80 mmol) **LA-2** (1,4-Dimethyl-5,7-diphenyl-1,2,3,4 tetrahydro-6H-cyclopenta[b]pyrazin-6-on) wurden in 20 ml DCM abs unter Argon gelöst, auf 0 °C gekühlt, mit 1 eq Et_3OBF_4 (4.80 ml, 1M in DCM) versetzt, 1 h bei 0 °C gerührt, mit 3 eq Methylbenzylamin (1.74 g, 14.4 mmol) versetzt, 30 Min bei Raumtemperatur gerührt, eingedampft und mittels Hochvakuum getrocknet. Die Reinigung erfolgte mittels Säulenfiltration (DCM; DCM/ 0.5% Methanol; DCM/ 2% Methanol). Die Substanz wurde als blauer Schaum erhalten.

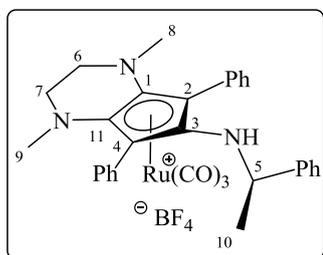
Ausbeute 1.55 g (3.70 mmol, 78 % der theoretischen Ausbeute)

($\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{N}_3$): **^1H NMR** (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.48-7.44 (m, 3H), 7.37-7.33 (m, 4H), 7.28-7.25 (m, 4H), 7.18-7.15 (m, 1H), 6.99 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 6.71 (dd, J = 7.1, 2.0 Hz, 2H), 4.45 (q, J = 6.7 Hz, 1H), 4.13 (q, J = 6.6 Hz, 1H), 3.73-3.57 (m, 3H), 2.77 (s, 3H), 2.72 (s, 3H), 1.22 ppm (d, J = 6.8 Hz, 3H); **^{13}C NMR** (150 MHz, CDCl_3): δ = 172.8 (C, C1), 154.6 (C), 147.2 (C, Ph), 145.7 (C, Ph), 140.5 (C, Ph), 132.5 (CH, Ph), 129.7 (C), 129.1 (br 2 CH, Ph), 128.9 (CH, Ph), 128.6 (2 CH, Ph), 128.5 (br 3 CH, Ph); 127.9 (CH, Ph), 126.7 (CH, Ph), 125.6 (2 CH, Ph); 124.9 (2 CH, Ph), 96.0 (C, C3), 90.6 (C, C4), 53.7 (CH, C5), 50.5 (CH_2 , C6), 49.0 (CH_2 , C7), 41.6 (CH_3 , C8), 41.3 (CH_3 , C9), 22.9 ppm (CH_3 , C10); **IR** (ATR): ν = 3640 (w), 3333 (w), 3060 (w), 3029 (w), 2957 (w), 29226 (w), 2872 (w), 2858 (w), 2258 (w), 1887 (w), 1797 (w), 1720 (w), 1690 (m), 1590 (m), 1561 (m), 1495 (m), 1452 (m), 1413 (w), 1364 (m), 1314 (w), 1287 (m), 1252 (m), 1229 (m), 1181 (w), 1157 (w), 1050 (m), 1031 (m), 953 (w), 911 (m), 852 (w), 821 (w), 803 (w), 765 (m), 728 (s), 700 (s), 648 (w), 635 (w), 620 (w), 587 (w), 553 (w), 519 cm^{-1} (w); **MS** (EI): m/z (%) = 419 $[M]^+$ (12), 404 (10), 403 (10), 390 (11), 294 (35), 293 (91), 275 (12), 167 (69), 150 (50), 149 (100), 127 (69), 126 (16), 105

(16), 97 (20), 85 (49), 71 (72); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{29}H_{29}N_3$: 419.2361 $[M]^+$; gefunden: 419.2356.

Komplex aus LE-12

KE-12



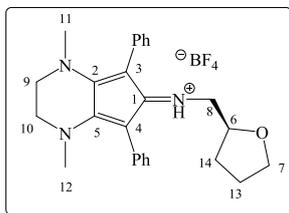
120 mg (0.29 mmol) **LE-12** wurden unter Argon in 0.5 ml DCM abs gelöst, mit Toluol abs auf 5 ml aufgefüllt, 0.4 eq Trirutheniumdodecacarbonyl (75 mg, 0.12 mmol) zugegeben, die Reaktionsmischung auf 100 °C erwärmt, 5 h gerührt, eingedampft und mittels Hochvakuum getrocknet. Die Reinigung erfolgte mittels Säulenfiltration (DCM; DCM/ 2% Methanol; DCM/ 5% Methanol). Die Substanz wurde als goldbrauner Schaum erhalten.

Ausbeute 102 mg (0.17 mmol, 58 % der theoretischen Ausbeute)

($C_{32}H_{30}N_3O_3Ru$): 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.84 (br s, 1H, *NH*), 7.46-7.01 (m, 13H, *Ph*), 6.49-6.47 (m, 2H, *Ph*), 3.82-3.75 (m, 1H, *H5*), 3.53 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 3.50-3.38 (m, 1H), 3.35 (q, J = 7.2 Hz, 1H), 2.60-2.49 (m, 1H), 2.08 (s, 3H), 1.91 (s, 3H), 0.98 ppm (d, J = 6.77 Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 192.8 (C, *CO*), 141.3 (C, *Ph*), 140.9 (C, *Ph*), 134.7 (br C, *Ph*), 132.7 (CH, *Ph*), 132.2 (C), 130.4 (CH, *Ph*), 130.1 (CH, *Ph*), 129.9 (CH, *Ph*), 129.2 (br 3 CH, *Ph*), 128.5 (3 CH, *Ph*), 128.2 (CH), 127.8 (C), 127.7 (C), 127.4 (CH, *Ph*), 124.8 (3 CH, *Ph*) 68.0 (C, *C2* oder *C4*), 67.5 (C, *C2* oder *C4*), 53.3 (CH, *C5*), 50.0 (CH_2 , *C6* oder *C7*), 49.7 (CH_2 , *C6* oder *C7*), 41.7 (CH_3), 41.4 (CH_3), 23.8 ppm (CH_3); **IR** (ATR): ν = 3372 (w), 3057 (w), 2958 (w), 2924 (w), 2864 (w), 2813 (w), 2071 (m), 1994 (m), 1726 (w), 1532 (m), 1502 (m), 1449 (w), 1412 (w), 1362 (m), 1273 (w), 1199 (w), 1044 (s), 957 (w), 915 (w), 854 (w), 752 (w), 695 (m), 648 (m), 548 (w), 506 (m), 479 cm^{-1} (w); **MS** (ESI): m/z (%) = 578 $[M-CO-H]^+$ (98), 577 (58), 576 (47), 575 (37), 574 (18), 572 (13), 505 (21), 504 (67), 420 (23), 419 (18), 372 (22), 371 (28), 369 (13), 354 (47), 199 (13), 171 (29); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{30}H_{30}N_3O_2Ru$: 578.1382 $[M-CO]^+$; gefunden: 578.1404.

(S)-1,4-Dimethyl-5,7-diphenyl-N-((tetrahydrofuran-2-yl)methyl)-1,2,3,4-tetrahydro-6H-cyclopenta[b]pyrazin-6-imin

LE-13



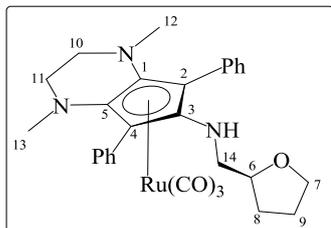
250 mg (0.79 mmol) **LA-2** (1,4-Dimethyl-5,7-diphenyl-1,2,3,4 tetrahydro-6H-cyclopenta[b]pyrazin-6-on) wurden in 5 ml DCM abs unter Argon gelöst, auf 0 °C gekühlt, mit 1 eq Et₃OBF₄ versetzt, 1 h bei 0 °C gerührt, mit 3 eq (+)-Tetrahydrofurfurylamin (240 mg, 2.37 mmol) versetzt, 30 Min bei Raumtemperatur gerührt, eingedampft und mittels Hochvakuum getrocknet. Die Reinigung erfolgte mittels Säulenfiltration (DCM; DCM/ 0.5% Methanol; DCM/ 2% Methanol). Die Substanz wurde als blauer Schaum erhalten.

Ausbeute 225 mg (0.56 mmol, 71 % der theoretischen Ausbeute)

(C₂₆H₂₉N₃O): **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.25-7.17 (m, 6H, *Ph*), 7.13-7.10 (m, 2H, *Ph*), 7.06-7.00 (m, 2H, *Ph*), 3.49-3.44 (m, 1H), 3.43-3.37 (m, 3H), 3.34-3.24 (m, 2H), 2.92-2.86 (m, 1H), 2.54 (s, 3H), 2.53 (s, 3H), 2.52-2.49 (m, 1H), 1.55-1.39 (m, 4H), 0.96-0.90 ppm (m, 1H); **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 174.2 (C), 154.6 (C), 145.9 (C, *Ph*), 133.0 (C), 132.9 (br 2 CH, *Ph*), 131.1 (2 CH, *Ph*), 129.9 (C), 129.0 (2 CH, *Ph*), 128.9 (2 CH, *Ph*), 128.8 (CH, *Ph*), 128.7 (CH, *Ph*), 96.4 (C, C3), 90.6 (C, C4), 76.0 (CH, C6), 68.6 (CH₂, C7), 50.5 (CH₂), 49.2 (CH₂), 48.1 (CH₂), 41.8 (CH₃), 41.5 (CH₃), 28.2 (CH₂), 25.7 ppm (CH₂); **IR** (ATR): ν = 3328 (w), 3057 (w), 3023 (w), 2951 (w), 2873 (w), 2262 (w), 1635 (w), 1571 (s), 1511 (m), 1444 (m), 1412 (m), 1360 (m), 1322 (m), 1285 (w), 1245 (w), 1208 (w), 1181 (w), 1181 (w), 1148 (w), 1048 (s), 1033 (s), 984 (m), 953 (m), 914 (m), 859 (w), 823 (w), 757 (m), 726 (s), 704 (s), 648 (m), 619 (w), 601 (w), 554 (w), 514 cm⁻¹ (m); **MS** (EI): *m/z* (%) = 400 (22), 399 [M]⁺ (68), 344 (14), 330 (20), 329 (21), 328 (95), 316 (10), 315 (12), 314 (46), 313 (18), 312 (22), 300 (12), 298 (11), 255 (10), 241 (10), 240 (37), 165 (12), 151 (11), 149 (10), 138 (15), 135 (13), 131 (12), 129 (17), 125 (23), 123 (20), 122 (17), 121 (27), 120 (50), 119 (17), 110 (36), 109 (16), 108 (29), 104 (50), 99 (16), 98 (16), 97 (60), 96 (32), 95 (60); **HRMS** (EI): *m/z* berechnet für C₂₆H₂₉N₃O: 399.2311 [M]⁺; gefunden: 399.2305.

Komplex aus LE-13

KE-13



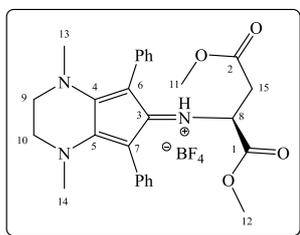
160 mg (0.40 mmol) **LE-13** wurden unter Argon in 0.5 ml DCM abs gelöst, mit Toluol abs auf 5 ml aufgefüllt, 0.4 eq Trirutheniumdodecacarbonyl zugegeben, die Reaktionsmischung auf 100 °C erwärmt, 5 h gerührt, eingedampft und mittels Hochvakuum getrocknet. Die Reinigung erfolgte mittels Säulenfiltration (DCM; DCM/ 2% Methanol; DCM/ 5% Methanol). Die Substanz wurde als goldener Schaum erhalten.

Ausbeute 220 mg (0.37 mmol, 93 % der theoretischen Ausbeute)

($C_{29}H_{30}N_3O_4Ru$): 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.60 (br s, 1H, *NH*), 7.48-7.43 (m, 6H, *Ph*), 7.40-7.38 (m, 2H, *Ph*), 7.28-7.20 (m, 2H, *Ph*), 3.84 (t, $J=5.3$ Hz, 1H), 3.51-3.48 (m, 2H), 3.51-3.48 (m, 2H), 3.47-3.43 (m, 1H), 3.41-3.37 (m, 1H), 2.67-2.62 (m, 2H), 2.30-2.26 (m, 1H), 2.11 (s, 3H), 2.10 (s, 3H), 2.08-2.05 (m, 1H), 1.61-1.46 (m, 1H), 1.04-0.99 ppm (m, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 192.9 (C, *CO*), 140.7 (C, *C3*), 132.7 (CH, *Ph*), 132.0 (2 CH, *Ph*), 130.1 (2 CH, *Ph*), 129.7 (br 4 CH, *Ph*), 128.2 (CH), 127.9 (C), 127.8 (C), 118.7 (C), 118.0 (C), 75.3 (CH, *C6*), 68.5 (C), 68.3 (C), 68.0 (CH_2 , *C7*), 49.9 (CH_2), 49.8 (CH_2), 48.5 (CH_2), 41.5 (CH_3), 41.4 (CH_3), 28.4 (CH_2), 25.3 ppm (CH_2); IR (ATR): ν = 3360 (w), 2963 (w), 2874 (w), 2070 (m), 1990 (m), 1575 (w), 1529 (m), 1499 (m), 1444 (m), 1417 (m), 1364 (m), 1315 (w), 1270 (w), 1235 (w), 1191 (w), 1060 (m), 1048 (s), 1033 (s), 949 (m), 916 (w), 863 (w), 802 (w), 781 (w), 755 (m), 727 (w), 702 (m), 655 (w), 617 (w), 606 (w), 545 (m), 507 (m), 477 (m), 450 (w), 429 cm^{-1} (w); MS (EI): m/z (%) = 561 (27), 560 (17), 559 (55), 558 [*M-CO*]⁺ (31), 557 (25), 556 (20), 529 (26), 528 (18), 527 (41), 526 (24), 525 (26), 524 (17), 502 (17), 501 (58), 500 (39), 499 (100), 498 (64), 497 (65), 496 (44), 495 (23), 471 (23), 470 (24), 469 (24), 469 (22), 467 (14), 419 (23), 418 (16), 417 (47), 416 (29), 415 (25), 414 (20), 400 (13), 333 (11), 332 (36), 330 (13), 316 (25), 315 (14), 314 (44), 313 (35), 299 (10), 243 (10), 234 (13), 229 (11), 228 (13), 227 (71); HRMS (EI): m/z berechnet für $C_{28}H_{30}N_3O_3Ru$: 558.1331 [*M-CO*]⁺; gefunden: 558.1343.

Dimethyl-(1,4-dimethyl-5,7-diphenyl-1,2,3,4-tetrahydro-6*H*-cyclopenta[*b*]pyrazine-6-yliden-*L*-asparat

LE-14



Lösung A: 1 g (3.16 mmol) *L*-Asparginsäuredimethylester Hydrochlorid wurden in 15 ml DCM abs gelöst, mit 3 eq Hünig-Base (Diisopropylethylamin) versetzt, 3 h bei Raumtemperatur gerührt.

Lösung B: 500 mg (1.58 mmol) **LA-2** (1,4-Dimethyl-5,7-diphenyl-1,2,3,4-tetrahydro-6*H*-cyclopenta-

[*b*]pyrazin-6-on) wurden unter Argon in 5 ml DCM abs gelöst, auf 0 °C gekühlt, mit 1eq (3.2 ml, 1M in DCM) Et₃OBF₄ versetzt, 1 h bei 0 °C gerührt.

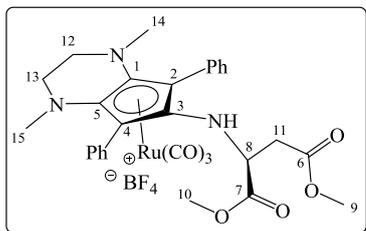
Lösung A und Lösung B wurden vereinigt, 30 Min bei Raumtemperatur gerührt, eingedampft und mittels Hochvakuum getrocknet. Die Reinigung erfolgte mittels Säulenfiltration (DCM; DCM/0.5% Methanol; DCM/2% Methanol). Die Substanz wurde als blauer Feststoff erhalten.

Ausbeute 120 mg (0.26 mmol, 20 % der theoretischen Ausbeute)

(C₂₇H₂₉N₃O₄): ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.43-7.39 (m, 3H, *Ph*), 7.38-7.36 (m, 2H, *Ph*), 7.34-7.32 (m, 1H, *Ph*), 7.28-7.26 (m, 2H, *Ph*), 7.22-7.20 (m, 1H, *Ph*), 7.06 (d, J= 8.8 Hz, 1H, *Ph*), 3.96-3.98 (m, 1H), 3.65-3.62 (m, 2H), 3.61 (s, 3H), 3.58-3.55 (m, 1H), 3.52 (dd, J=8.2, 5.3Hz, 1H), 3.48 (s, 3H), 2.74 (s, 3H), 2.72 (s, 3H), 2.57 (dd, J= 17.5, 4.2 Hz, 1H), 2.48 ppm (dd, J= 17.6, 4.4 Hz, 1H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 173.8 (C, C1), 170.0 (C, C2), 168.5 (C, C3), 154.9 (C, C4), 145.7 (C, C5), 132.6 (CH), 132.5 (CH), 132.1 (C, *Ph*), 132.0 (br CH), 131.0 (CH), 129.3 (CH), 129.2 (C, *Ph*), 129.1 (CH), 128.9 (CH), 128.8 (CH), 128.5 (CH), 127.0 (CH), 96.4 (C, C6), 89.9 (C, C7), 53.1 (CH, C8), 52.7 (CH₃, C11), 52.2 (CH₃, C12), 50.4 (CH₂, C9), 48.9 (CH₂, C10), 41.5 (CH₃, C13), 41.3 (CH₃, C14) 35.7 ppm (CH₂); IR (ATR): ν = 3396 (w), 3296 (w), 3151 (w), 3056 (w), 2992 (w), 2953 (w), 1742 (m), 1634 (w), 1598 (m), 1564 (s), 1514 (m), 1483 (w), 1457 (m), 1443 (m), 1412 (m), 1364 (m), 1281 (w), 1240 (m), 1208 (m), 1180 (w), 1052 (s), 1025 (s), 954 (m), 916 (m), 877 (w), 846 (w), 826 (w), 791 (w), 731 (m), 705 (m), 652 cm⁻¹ (w); MS (EI): *m/z* (%) = 459 [M]⁺ (<10), 388 (28), 387 (17), 386 (49), 373 (17), 372 (38), 332 (20), 317 (24), 316 (95), 315 (15), 312 (27), 293 (31), 273 (19), 227 (35), 149 (100), 130 (25), 114 (43), 105 (29); HRMS (EI): *m/z* berechnet für C₂₇H₂₉N₃O₄: 459.2158 [M]⁺; gefunden: 459.2153.

Komplex aus LE-14

KE-14



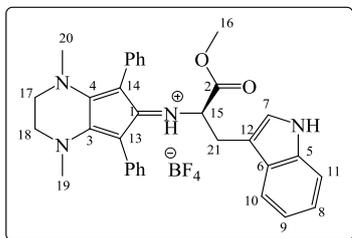
105 mg (0.23 mmol) **LE-14** wurden unter Argon in 0.5 ml DCM abs gelöst, mit Toluol abs auf 5 ml aufgefüllt, 0.4 eq Trirutheniumdodecacarbonyl zugegeben, die Reaktionsmischung auf 100 °C erwärmt, 5 h gerührt, eingedampft und mittels Hochvakuum getrocknet. Die Reinigung erfolgte mittels Säulenfiltration (DCM; DCM/ 2% Methanol; DCM/ 5% Methanol). Die Substanz wurde als brauner Schaum erhalten.

Ausbeute 117 mg (0.18 mmol, 84 % der theoretischen Ausbeute)

($C_{30}H_{30}N_3O_7Ru$): 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.57-7.53 (m, 6H), 7.51-7.47 (m, 1H), 7.42-7.32 (m, 2H), 7.30-7.28 (m, 1H), 4.68 (d, J = 9.6 Hz, 1H, *NH*), 3.61-3.59 (m, 1H), 3.58 (s, 3H), 3.57-3.55 (m, 1H), 3.53-3.50 (m, 1H), 3.47 (s, 3H), 2.73-2.68 (m, 2H), 2.39 (dd, J = 17.5, 4.4 Hz, 1H), 2.30 (dd, J = 17.5, 4.4 Hz, 1H), 2.25 (s, 3H), 2.11 ppm (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 192.8 (C, *CO*), 170.4 (C, *C6*), 169.6 (C, *C7*), 140.2 (C, *C3*), 134.7 (br C, *Ph*), 132.7 (CH, *Ph*), 130.3 (CH, *Ph*), 130.2 (CH, *Ph*), 129.7 (4 CH, *Ph*), 128.2 (C), 128.1 (CH, *Ph*), 127.4 (CH), 126.9 (CH, *Ph*), 120.3 (C), 116.9 (C), 69.5 (C), 67.5 (C), 52.9 (CH_3), 52.8 (CH, *C8*), 52.0 (CH_3), 50.0 (CH_2), 49.6 (CH_2), 41.7 (CH_3), 41.2 (CH_3), 35.7 ppm (CH_2); **IR** (ATR): ν = 3368 (w), 3059 (w), 2956 (w), 2857 (w), 2325 (w), 2076 (m), 1997 (s), 1738 (m), 1630 (w), 1597 (w), 1538 (m), 1501 (m), 1441 (m), 1416 (m), 1365 (m), 1271 (w), 1208 (m), 1182 (w), 1049 (s), 1034 (s), 952 (w), 914 (w), 849 (w), 780 (w), 754 (m), 728 (m), 702 (m), 648 (w), 623 (w), 607 (w), 544 (m), 510 (m), 481 (m), 453 cm^{-1} (w); **MS** (EI): m/z (%) = 618 [$M-CO$] $^+$ (<10), 598 (13), 597 (18), 462 (22), 461 (81), 460 (45), 459 (100), 458 (12), 440 (17), 441 (30), 442 (67), 443 (70), 417 (14), 403 (11), 402 (42), 401 (18), 400 (40), 386 (34), 384 (17), 326 (13), 316 (33), 315 (29), 314 (94), 313 (19), 312 (55), 311 (18), 310 (36), 300 (13), 299 (16), 197 (16), 295 (10), 269 (10), 165 (11), 163 (11), 148 (11); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{29}H_{30}N_3O_6Ru$: 618.1178 [M] $^+$; gefunden: 618.1173.

Methyl-2-((1,4-dimethyl-5,7-diphenyl-1,2,3,4-tetrahydro-6H-cyclopenta[b]pyrazin-6-yliden-3-(1H-indol-3-yl)proponat

LE-15



Lösung A: 322 mg (0.63 mmol) L-Tryptophanmethylester-Hydrochlorid wurden in 5 ml DCM abs gelöst, mit 2 eq Hünig-Base (Diisopropylethylamin) versetzt, 3 h bei Raumtemperatur gerührt.

Lösung B: 200 mg (0.63 mmol) **LA-2** (1,4-Dimethyl-5,7-diphenyl-1,2,3,4 tetrahydro-6H-cyclopenta-

[b]pyrazin-6-on) wurden unter Argon in 5 ml DCM abs gelöst, auf 0 °C gekühlt, mit 1eq Et₃OBF₄ (0.63 mmol, 1M in DCM) versetzt und 1 Stunde bei 0 °C gerührt.

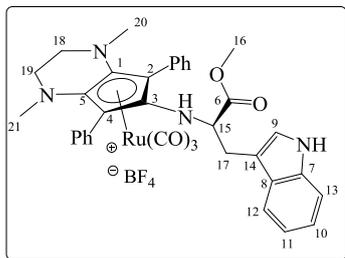
Lösung A und Lösung B wurden vereinigt, 30 Min bei Raumtemperatur gerührt, eingedampft und mittels Hochvakuum getrocknet. Die Reinigung erfolgte mittels Säulenfiltration (DCM; DCM/ 0.5% Methanol; DCM/ 2% Methanol). Die Substanz wurde als blauer Feststoff erhalten.

Ausbeute 117 mg (0.34 mmol, 35 % der theoretischen Ausbeute)

(C₃₃H₃₂N₄O₂): ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 9.10 (s, 1H, NH), 7.37-7.32 (m, 2H), 7.29-7.26 (m, 4H), 7.21-7.17 (m, 1H), 7.13-7.09 (m, 2H), 7.05-7.02 (m, 2H), 6.94-6.91 (m, 1H), 6.86 (br s, 1H), 6.44 (d, J= 2.2 Hz, 1H), 6.28 (d, J= 9.3 Hz, 1H), 3.57-3.52 (m, 2H), 3.49 (s, 3H), 3.47-3.45 (m, 2H), 3.42-3.38 (m, 1H), 2.88-2.78 (m, 2H), 2.57 ppm (s, 6H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 173.8 (C, C1), 169.8 (C, C2), 154.5 (C, C3), 145.4 (C, Ph), 136.4 (C, C5), 132.8 (br CH), 132.4 (br CH), 132.1 (br CH), 132.0 (C, Ph), 131.5 (br CH), 131.3 (CH), 129.2 (br 2 CH), 129.0 (2 CH, Ph), 128.9 (C, Ph), 128.7 (br CH, Ph), 126.3 (C, C6), 124.0 (CH, C7), 121.9 (CH, C8), 119.3 (CH, C9), 117.4 (CH, C10), 112.0 (CH, C11), 105.7 (C, C12), 96.5 (C, C13), 90.4 (C, C14), 56.1 (CH₃, C16), 52.7 (CH, C15), 50.3 (CH₂), 48.9 (CH₂), 41.5 (CH₃), 41.2 (CH₃), 28.3 ppm (CH₂); IR (ATR): ν = 3636 (w), 3323 (w), 3057 (w), 2955 (w), 2871 (w), 2262 (w), 1737 (m), 1589 (m), 1565 (s), 1508 (m), 1439 (m), 1412 (m), 1364 (m), 1279 (m), 1146 (m), 1112 (m), 1050 (s), 1034 (s), 954 (m), 914 (m), 847 (w), 824 (w), 773 (w), 757 (w), 728 (s), 703 (s), 648 (m), 553 (w), 519 (m), 480 cm⁻¹ (w); HRMS (EI): m/z berechnet für C₃₃H₃₃BF₄N₄O₂: 604.2633 [M]⁺; gefunden: 604.2627.

Komplex aus LE-15

KE-15



117 mg (0.19 mmol) **LE-15** wurden unter Argon in 0.5 ml DCM abs gelöst, mit Toluol abs auf 5 ml aufgefüllt, 0.4 eq (50 mg, 0.08 mmol) Trirutheniumdodecacarbonyl zugegeben, die Reaktionsmischung auf 100 °C erwärmt, 5 h gerührt, eingedampft und mittels Hochvakuum getrocknet. Die Reinigung erfolgte mittels Säulenfiltration (DCM; DCM/ 2% Methanol; DCM/ 5% Methanol). Die Substanz wurde als brauner Schaum erhalten.

Ausbeute 52 mg (0.07 mmol, 33 % der theoretischen Ausbeute)

($C_{36}H_{33}N_4O_5Ru$): 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3 + CD_3OD$): $\delta = 8.06$ (br s, 1H, *NH*), 7.58-7.40 (m, 4H), 7.36-7.29 (m, 4H), 7.28-7.17 (m, 1H), 7.13-7.06 (m, 2H), 7.01-6.75 (m, 3H), 6.48-6.45 (m, 1H), 3.94 (s, 3H, *H16*), 3.63-3.55 (m, 1H, *H15*), 3.48 (s, 1H, *NH*), 3.46-3.12 (m, 2H), 2.82-2.58 (m, 4H), 2.09 (s, 3H), 2.03 ppm (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3 + CD_3OD$): $\delta = 192.1$ (C, *CO*), 170.7 (C, *C6*), 140.7 (C), 136.1 (C), 134.4 (br CH), 130.9 (2 C), 130.3 (CH), 130.2 (CH), 129.6 (br 3 CH), 129.0 (CH), 128.0 (CH), 127.2 (CH), 127.0 (C), 126.8 (C), 126.6 (C), 126.3 (CH), 123.5 (CH), 121.6 (CH), 119.0 (CH, *C11*), 117.3 (CH, *C12*), 111.5 (CH, *C13*), 106.0 (C, *C14*), 68.4 (C), 67.9 (C), 55.1 (CH), 52.3 (CH_3), 49.7 (CH_2), 49.5 (CH_2), 41.4 (CH_3), 41.3 (CH_3), 27.8 ppm (CH_2 , *C17*); **IR** (ATR): $\nu = 3362$ (w), 3307 (m), 2974 (w), 2922 (w), 2862 (w), 2077 (m), 2024 (m), 2006 (m), 1950 (w), 1731 (w), 1710 (w), 1700 (w), 1569 (m), 1526 (m), 1456 (m), 1443 (m), 1414 (m), 1362 (m), 1277 (m), 1258 (w), 1241 (w), 1203 (w), 1104 (m), 1057 (m), 1007 (s), 950 (w), 911 (m), 873 (w), 851 (w), 831 (w), 795 (w), 743 (m), 732 (m), 703 (m), 645 (m), 601 (w), 547 (m), 505 (m), 481 (m), 423 cm^{-1} (m); **MS** (EI): m/z (%) = 704 [$M+H$] $^+$ (<10), 676 [$M-CO+H$] $^+$ (<10), 334 (17), 333 (30), 332 (89), 330 (15), 318 (12), 317 (26), 316 (82), 315 (19), 314 (28), 313 (20), 273 (19), 261 (16), 245 (11), 228 (36), 227 (100), 201 (29), 199 (20), 144 (33), 131 (19), 130 (79), 127 (23), 115 (19), 105 (74), 91 (34); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{35}H_{33}N_4O_4Ru$: 675.1545 [$M-CO$] $^+$; gefunden: 675.1539.

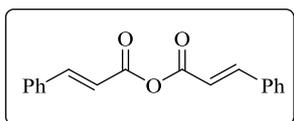
4.4 Kontrollreaktionen der neue Liganden und Komplexe

Allgemeine Arbeitsvorschrift zu den Kontrollreaktionen der neuen Katalysatoren

- 2 mol% Katalysator **KA** bzw. **KE** wurden in ein ausgeheiztes Mikrowellengefäß eingewogen, in Toluol abs gelöst, mit 4 mol% TFA versetzt, mit einem Propargylalkohol **A** und 1 eq des angegebenen Nucleophils versetzt, 5 Min bei 200 °C unter MW-Bestrahlung gerührt, eingedampft und im HV getrocknet.
- 4 mol% Katalysator **KE** wurden in ein ausgeheiztes Mikrowellengefäß eingewogen, in Toluol abs gelöst, mit einem Propargylalkohol **A** und 1 eq des angegebenen Nucleophils versetzt, unter MW-Bestrahlung (genaue Zeit- und Temperaturangaben erfolgen im Einzelnen zu jeder Verbindungen) gerührt, eingedampft und im HV getrocknet.

Zimtsäureanhydrid

25



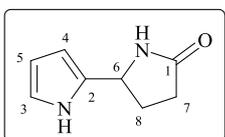
Nach Vorschrift 4.2(a) wurde aus 50 mg (0.51 mmol) sowohl **A22** als auch **A38** und 75 mg Zimtsäure unter Verwendung von **KA-18** bis **KA-21** jeweils Verbindung **25** als Rohprodukt erhalten.

Als Ausbeute wurden 50-93 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

($C_{18}H_{14}O_3$): Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[121]

5-(1H-Pyrrol-2-yl)pyrrolidin-2-on

26



Nach Vorschrift 4.2(b)[94] wurde aus 50 mg (0.51 mmol) **A38** und 35 mg Pyrrol unter Verwendung von sowohl **KE-5**, **KE-6**, **KE8** als auch **KE-9** Verbindung **26** als Rohprodukt erhalten.

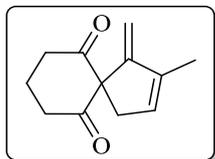
Als Ausbeute wurden 80 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt. Die Verbindung ist bereits literaturbekannt.^[94] Abweichende spektroskopische Daten durch variierende deuterierte Lösungsmittel sowie ergänzende Daten werden hier aufgeführt.

($C_8H_{10}N_2O$): $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 9.07 (br s, 1H, *NH*), 6.76 (t, J = 1.5 Hz, 1H, *H3*), 6.15-6.14 (m, 1H), 6.09-6.08 (m, 1H), 4.80 (t, J = 6.9 Hz, 1H, *H6*), 2.45-2.43 ppm (m, 4H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 178.2 (C, *C1*), 131.6 (C, *C2*), 118.5

(CH, C3), 108.2 (CH), 105.8 (CH), 52.0 (CH, C6), 30.4 (CH₂, C7), 29.2 ppm (CH₂, C8).

2-Methyl-1-methylenspiro[4.5]dec-2-en-6,10-dion

22-16a



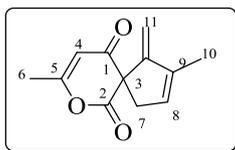
Nach Vorschrift 4.2(b) wurde aus 100 mg (1.02 mmol) **A22** und 98 mg 1,3-Cyclohexandion **a** unter Verwendung von sowohl **KE-10**, **KE-12**, als auch **KE-14** Verbindung **22-16a** als Rohprodukt erhalten. MW 15 Min 150 °C.

Als Ausbeuten wurden 30-40 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

(C₁₂H₁₄O₂) Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[11]

2,8-Dimethyl-1-methylen-7-oxaspiro[4.5]deca-2,8-dien-6,10-dion

22-16b



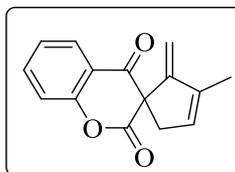
Nach Vorschrift 4.2(b) wurde aus 100 mg (1.02 mmol) **A22** und 4-Hydroxy-6-methyl-2H-pyran-2-on **b** unter Verwendung von sowohl **KE-10**, **KE-12**, **KE-13** als auch **KE-13** Verbindung **22-16b** als Rohprodukt erhalten. MW 15 Min 150 °C und MW 15 Min 180 °C.

Als Ausbeuten wurden 52-80 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

(C₁₂H₁₂O₃): ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.03 (br s, 1H), 5.74 (q, J= 0.8 Hz, 1H), 4.98 (br s, 1H), 4.94 (br s, 1H), 3.14 (dq, J= 17.2, 2.2 Hz, 1H), 3.11 (dq, J= 17.2, 2.2 Hz, 1H), 2.26 (d, J= 0.8 Hz, 3H), 1.76 ppm (td, J= 2.1, 1.5 Hz, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 190.7 (C), 169.3 (C), 167.7 (C), 153.8 (C), 135.7 (C), 135.0 (CH), 105.7 (CH), 104.0 (CH₂), 64.3 (C), 38.3 (CH₂), 20.5 (CH₃), 12.6 ppm (CH₃); IR (ATR): ν = 2962 (w), 2924 (w), 2871 (w), 1702 (m), 1582 (s), 1431 (m), 1371 (m), 1333 (w), 1235 (w), 1189 (w), 1037 (w), 989 (w), 959 (w), 941 (w), 780 (m), 732 (w), 556 cm⁻¹ (m); HRMS (EI): m/z berechnet für C₁₂H₁₂O₃: 205.0860 [M+H]⁺; gefunden: 205.0862.

3'-Methyl-2'-methylenspiro[chroman-3,1'-cyclopentan]-3'-en-2,4-dion

22-16c



Nach Vorschrift 4.2(b) wurde aus 1.02 mmol **A22** und 4-Hydroxycumarin **c** unter Verwendung von sowohl **KE-10**, **KE-12** als auch **KE-14** Verbindung **22-16c** als Rohprodukt erhalten. MW 15 Min 180 °C.

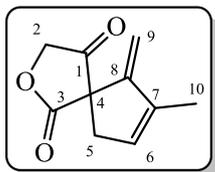
Als Ausbeuten wurden 50-80 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

($C_{15}H_{12}O_3$): Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[11]

$[\alpha]_D^{RT}$: -11.4°

7-Methyl-6-methylen-2-oxaspiro[4.4]non-7-en-1,4-dion

22-16d



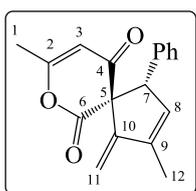
Nach Vorschrift 4.2(b) wurde aus 100 mg (1.02 mmol) **A22** und 102 mg Tetronsäure **d** unter Verwendung von **KE-12** bzw. **KE-13** Verbindung **22-16d** als Rohprodukt erhalten. MW 15 Min 180 °C.

Als Ausbeuten wurden 19-23 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

($C_{10}H_{10}O_3$): **¹H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 6.01 (br s, 1H), 5.05 (br d, J = 1.9 Hz, 1H), 4.98 (d, J = 16.9 Hz, 1H), 4.80 (br s, 1H), 4.67 (d, J = 16.9 Hz, 1H), 2.91 (dquin, J = 17.3, 2.3 Hz, 1H), 7.78 (dquin, J = 17.3, 2.3 Hz, 1H), 1.81 ppm (td, J = 2.0, 1.5 Hz, 3H); **¹³C NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 204.9 (C), 174.8 (C), 153.3 (C), 138.2 (C), 134.1 (CH), 103.9 (CH_2), 72.5 (CH_2), 57.8 (C), 37.4 (CH_2), 12.5 ppm (CH_3); **IR** (ATR): ν = 2973 (w), 2922 (w), 2856 (w), 1800 (m), 1754 (s), 1666 (m), 1619 (m), 1435 (m), 1381 (w), 1335 (m), 1304 (w), 1248 (s), 1104 (w), 1074 (w), 1046 (s), 1018 (m), 997 (m), 968 (w), 934 (w), 873 (m), 834 (w), 805 (w), 772 (w), 738 (w), 699 (w), 675 (w), 643 (m), 593 (w), 577 (w), 478 (w), 418 cm^{-1} (w); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{12}H_{12}O_3$: 178.0624 [M]⁺; gefunden: 178.0625.

(4S,5R)-2,8-Dimethyl-1-methylen-4-phenyl-7-oxaspiro[4.5]deca-2,8-dien-6,10-dion

25-16b



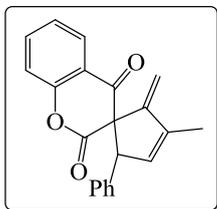
Nach Vorschrift 4.2(a) wurde aus 100 mg (0.58 mmol) **A25** und 73 mg 4-Hydroxy-6-methyl-2H-pyran-2-on **b** unter Verwendung von **KE-10** Verbindung **25-16b** als Rohprodukt erhalten. MW, 15 Min 180 °C. Es erfolgte eine SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:9).

Ausbeute 84 mg (0.30 mmol 52 % der theoretischen Ausbeute); untrennbares Diastereomergemisch dr = 1:6

($C_{18}H_{16}O_3$) *Hauptdiastereomer*: **¹H NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.23-7.21 (m, 3H), 7.07-7.05 (m, 2H), 5.78 (s, 1H), 5.77 (br s, 1H), 5.22 (s, 1H), 4.80 (s, 1H), 4.44 (br s, 1H), 1.96 (t, J = 1.4 Hz, 3H), 1.93 ppm (br s, 3H); **¹³C NMR** (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 192.9 (C), 168.1 (C), 167.1 (C), 152.6 (C), 142.1 (C), 137.4 (C), 132.3 (CH), 128.6 (2 CH), 128.5 (2 CH), 107.5 (CH_2), 106.4 (CH), 72.1 (C), 61.5 (C), 20.2 (CH_3), 12.7 ppm (CH_3).

$[\alpha]_D^{RT}$: -2.3°

3'-Methyl-2'-methylen-5'-phenylspiro[chroman-3,1'-cyclopentan]-3'-en-2,4-dion
25-16c



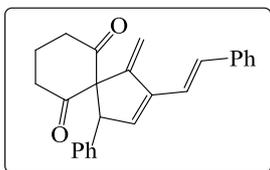
Nach Vorschrift 4.2(b) wurde aus 100 mg (0.58 mmol) **A25** und 94 mg 4-Hydroxycumarin **c** unter Verwendung von sowohl **KE-10**, **KE-12** als auch **KE-13** Verbindung **25-16c** als Rohprodukt erhalten. MW 15 Min 180 °C.

Als Ausbeuten wurden 58-67 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

($C_{21}H_{16}O_3$): Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[11]

(E)-1-Methylen-4-phenyl-2-styrylspiro[4.5]dec-2-en-6,10-dion

20-16a



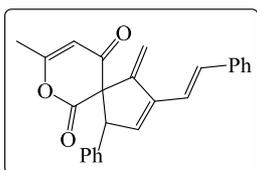
Nach Vorschrift 4.2(b) wurde aus 100 mg (0.38 mmol) **A20** und 36 mg 1,3-Cyclohexandion **a** unter Verwendung von sowohl **KE-10**, **KE-12**, als auch **KE-14** Verbindung **20-16a** als Rohprodukt erhalten. MW 15 Min 150 °C.

Als Ausbeuten wurden 10-40 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

($C_{25}H_{22}O_2$): Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[64]

(E)-8-Methyl-1-methylen-4-phenyl-2-styryl-7-oxaspiro[4.5]deca-2,8-dien-6,10-dion

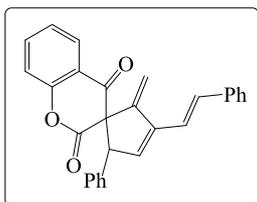
20-16b



Nach Vorschrift 4.2(b) wurde aus 100 mg (0.38 mmol) **A20** und 48 mg 4-Hydroxy-6-methyl-2H-pyran-2-on **b** unter Verwendung von **KE-12** Verbindung **20-16b** als Rohprodukt erhalten. MW 15 Min 180 °C.

Als Ausbeute wurden 85 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

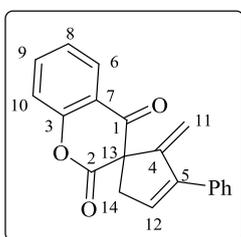
($C_{25}H_{20}O_3$): $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.50 (d, J = 7.3 Hz, 2H), 7.38 (t, J =7.8 Hz, 2H), 7.35-7.33 (m, 3H), 7.30 (t, J =7.4 Hz, 1H), 7.21-7.19 (m, 2H), 7.11 (d, J =16.3 Hz, 1H), 6.88 (dt, J =16.3, 1.1 Hz, 1H), 6.26 (br s, 1H), 5.58 (q, J =0.8 Hz, 1H), 5.58 (br s, 1H), 4.97 (dt, J =2.4, 1.4 Hz, 1H), 4.63 (br s, 1H), 1.99 ppm (d, J =0.8 Hz, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 192.7 (C), 168.3 (C), 166.9 (C), 150.4 (C), 142.7 (C), 137.2 (C), 136.9 (C), 133.4 (CH), 131.7 (CH), 128.9 (2 CH), 128.8 (2 CH), 128.7 (2 CH), 128.6 (CH), 128.3 (CH), 126.8 (2 CH), 119.3 (CH), 108.6 (CH_2), 106.5 (CH), 72.7 (C), 61.2 (CH), 20.3 ppm (CH_3).

(E)-2-Methylen-5'-phenyl-3'-styrylspiro[chroman-3,1'-cyclopentan]-3'-en-2,4-dion**20-16c**

Nach Vorschrift 4.2(b) wurde aus 100 mg (0.38 mmol) **A20** und 62 mg 4-Hydroxycumarin **c** unter Verwendung von **KE-12** wird Verbindung **20-16c** als Rohprodukt erhalten. MW 15 Min 180 °C.

Als Ausbeute wurden 67 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

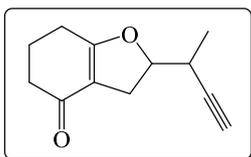
($C_{28}H_{20}O_3$): Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[64]

2'-Methylen-3'-phenylspiro[chroman-3,1'-cyclopentan]-3'-en-2,4-dion**23-16c**

Nach Vorschrift 4.2(b) wurde aus 50 mg (0.32 mmol) **A23** und 51 mg 4-Hydroxycumarin **c** unter Verwendung von **KE-10** Verbindung **23-16c** als Rohprodukt erhalten. MW 15 Min 180 °C Die Verbindung ist empfindlich gegenüber einer SC-Reinigung.

Als Ausbeute wurden 35 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

($C_{20}H_{14}O_3$): $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.89\text{--}7.87$ (m, 2H), $7.73\text{--}7.62$ (m, 4H), $7.56\text{--}7.52$ (m, 3H), $6.37\text{--}6.34$ (m, 1H, *H12*), $5.09\text{--}5.08$ (m, 1H, *H11a*), $4.85\text{--}4.83$ (m, 1H, *H11b*), $3.54\text{--}3.39$ ppm (m, 2H, *H14*); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 188.8$ (C), 168.2 (C), 165.1 (C), 153.6 (C), 140.7 (C), 136.7 (CH), 128.9 (C), 128.5 (CH, *Ph*), 128.2 (2 CH, *Ph*), 128.1 (2 CH, *Ph*), 128.0 (CH, *Ph*), 127.6 , (CH), 125.5 (CH), 117.4 (CH), 117.0 (CH), 107.1 (CH_2), 65.6 (C), 37.9 (CH_2).

2-(But-3-in-2-yl)hexahydrobenzofuran-4(2H)-on**22-11a**

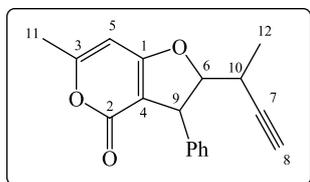
Nach Vorschrift 4.2(b) wurde aus 100 mg (1.00 mmol) **A22** und 96 mg 1,3-Cyclohexandion **a** unter Verwendung von **KE-10** und **KE-14** Verbindung **22-11a** als Rohprodukt erhalten. MW 15 Min 150 °C.

Als Ausbeute wurden 10 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

($C_{12}H_{14}O_2$): Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[11]

2-(But-3-in-2-yl)-6-methyl-3-phenyl-2,3,3a,7a-tetrahydro-4H-furo[3,2-c]pyran-4-dion

25-11b



Nach Vorschrift 4.2(b) wurde aus 0.58 mmol **A25** und 4-Hydroxy-6-methyl-2H-pyran-2-on **b** unter Verwendung von sowohl **KE-10**, **KE-12**, **KE-13** als auch **KE-14** Verbindung **25-11b** als Rohprodukt erhalten. MW 15 Min 150 °C und MW 15 Min 180 °C.

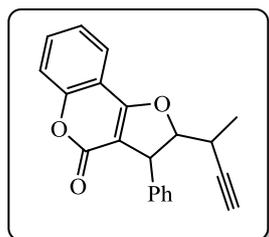
Ausbeute 15 mg (0.05 mmol, 10 % der theoretischen Ausbeute); untrennbares Diastereomergemisch dr 1 : 3

($C_{18}H_{16}O_3$): *Hauptisomer* $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.28-7.24 (m, 2H, *Ph*), 7.21-7.16 (m, 2H, *Ph*), 6.92-6.91 (m, 1H), 5.98-5.97 (m, 1H), 4.61 (dd, J = 5.8, 4.1 Hz, 1H, *H6*), 4.38 (d, J = 6.0 Hz, 1H, *H9*), 3.74 (s, 1H), 2.88-2.84 (m, 1H, *H10*), 2.22 (s, 3H, *H11*), 1.23 ppm (d, J = 7.1 Hz, 3H, *H12*); *Hauptisomer* $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 171.3 (C, *C1*), 166.2 (C, *C2*), 161.2 (C, *C3*), 140.8 (C, *Ph*), 129.0 (2 CH, *Ph*), 127.4 (2 CH, *Ph*), 125.5 (CH, *Ph*), 102.7 (C, *C4*), 95.9 (CH), 95.4 (CH), 82.5 (C, *C7*), 71.4 (CH, *C8*), 48.5 (CH, *C9*), 31.1 (CH, *C10*), 20.5 (CH_3), 16.4 (CH_3); **IR** (ATR): ν = 3291 (w), 3084 (w), 3061 (w), 3029 (w), 2956 (w), 2923 (w), 2873 (w), 2855 (w), 2249 (w), 2046 (w), 1760 (w), 1721 (m), 1686 (m), 1640 (m), 1608 (m), 1583 (m), 1494 (w), 1454 (m), 1379 (w), 1307 (m), 1257 (m), 1240 (m), 1220 (m), 1166 (m), 1147 (m), 1112 (w), 1075 (w), 1029 (w), 1000 (w), 978 (m), 934 (w), 910 (m), 850 (w), 828 (w), 750 (m), 730 (m), 697 (s), 665 (m), 647 cm^{-1} (m); **MS** (EI): m/z (%) = 280 [M] $^+$ (76), 265 (17), 228 (29), 227 (55), 226 (100), 220 (44), 206 (22), 205 (97), 199 (28), 196 (75), 195 (23), 181 (68), 168 (19), 167 (19), 165 (19), 155 (18), 153 (19), 152 (17), 131 (15), 129 (19), 128 (19), 127 (19), 115 (25), 105 (28); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{18}H_{16}O_3$: 280.1099 [M] $^+$; gefunden: 280.1094.

$[\alpha]_D^{RT}$: -5.7°

2-(But-3-in-2-yl)-3-phenyl-2,3,3a,9b-tetrahydro-4H-furo[3,2-c]chromen-4-on

25-11c



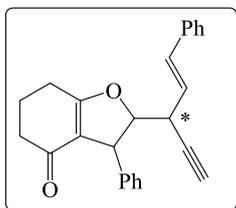
Nach Vorschrift 4.2(b) wurde aus 100 mg (0.58 mmol) **A25** und 94 mg 4-Hydroxycumarin **c** unter Verwendung von sowohl **KE-10**, **KE-12** als auch **KE-14** Verbindung **25-11c** als Rohprodukt erhalten. MW 15 Min 180 °C.

Als Ausbeute wurden 19-25 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

($C_{21}H_{16}O_3$): Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[11]

(E)-2-(1-Phenylpent-1-en-4-yn-3-yl)hexahydrobenzofuran-4(2H)-on

20-11a



Nach Vorschrift 4.2(b) wurde aus 100 mg (0.76 mmol) **A20** und 96 mg 1,3-Cyclohexandion **a** unter Verwendung von **KE-12** Verbindung **20-11a** als Rohprodukt erhalten. Es erfolgte eine SC-Reinigung (DEE: Pentan 1:9) MW 15 Min 150 °C.

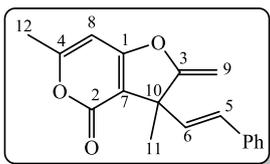
$[\alpha]_D^{RT}$: -3.5°

Ausbeute 93 mg (0.28 mmol, 38 % der theoretischen Ausbeute) Reinheit >95%

($C_{25}H_{22}O_2$): Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[64]

(E)-3,6-Dimethyl-2-methylen-3-styryl-2,3-dihydro-4H-furo[3,2-c]pyran-4-on

25-27b



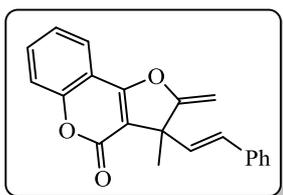
Nach Vorschrift 4.2(a) wurde aus 100 mg (0.58 mmol) **A25** und 73 mg 4-Hydroxy-6-methyl-2H-pyran-2-on **b** unter Verwendung von **KE-10** Verbindung **25-27b** als Rohprodukt erhalten. Es erfolgte eine SC-Reinigung (DEE: Pentan 1:9)

Ausbeute 15 mg (0.05 mmol 10 % der theoretischen Ausbeute)

($C_{18}H_{16}O_3$): $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.28-7.07 (m, 5H, *Ph*), 6.41 (d, J = 15.9 Hz, 1H, *H5*), 6.34 (d, J = 15.9 Hz, 1H, *H6*), 5.96 (s, 1H, *H8*), 4.91 (d, J = 3.3 Hz, 1H, *H9a*), 4.40 (d, J = 3.8 Hz, 1H, *H9b*), 2.20 (s, 3H, *H12*), 1.59 (s, 3H, *H11*); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 167.6 (C), 167.5 (C), 166.2 (C), 160.1 (C), 136.6 (C, *Ph*), 131.3 (CH), 129.0 (CH), 128.5 (2 CH, *Ph*), 128.4 (CH), 126.6 (2 CH, *Ph*), 106.6 (C, *C7*), 95.1 (CH, *C8*), 89.4 (CH_2), 48.5 (C, *C10*), 25.6 (CH_3), 20.6 ppm (CH_3); **MS** (EI): m/z (%) = 280 [M]⁺ (52), 265 (89), 237 (37), 228 (93), 205 (28), 197 (39), 196 (100), 195 (67); **HRMS** (EI): m/z berechnet für: $C_{18}H_{16}O_3$ 178.0630 [M]⁺; gefunden: 280.1094.

(E)-3-Methyl-2-methylen-3-styryl-2,3-dihydro-4H-furo[3,2-c]chromen-4-on

25-27c



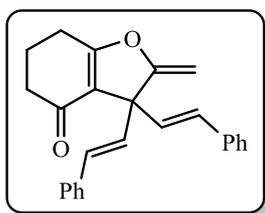
Nach Vorschrift 4.2(b) wurde aus 100 mg (0.58 mmol) **A25** und 94 mg 4-Hydroxycumarin **c** unter Verwendung von sowohl **KE-10**, **KE-13** als auch **KE-12** Verbindung **25-27c** als Rohprodukt in Spuren erhalten. MW 15 Min 180 °C.

Als Ausbeute wurden <10 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt. Eindeutig zuordenbare Signale sind hier aufgeführt.

($C_{21}H_{16}O_3$): *Charakteristische Peaks* 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 5.01$ (d, $J = 3.8$ Hz, 1H), 4.50 (d, $J = 3.3$ Hz, 1H), 1.72 ppm (s, 3H); *Charakteristische Peaks* ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 162.9$ (C), 151.8 (C), 90.0 (CH_2), 124.7 (CH), 118.1 (C), 119.0 (CH), 61.0 (C), 25.8 ppm (CH_3).

2-Methylen-3,3-di((E)-styryl)-3,5,6,7-tetrahydrobenzofuran-4(2H)-on

20-27a



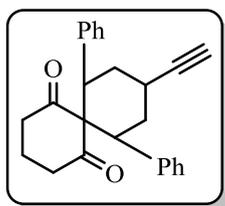
Nach Vorschrift 4.2(b) wurde aus 100 mg (0.76 mmol) **A20** und 73 mg 1,3-Cyclohexandion **a** unter Verwendung von sowohl **KE-10** Verbindung **20-27a** als Rohprodukt erhalten. MW 15 Min 180 °C

Als Ausbeute wurden 10 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

($C_{25}H_{22}O_2$): Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[64]

9-Ethinyl-7,11-diphenylspiro[5.5]undecan-1,5-dion

20-28a



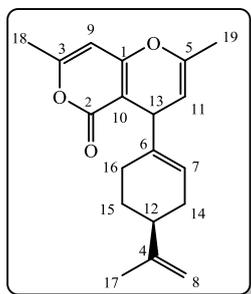
Nach Vorschrift 4.2(b) wurde aus 10 mg (0.76 mmol) **A20** und 73 mg 1,3-Cyclohexandion **a** unter Verwendung von sowohl **KE-10**, **KE-12** als auch **KE-14** Verbindung **20-28a** als Rohprodukt erhalten. MW 15 Min 180 °C.

Als Ausbeuten wurden 15-20 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

($C_{25}H_{24}O_2$): Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[64]

2,7-Dimethyl-4-((S)-4-(prop-1-en-2-yl)cyclohex-1-en-1-yl)-4H,5H-pyrano[4,3-b]pyran-5-on

6-4b



Nach Vorschrift 4.2(b) wurde aus 100 mg (0.57 mmol) **A6** und 72 mg 4-Hydroxy-6-methyl-2*H*-pyran-2-on **b** unter Verwendung von **KE-10** wird Verbindung **6-4b** als untrennbares Diastereomerengemisch im Rohprodukt erhalten. Es erfolgte eine SC Reinigung (DEE:Pentan 1:9)

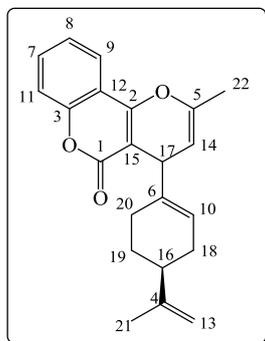
MW 15 Min 150 °C.

Ausbeute 115 mg (0.39 mmol; 68 % der theoretischen Ausbeute); untrennbares Diastereomerengemisch dr = 2 : 1

($C_{19}H_{22}O_3$): $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 5.78 (d, J = 1.0 Hz, 1H), 5.78 (d, J = 0.9 Hz, 1H), 5.56-5.60 (m, 2H), 4.78 (dd, J = 4.7, 1.1 Hz, 1H), 4.76 (dd, J = 4.7, 1.1 Hz, 1H), 4.66-4.70 (m, 4 H), 3.73 (d, J = 4.5 Hz, 1H), 3.70 (d, J = 4.4 Hz, 1H), 2.20 (s, 6 H), 2.06-2.19 (m, 5H), 1.90-2.00 (m, 2H), 1.89 (t, J = 1.0 Hz, 6H), 1.71-1.82 (m, 5H), 1.71 (s, 6 H), 1.41-1.48 ppm (m, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 163.6 + 163.5 (C), 161.4 + 161.6 (C), 160.7 + 160.6 (C), 149.3 + 149.2 (C), 138.8 + 138.4 (C), 122.8 + 122.7 (CH), 109.0 + 108.9 (CH_2 , C8), 103.3 + 103.0 (CH), 99.0 + 98.9 (CH, C11), 89.6 (C), 41.1 + 40.9 (CH, C13), 37.2 + 36.9 (CH, C12), 31.8 (CH_2), 30.7 (CH_2), 26.3 (CH_2), 20.7 (CH_3), 19.8 (CH_3), 18.5 ppm (CH_3); **HRMS** (ED): m/z berechnet für: $C_{19}H_{22}O_3$: 298.1569 [M] $^+$; gefunden: 298.1575.

2-Methyl-4-((S)-4-(prop-1-en-2-yl)cyclohex-1-en-1-yl)-4H,5H-pyrano[3,2-c]chromen-5-on

6-4c



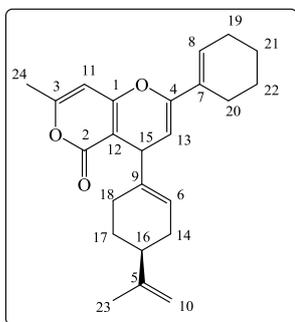
Nach Vorschrift 4.2(b) wurde aus 100 mg (0.57 mmol) **A6** und 92 mg 4-Hydroxycumarin **c** unter Verwendung von **KE-10** wird Verbindung **6-4c** als untrennbares Diastereomerengemisch im Rohprodukt erhalten. Es erfolgte eine SC Reinigung (DEE:Pentan 1:9) MW 15 Min 150 °C.

Ausbeute 105 mg (0.31 mmol; 55 % der theoretischen Ausbeute); untrennbares Diastereomerengemisch dr = 2 : 1

($C_{22}H_{22}O_3$): 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.78 (dd, J = 7.9, 1.3 Hz, 2H), 7.50 (ddd, J = 8.4, 7.2, 1.7 Hz, 2H), 7.30-7.28 (m, 4H), 7.26-7.22 (m, 4H), 5.62-5.58 (m, 2H), 4.89 (dd, J = 4.0, 1.1 Hz, 1H), 4.87 (dd, J = 5.1, 1.1 Hz, 1H), 4.67 (d, J = 1.5 Hz, 1H), 4.66 (d, J = 1.5 Hz, 1H), 3.87 (d, J = 4.4 Hz, 1H), 3.83 (d, J = 4.4 Hz, 1H), 2.16-2.07 (m, 4H), 2.01 (s, 6H), 1.98-1.86 (m, 2H), 1.78-1.73 (m, 2H), 1.68 (br s, 6H), 1.49-1.40 ppm (m, 2H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 161.6 (2 C, C1), 156.6 + 156.4 (C, C2), 152.5 + 152.4 (C, C3), 149.9 + 149.8 (C, C4), 146.3 + 146.2 (C, C5), 138.9 + 138.5 (C, C6), 131.6 + 131.5 (CH, C7), 123.8 (2 CH), 123.6 + 123.2 (CH), 122.5 (2 CH), 116.5 (2 CH, C11), 114.4 + 114.3 (C), 108.5 + 108.4 (CH_2 , C13), 103.3 + 103.0 (CH), 102.4 + 102.0 (C), 41.0 + 40.9 (CH), 37.7 + 37.4 (CH), 30.7 (2 CH_2), 27.7 + 27.6 (CH_2), 26.6 + 26.1 (CH_2), 20.7 (2 CH_3), 18.5 ppm (2 CH_3); IR (ATR): ν = 3397 (w), 3079 (w), 2921 (w), 2837 (w), 1717 (w), 1627 (w), 1609 (m), 1576 (w), 1493 (m), 1455 (m), 1433 (w), 1380 (m), 1327 (m), 1293 (m), 1274 (m), 1214 (m), 1186 (s), 1152 (m), 1104 (m), 1024 (m), 985 (m), 972 (m), 899 (m), 855 (m), 820 (w), 756 (s), 729 cm^{-1} (s); MS (EI): m/z (%) = 334 [M]⁺ (61), 319 (13), 291 (69), 278 (30), 265 (50), 239 (27), 227 (26), 160 (25), 145 (35), 121 (55), 115 (23), 93 (24), 91 (33), 67 (66); HRMS (EI): m/z berechnet für $C_{22}H_{22}O_3$: 334.1569 [M]⁺; gefunden: 334.1563.

**2-(Cyclohex-1-en-1-yl)-7-methyl-4-((S)-4-(prop-1-en-2-yl)cyclohex-1-en-1-yl)-
4H,5H-pyrano[4,3-b]pyran-5-on**

7-4b



Nach Vorschrift 4.2(b) wurde aus 100 mg (0.39 mmol) **A7** und 49 mg 4-Hydroxy-6-methyl-2*H*-pyran-2-on **b** unter Verwendung von **KE-10** wird Verbindung **7-4b** als untrennbares Diastereomerengemisch im Rohprodukt erhalten. Es erfolgte eine SC Reinigung (DEE:Pentan 1:9) MW 15 Min 150 °C.

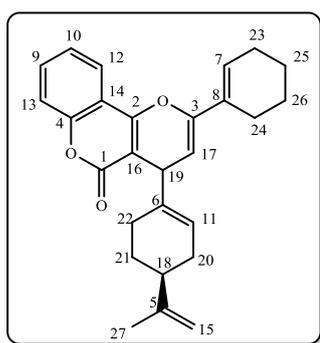
Ausbeute 105 mg (0.29 mmol; 75 % der theoretischen Ausbeute); untrennbares Diastereomerengemisch dr = 2 : 1

($C_{24}H_{28}O_3$): 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 6.28 (t, J = 3.7 Hz, 2H), 5.86 (t, J = 1.1 Hz, 2H), 5.66- 5.61 (m, 2H), 5.63 (d, J = 1.1 Hz, 1H), 5.54 (t, J = 1.1 Hz, 1H), 5.03 (d, J = 5.1 Hz, 1H), 5.01 (d, J = 5.1 Hz, 1H), 4.72-4.70 (m, 2H), 4.68-4.65 (m, 2H), 3.85 (d, J = 4.8 Hz, 1H), 3.82 (d, J = 4.8 Hz, 1H), 2.21 (s, 6H), 2.17 -2.10 (m, 6H), 2.03-1.89 (m, 8H), 1.80-1.75 (m, 4H), 1.70 (s, 6H), 1.63-1.59 (m, 2H), 1.48-1.43 ppm (m, 8H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 163.5 (2 C), 161.3 + 161.1 (C), 160.8 + 160.7 (C), 150.1 + 150.0 (C), 147.8 (2 C), 138.5 + 138.2 (C), 128.6 + 128.5 (C), 125.2 + 125.1 (CH), 123.4 + 123.0 (CH), 108.6 + 108.4 (CH_2 , C10), 101.6 + 101.4 (CH), 99.6 + 99.5

(C), 99.1 + 99.0 (CH), 41.1 + 40.9 (CH), 37.3 + 37.0 (CH), 30.7 (2 CH₂), 27.8 + 27.7 (CH₂), 25.8 (2 CH₂), 25.3 (2 CH₂), 24.2 (2 CH₂), 22.3 (2 CH₂), 21.9 (2 CH₂), 20.3 (2 CH₃), 19.8 ppm (2 CH₃); **MS** (EI): m/z (%) = 365 (18), 364 [M]⁺ (66), 256 (55), 244 (32), 243 (100); **HRMS** (EI): m/z berechnet für C₂₄H₂₈O₃: 364.2038 [M]⁺; gefunden: 364.2033.

2-(Cyclohex-1-en-1-yl)-4-((S)-4-(prop-1-en-2-yl)cyclohex-1-en-1-yl)-4H,5H-pyrano[3,2-c]chromen-5-on

7-4c



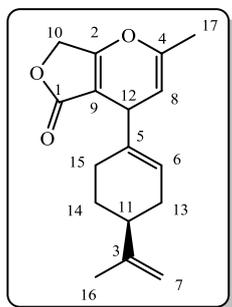
Nach Vorschrift 4.2(b) wurde aus 100 mg (0.39 mmol) **A7** und 63 mg 4-Hydroxycumarin **c** unter Verwendung von **KE-10** wird Verbindung **7-4c** als untrennbares Diastereomergemisch im Rohprodukt erhalten. Es erfolgte eine SC Reinigung (DEE:Pentan 1:9) MW 15 Min 150 °C.

Ausbeute 95 mg (0.24 mmol; 61 % der theoretischen Ausbeute); untrennbares Diastereomergemisch dr = 1 : 2

(C₂₇H₂₈O₃): ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.80 (dd, J= 7.9, 1.7 Hz, 1H), 7.48 (ddd, J= 7.7, 1.5 Hz, 1H), 7.28-7.20 (m, 4H), 6.44 (br s, 2H), 5.63 (d, J= 4.4 Hz, 2H), 5.61 (d, J= 4.4 Hz, 2H), 5.09 (d, J= 5.1 Hz, 1H), 5.07 (d, J= 5.1 Hz, 1H), 4.63-4.61 (m, 4H), 3.94 (d, J= 5.1 Hz, 1H), 3.91 (d, J= 5.1 Hz, 1H), 2.21-2.18 (m, 4H), 2.14-2.12 (m, 4H), 2.10-2.03 (m, 8H), 1.94-1.84 (m, 2H), 1.72-1.66 (m, 8H), 1.64 (s, 6H), 1.44-1.35 (m, 2H), 1.22-1.19 ppm (m, 2H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 161.7 (2 C), 156.5 + 156.4 (C), 152.7 + 152.6 (C), 150.0 + 149.9 (C), 147.8 (2 C), 138.6 + 138.2 (C), 131.7 + 131.6 (CH), 128.9 (2 C), 125.5 + 125.4 (CH), 124.0 (2 CH) 123.9 (2 CH), 123.6 + 122.5 (CH), 116.7 (2 CH), 114.8 + 114.7 (C), 108.6 + 108.5 (CH₂), 102.6 + 102.1 (C), 101.7 + 101.4 (CH), 41.0 + 40.9 (CH), 37.9 + 37.5 (CH), 30.8 + 30.7 (CH₂), 27.8 + 27.7 (CH₂), 26.6 + 26.1 (CH₂), 25.4 (2 CH₂), 24.3 (2 CH₂), 22.3 (2 CH₂), 22.0 (2 CH₂), 20.7 ppm (2 CH₃); **IR** (ATR): ν = 3077 (w), 2925 (w), 2859 (w), 2837 (w), 1724 (s), 1675 (w), 1633 (w), 1520 (w), 1610 (w), 1575 (w), 1492 (w), 1453 (w), 1391 (m), 1374 (m), 1325 (w), 1289 (w), 1272 (m), 1224 (m), 1196 (m), 1172 (m), 1139 (w), 1108 (m), 1066 (w), 1049 (w), 1033 (m), 1000 (m), 947 (w), 926 (w), 886 (m), 855 (w), 814 (w), 787 (w), 755 (s), 730 (w), 706 (w), 670 (w), 644 (w), 615 (w), 528 cm⁻¹ (w); **MS** (EI): m/z (%) = 400 [M]⁺ (35), 280 (20), 279 (100), 258 (15), 254 (31), 229 (21), 211 (28), 205 (28), 175 (14), 161 (45), 133 (46), 129 (24), 105 (26); **HRMS** (EI): m/z berechnet für C₂₇H₂₈O₃: 400.2038 [M]⁺; gefunden: 400.2033.

2-Methyl-4-((S)-4-(prop-1-en-2-yl)cyclohex-1-en-1-yl)-4,7-dihydro-5H-furo[3,4-*b*]pyran-5-on

6-4d



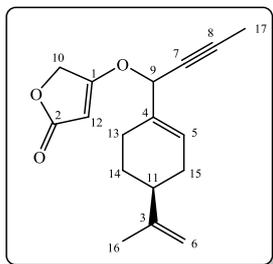
Nach Vorschrift 4.2(b) wurde aus 100 mg (0.57 mmol) **A6** und 57 mg Tetronsäure **d** unter Verwendung von **KE-10** wird Verbindung **6-4d** als untrennbares Diastereomergemisch im Rohprodukt erhalten. Es erfolgte eine SC Reinigung (DEE:Pentan 1:9/ DCM) MW 10 Min 150 °C.

Ausbeute 20 mg (0.07 mmol, 13 % der theoretischen Ausbeute); untrennbares Diastereomergemisch dr = 2.5 : 1

($C_{17}H_{20}O_3$): **¹H NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 5.61 (br s, 1H), 5.59 (br s, 1H), 4.72-4.70 (m, 2H), 4.74-4.70 (m, 10H), 4.68 (d, J = 1.5 Hz, 1H), 4.66 (d, J = 1.5 Hz, 1H), 3.67 (br s, 1H), 3.64 (br s, 1H), 2.21-2.11 (m, 6H), 1.94 (t, J = 1.1 Hz, 6H), 1.84-1.79 (m, 2H), 1.72 (s, 6H), 1.53-1.43 ppm (m, 2H); **¹³C NMR** (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 171.7 + 171.6 (C), 170.0 + 169.9 (C), 149.9 + 149.8 (C), 147.8 (2 C), 137.4 + 137.2 (C), 124.1 + 123.9 (CH), 108.7 + 108.5 (CH₂), 103.2 + 102.9 (CH), 102.5 + 102.1 (C), 65.6 + 65.5 (CH₂), 41.0 + 40.9 (CH), 36.5 + 36.4 (CH), 30.7 + 30.6 (CH₂), 27.7 + 26.9 (CH₂), 26.8 + 26.5 (CH₂), 20.7 (2 CH₃), 18.4 ppm (2 CH₃); **IR** (ATR): ν = 3086 (w), 2922 (w), 2855 (w), 1746 (m), 1656 (m), 1507 (w), 1445 (w), 1404 (m), 1383 (m), 1323 (w), 1284 (m), 1247 (w), 1225 (w), 1187 (m), 1136 (w), 1116 (w), 1099 (m), 1028 (m), 1002 (m), 974 (m), 959 (m), 884 (m), 839 (m), 797 (w), 781 (m), 755 (w), 720 (m), 700 (w), 686 (w), 601 cm^{-1} (m); **MS** (EI): m/z (%) = 273 (16), 272 [M]⁺(73), 271 (15), 257 (61), 243 (27), 231 (22), 230 (71), 229 (99), 228 (48), 227 (18), 216 (17), 215 (16), 204 (29), 203 (88), 191 (27), 190 (51), 177 (71), 164 (44), 153 (31), 152 (82), 151 (100), 135 (14), 129 (16), 128 (18), 123 (58), 122 (27), 121 (79), 115 (31), 112 (25), 110 (48), 95 (37), 93 (44), 91 (44), 79 (44), 77 (54); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{17}H_{20}O_3$: 272.1412 [M]⁺; gefunden: 272.1407.

4-((1-((S)-4-(prop-1-en-2-yl)cyclohex-1-en-1-yl)-but-2-in-1-yl)oxy)furan-2(5H)-on

6-30d



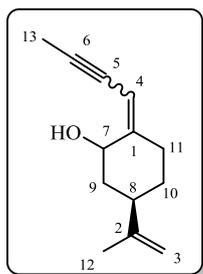
Nach Vorschrift 4.2(b) wurde aus 100 mg (0.57 mmol) **A6** und 57 mg Tetronsäure **d** unter Verwendung von **KE-10** wird Verbindung **6-30d** als untrennbares Diastereomerengemisch im Rohprodukt erhalten. Es erfolgte eine SC Reinigung (DEE:Pentan 1:9/ DCM) MW 10 Min 150 °C.

Ausbeute 100 mg (0.36 mmol, 64 % der theoretischen Ausbeute); untrennbares Diastereomerengemisch dr = 1 : 1.8

($C_{17}H_{20}O_3$): $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 5.78 (br s, 2H), 5.02 (s, 2H), 4.72 (q, J= 1.6 Hz, 2H), 4.70 (br s, 2H), 4.68-4.67 (m, 2H), 4.63 (br s, 2H), 4.61 (d, J= 1.2 Hz, 2H), 4.57 (d, J= 1.2 Hz, 2H), 2.28 (br s, 2H), 2.26 (br s, 2H), 2.19-2.05 (m, 2H), 2.01-1.97 (m, 1H), 1.92 (d, J= 2.6 Hz, 6H), 1.87-1.82 (m, 2H), 1.72 ppm (s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 172.7 + 172.6 (C, C1), 172.4 + 172.3 (C, C2), 149.5 (2 C, C3), 133.7 + 133.6 (C, C4), 123.9 (2 CH, C5), 108.9 + 108.8 (CH_2 , C6), 99.9 + 99.7 (C, C7), 81.5 (2 C, C8), 72.7 (2 CH), 66.3 (2 CH_2 , C10), 40.8 + 40.7 (CH, C11), 33.4 + 33.3 (CH), 30.6 + 30.5 (CH_2), 27.6 + 27.5 (CH_2), 26.4 + 26.3 (CH_2), 20.7 + 20.6 (CH_3 , C16), 3.5 ppm (2 CH_3); **IR** (ATR): ν = 3420 (w), 3079 (w), 2921 (w), 2856 (w), 2730 (w), 2050 (w), 1749 (m), 1668 (m), 1644 (m), 1432 (m), 1411 (m), 1375 (m), 1344 (m), 1289 (m), 1231 (m), 1187 (m), 1146 (w), 1118 (w), 1043 (m), 1014 (m), 887 (m), 861 (w), 847 (w), 808 (m), 770 (w), 730 cm^{-1} (m); **MS** (EI): m/z (%) = 272 [M] $^+$ (16), 257 (11), 230 (19), 229 (82), 220 (52), 206 (26), 205 (100), 203 (21), 189 (24), 173 (21), 173 (29), 172 (21), 171 (21), 157 (21), 152 (54), 151 (62), 145 (32), 143 (30), 131 (30), 129 (81), 121 (84), 120 (22), 119 (30), 115 (32), 105 (38), 95 (23), 97 (37), 91 (49), 79 (40), 77 (36), 66 (25); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{17}H_{20}O_3$: 272.1412 [M] $^+$; gefunden: 272.1407.

(5R)-2-(but-2-in-1-yliden)-5-(prop-1-en-2-yl)cyclohexan-1-ol

6-31



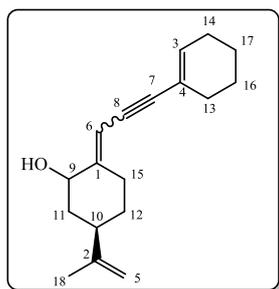
Nach Vorschrift 4.2(b) wurde aus 100 mg (0.57 mmol) **A6** und 57 mg Tetronsäure **d** unter Verwendung von **KE-10** Verbindung **6-31** als untrennbares Diastereomerengemisch im Rohprodukt erhalten. Es erfolgte eine SC Reinigung (DEE:Pentan 1:9/ DCM) MW 10 Min 150 °C

Ausbeute 24 mg (0.13 mmol, 20 % der theoretischen Ausbeute); untrennbares Diastereomergemisch dr = 3:1

($C_{13}H_{18}O$): 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 5.58 (q, J = 1.8 Hz, 1H), 5.39 (quin, J = 2.2 Hz, 1H), 4.72-4.71 (m, 1H), 4.73-4.70 (m, 1H), 4.30 (t, J = 3.1 Hz, 1H), 4.19 (d, J = 7.0 Hz, 1H), 4.17 (d, J = 7.0 Hz, 1H), 3.13-3.09 (m, 2H), 2.81 (dt, J = 13.9, 3.5 Hz, 1H), 2.57 (tt, J = 12.1, 3.3 Hz, 1H), 2.35 (td, J = 13.6, 3.7 Hz, 1H), 2.12 (tt, J = 13.6, 3.7 Hz, 1H), 2.17-2.13 (m, 2H), 2.04 (s, 1H), 1.99 (d, J = 1.8 Hz, 3H), 1.98 (t, J = 1.8 Hz, 3H), 1.89-1.82 (m, 2H), 1.72 (s, 3H), 1.71 (s, 3H), 1.50 (ddd, J = 13.8, 12.3, 2.9 Hz, 2H), 1.44 (br s, 1H), 1.34-1.25 ppm (m, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 152.5 + 152.2 (C, C1), 147.7 + 146.9 (C, C2), 107.8 + 107.5 (CH_2 , C3), 103.6 + 98.1 (CH, C4), 88.3 + 87.7 (C, C5), 75.0 + 74.7 (C, C6), 71.7 + 70.8 (CH, C7), 42.4 + 36.8 (CH, C8), 40.7 + 37.5 (CH_2), 30.4 + 30.3 (CH_2), 28.1 + 24.8 (CH_2), 19.4 + 19.2 (CH_3 , C12), 3.0 + 2.9 ppm (CH_3 , C13); IR (ATR): ν = 3384 (w), 3081 (w), 2918 (w), 2855 (w), 2223 (w), 2049 (w), 1969 (w), 1706 (w), 1735 (w), 1643 (w), 1610 (w), 1570 (w), 1436 (w), 1415 (w), 1374 (w), 1330 (w), 1307 (w), 1281 (w), 1250 (w), 1194 (w), 1177 (w), 1145 (w), 1123 (w), 1076 (w), 1029 (w), 1011 (w), 980 (w), 955 (w), 936 (w), 887 (w), 851 (w), 797 (w), 760 cm^{-1} (w); MS (EI): m/z (%) = 190 [M]⁺ (49), 175 (73), 172 (67), 161 (59), 157 (27), 148 (51), 147 (100), 146 (25), 145 (66), 134 (54), 133 (45), 131 (35), 129 (52), 122 (77), 121 (96), 119 (60), 109 (48), 108 (76), 107 (76), 105 (67), 81 (34), 79 (84), 77 (81), 69 (57), 67 (74), 65 (35); HRMS (EI): m/z berechnet für $C_{13}H_{18}O$: 190.1358 [M]⁺; gefunden: 190.1351.

(5R)-2-(3-(Cyclohex-1-en-1-yl)prop-2-in-1-yliden)-5-(prop-1-en-2-yl)cyclohexan-1-ol

7-31



Nach Vorschrift 4.2(b) wurde aus 100 mg (0.39 mmol) **A7** und 49 mg 4-Hydroxy-6-methyl-2*H*-pyran-2-on **b** unter Verwendung von **KE-10** Verbindung **7-31** als Nebenkomponente im Rohprodukt erhalten. Es erfolgte eine SC Reinigung (DEE:Pentan 1:9/ DCM) MW 15 Min 150 °C.

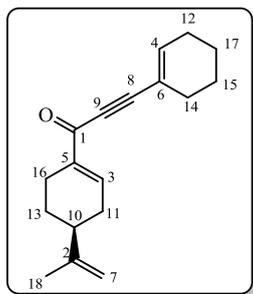
Ausbeute 10 mg (0.04 mmol, 10 % der theoretischen Ausbeute); lds konnte nicht identifiziert werden

Die Auswertung der Nebenkomponente erfolgte anhand des ^{13}C - Spektrums.

($C_{18}H_{24}O$): ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 153.1 (C, C1), 149.7 (C, C2), 134.6 (CH, C3), 120.8 (C, C4), 108.5 (CH_2 , C5), 104.9 (CH, C6), 95.2 (C, C7), 83.4 (C, C8), 72.5 (CH, C9), 41.1 (CH, C10), 39.0 (CH_2), 31.7-20.8 (6 CH_2), 21.4 ppm (CH_3).

(S)-3-(Cyclohex-1-en-1-yl)-1-(4-(prop-1-en-2-yl)cyclohex-1-en-1-yl)prop-2-in-1-on

7-29



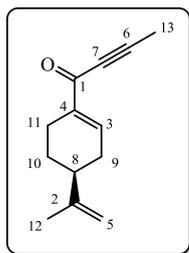
Nach Vorschrift 4.2(b) wurde aus 100 mg (0.39 mmol) **A7** und 62 mg 4-Hydroxycumarin **c** unter Verwendung von **KE-10** Verbindung **7-29** als Nebenkomponente im Rohprodukt erhalten. Es erfolgte eine SC Reinigung (DEE:Pentan 1:9) MW 15 Min 150 °C.

Ausbeute 15 mg (0.06 mmol, 15 % der theoretischen Ausbeute)

($C_{18}H_{22}O$): 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.33-7.32 (m, 1H), 6.48-6.40 (m, 1H), 4.78-4.74 (m, 2H), 2.54-2.47 (m, 2H), 2.15-2.08 (m, 3H), 1.85-1.82 (m, 1H), 1.69 (br s, 1H), 1.64 (br s, 1H), 1.62-1.53 (m, 2H), 1.51 (s, 3H), 1.40-1.35 (m, 3H), 1.21-1.17 ppm (m, 2H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 179.6 (C, C1), 148.6 (C, C2), 146.0 (CH, C3), 141.2 (CH, C4), 140.3 (C, C5), 119.1 (C, C6), 109.4 (CH_2 , C7), 93.3 (C, C8), 84.2 (C, C9), 40.3 (CH, C10), 31.7 (CH_2), 28.4 (CH_2), 26.7 (CH_2), 26.0 (CH_2), 22.9 (CH_2), 22.0 (CH_2), 21.1 (CH_2), 20.7 ppm (CH_3); **IR** (ATR): ν = 3080 (w), 3025 (w), 2926 (w), 2857 (w), 2186 (w), 1733 (w), 1618 (m), 1449 (w), 1435 (w), 1381 (w), 1309 (w), 1273 (w), 1251 (m), 1202 (w), 1158 (w), 1138 (w), 1078 (w), 1049 (w), 1023 (w), 971 (w), 947 (w), 915 (m), 887 (m), 843 (w), 798 (w), 773 (w), 740 (w), 704 (w), 667 cm^{-1} (w); **MS** (EI): m/z (%) = 255 (55), 254 [M]⁺ (90), 239 (34), 238 (59), 226 (57), 225 (28), 212 (36), 211 (84), 197 (25), 185 (26), 183 (29), 157 (26), 155 (33), 143 (34), 141 (35), 133 (100), 129 (57), 128 (41), 115 (46), 105 (77); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{18}H_{22}O$: 254.1671 [M]⁺; gefunden: 254.1671.

(S)-1-(4-(Prop-1-en-2-yl)cyclohex-1-en-1-yl)but-2-in-1-on

6-29



Nach Vorschrift 4.2(b) wurde aus 100 mg (0.57 mmol) **A6** und 72 mg 4-Hydroxy-6-methyl-2H-pyran-2-on **b** unter Verwendung von **KE-10** Verbindung **6-29** als Nebenkomponente im Rohprodukt erhalten. Es erfolgte eine SC Reinigung (DEE:Pentan 1:9) MW 10 Min 150 °C.

Ausbeute 10 mg (0.05 mmol, 14 % der theoretischen Ausbeute)

($C_{13}H_{16}O$): 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.35 (dd, J = 4.0, 1.5 Hz, 1H), 4.79-4.77 (m, 1H), 4.74-4.73 (m, 1H), 2.54-2.45 (m, 2H), 2.10-2.06 (m, 3H), 1.92-1.89 (m, 1H), 1.76 (s, 3H), 1.59 (s, 3H), 1.47-1.40 ppm (m, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 179.6 (C, C1), 148.5 (C, C2), 146.5 (CH, C3), 140.1 (C, C4), 109.4 (CH_2 , C5), 89.8 (C, C6), 78.1 (C, C7), 40.3 (CH, C8), 31.7 (CH_2 , C9), 26.6 (CH_2 , C10), 22.7 (CH_2 , C11), 20.7 (CH_3 , C12), 3.1 ppm (CH_3 , C13).

4.5 Katalytische Anwendungen der neuen Substrate

Allgemeine Arbeitsvorschrift zu den Kontrollreaktionen der neuen Substratalkohole

- 2 mol% Katalysator **KA-2** wurden in ein ausgeheiztes Mikrowellengefäß eingewogen, in Toluol abs gelöst, mit 4 mol% $BF_3 \cdot Et_2O$ versetzt, mit dem entsprechenden Propargylalkohol **A** und 1 eq des Isocyanat versetzt, unter MW-Bestrahlung gerührt, eingedampft und mit HV getrocknet.
- 2 mol% Katalysator **KA-2** wurden in ein ausgeheiztes Mikrowellengefäß eingewogen, in Toluol abs gelöst, mit 4 mol% TFA versetzt, mit dem entsprechenden Propargylalkohol **A** und 1 eq eines Nucleophils versetzt, unter MW-Bestrahlung gerührt, eingedampft und mit HV getrocknet.
- 4 mol% Katalysator **KA-2** wurden in ein ausgeheiztes Mikrowellengefäß eingewogen, in Toluol abs gelöst, mit 4 mol% TFA versetzt, mit dem entsprechenden Propargylalkohol **A** und 1 eq Indol versetzt, 6 Stunden bei 100 °C gerührt, eingedampft und mit HV getrocknet.
- 2 mol% Katalysator **KA-2** wurden in ein ausgeheiztes Mikrowellengefäß eingewogen, in Toluol abs gelöst, mit 4 mol% TFA versetzt, mit dem entsprechenden Propargylalkohol **A** versetzt, unter MW-Bestrahlung gerührt, eingedampft und mit HV getrocknet.
- 2 mol% Katalysator **KA-2** wurden in ein ausgeheiztes Mikrowellengefäß eingewogen, in Toluol abs gelöst, mit 4 mol% TFA versetzt, mit dem entsprechenden Propargylalkohol **A** und 1 eq Indol versetzt, unter MW-Bestrahlung (15 Min 170°C) gerührt, 0.5 eq p-TsOH zugegeben, erneut unter MW-Bestrahlung (10 Min 150°C) gerührt, wässrig aufgearbeitet ($NaHCO_3$, EE), eingedampft und mit HV getrocknet.
- 2 mol% Katalysator **KA-2** wurden in ein ausgeheiztes Mikrowellengefäß eingewogen, in Toluol abs gelöst, mit 4 mol% TFA versetzt, mit einem Indolylpropargylalkohol, unter MW-Bestrahlung, eingedampft und mit HV getrocknet. Wegen schneller Zersetzung auf Kieselgel wurden die Erhaltenen Substanzen spektroskopiert und weiterverwendet.

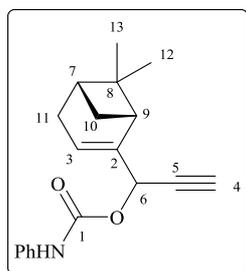
- g) 2 mol% Katalysator **KA-2** wurden in ein ausgeheiztes Mikrowellengefäß eingewogen, in Toluol abs gelöst, mit 4 mol% TFA versetzt, mit einem Indolylpropargylalkohol, unter MW-Bestrahlung (15-60 Min 170°C), 1eq 1,3-Cyclohexandion und ein Überschuss SiO₂ zugegeben, erneut unter MW-Bestrahlung (20 Min 150°C) gerührt, filtriert, mit CH₂Cl₂ und MeOH gewaschen, eingedampft und mit HV getrocknet.
- h) 2 mol% Katalysator **KA-2** wurden in ein ausgeheiztes Mikrowellengefäß eingewogen, in Toluol abs gelöst, mit dem entsprechenden Propargylalkohol **A** und 1 eq Hydrazin bzw. Phenylhydrazin versetzt, unter MW-Bestrahlung 15 Min bei 150 °C gerührt, eingedampft und mit HV getrocknet.

Spezifische Angaben zu Reaktionszeit, Temperatur, Reinigung sowie Abweichungen von der allgemeinen Vorschrift sind bei den jeweiligen Verbindungen im Einzelnen aufgeführt.

4.5.1 Isocyanate

1-(6,6-Dimethylbicyclo[3.1.1]hept)-2-en-2-yl)prop-2-in-1-yl-phenylcarbamate

8-32



Nach Vorschrift 4.4(a) wurde aus 100 mg **A8** (0.56 mmol) und 66 mg Phenylisocyanat (0.56 mmol) Verbindung **8-32** als Rohprodukt erhalten. MW 5 Min 170 °C. Es erfolgte eine SC Reinigung (DEE:Pentan 1:9);

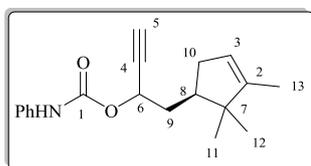
Ausbeute 40 mg (0.14 mmol, 25 % der theoretischen Ausbeute); untrennbares Diastereomergemisch dr = 1 : 4.3

(C₁₉H₂₁NO₂): ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.43-7.39 (m, 4H, *Ph*), 7.35-7.30 (m, 4H, *Ph*), 6.81 (br s, 1H, *Ph*), 6.67 (br s, 1H, *Ph*), 5.74 (d, J= 1.8 Hz, 1H), 5.57 (d, J= 8.1 Hz, 1H), 5.54 (t, J= 2.4 Hz, 1H), 3.26 (t, J= 5.6 Hz, 1H), 3.22 (t, J= 5.4 Hz, 1H), 3.10 (d, J= 2.3 Hz, 1H), 3.05 (dd, J= 2.4, 1.0 Hz, 1H), 2.64-2.60 (m, 1H), 2.55 (d, J= 2.2 Hz, 1H), 2.54 (d, J= 2.2 Hz, 1H), 2.51-2.48 (m, 1H), 2.44 (ddt, J= 15.1, 8.1, 2.0 Hz, 1H), 2.09-2.04 (m, 2H), 1.97 (ddd, J= 15.2, 4.3, 0.9 Hz, 1H), 1.84-1.81 (m, 1H), 1.63 (d, J= 10.2 Hz, 1H), 1.51 (d, J= 10.5 Hz, 1H), 1.36 (s, 3H), 1.35 (s, 3H), 0.83 (s, 3H), 0.74 ppm (s, 3H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 157.4 + 157.2 (C, *C1*), 153.1 + 153.0 (C, *C2*), 137.8 + 137.7 (C, *Ph*), 129.1 + 129.0 (2 CH, *Ph*), 123.6 + 123.4 (CH, *C3*), 118.7 (br 2 CH, *Ph*), 108.1 + 101.3 (CH), 82.3 + 81.2 (CH, *C10*), 80.5 + 80.3 (C, *C11*),

69.3 + 66.4 (CH, *C12*), 47.5 (2 CH), 42.7 + 41.5 (C, *C14*), 39.9 + 39.6 (CH), 33.2 + 32.0 (CH₂), 27.0 + 25.8 (CH₂), 26.0 + 25.9 (CH₃), 21.8 + 20.9 ppm (CH₃); **IR** (ATR): ν = 3305 (w), 3138 (w), 3060 (w), 2936 (w), 2869 (w), 1701 (m), 1599 (m), 1526 (m), 1501 (m), 1442 (m), 1385 (w), 1368 (w), 1311 (m), 1209 (s), 1145 (m), 1106 (w), 1079 (m), 1043 (m), 1025 (m), 997 (m), 981 (w), 899 (w), 848 (w), 825 (w), 804 (w), 751 (m), 691 (m), 638 (m), 607 (m), 561 (w), 505 cm⁻¹ (m); **MS** (EI): m/z (%) = 295 [*M*]⁺ (<10), 182 (12), 176 (29), 159 (76), 158 (100), 144 (55), 143 (96), 138 (71), 133 (23), 131 (43), 130 (55), 129 (79), 128 (61), 119 (66), 117 (86), 116 (92), 115 (95), 107 (85), 105 (48), 103 (80), 88 (76), 86 (79), 79 (50), 77 (85), 65 (43); **HRMS** (EI): m/z berechnet für C₁₉H₂₁NO₂: 295.1572 [*M*]⁺; gefunden: 295.1567.

1-((*R*)-2,2,3-trimethylcyclopent-3-en-1-yl)but-3-yn-2-yl-phenylcarbamate

11-32



Nach Vorschrift 4.4(a) wurde aus 50 mg **A11** (0.28 mmol) und 33 mg Phenylisocyanat (0.28 mmol) Verbindung **11-32** als Rohprodukt erhalten. MW 5 Min 170 °C

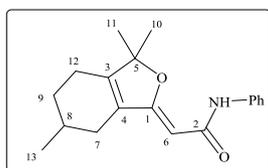
Als Ausbeute wurden 80 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt. Untrennbares Diastereomergemisch dr = 1 : 1.1

Die Charakterisierung erfolgte anhand des ¹³C- Spektrums.

(C₁₉H₂₃NO₂): ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃+CD₃OD): δ = 153.4 (C, *C1*), 148.0 (C, *C2*), 138.7 (C, *Ph*), 128.8 (2 CH, *Ph*), 128.7 (2 CH, *Ph*), 128.0 (CH, *Ph*), 119.1 (CH, *C3*), 81.2 (C, *C4*), 73.9 (CH, *C5*), 64.8 (CH), 50.3 (CH), 46.7 (C, *C8*), 35.2 (CH₂), 35.0 (CH₂), 25.2 (CH₃), 19.6 (CH₃), 12.4 ppm (CH₃); **HRMS** (EI): m/z berechnet für C₁₉H₂₃NO₂: 297.1729 [*M*]⁺; gefunden: 297.1719.

(*Z*)-*N*-Phenyl-2-(3,3,6-trimethyl-4,5,6,7-terhydroisobenzofuran-1(*3H*)-yliden)acetamid

1-34



Nach Vorschrift 4.4(a) wurde aus 500 mg **A1** (2.81 mmol) und 336 mg Phenylisocyanat (2.81 mmol) Verbindung **1-34** als Rohprodukt erhalten. Es erfolgte eine SC Reinigung (DEE:Pentan 1:9) MW 5 Min 170 °C

Ausbeute 317 mg (1.07 mmol, 38 % der theoretischen Ausbeute)

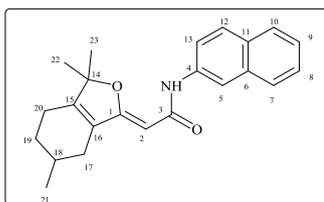
Biologische Untersuchungen (Substanz wurde in 10 % DMSO / 90 % MeOH gelöst, Messung erfolgte über 5 Tage)

L929: 2 µg/l (6.7 µM)**KB3.1:** 30 µg/l (101 µM)**MCF-7:** 13 µg/l (44 µM)**FS4-LTM:** 90 µg/l (303 µM)

($C_{19}H_{23}NO_2$): **1H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.94 (br s, 1H, *NH*), 7.50 (dd, J = 8.7, 1.0 Hz, 1H), 7.28-7.24 (m, 2H), 7.17-7.15 (m, 2H), 7.01-6.91 (m, 1H), 4.77 (s, 1H, *H6*), 1.41 (s, 3H), 1.40 (s, 3H), 1.25-1.19 (m, 2H), 1.18-1.16 (m, 4H), 0.98 ppm (d, J = 6.7 Hz, 3H, *H13*); **^{13}C NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 165.4 (C), 165.1 (C), 153.2 (C, *C3*), 139.4 (C, *Ph*), 139.0 (C, *C4*), 128.8 (2 CH, *Ph*), 128.7 (CH, *Ph*), 119.9 (2 CH, *Ph*), 94.0 (C, *C5*), 90.4 (CH, *C6*), 30.1 (CH_2), 28.2 (CH, *C8*), 28.1 (CH_2), 25.4 (CH_3 , *C10/C11*), 25.3 (CH_3 , *C10/C11*), 21.5 (CH_2), 21.0 ppm (CH_3 , *C13*); **MS** (EI): m/z (%) = 297 [M]⁺ (<10), 206 (13), 205 (100), 121 (13), 119 (18), 103 (37), 93 (34), 91 (14), 73 (18); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{19}H_{23}NO_2$: 297.1729 [M]⁺; gefunden: 297.1731.

(Z)-N-(Naphthalen-2-yl)-2-(3,3,6-trimethyl-4,5,6,7-tetrahydroisobenzofuran-1(3H)-yliden)acetamid

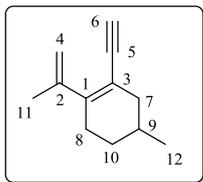
1-34-Naph



Nach Vorschrift 4.4(a) wurde aus 100 mg **A1** (0.56 mmol) und 87 mg Naphthylisocyanat (0.56 mmol) Verbindung **1-34-Naph** als Rohprodukt erhalten. MW 5 Min 170 °C. Es erfolgte eine SC Reinigung (DEE:Pentan 1:9)

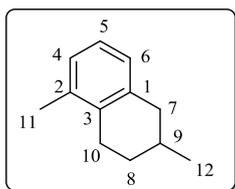
Ausbeute 40 mg (0.12 mmol, 21% der theoretischen Ausbeute)

($C_{23}H_{25}NO_2$): **1H NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 9.71 (br s, 1H, *NH*), 8.38 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 8.04 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.88-7.87 (m, 1H), 7.62 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.54-7.48 (m, 3H), 5.00 (s, 1H), 2.82-2.22 (m, 3H), 1.89-1.72 (m, 4H), 1.57 (s, 3H), 1.56 (s, 3H), 1.09 ppm (s, 3H); **^{13}C NMR** (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 165.5 (C, *C1*), 165.0 (C, *C3*), 153.1 (C, *C4*), 134.1 (C), 133.9 (C), 128.3 (CH), 128.2 (C), 126.3 (CH), 125.9 (C), 125.6 (CH), 125.5 (CH), 123.6 (CH), 120.3 (CH), 118.2 (CH), 94.3 (C, *C14*), 91.0 (CH, *C2*), 30.1 (CH_2), 28.2 (CH, *C18*), 28.1 (CH_2), 25.6 (CH_3 , *C22/C23*), 25.5 (CH_3 , *C22/C23*), 21.6 (CH_2), 21.1 ppm (CH_3 , *C21*); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{23}H_{25}NO_2$: 347.1885 [M]⁺; gefunden: 347.1885.

1-Ethynyl-2-(prop-1-en-2-yl)cyclohex-1-en**1-42**

50 mg **A1** (0.28 mmol) wurden mit 280 μ l 0.4 M $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (bzw. TFA) (4 mol%) in der MW für 5 Min bei 170 °C umgesetzt. Verbindung **1-42** wird im Rohprodukt identifiziert.

($\text{C}_{12}\text{H}_{16}$): $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 5.01-4.98 (m, 1H, *H4a*), 4.98-4.97 (m, 1H, *H4b*), 2.98 (s, 1H, *H6*), 2.22-2.21 (m, 2H), 1.92-1.91 (m, 3H, *H11*), 1.74-1.66 (m, 3H), 1.26-1.22 (m, 2H), 0.98 ppm (d, $J = 6.6$ Hz, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 147.8$ (C), 145.9 (C), 130.5 (C), 113.5 (CH_2), 84.0 (C), 78.8 (CH), 39.4 (br CH_2), 30.3 (CH_2), 29.3 (CH_2), 28.0 (CH_2), 21.3 ppm (CH_3).

2,5-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalen**1-35**

50 mg **A1** (0.28 mmol) wurden mit 2.5 mg **KA-2** (2 mol%), 280 μ l 0.4 M $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (bzw. TFA) (4 mol%) in der MW für 5 Min bei 170 °C umgesetzt. Verbindung **1-35** wird als Rohprodukt erhalten. Es erfolgte eine SC Reinigung (DEE:Pentan 1:9)

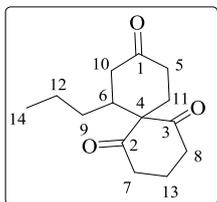
Ausbeute 20 mg (0.12 mmol, 43 % der theoretischen Ausbeute)

($\text{C}_{12}\text{H}_{16}$): $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.04$ -6.93 (m, 3H), 2.84-2.73 (m, 2H), 2.61-2.58 (m, 1H), 2.45-2.43 (m, 1H), 2.23 (s, 3H), 1.98-1.93 (m, 1H), 1.84-1.81 (m, 1H), 1.46-1.38 (m, 1H), 1.07 ppm (d, $J = 6.5$ Hz, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 136.8$ (C), 136.3 (C), 135.1 (C), 126.9 (CH), 126.8 (CH), 125.1 (CH), 38.7 (CH_2), 31.6 (CH_2), 28.8 (CH), 26.7 (CH_2), 21.8 (CH_3), 19.6 ppm (CH_3); **MS** (EI): m/z (%) = 160 [M]⁺ (100), 145 (84), 131 (11), 129 (16), 128 (21), 118 (89), 117 (31), 115 (27), 105 (41), 91 (17); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}$: 160.1252 [M]⁺; gefunden: 160.1246.

4.5.2 1,3-Dicarbonylverbindungen

7-Propylspiro[5.5]undecan-1,5,9-trion

13-10a



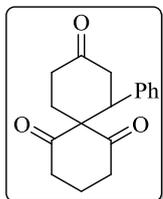
Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 100 mg **A13** (0.81 mmol) und 91 mg 1,3-Cyclohexandion **a** (1 eq, 0.81 mmol) Verbindung **13-10a** als Rohprodukt erhalten. MW 15 Min 170 °C. Es erfolgte eine SC Reinigung (DEE:Pentan 1:4)

Ausbeute 85 mg (0.36 mmol, 45 % der theoretischen Ausbeute)

($C_{14}H_{20}O_3$): $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.76$ (ddd, $J = 15.8, 9.9, 5.9$ Hz, 1H), 2.66-2.59 (m, 6H), 2.53-2.48 (m, 1H), 2.34-2.29 (m, 2H), 2.19-2.14 (m, 1H), 2.01-1.93 (m, 2H), 1.89-1.83 (m, 1H), 1.38-1.33 (m, 1H), 1.21-1.07 (m, 1H), 1.00 (dddd, $J = 10.4, 7.8, 5.2, 2.6$ Hz, 1H), 0.79 ppm (t, $J = 7.3$, 3H, *H14*); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 209.8$ (C), 209.6 (C), 208.8 (C), 68.5 (C, C4), 41.9 (CH_2), 41.7 (CH, C6), 38.8 (CH_2), 38.1 (CH_2), 37.1 (CH_2), 33.4 (CH_2), 28.5 (CH_2), 20.3 (CH_2), 17.7 (CH_2), 13.8 ppm (CH_3); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{12}H_{16}$: 236.1412 [M] $^+$; gefunden: 236.1412.

7-Phenylspiro[5.5]undekan-1,5,9-trion

14-10a



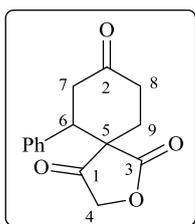
Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 100 mg **A14** (0.63 mmol) und 71 mg 1,3-Cyclohexandion **a** (1 eq, 0.63 mmol) Verbindung **14-10a** als Rohprodukt erhalten. MW 15 Min 170 °C. Es erfolgte eine SC Reinigung (DEE:Pentan 1:4)

Ausbeute 143 mg (0.53 mmol, 85 % der theoretischen Ausbeute)

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[11]

6-Phenyl-2-oxaspiro[4.5]decan-1,4,8-trion

14-10d



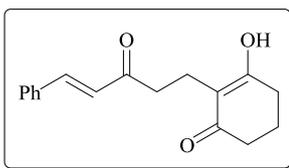
Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 100 mg **A14** (0.63 mmol) und 63 mg Tetronsäure **d** (1 eq, 0.63 mmol) Verbindung **14-10d** als Rohprodukt erhalten. MW 15 Min 170 °C. Es erfolgte eine SC Reinigung (DEE:Pentan 1:4)

Ausbeute 40 mg (0.16 mmol, 25 % der theoretischen Ausbeute); untrennbares Diastereomergemisch; dr 1 : 9.5

($C_{15}H_{14}O_4$): $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.34\text{--}7.32$ (m, 6H, *Ph*), 7.16–7.14 (m, 4H, *Ph*), 4.40 (d, $J=17.2$ Hz, 2H), 4.38 (d, $J=17.2$ Hz, 2H), 3.70 (d, $J=17.0$ Hz, 1H), 3.61 (d, $J=4.1$ Hz, 1H), 3.59 (d, $J=4.0$ Hz, 1H), 3.45 (t, $J=14.7$ Hz, 1H), 3.04–2.98 (m, 2H), 2.56–2.51 (m, 4H), 2.36 (dt, $J=14.1, 5.1$ Hz, 2H), 2.21 ppm (ddd, $J=14.3, 6.2, 2.6$ Hz, 2H); *Hauptisomer* $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 210.2$ (C, C1), 207.2 (C, C2), 175.5 (C, C3), 136.3 (C, *Ph*), 129.3 (2 CH, *Ph*), 129.0 (CH, *Ph*), 127.5 (2 CH, *Ph*), 72.3 (CH_2), 51.9 (C, C5), 48.5 (CH, C6), 41.6 (CH_2), 35.5 (CH_2), 30.0 ppm (CH_2); **IR** (ATR): $\nu = 2938$ (w), 1789 (m), 1744 (s), 1715 (s), 1602 (w), 1495 (w), 1435 (m), 1425 (m), 1307 (w), 1255 (m), 1238 (m), 1212 (m), 1126 (m), 1062 (m), 1045 (m), 983 (m), 903 (m), 771 (m), 700 (m), 677 (m), 647 (w), 578 (w), 545 (w), 495 cm^{-1} (m); **MS** (ED): m/z (%) = 258 [M]⁺ (85), 131 (32), 126 (22), 104 (100); **HRMS** (ED): m/z berechnet für $C_{15}H_{14}O_4$: 258.0892 [M]⁺; gefunden: 258.0887.

(*E*)-3-Hydroxy-2-(3-oxo-5-phenylpent-4-en-1-yl)cyclohex-2-en-1-on

14-43a



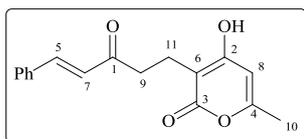
Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 100 mg **A14** (0.63 mmol) und 71 mg 1,3-Cyclohexandion **a** (1 eq, 0.63 mmol) Verbindung **14-43a** als Nebenprodukt erhalten.

Als Ausbeute wurden 10 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[11]

(*E*)-4-Hydroxy-6-methyl-3-(3-oxo-5-phenylpent-4-en-1-yl)-2*H*-pyran-2-on

14-43b



Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 100 mg **A14** (0.63 mmol) und 80 mg 4-Hydroxy-6-methyl-2*H*-pyran-2-on **b** (1 eq, 0.63 mmol) Verbindung **14-43b** als Rohprodukt erhalten. MW 15 Min 170 °C. Es erfolgte eine SC Reinigung (DEE:Pentan 1:4).

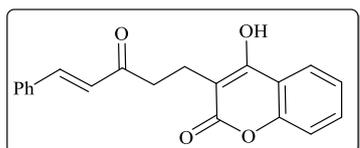
Ausbeute 40 mg (0.14 mmol, 23 % der theoretischen Ausbeute)

($C_{17}H_{16}O_4$): $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$): $\delta = 10.43$ (br s, 1H, *OH*), 7.58 (d, $J=16.1$ Hz, 1H), 7.48–7.46 (m, 2H), 7.32–7.31 (m, 3H), 6.68 (d, $J=16.1$ Hz, 1H), 5.82 (br s, 1H), 2.96 (t, $J=6.3$ Hz, 2H), 2.65 (t, $J=6.2$ Hz, 2H), 2.10 ppm (s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$): $\delta = 203.2$ (C, C1), 166.7 (C), 166.6 (C), 160.5 (C), 144.5 (CH, C5), 134.0 (C, *Ph*), 131.0 (CH, C6), 129.0 (2 CH, *Ph*), 128.5 (2 CH, *Ph*), 125.2 (CH, *Ph*), 101.5 (C, C7), 101.3 (CH, C8), 39.2 (CH_2 , C9), 19.5 (CH_3 , C10), 17.4 ppm (CH_2); **IR** (ATR): $\nu = 2922$ (w), 2660 (w), 1701 (w), 1648 (s), 1573 (s), 1495 (w), 1448

(s), 1406 (s), 1386 (m), 1328 (m), 1312 (m), 1274 (s), 1244 (m), 1205 (m), 1180 (m), 1123 (m), 1059 (m), 1018 (w), 994 (m), 971 (m), 957 (w), 922 (w), 887 (w), 839 (m), 744 (m), 729 (m), 688 (s), 646 (m), 587 (m), 517 cm^{-1} (w); **MS** (EI): m/z (%) = 284 $[M]^+$ (73), 153 (100), 140 (86), 131 (88), 103 (43); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{17}H_{16}O_4$: 284.1049 $[M]^+$; gefunden: 284.1043.

(E)-3-(3-oxo-5-phenylpent-4-en-1-yl)-chroman-2,4-dion

14-43c



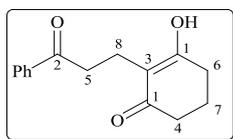
Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 100 mg **A14** (0.63 mmol) und 102 mg 4-Hydroxycumarin **c** (1 eq, 0.63 mmol) Verbindung **14-43c** als Rohprodukt erhalten. MW 15 Min 170 °C. Es erfolgte eine SC Reinigung (DEE:Pentan 1:4).

Ausbeute 81 mg (0.25 mmol, 40 % der theoretischen Ausbeute)

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[11]

3-Hydroxy-2-(3-oxo-3-phenylpropyl)cyclohex-2-en-1-on

15-43a



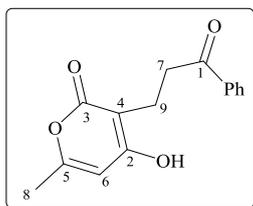
Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 100 mg **A15** (0.76 mmol) und 85 mg 1,3-Cyclohexandion **a** (1 eq, 0.76 mmol) Verbindung **15-43a** als Rohprodukt erhalten und konnte nicht mittels SC-Reinigung isoliert werden. MW 15 Min 170 °C.

Als Ausbeute wurden 60 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

($C_{15}H_{16}O_3$): $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.97-7.12 (m, 5H, *Ph*), 3.24 (t, J = 5.9 Hz, 2H), 2.65 (t, J = 5.9 Hz, 2H), 2.39-2.32 (m, 4H), 1.89-1.85 ppm (m, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 204.1 (2 C, *CI*), 191.7 (C, *C2*), 137.8 (C, *Ph*), 133.1 (CH, *Ph*), 128.7 (2 CH, *Ph*), 128.6 (2 CH, *Ph*), 114.3 (C, *C3*), 38.2 (CH_2), 32.8 (br 2 CH_2), 21.1 (CH_2), 15.9 ppm (CH_2); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{15}H_{16}O_3$: 244.1099 $[M]^+$; gefunden: 244.1091.

4-Hydroxy-6-methyl-3-(3-oxo-3-phenylpropyl)-2H-pyran-2-on

15-43b



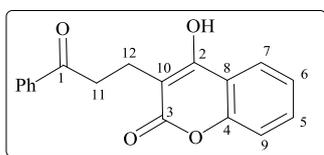
Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 100 mg **A15** (0.76 mmol) und 95 mg 4-Hydroxy-6-methyl-2H-pyran-2-on **b** (1 eq, 0.76 mmol) Verbindung **15-43b** als Rohprodukt erhalten. MW 15 Min 170 °C. Es erfolgte eine SC Reinigung (DEE:Pentan 1:3).

Ausbeute 66 mg (0.26 mmol, 39 % der theoretischen Ausbeute)

($C_{15}H_{14}O_4$): $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 10.4 (br s, 1H, *OH*), 8.00 (dd, J = 8.4, 1.1 Hz, 2H, *Ph*), 7.59 (tt, J = 7.3, 1.1, Hz, 1H, *Ph*), 7.48 (t, J = 7.9 Hz, 2H, *Ph*), 5.93 (br s, 1H, *H6*), 3.37 (t, J = 6.2 Hz, 2H, *H7*), 2.83 (t, J = 6.1 Hz, 2H, *H9*), 2.20 ppm (s, 3H, *H8*); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 200.7 (C, *C1*), 164.1 (C, *C2*), 164.0 (C, *C3*), 158.0 (C, *C4*), 133.3 (C, *Ph*), 131.5 (CH, *Ph*), 126.2 (2 CH, *Ph*), 125.9 (2 CH, *Ph*), 99.1 (C, *C5*), 98.8 (CH, *C6*), 34.9 (CH_2 , *C7*), 17.1 (CH_3 , *C8*), 14.8 ppm (CH_2 , *C9*); **HRMS** (ED): m/z berechnet für $C_{15}H_{14}O_4$: 258.089 [M] $^+$; gefunden: 258.0823.

4-Hydroxy-3-(3-oxo-3-phenylpropyl)-2*H*-chromen-2on

15-43c



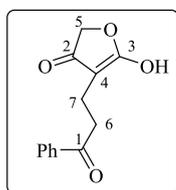
Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 100 mg **A15** (0.76 mmol) und 123 mg 4-Hydroxycumarin **c** (1 eq, 0.76 mmol) Verbindung **15-43c** als Rohprodukt erhalten. MW 15 Min 170 °C. Es erfolgte eine SC Reinigung (DEE:Pentan 1:9).

Ausbeute 30 mg (0.01 mmol, 15 % der theoretischen Ausbeute)

($C_{18}H_{14}O_4$): $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 10.72 (br s, 1H, *OH*), 8.00 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.93 (br d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.87 (br d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.58-7.56 (m, 1H), 7.49 (tt, J = 8.2, 1.1 Hz, 1H), 7.45 (td, J = 7.1, 1.1 Hz, 2H), 7.30-7.26 (m, 1H), 3.48 (dd, J = 7.1, 4.9 Hz, 2H), 3.01-2.96 ppm (m, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 204.2 (C, *C1*), 164.5 (C), 162.0 (C), 152.5 (C, *C4*), 135.4 (C, *Ph*), 134.4 (CH, *Ph*), 131.7 (CH, *C5*), 128.8 (2 CH, *Ph*), 128.6 (2 CH, *Ph*), 123.9 (CH, *C6*), 123.7 (CH, *C7*), 116.2 (C, *C8*), 116.2 (CH, *C9*), 104.3 (C, *C10*), 37.8 (CH_2 , *C11*), 17.8 ppm (CH_2 , *C12*); **HRMS** (ED): m/z berechnet für $C_{18}H_{14}O_4$: 294.089 [M] $^+$; gefunden: 294.0881.

5-Hydroxy-4-(3-oxo-3-phenylpropyl)furan-3(2*H*)-on

15-43d



Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 100 mg **A15** (0.76 mmol) und 123 mg Tetronsäure **d** (1 eq, 0.76 mmol) Verbindung **15-43d** als Rohprodukt erhalten. MW 15 Min 170 °C. Es erfolgte eine SC Reinigung (DEE:Pentan 2:3).

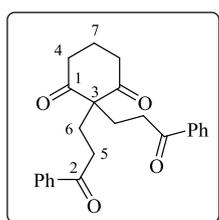
Ausbeute 68 mg (0.29 mmol, 40 % der theoretischen Ausbeute)

($C_{13}H_{12}O_4$): $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 10.27 (br s, 1H, *OH*), 8.01-7.99 (m, 2H, *Ph*), 7.64 (tt, J = 7.7, 1.1 Hz, 1H, *Ph*), 7.50 (ddt, J = 8.1, 7.3, 1.5 Hz, 2H, *Ph*), 4.57 (s, 2H, *H5*), 3.33-3.32 (m, 2H, *H6*), 2.60 ppm (br t, J = 5.5 Hz, 2H, *H7*); $^{13}\text{C NMR}$ (150

MHz, CDCl₃): δ = 204.3 (C, C1), 175.4 (C, C2), 173.9 (C, C3), 135.6 (C, Ph), 134.5 (CH, Ph), 128.9 (2 CH, Ph), 128.5 (2 CH, Ph), 101.0 (C, C4), 66.8 (CH₂, C5), 37.7 (CH₂, C6), 14.6 ppm (CH₂, C7); **MS** (EI): m/z (%) = 232 [M]⁺ (69), 217 (20), 215 (20), 214 (80), 199 (31), 186 (22), 171 (18), 161 (30), 133 (32), 128 (37), 127 (96), 121 (43), 120 (82), 109 (24), 106 (71), 105 (100), 78 (69), 77 (96); **HRMS** (EI): m/z berechnet für C₁₃H₁₂O₄: 232.0736 [M]⁺; gefunden: 232.0730.

2,2-Bis-(3-oxo-3-phenylpropyl)cyclohexan-1,3-dion

15-44a



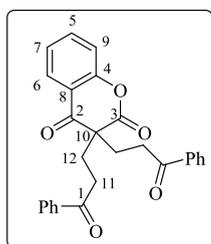
Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 100 mg **A15** (0.76 mmol) und 85 mg 1,3-Cyclohexandion **a** (1 eq, 0.76 mmol) Verbindung **15-44a** nach der SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:4) des Rohproduktes erhalten. MW 15 Min 170 °C.

Ausbeute 68 mg (0.18 mmol, 25 % der theoretischen Ausbeute)

(C₂₄H₂₄O₄): **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.99-7.95 (m, 2H), 7.91 (dd, J=8.4, 1.1 Hz, 2H), 7.59-7.53 (m, 2H), 7.48-7.43 (m, 4H), 3.40 (dd, J= 6.8, 5.3 Hz, 1H), 3.10 (t, J= 6.2 Hz, 1H), 2.92-2.88 (m, 3H), 2.76 (t, J= 6.6 Hz, 2H), 2.44 (t, J= 7.3 Hz, 2H), 2.27 (t, J= 7.3 Hz, 2H), 2.06 (t, J= 6.8 Hz, 1H), 1.99-1.94 ppm (m, 2H); **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 209.8 (2 C, C1), 199.1 (2 C, C2), 136.6 (2 C, Ph), 133.2 (2 CH, Ph), 128.6 (4 CH, Ph), 128.1 (4 CH, Ph), 38.4 (2 CH₂), 33.4 (2 CH₂), 28.5 (2 CH₂), 17.3 ppm (CH₂); **MS** (EI): m/z (%) = 376 [M]⁺ (15), 359 (46), 358 (87), 330 (25), 302 (24), 289 (72), 285 (35), 271 (21), 257 (57), 256 (72), 253 (27), 244 (49), 243 (57), 239 (43), 238 (32), 229 (57), 215 (30), 211 (35), 197 (67), 184 (51), 161 (63), 159 (26), 157 (32), 139 (62), 133 (59), 123 (27), 120 (78), 115 (29), 106 (75), 105 (100), 91 (44), 78 (63), 77 (97); **HRMS** (EI): m/z berechnet für C₂₄H₂₄O₄: 376.1675 [M]⁺; gefunden: 376.1699.

3,3-Bis(3-oxo-3-phenylpropyl)chroman-2,4,dion

15-44c



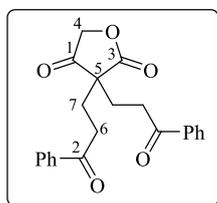
Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 100 mg **A15** (0.76 mmol) und 123 mg 4-Hydroxycumarin **c** (1 eq, 0.76 mmol) Verbindung **15-44c** als Rohprodukt erhalten. MW 15 Min 170 °C. Es erfolgte eine SC Reinigung (DEE:Pentan 1:9).

Ausbeute 15 mg (0.04 mmol, 5 % der theoretischen Ausbeute)

($C_{27}H_{22}O_5$): $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.06 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 7.98 (dd, J = 8.4, 1.1 Hz, 1H), 7.91 (ddd, J = 8.0, 6.3, 1.5 Hz, 1H), 7.83 (dd, J = 8.3, 1.3, 1H), 7.65 (ddd, J = 8.8, 7.3, 1.8 Hz, 2H), 7.43-7.42 (m, 2H), 7.38 (dt, J = 7.7, 1.5 Hz, 2H), 7.28-7.26 (m, 2H), 7.25-7.21 (m, 2H), 3.02-2.99 (m, 4H), 2.54-2.38 ppm (m, 4H); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 198.3 (2 C, *C1*), 192.9 (C, *C2*), 169.8 (C, *C3*), 154.6 (C, *C4*), 137.3 (CH, *C5*), 136.4 (2 C, *Ph*), 133.3 (2 CH, *Ph*), 128.6 (4 CH, *Ph*), 128.0 (4 CH, *Ph*), 127.5 (CH, *C6*), 125.3 (CH, *C7*), 118.5 (C, *C8*), 117.6 (CH, *C9*), 59.8 (C, *C10*), 33.4 (2 CH_2 , *C11*), 30.4 ppm (2 CH_2 , *C12*); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{27}H_{22}O_5$: 426.1467 [M] $^+$; gefunden: 426.1473.

3,3-Bis-(3-oxo-3-phenylpropyl)furan-3(2*H*,5*H*)-dion

15-44d



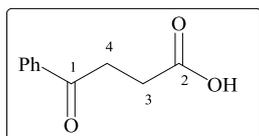
Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 100 mg **A15** (0.76 mmol) und 123 mg Tetronsäure **d** (1 eq, 0.76 mmol) Verbindung **15-44d** als Rohprodukt erhalten. MW 15 Min 170 °C. Es erfolgte eine SC Reinigung (DEE:Pentan 2:3).

Ausbeute 15 mg (0.04 mmol, 6 % der theoretischen Ausbeute)

($C_{22}H_{20}O_5$): $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.92 (dd, J = 8.4, 1.5 Hz, 4H, *Ph*), 7.58 (tt, J = 7.3, 1.5 Hz, 2H, *Ph*), 7.48-7.46 (m, 4H, *Ph*), 4.79 (s, 2H, *H4*), 3.20-3.07 (m, 4H, *H6*), 2.33-2.23 ppm (m, 4H, *H7*); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 208.5 (C, *C1*), 198.6 (2 C, *C2*), 176.1 (C, *C3*), 136.1 (2 C, *Ph*), 133.6 (2 CH, *Ph*), 128.7 (4 CH, *Ph*), 128.0 (4 CH, *Ph*), 72.9 (CH_2 , *C4*), 49.9 (C, *C5*), 32.5 (2 CH_2 , *C6*), 28.4 ppm (2 CH_2); **IR** (ATR): ν = 3348 (w), 3061 (w), 3029 (w), 2931 (w), 2870 (w), 1798 (w), 1749 (s), 1679 (s), 1597 (m), 1580 (m), 1493 (w), 1448 (m), 1414 (w), 1370 (m), 1342 (m), 1318 (m), 1277 (m), 1213 (m), 1179 (m), 1114 (m), 1042 (m), 1001 (m), 978 (m), 933 (w), 893 (w), 846 (w), 741 (m), 688 cm^{-1} (s); **MS** (EI): m/z (%) = 364 [M] $^+$ (31), 346 (64), 318 (37), 259 (32), 244 (22), 241 (25), 232 (86), 231 (37), 226 (22), 214 (21), 199 (13), 187 (13), 159 (40), 133 (82), 127 (64), 120 (58), 106 (83), 105 (100); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{22}H_{20}O_5$: 364.1311 [M] $^+$; gefunden: 364.1305.

4-Oxo-4-phenylbutansäure

15-45



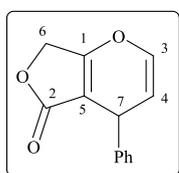
Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 100 mg **A15** (0.76 mmol) und 85 mg 1,3-Cyclohexandion **a** (1 eq, 0.76 mmol) Verbindung **15-45** nach der SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:4) des Rohproduktes erhalten. MW 15 Min 170 °C.

Ausbeute 20 mg (0.11 mmol, 15 % der theoretischen Ausbeute)

($C_{10}H_{10}O_3$): $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.99$ (br s, 1H, *OH*), 8.10-8.00 (m, 2H, *Ph*), 7.59 (tt, $J = 7.4, 1.2$ Hz, 1H, *Ph*), 7.51-7.46 (m, 2H, *Ph*), 3.34 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.84 ppm (t, $J = 6.6$ Hz, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 197.9$ (C), 178.6 (C), 136.4 (C, *Ph*), 133.4 (CH, *Ph*), 128.7 (2 CH, *Ph*), 128.1 (2 CH, *Ph*), 33.2 (CH_2), 28.0 ppm (CH_2); **MS** (EI): m/z (%) = 236 (35), 179 (20), 178 [M]⁺ (81), 161 (48), 137 (22), 133 (28), 122 (74), 106 (81), 105 (100), 78 (62), 77 (92), 76 (35), 74 (23), 55 (45), 51 (85); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{10}H_{10}O_3$: 178.0630 [M]⁺; gefunden: 178.0624.

4-Phenyl-4,7-dihydro-5H-furo[3,4-*b*]pyran-5-on

15-4d



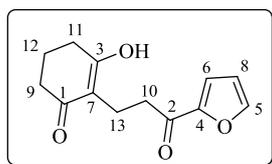
Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 100 mg **A15** (0.76 mmol) und 123 mg Tetronsäure **d** (1 eq, 0.76 mmol) Verbindung **15-4d** als Rohprodukt erhalten. MW 15 Min 170 °C. Es erfolgte eine SC Reinigung (DEE:Pentan 2:3).

Ausbeute 15 mg (0.07 mmol, 10 % der theoretischen Ausbeute)

($C_{13}H_{10}O_3$): $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.31$ -7.21 (m, 5H, *Ph*), 6.62 (dd, $J = 6.2, 1.5$ Hz, 1H, *H3*), 5.15 (dd, $J = 6.1, 3.9$ Hz, 1H), 4.70-4.68 (m, 1H), 4.31-4.30 ppm (m, 1H, *H7*); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 171.1$ (C), 168.4 (C), 141.6 (C, *Ph*), 139.4 (CH, *C3*), 128.7 (2 CH, *Ph*), 128.0 (2 CH, *Ph*), 127.4 (CH, *Ph*), 108.4 (CH, *C4*), 103.9 (C, *C5*), 65.7 (CH_2 , *C6*), 34.1 ppm (CH, *C7*); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{13}H_{10}O_3$: 214.0630 [M]⁺; gefunden: 214.0636.

2-(3-(Furan-2-yl)-3-oxopropyl)-3-hydroxycyclohex-2-en-1-on

18-43a



Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 100 mg **A18** (0.82 mmol) und 91 mg Cyclohexandion **a** (1 eq, 0.82 mmol) Verbindung **18-43a** als Rohprodukt erhalten. MW 15 Min 170 °C. Es erfolgte eine SC Reinigung (DEE:Pentan 1:4).

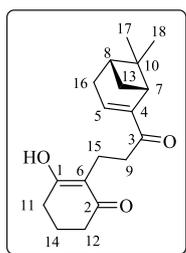
Ausbeute 60 mg (0.26 mmol, 31 % der theoretischen Ausbeute)

($C_{13}H_{14}O_4$): $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.49$ (br s, 1H, *OH*), 7.56 (dd, $J = 1.7, 0.7$ Hz, 1H, *H5*), 7.23 (dd, $J = 3.7, 0.7$ Hz, 1H, *H6*), 6.50 (dd, $J = 3.7, 1.7$ Hz, 1H, *H8*), 3.10-3.07 (m, 2H), 2.56-2.53 (m, 2H), 2.34 (td, $J = 6.4, 1.7$ Hz, 2H), 1.84 (quin, $J = 6.5$ Hz, 2H), 1.14 ppm (t, $J = 7.0$ Hz, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 204.0$ (C), 191.4 (C), 187.1 (br C, *C3*), 151.8 (C, *C4*), 147.5 (CH, *C5*), 119.2 (CH), 114.6 (C), 112.6 (CH, *C8*), 39.8 (CH_2), 37.7 (CH_2), 21.1 (CH_2), 20.3 (CH_2), 15.0 ppm (CH_2); **IR** (ATR):

$\nu = 3119$ (w), 2944 (m), 2891 (m), 2649 (m), 1723 (w), 1675 (m), 1563 (s), 1465 (m), 1382 (s), 1357 (s), 1280 (m), 1262 (m), 1230 (m), 1182 (s), 1162 (s), 1137 (s), 1069 (m), 1031 (m), 1003 (m), 906 (m), 882 (m), 837 (m), 793 (w), 754 (m), 729 (m), 572 cm^{-1} (w); **MS** (EI): m/z (%) = 235 (15), 234 $[M]^+$ (87), 217 (59), 139 (73), 110 (100), 95 (79); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{13}H_{14}O_4$: 234.0892 $[M]^+$; gefunden: 234.0887.

2-(3-((1*R*,5*S*)-6,6-Dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-en-2-yl)-3-oxopropyl)cyclohexan-1,3-dion

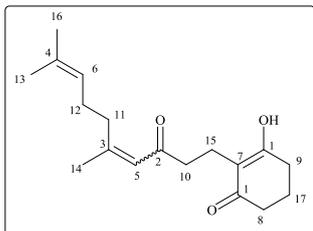
8-43a



Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 100 mg **A8** (0.56 mmol) und 54 mg 1,3-Cyclohexandion **a** (1 eq, 0.56 mmol) Verbindung **8-43a** als Rohprodukt erhalten. MW 15 Min 170 °C. Es erfolgte eine SC Reinigung (DEE:Pentan 1:4).

Ausbeute 32 mg (0.11 mmol, 20 % der theoretischen Ausbeute)

($C_{18}H_{24}O_3$): **$^1\text{H NMR}$** (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.75$ - 6.73 (m, 1H, *H*5), 3.02-2.95 (m, 4H), 2.88 (td, $J = 5.7, 1.4$ Hz, 1H), 2.69 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H), 2.56-2.50 (m, 2H), 2.48 (dt, $J = 19.8, 3.2$ Hz, 1H), 2.44-2.40 (m, 2H), 2.19-2.17 (m, 1H), 2.13-2.08 (m, 1H), 2.01 (t, $J = 6.7$ Hz, 1H), 1.31 (s, 3H), 1.26 (br s, 1H), 1.01 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H), 0.72 ppm (s, 3H); **$^{13}\text{C NMR}$** (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 209.7$ (2 C), 197.7 (C, *C*3), 148.8 (C, *C*4), 136.9 (CH, *C*5), 67.7 (C, *C*6), 40.2 (CH), 39.6 (CH), 38.4 (CH_2), 37.3 (C, *C*10), 32.5 (2 CH_2), 31.7 (CH_2), 31.1 (2 CH_2), 29.0 (CH_2), 25.8 (CH_3), 20.9 ppm (CH_3); **IR** (ATR): $\nu = 3466$ (w), 2918 (w), 2886 (m), 2871 (w), 2823 (w), 2034 (w), 1983 (w), 1692 (m), 1660 (m), 1611 (m), 1464 (w), 1420 (w), 1382 (m), 1367 (m), 1330 (w), 1310 (w), 1265 (m), 1221 (w), 1204 (w), 1187 (m), 1137 (w), 1099 (w), 1073 (w), 1050 (w), 1027 (w), 1003 (w), 979 (w), 959 (w), 946 (w), 915 (w), 888 (w), 798 (w), 731 (w), 585 cm^{-1} (w); **MS** (EI): m/z (%) = 290 (19), 289 (100), 288 $[M]^+$ (50), 287 (16), 245 (45), 177 (22), 176 (69), 175 (19), 167 (46), 161 (33), 149 (59), 147 (23), 139 (24), 133 (55), 125 (27), 121 (34), 107 (21), 105 (56); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{18}H_{24}O_3$: 288.1725 $[M]^+$; gefunden: 288.1720.

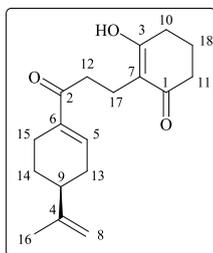
(E/Z)-2-(5,9-Dimethyl-3-oxodeca-4,8-dien-1-yl)cyclohexan-1,3-dion**9-43a**

Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 100 mg **A9** (0.56 mmol) und 63 mg 1,3-Cyclohexandion **a** (1 eq, 0.56 mmol) Verbindung **9-43a** als Rohprodukt erhalten. MW 15 Min 170 °C.

Als Ausbeute wurden 60 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt. E/Z-Verhältnis 2 : 1 (wie Edukt)

Die Charakterisierung erfolgte anhand des ^{13}C -Spektrums.

($\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_3$): ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 204.0 (2 C), 203.8 (2 C), 187.1 (br 2 C), 162.5 + 161.9 (C), 138.1 + 138.0 (CH), 132.2 + 132.1 (C), 128.5 + 128.2 (CH), 123.5 + 123.0 (CH), 114.8 (2 C), 43.7 + 43.6 (CH_2), 41.5 + 41.4 (CH_2), 32.9 + 32.3 (CH_2), 26.2 + 26.1 (CH_2), 25.7 (2 CH_3), 25.6 (2 CH_3), 21.1 + 20.4 (CH_2), 17.7 (2 CH_3), 15.6 + 15.3 ppm (CH_2); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_3$: 290.1882 [M] $^+$; gefunden: 290.1876.

(S)-2-(3-Oxo-3-(4-(prop-1-en-2-yl)cyclohex-1-en-1-yl)propyl)cyclohexan-1,3-dion**5-43a**

Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 150 mg **A5** (0.84 mmol) und 96 mg 1,3-Cyclohexandion **a** (1 eq, 0.84 mmol) Verbindung **5-43a** als Rohprodukt erhalten. MW 15 Min 170 °C.

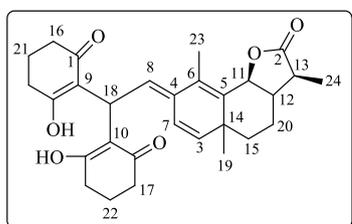
Ausbeute 164 mg (0.57 mmol, 68 % der theoretischen Ausbeute); untrennbares Diastereomergemisch dr = 1 : 1.5

($\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_3$): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 6.87-6.86 (m, 2H), 5.01-5.00 (m, 1H), 4.84 (br s, 1H), 4.75 (t, J = 1.5 Hz, 1H), 4.71-4.70 (m, 1H), 3.13 (br s, 1H), 3.09-3.03 (m, 2H), 2.91-2.85 (m, 2H), 2.78-2.72 (m, 1H), 2.69 (t, J =6.8 Hz, 1H), 2.54 (t, J = 6.7 Hz, 1H), 2.43 (t, J = 5.8 Hz, 1H), 2.54-2.51 (m, 1H), 2.48 (t, J = 4.4 Hz, 1H), 2.43-2.34 (m, 6H), 2.30-2.25 (m, 1H), 2.21-2.12 (m, 4H), 2.09-2.05 (m, 3H), 2.00 (t, J = 6.7 Hz, 1H), 1.88-1.86 (m, 2H), 1.81-1.78 (m, 1H), 1.74 (s, 3H), 1.70 (br s, 3H), 1.69-1.62 (m, 2H), 1.57-1.54 (m, 1H), 1.47-1.41 (m, 2H), 1.31-1.24 ppm (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 210.5 + 209.7 (C), 208.9 + 206.7 (C), 199.6 (C), 191.0 (C), 187.2 (br 2 C), 148.7 (C), 145.8 (C), 139.6 (2 CH, C5), 138.2 (2 C, C6), 114.7 (2 C), 111.7 (CH_2),

109.1 (CH₂), 46.0 (CH), 41.4 (CH), 37.8 (CH₂), 37.7 (CH₂), 37.2 (CH₂), 32.3 (CH₂), 31.8 (CH₂), 31.3 (CH₂), 28.8 (CH₂), 26.2 (CH₂), 23.6 (CH₂), 23.1 (CH₂), 22.8 (CH₃), 22.0 (CH₂), 20.7 (CH₃), 20.3 (CH₂), 17.3 (CH₂), 16.4 ppm (CH₂); **IR** (ATR): ν = 3083 (w), 2937 (m), 2871 (w), 2657 (w), 2247 (w), 2051 (w), 1981 (w), 1671 (m), 1683 (m), 1692 (m), 1638 (m), 1602 (s), 1452 (w), 1424 (m), 1380 (m), 1308 (w), 1288 (w), 1254 (w), 1229 (w), 1183 (m), 1136 (m), 1073 (w), 1052 (w), 1029 (w), 889 (m), 830 (w), 797 (w), 730 (m), 646 (w), 563 cm⁻¹ (w); **MS** (EI): m/z (%) = 289 (15), 288 [M]⁺ (84), 271 (19), 260 (22), 245 (35), 232 (37), 219 (26), 217 (35), 206 (25), 189 (24), 178 (21), 167 (100), 150 (48), 149 (28), 139 (81), 138 (34), 137 (23), 125 (28), 122 (78), 121 (23); **HRMS** (EI): m/z berechnet für C₁₈H₂₄O₃: 288.1725 [M]⁺; gefunden: 288.1720.

(E)-2,2'-(2-(3,5a,9-Trimethyl-2-oxo-2,3,3a,5,5a,9b-hexahydronaphtho[1,2-b]furan-8(4H)-yliden)ethan-1,1-diyl)bis(cyclohexan-1,3-dion)

12-46a



Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 100 mg **A12** (0.37 mmol) und 41 mg 1,3-Cyclohexandion **a** (1 eq, 0.37 mmol) Verbindung **12-46a** als Rohprodukt erhalten. MW 15 Min 170 °C. Die Substanz ist bei einer SC Reinigung nicht stabil.

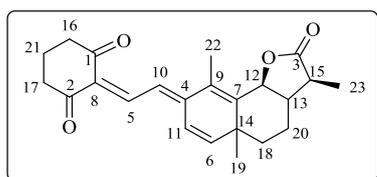
Als Ausbeute wurden 80 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

Das ¹H-Spektrum ist nicht auswertbar. Die Charakterisierung erfolgte anhand des ¹³C-Spektrums.

(C₂₉H₃₄O₆): ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 190.7 (2 C), 190.6 (2 C), 178.3 (C, C2), 138.0 (CH, C3), 133.5 (C, C4), 132.8 (C, C5), 124.3 (C, C6), 122.1 (CH, C7), 118.7 (CH, C8), 118.6 (C, C9), 118.5 (C, C10), 82.4 (CH, C11), 53.1 (CH, C12), 40.9 (CH, C13), 40.0 (C, C14), 38.7 (CH₂, C15), 33.2 (br 2 CH₂, C16), 32.5 (2 br CH₂, C17), 28.3 (CH, C18), 26.3 (CH₃, C19), 24.1 (CH₂, C20), 19.7 (CH₂, C21), 19.8 (CH₂, C22), 13.6 (CH₃, C23), 12.2 ppm (CH₃).

(E)-2,2'-(2-(3,5a,9-Trimethyl-2-oxo-2,3,3a,5,5a,9b-hexahydronaphtho[1,2-b]furan-8(4H)-yliden)ethyliden)-cyclohexan-1,3-dion

12-47a



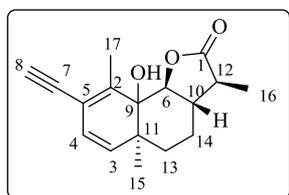
Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 100 mg **A12** (0.37 mmol) und 41 mg 1,3-Cyclohexandion **a** (1 eq, 0.37 mmol) Verbindung **12-47a** aus dem Rohprodukt bei der SC-Reinigung von **12-46** (DEE: Pentan 1:9) erhalten. MW 15 Min 150 °C.

Ausbeute 61 mg (0.17 mmol, 46 % der theoretischen Ausbeute)

($C_{23}H_{26}O_4$): $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.29 (d, J = 13.2 Hz, 1H), 7.89 (d, J = 12.9 Hz, 1H), 7.05 (d, J = 9.9 Hz, 1H), 6.02 (dd, J = 9.3, 1.7 Hz, 1H), 4.82-4.80 (m, 1H), 2.58-2.54 (m, 4H), 2.35-2.29 (m, 2H), 2.21 (d, J = 1.0 Hz, 3H), 1.98-1.93 (m, 2H), 1.62 (dq, J = 12.7, 3.8 Hz, 2H), 1.46 (td, J = 13.0, 4.4 Hz, 2H), 1.36 (s, 3H), 1.21 ppm (s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 199.4 (C), 198.4 (C), 177.6 (C, C3), 151.3 (C), 146.1 (CH), 145.0 (CH), 144.6 (C), 128.6 (C), 126.3 (C), 120.0 (CH), 118.7 (CH), 82.3 (CH, C12), 53.6 (CH, C13), 42.2 (C, C14), 41.0 (CH, C15), 40.3 (CH_2), 38.6 (CH_2), 38.5 (CH_2), 26.0 (CH_3), 23.7 (CH_2), 18.3 (CH_2), 14.0 (CH_3), 12.4 ppm (CH_3); **IR** (ATR): ν = 2957 (w), 2929 (w), 2871 (w), 1777 (m), 1739 (w), 1682 (w), 1638 (w), 1591 (w), 1533 (w), 1507 (w), 1455 (w), 1429 (w), 1365 (w), 1332 (w), 1310 (w), 1273 (w), 1260 (w), 1241 (w), 1173 (w), 1159 (w), 1126 (m), 1104 (w), 1062 (w), 1025 (s), 985 (m), 952 (w), 903 (w), 886 (w), 859 (w), 842 (w), 792 (w), 729 (m), 699 cm^{-1} (w); **MS** (EI): m/z (%) = 366 [M]⁺ (38), 351 (41), 246 (30), 220 (28), 205 (100), 173 (29), 149 (26), 129 (29), 105 (27); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{23}H_{26}O_4$: 366.183 [M]⁺; gefunden: 366.1826.

(3S,3aS,5aS,9bS)-8-Ethynyl-9a-hydroxy-3,5a,9-trimethyl-3a,4,5,5a,9a,9b-hexahydronaphtho[1,2-*b*]furan-2(3*H*)-on

12-48



Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 100 mg **A12** (0.37 mmol) und 41 mg 1,3-Cyclohexandion **a** (1 eq, 0.37 mmol) Verbindung **12-48** als Nebenkomponente im Rohprodukt erhalten. MW 15 Min 170 °C. Es erfolgte eine SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:9)

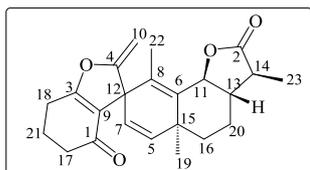
Ausbeute 15 mg (0.06 mmol, 15 % der theoretischen Ausbeute) 1 ds

($C_{17}H_{20}O_3$): $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 5.93 (d, J = 9.6 Hz, 1H), 5.50 (d, J = 9.6 Hz, 1H, *H3*), 4.31 (d, J = 11.8 Hz, 1H, *H6*), 3.22 (s, 1H, *H8*), 2.39-2.35 (m, 1H, *H10*), 2.19 (s, 3H), 1.94 (br s, 1H, *OH*), 1.81-1.74 (m, 2H), 1.69-1.66 (m, 2H), 1.29 (s, 3H), 1.26 (d, J = 6.7 Hz, 3H), 1.23-1.21 ppm (m, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 178.0 (C, C1), 141.7 (C, C2), 136.1 (CH, C3), 122.9 (CH, C4), 117.2 (C, C5), 84.1 (CH), 82.4 (C, C7), 82.2 (CH), 75.2 (C), 47.3 (CH, C10), 42.8 (C, C11), 41.4 (CH, C12), 35.6 (CH_2), 23.5 (CH_2), 19.9 (CH_3), 18.5 (CH_3), 12.8 ppm (CH_3); **IR** (ATR): ν = 3449 (w), 3282 (w), 2969 (w), 2935 (w), 3874 (w), 2250 (w), 2100 (w), 1767 (s), 1660 (w), 1629 (w), 1456 (w), 1439 (w), 1376 (w), 1330 (w), 1312 (w), 1240 (w), 1175 (m), 1141 (m), 1117 (m), 1062 (m), 1023 (s), 990 (m), 978 (m), 910 (m), 897 (m), 867 (w), 823 (w), 755 (m), 729 (m), 687 (m), 646 (m), 613 (m), 590 (m), 565 (w), 516 (w), 504

cm^{-1} (w); **MS** (EI): m/z (%) = 273 (14), 272 [M]⁺ (84), 254 (12), 226 (11), 211 (12), 199 (61), 198 (29), 183 (38), 171 (15), 160 (13), 159 (22), 148 (20), 147 (33), 146 (100), 145 (21), 131 (19), 115 (16); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{17}H_{20}O_3$: 272.141 [M]⁺; gefunden: 272.1407.

3,5',5a',6,7,9b'-Hexahydro-2H,4'H-spiro[benzofuran-3,8'-naphtho[1,2-b]furan]-2',4(3'H,5H)-dion

12-27a



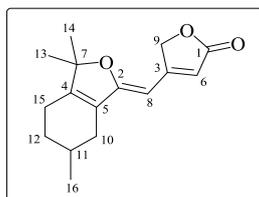
Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 100 mg **A12** (0.37 mmol) und 41 mg 1,3-Cyclohexandion **a** (1 eq, 0.37 mmol) Verbindung **12-27a** als Nebenkomponente im Rohprodukt erhalten. MW 15 Min 170 °C. Es erfolgte eine SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:9)

Ausbeute 12 mg (0.03 mmol, 9 % der theoretischen Ausbeute)

($C_{23}H_{26}O_4$): **¹H NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 5.40 (d, J = 9.9 Hz, 1H), 5.24 (d, J = 9.7 Hz, 1H), 4.74 (d, J = 3.0 Hz, 1H), 4.68 (br d, J = 11.0 Hz, 1H), 4.21 (d, J = 3.0 Hz, 1H), 2.60-2.55 (m, 2H), 2.12 (s, 3H), 1.74-1.70 (m, 2H), 1.62-1.50 (m, 4H), 1.36 (s, 3H), 1.33-1.30 (m, 2H), 1.20 ppm (s, 3H); **¹³C NMR** (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 193.3 (C, C1), 178.8 (C, C2), 173.9 (C, C3), 168.0 (C, C4), 133.8 (CH, C5), 131.4 (C, C6), 125.5 (CH, C9), 124.0 (C, C8), 119.0 (C, C7), 88.8 (CH₂, C10), 82.8 (CH, C11), 60.4 (C, C12), 53.1 (CH), 41.2 (CH), 38.6 (C, C15), 37.9 (CH₂), 37.3 (CH₂), 29.7 (CH₂), 27.5 (CH₃), 23.3 (CH₂), 21.5 (CH₂), 14.7 (CH₃), 12.2 (CH₃); **IR** (ATR): ν = 3444 (w), 3282 (w), 2922 (w), 2870 (w), 2852 (w), 1770 (m), 1657 (w), 1630 (w), 1603 (w), 1455 (w), 1379 (w), 1331 (w), 1313 (w), 1257 (w), 1241 (w), 1218 (w), 1140 (m), 1117 (w), 1059 (w), 1023 (w), 991 (m), 941 (w), 898 (w), 867 (w), 822 (w), 808 (w), 755 (w), 730 cm^{-1} (w); **MS** (EI): m/z (%) = 366 [M]⁺ (45), 351 (44), 305 (21), 272 (54), 254 (17), 239 (18), 211 (15), 205 (24), 199 (55), 198 (27), 183 (32), 171 (15), 159 (24), 148 (20), 147 (34), 146 (100), 145 (25), 131 (21); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{23}H_{26}O_4$: 366.183 [M]⁺; gefunden: 366.1826.

(Z)-4-((3,3,6-Trimethyl-4,5,6,7-tetrahydroisobenzofuran-1(3H)-yliden)methyl)furan-2(5H)-on

1-50d



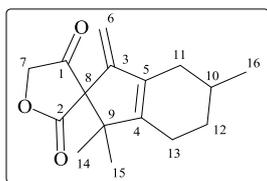
Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 50 mg **A1** (0.29 mmol) und 28 mg Tetronsäure **d** (1 eq, 0.29 mmol) Verbindung **1-50d** als Rohprodukt erhalten. MW 10 Min 150 °C. Es erfolgte eine SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:9)

Ausbeute 28 mg (0.11 mmol, 38 % der theoretischen Ausbeute)

($C_{16}H_{20}O_3$): **1H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 5.73 (s, 1H), 5.17 (s, 1H), 5.05-5.04 (m, 1H), 2.25-2.17 (m, 4H), 1.91-1.85 (m, 2H), 1.39 (s, 3H), 1.38 (s, 3H), 1.13-1.11 (m, 2H), 1.07 ppm (d, J = 6.7 Hz, 3H); **^{13}C NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 175.9 (C, C1), 166.8 (C, C2), 162.9 (C, C3), 155.2 (C, C4), 128.0 (C, C5), 107.6 (CH, C6), 93.2 (C, C7), 85.2 (CH, C8), 73.0 (CH_2 , C9), 34.7 (CH_2), 28.3 (CH), 28.2 (CH_2), 25.3 (CH_3), 25.2 (CH_3), 21.7 (CH_2), 21.1 ppm (CH_3); **IR** (ATR): ν = 3455 (w), 3151 (w), 3115 (w), 3052 (w), 2968 (w), 2947 (w), 2922 (m), 2862 (w), 1771 (m), 1734 (s), 1617 (s), 1573 (s), 1496 (w), 1455 (m), 1441 (m), 1401 (m), 1362 (m), 1345 (m), 1312 (m), 1289 (m), 1182 (m), 1145 (m), 1106 (m), 1055 (m), 1029 (m), 1005 (m), 950 (m), 898 (m), 883 (m), 864 (m), 830 (m), 769 (w), 735 (w), 700 (w), 662 (w), 647 (w), 609 (w), 577 (w), 523 cm^{-1} (m); **MS** (EI): m/z (%) = 261 (13), 260 [M]⁺ (79), 246 (24), 245 (100), 203 (14), 165 (15), 137 (19), 99 (15); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{16}H_{20}O_3$: 260.1412 [M]⁺; gefunden: 260.1407.

1',1',5'-Trimethyl-3'-metylen1',3',4',5',6',7'-hexahydro-2H-spiro[furan-3,2'-inden]-2,4(5H)-dion

1-16d



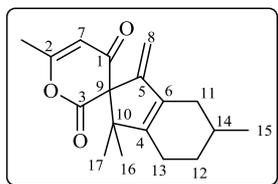
Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 50 mg **A1** (0.29 mmol) und 28 mg Tetronsäure **d** (1 eq, 0.29 mmol) Verbindung **1-16d** als Rohprodukt erhalten. MW 10 Min 150 °C. Es erfolgte eine SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:9)

Ausbeute 14 mg (0.05 mmol, 19 % der theoretischen Ausbeute); untrennbares Diastereomergemisch; dr = 1 : 1.3

($C_{16}H_{20}O_3$): **1H NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 4.92-4.91 (m, 1H), 4.62 (d, J = 0.8 Hz, 1H), 4.59 (d, J = 0.6 Hz, 1H), 4.56 (br s, 1H), 4.53-4.52 (m, 2H), 2.27-2.22 (m, 2H), 2.11-2.09 (m, 2H), 1.91-1.65 (m, 5H), 1.57-1.55 (m, 2H), 1.42 (d, J = 6.3 Hz, 1H), 1.36-1.30 (m, 2H), 1.25 (s, 6H), 1.10 (s, 6H), 1.18-1.16 (m, 2H), 1.04 (d, J = 1.0 Hz, 3H), 1.03 ppm (d, J = 1.0 Hz, 3H); *Hauptisomer*: **^{13}C NMR** (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 206.4 (C, C1), 173.6 (C, C2), 150.3 (C, C3), 150.2 (C, C4), 133.8 (C, C5), 102.6 (CH_2 , C6), 72.8 (CH_2 , C7), 66.4 (C, C8), 48.6 (C, C9), 30.7 (CH, C10), 28.3 (CH_2), 27.9 (CH_3), 25.3 (CH_2), 23.2 (CH_3), 21.3 (CH_3), 21.2 ppm (CH_2); **MS** (EI): m/z (%) = 261 (15), 260 [M]⁺ (59), 245 (29), 227 (158), 202 (48), 187 (68), 179 (24), 165 (62), 163 (39), 145 (20), 137 (100), 123 (26), 109 (25), 105 (19); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{16}H_{20}O_3$: 260.1412 [M]⁺; gefunden: 260.1409.

1,1,5,6'-Tetramethyl-3-methylen-1,3,4,5,6,7-hexahydro2'H,4'H-spiro[inden-2,3'-pyran]-2',4'-dion

1-16b



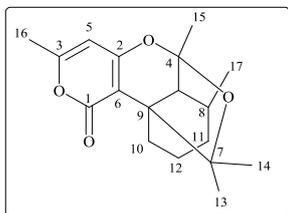
Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 100 mg **A1** (0.58 mmol) und 70 mg 4-Hydroxy-6-methyl-2*H*-pyran-2-on **b** (1 eq, 0.58 mmol) Verbindung **1-16b** im Rohprodukt erhalten. MW 10 Min 150 °C. Die Substanz konnte nicht mittels SC isoliert werden.

Als Ausbeute wurden 15 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt. Das ¹H-Spektrum ist nicht auswertbar. Die Charakterisierung erfolgte anhand des ¹³C-Spektrums.

(C₁₈H₂₂O₃): ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 192.6 (C), 169.3 (C), 166.8 (C), 150.6 (C), 146.5 (C), 135.1 (C), 107.6 (CH, C7), 104.2 (CH₂, C8), 56.3 (C, C9), 40.5 (C, C10), 31.0-21.9 (3 CH₂), 28.5 (CH), 23.4 (CH₃), 21.5 (2 CH₃), 20.2 ppm (CH₃).

3,6,11,11-Tetramethyl-6,6a,7,8,9,10-hexahydro-1*H*-6,10a-(epoxymethano)pyrano[4,3-*c*]isochromen-1-on

1-49b



Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 100 mg **A1** (0.58 mmol) und 70 mg 4-Hydroxy-6-methyl-2*H*-pyran-2-on **b** (1 eq, 0.58 mmol) Verbindung **1-49b** als Rohprodukt erhalten. MW 10 Min 150 °C. Die Substanz konnte nicht mittels SC isoliert werden.

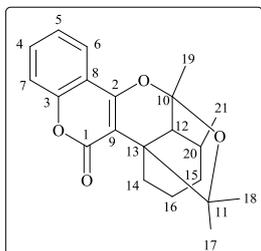
Ausbeute 10 mg (0.03 mmol, 5 % der theoretischen Ausbeute)

Das ¹H-Spektrum ist nicht auswertbar. Die Charakterisierung erfolgte anhand des ¹³C-Spektrums.

(C₁₈H₂₄O₄): ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 165.5 (C), 164.1 (C), 164.0 (C), 110.3 (C), 107.6 (CH), 98.2 (C), 88.7 (C), 40.9 (CH), 40.6 (C), 29.5-16.9 (3 CH₂), 22.8-10.5 ppm (5 CH₃ und CH).

6,13,13-Trimethyl-6,6a,7,8,9,10-hexahydro-1*H*-6,10a-(epoxymethano)isochromeno[4,3-*c*]chromen-11-on

1-49c



Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 150 mg **A1** (0.84 mmol) und 70 mg 4-Hydroxycumarin **c** (1 eq, 0.84 mmol) Verbindung **1-49c** als Rohprodukt erhalten. MW 10 Min 150 °C. Es erfolgte eine SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:9). Die Substanz konnte nicht in reiner Form isoliert werden.

Ausbeute 17 mg (0.05 mmol, <5 % der theoretischen Ausbeute)

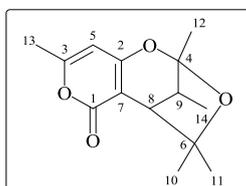
Das ¹H-Spektrum ist nicht auswertbar. Die Charakterisierung erfolgte anhand des ¹³C-Spektrums.

(C₂₁H₂₄O₄): ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 163.5 (C), 160.7 (C), 152.5 (C), 130.9 (CH), 122.3 (CH), 122.1 (CH), 116.3 (CH), 116.2 (C), 110.6 (C), 101.0 (C), 89.2 (C), 40.7 (CH), 40.5 (C), 35.4-28.7 ppm (CH, 3 CH₂ und 4 CH₃).

2,4,4,8,10-Pentamethyl-4,5-dihydro-6*H*-2,5-methanopyrano[4,3-*d*]

[1,3]dioxepin-6-on

24-49b



Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 100 mg **A24** (0.84 mmol) und 105 mg 4-Hydroxy-6-methyl-2*H*-pyran-2-on **b** (1 eq, 0.84 mmol) Verbindung **24-49c** als Rohprodukt erhalten. MW 10 Min 150 °C. Es erfolgte eine SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:9).

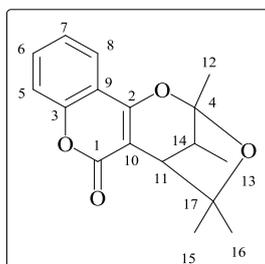
Ausbeute 52 mg (0.21 mmol, 26 % der theoretischen Ausbeute); 1 ds der Verbindung wurde isoliert

(C₁₄H₁₈O₄): ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.76 (s, 1H, *H*5), 2.96 (d, J= 3.8 Hz, 1H, *H*8), 2.67 (qd, J= 6.7, 3.9 Hz, 1H, *H*9), 2.23 (s, 3H), 1.53 (s, 3H), 1.34 (s, 3H), 1.27 (s, 3H), 0.92 ppm (d, J= 6.9 Hz, 3H, *H*14); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 164.5 (C, *C*1), 164.2 (C, *C*2), 161.9 (C, *C*3), 109.5 (C, *C*4), 99.4 (CH, *C*5), 99.2 (C, *C*6), 89.5 (C, *C*7), 44.5 (CH), 37.5 (CH), 26.7 (CH₃), 25.2 (CH₃), 21.2 (CH₃), 20.0 (CH₃), 10.2 ppm (CH₃); IR (ATR): ν = 3418 (w), 2972 (w), 2936 (w), 2038 (w), 1983 (w), 1706 (s), 1648 (m), 1575 (s), 1448 (m), 1411 (w), 1384 (m), 1373 (m), 1363 (m), 1353 (w), 1310 (m), 1277 (w), 1237 (m), 1207 (m), 1189 (m), 1173 (m), 1124 (m), 1069 (w), 1057 (w), 1030 (w), 986 (m), 955 (m), 939 (m), 905 (w), 875 (m), 845 (m), 811 (m), 766 (w), 700 (m), 680 (w), 568 cm⁻¹ (m); MS (EI): *m/z* (%) = 250 [*M*]⁺ (37), 235 (15), 208 (26), 207

(84), 193 (32), 192 (26), 179 (40), 177 (100), 151 (22); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{14}H_{18}O_4$: 250.1205 $[M]^+$; gefunden: 250.1201.

2,4,4,12-Tetramethyl-4,5-dihydro-6H-2,5-methanol[1,3]dioxepino[5,4-c]chromen-6-on

24-49c



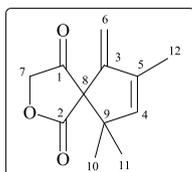
Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 100 mg **A24** (0.84 mmol) und 136 mg 4-Hydroxycumarin **c** (1 eq, 0.84 mmol) Verbindung **24-49c** als Rohprodukt erhalten. MW 15 Min 170 °C. Es erfolgte eine SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:9). 1 ds der Verbindung wurde isoliert.

Ausbeute 55 mg (0.17 mmol, 24 % der theoretischen Ausbeute)

($C_{17}H_{18}O_4$): **¹H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.69 (dd, J = 8.1, 1.5 Hz, 1H), 7.47-7.43 (m, 1H), 7.26-7.04 (m, 2H), 3.07 (d, J = 3.8 Hz, 1H), 2.71 (qd, J = 6.8, 3.9 Hz, 1H), 1.59 (s, 3H), 1.32 (s, 3H), 1.23 (s, 3H), 0.92 ppm (d, J = 6.7 Hz, 3H); **¹³C NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 162.7 (C, C1), 159.3 (C, C2), 153.1 (C, C3), 131.9 (CH), 123.8 (CH), 122.8 (CH), 116.6 (CH), 114.6 (C), 109.9 (C), 101.9 (C), 89.8 (C, C17), 45.0 (CH), 37.6 (CH), 26.8 (CH₃), 25.1 (CH₃), 21.1 (CH₃) 10.2 ppm (CH₃); **IR** (ATR): ν = 3071 (w), 2982 (w), 2938 (w), 2881 (w), 2249 (w), 1704 (s), 1623 (s), 1609 (m), 1571 (m), 1494 (m), 1453 (m), 1402 (m), 1384 (m), 1354 (w), 1326 (m), 1300 (w), 1268 (m), 1237 (w), 1222 (w), 1213 (m), 1167 (m), 1148 (m), 1128 (m), 1106 (m), 1077 (w), 1064 (w), 1034 (m), 1018 (m), 994 (w), 960 (m), 913 (m), 893 (m), 876 (m), 830 (m), 810 (m), 753 (s), 728 (m), 693 (m), 678 cm^{-1} (m); **MS** (EI): m/z (%) = 286 $[M]^+$ (51), 271 (19), 244 (61), 243 (100), 229 (39), 228 (15), 215 (31), 213 (90); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{17}H_{18}O_4$: 286.1205 $[M]^+$; gefunden: 286.1200.

6,6,8-Trimethyl-9-methylen-2-oxaspiro[4,4]non-7-en-1,4-dion

24-16d



Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 100 mg **A24** (0.84 mmol) und 84 mg Tetrensäure **d** (1 eq, 0.84 mmol) Verbindung **24-16d** als Rohprodukt erhalten. MW 10 Min 150 °C. Es erfolgte eine SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:9)

Ausbeute 17 mg (0.08 mmol, 10 % der theoretischen Ausbeute)

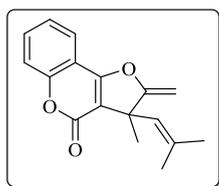
Biologische Untersuchungen (Substanz wurde in 10 % DMSO / 90 % MeOH gelöst, Messung erfolgte über 5 Tage)

KB3.1: 17 µg/l (65 µM)

($C_{12}H_{14}O_3$): 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 5.60 (br s, 1H), 5.07 (dd, J = 1.2, 0.6 Hz, 1H), 4.68 (t, J = 1.5 Hz, 1H), 4.55-4.47 (m, 2H), 1.82 (d, J = 1.4 Hz, 3H, *H*12), 1.28 (s, 3H), 1.14 ppm (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 206.1 (C, *C*1), 173.3 (C, *C*2), 151.7 (C, *C*3), 141.8 (CH, *C*4), 137.4 (C, *C*5), 104.5 (CH_2 , *C*6), 72.8 (CH_2 , *C*7), 52.3 (C), 30.5 (C), 25.8 (CH_3), 25.0 (CH_3), 12.2 ppm (CH_3 , *C*12); **IR** (ATR): ν = 3456 (w), 2972 (w), 2932 (w), 2874 (w), 1791 (w), 1748 (s), 1659 (m), 1625 (w), 1437 (m), 1413 (w), 1373 (w), 1338 (m), 1273 (m), 1217 (m), 1188 (m), 1113 (m), 1095 (m), 1049 (m), 1035 (m), 1009 (m), 972 (w), 891 (w), 837 (w), 772 (w), 692 cm^{-1} (w); **MS** (EI): m/z (%) = 206 [M]⁺ (<10), 205 (19), 103 (30), 59 (100); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{12}H_{14}O_3$: 206.0943 [M]⁺; gefunden: 206.0937.

3-Methyl-2-methylen-3-(2-methylprop-1-en-1-yl)-2,3-dihydro-4H-furo[3,2-c]chromen-4-on

24-27c



Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 100 mg **A24** (0.84 mmol) und 136 mg 4-Hydroxycumarin **c** (1 eq, 0.84 mmol) Verbindung **24-27c** als Rohprodukt erhalten. MW 15 Min 170 °C. Es erfolgte eine SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:9)

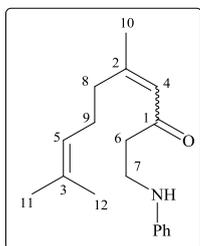
Ausbeute 35 mg (0.13 mmol, 17 % der theoretischen Ausbeute)

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[11]

4.5.3 Stickstoffnucleophile

(*E/Z*)-5,9-Dimethyl-1-(phenylamino)deca-4,8-dien-3-on

9-1



Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 100 mg **A9** (0.56 mmol) und 52 mg Anilin (1 eq, 0.56 mmol) Verbindung **9-1** als Rohprodukt erhalten. MW 5 Min 170 °C. Es erfolgte eine SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:9).

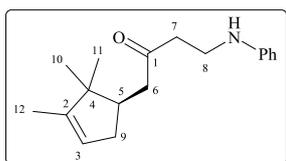
Ausbeute 46 mg (0.17 mmol, 31 % der theoretischen Ausbeute) *E/Z*-Verhältnis 2 : 1 (wie Edukt)

($C_{18}H_{25}NO$): 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.31-7.28 (m, 2H, *Ph*), 7.20-7.15 (m, 4H, *Ph*), 6.72-6.68 (m, 2H, *Ph*), 6.64-6.61 (m, 2H, *Ph*), 6.05-6.04 (m, 2H), 5.14-5.11 (m, 2H), 5.11-5.06 (m, 2H), 3.52-3.40 (m, 4H), 2.75 (t, J = 6.2 Hz, 4H), 2.16-2.02 (m,

6H), 1.77 (d, $J = 1.3$ Hz, 3H), 1.73 (t, $J = 1.2$ Hz, 3H), 1.70 (br s, 3H), 1.69 (s, 3H), 1.62 (s, 3H), 1.61 ppm (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 199.9$ (2 C, *CI*), 159.6 (2 C, *C2*), 147.8 (2 C, *Ph*), 131.9 (2 C, *C3*), 129.2 (4 CH, *Ph*), 128.3 (CH), 127.7 (CH), 122.9 (2 CH, *Ph*), 117.4 (CH), 117.6 (CH), 113.0 (4 CH, *Ph*), 43.0 (2 CH_2), 41.2 (2 CH_2), 39.2 (CH_2), 38.8 (CH_2), 26.1 (CH_2), 26.0 (CH_2), 25.7 (2 CH_3), 19.5 (2 CH_3), 17.6 ppm (2 CH_3); IR (ATR): $\nu = 3306$ (w), 3293 (w), 2967 (w), 2916 (w), 2856 (w), 2729 (w), 2325 (w), 2114 (w), 1669 (w), 1600 (m), 1541 (w), 1499 (w), 1441 (m), 1376 (m), 1307 (w), 1252 (w), 1181 (w), 1155 (w), 1108 (w), 1089 (w), 1007 (m), 924 (w), 834 (w), 750 (w), 693 (w), 649 (m), 622 (w), 566 (w), 510 cm^{-1} (w); MS (EI): m/z (%) = 271 [M]⁺ (48), 188 (70), 163 (23), 151 (18), 146 (41), 145 (73), 135 (47), 123 (79), 122 (28), 121 (43), 120 (31), 119 (39), 118 (27), 117 (38), 109 (44), 108 (66), 107 (79), 106 (87), 105 (49), 95 (53), 93 (81), 92 (62), 91 (86), 83 (33), 82 (15), 81 (63), 80 (38), 79 (64), 78 (18), 77 (77), 70 (43), 69 (100), 68 (21), 67 (57), 66 (21), 59 (28), 55 (53), 53 (70), 51 (53); HRMS (EI): m/z berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{NO}$: 271.1936 [M]⁺; gefunden: 271.1931.

(*R*)-4-(Phenylamino)-1-(2,2,3-trimethylcyclopent-3-en-1-yl)butan-2-on

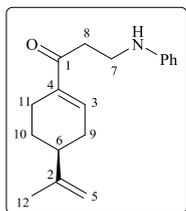
11-1



Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 30 mg **A11** (0.17 mmol) und 16 mg Anilin (1 eq, 0.17 mmol) Verbindung **9-1** als Rohprodukt erhalten. MW 10 Min 150 °C. Es erfolgte eine SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:9). 1 ds der Verbindung wurde isoliert.

Ausbeute 14 mg (0.05 mmol, 30 % der theoretischen Ausbeute)

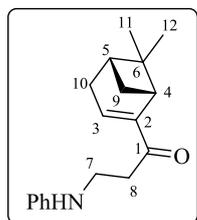
($\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{NO}$): ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.18$ (t, $J = 7.7$ Hz, 2H, *Ph*), 6.72 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H, *Ph*), 6.62 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H, *Ph*), 5.16 (br s, 1H), 4.34-4.31 (m, 1H), 3.36 (t, $J = 6.1$ Hz, 2H), 2.87-2.72 (m, 2H), 2.30-2.18 (m, 2H), 1.99-1.88 (m, 2H), 1.54 (s, 3H), 0.90 (s, 3H), 0.68 ppm (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 210.7$ (C, *CI*), 147.9 (C, *C2*), 147.7 (C, *Ph*), 129.3 (2 CH, *Ph*), 121.7 (CH, *C3*), 117.7 (CH, *Ph*), 113.1 (2 CH, *Ph*), 46.8 (C, *C4*), 45.4 (CH, *C5*), 44.2 (CH_2), 41.9 (CH_2), 38.5 (CH_2), 35.6 (CH_2), 25.4 (CH_3), 20.0 (CH_3), 12.6 ppm (CH_3 , *CI2*); IR (ATR): $\nu = 3402$ (w), 3308 (w), 3036 (w), 2954 (m), 2930 (m), 2898 (w), 2865 (w), 2836 (w), 2115 (w), 1707 (m), 1653 (w), 1601 (m), 1505 (m), 1462 (w), 1435 (w), 1405 (w), 1372 (m), 1361 (m), 1303 (w), 1285 (w), 1260 (w), 1220 (w), 1179 (w), 1116 (w), 1093 (w), 1074 (w), 1032 (m), 1013 (m), 991 (w), 949 (w), 895 (w), 868 (w), 841 (w), 796 (w), 748 (m), 693 cm^{-1} (m); MS (EI): m/z (%) = 271 [M]⁺ (70), 163 (64), 155 (17), 135 (15), 109 (23), 108 (45), 107 (33), 106 (100); HRMS (EI): m/z berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{NO}$: 271.1936 [M]⁺; gefunden: 271.1931.

(S)-3-(Phenylamino)-1-(4-(prop-1-en-2-yl)cyclohex-1-en-1-yl)propan-1-on**5-1**

Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 200 mg **A5** (1.12 mmol) und 105 mg Anilin (1 eq, 1.12 mmol) Verbindung **5-1** als Rohprodukt erhalten. MW 10 Min 150 °C. Es erfolgte eine SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:9). 1 ds der Verbindung wurde isoliert.

Ausbeute 85 mg (0.33 mmol, 30 % der theoretischen Ausbeute)

($C_{18}H_{23}NO$): 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.20-7.18 (m, 2H, *Ph*), 6.81-6.78 (m, 2H, *Ph*), 6.66-6.64 (m, 1H, *Ph*), 5.96 (br s, 1H, *NH*), 4.81-4.80 (m, 1H, *H5a*), 4.76 (br s, 1H, *H5b*), 3.51 (t, J = 6.0 Hz, 2H), 2.98-2.96 (m, 2H), 2.56-2.55 (m, 1H), 2.39-2.38 (m, 1H), 2.20-2.17 (m, 4H), 1.94-1.92 (m, 1H), 1.79 (s, 3H) 1.48-1.43 ppm (m, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 200.0 (C, *C1*), 148.6 (C, *C2*), 147.7 (CH, *C3*), 146.3 (C, *Ph*), 138.8 (C, *C4*), 129.3 (2 CH, *Ph*), 117.5 (CH, *Ph*), 112.9 (2 CH, *Ph*), 109.5 (CH₂, *C5*), 40.0 (CH, *C6*), 38.9 (CH₂), 36.0 (CH₂), 31.3 (CH₂), 26.8 (CH₂), 23.4 (CH₂), 20.6 ppm (CH₃); IR (ATR): ν = 3460 (w), 3394 (w), 3369 (w), 3080 (w), 3070 (w), 3054 (w), 3034 (w), 2935 (w), 2858 (w), 2100 (w), 1707 (w), 1656 (m), 1640 (m), 1600 (s), 1497 (s), 1437 (w), 1418 (w), 1374 (w), 1321 (w), 1281 (w), 1250 (w), 1178 (w), 1154 (w), 1118 (w), 1073 (w), 1051 (w), 1028 (w), 993 (w), 953 (w), 842 (w), 747 (s), 691 (s), 504 cm^{-1} (m); **MS** (EI): m/z (%) = 269 [M]⁺ (47), 199 (14), 187 (15), 186 (44), 119 (20), 106 (100), 77 (33); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{18}H_{23}NO$: 269.178 [M]⁺; gefunden: 269.1774.

1-((1R,5S)-6,6-Dimethylbicyclo[3.1.1]hept)-2-en-2-yl)-3-(phenylamino)propan-1-on**8-1**

Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 50 mg **A8** (0.28 mmol) und 26 mg Anilin (1 eq, 0.28 mmol) Verbindung **8-1** als Rohprodukt erhalten. MW 5 Min 170 °C. Das Produkt wurde ohne Aufreinigung weiter verwendet. 1 ds der Verbindung wurde isoliert.

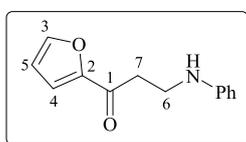
Als Ausbeute wurden 70 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

($C_{18}H_{23}NO$): 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.09-7.04 (m, 2H, *Ph*), 6.67-6.61 (m, 2H, *Ph*), 6.58-6.57 (m, 1H, *Ph*), 6.53-6.51 (m, 1H), 3.39-3.34 (m, 2H), 2.88-2.84 (m, 2H), 2.38-2.33 (m, 4H), 2.04-2.02 (m, 2H), 1.23 (s, 3H), 0.63 ppm (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 198.2 (C, *C1*), 149.3 (C, *Ph*), 147.9 (C, *C2*), 137.5 (CH, *C3*),

129.2 (2 CH, *Ph*), 117.5 (CH, *Ph*), 113.1 (2 CH, *Ph*), 40.3 (CH), 39.4 (C, *C5*), 39.3 (CH), 37.4 (CH₂), 36.1 (CH₂), 32.6 (CH₂), 31.1 (CH₂), 25.9 (CH₃), 20.9 ppm (CH₃); **MS** (ED): m/z (%) = 269 [M]⁺ (65), 200 (51), 119 (14), 106 (100), 93 (26), 79 (10), 77 (24); **IR** (ATR): ν = 3371 (w), 3052 (w), 2918 (w), 2884 (w), 2870 (w), 2822 (w), 2051 (w), 1982 (w), 1655 (m), 1600 (s), 1549 (m), 1497 (m), 1443 (m), 1419 (m), 1381 (m), 1367 (m), 1310 (m), 1264 (m), 1252 (m), 1222 (m), 1201 (m), 1178 (m), 1136 (w), 1102 (w), 1072 (w), 1053 (w), 1029 (w), 990 (w), 959 (w), 945 (w), 889 (w), 869 (w), 798 (w), 748 (s), 718 (w), 692 (s), 618 (w), 584 (w), 507 cm⁻¹ (w); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{18}H_{23}NO$: 269.1780 [M]⁺; gefunden: 269.1774

1-(Furan-2-yl)-3-(phenylamino)propan-1-on

18-1

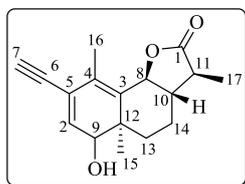


Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 100 mg **A18** (0.82 mmol) und 76 mg Anilin (1 eq, 0.82 mmol) Verbindung **18-1** als Rohprodukt erhalten. MW 15 Min 170 °C. Es erfolgte eine SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:4).

Ausbeute 55 mg (0.33 mmol, 32 % der theoretischen Ausbeute)

($C_{13}H_{13}NO_2$): **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.59 (dd, J = 1.8, 0.7 Hz, 1H, *H3*), 7.21-7.18 (m, 3H), 6.73 (tt, J = 7.3, 1.0 Hz, 1H, *Ph*), 6.65 (dd, J = 8.6, 0.9 Hz, 2H), 6.54 (dd, J = 3.7, 1.8 Hz, 1H), 4.06 (br s, 1H, *NH*), 3.60 (t, J = 6.2 Hz, 2H, *H7*), 3.15 ppm (t, J = 6.2 Hz, 2H, *H6*); **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 188.2 (C, *C1*), 152.5 (C, *C2*), 147.5 (C, *C3*, *Ph*), 146.5 (CH, *C3*), 129.2 (2 CH, *Ph*), 117.5 (CH, *C4*), 117.3 (CH, *Ph*), 112.9 (2 CH, *Ph*), 112.3 (CH, *C5*), 38.5 (CH₂), 37.5 ppm (CH₂); **IR** (ATR): ν = 3400 (m), 3331 (w), 3127 (w), 3095 (w), 3045 (w), 3020 (w), 2947 (w), 2908 (w), 2856 (w), 2589 (w), 2329 (w), 2110 (w), 1990 (w), 1919 (w), 1832 (w), 1765 (w), 1672 (s), 1598 (m), 1562 (m), 1511 (m), 1496 (m), 1466 (s), 1436 (m), 1392 (m), 1341 (w), 1320 (m), 1266 (m), 1248 (m), 1232 (m), 1210 (w), 1179 (m), 1160 (m), 1120 (m), 1086 (m), 1066 (w), 1026 (m), 1000 (m), 978 (m), 909 (w), 894 (m), 881 (m), 865 (m), 832 (w), 816 (w), 756 (m), 742 (s), 691 (s), 659 (w), 593 (m), 514 cm⁻¹ (m); **MS** (EI): m/z (%) = 216 (10), 215 [M]⁺ (66), 106 (100), 95 (17), 93 (14); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{13}H_{13}NO_2$: 215.0946 [M]⁺; gefunden: 215.0941.

**(3*S*,3*aS*,5*aR*,9*bS*)-8-Ethynyl-6-hydroxy-3,5*a*,9-trimethyl-3*a*,4,5,5*a*,6*a*9*b*-
hexahydronaphthol[1,2-*b*]furan-2(3*H*)-on**

12-52

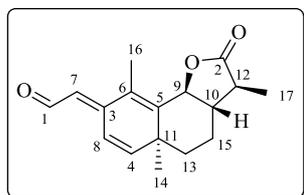
Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 100 mg **A12** (0.34 mmol) und 34 mg Anilin (1 eq, 0.34 mmol) Verbindung **12-52** als Rohprodukt erhalten. MW 15 Min 150 °C. Es erfolgte eine SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:4).

Ausbeute 8 mg (0.03 mmol, 8 % der theoretischen Ausbeute)

Das ¹H-Spektrum ist nicht auswertbar. Die Charakterisierung erfolgte anhand des ¹³C-Spektrums.

(C₁₇H₂₀O₃): ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 178.6 (C, C1), 132.8 (CH), 132.4 (C), 124.3 (C), 123.1 (C), 82.2 (CH), 82.1 (CH), 80.2 (C, C7), 70.9 (C), 51.1 (CH), 41.8 (C), 40.8 (CH), 31.3 (CH₂), 23.6 (CH₃), 23.1 (CH₂), 16.8 (CH₃), 12.4 ppm (CH₃).

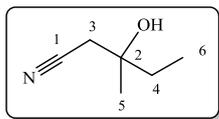
**(*E*)-2-(3,5*a*,9-Trimethyl-2-oxo-2,3,3*a*,5,5*a*,9*b*-hexahydronaphtho[1,2,*b*]furan-8-
(4*H*)-yliden)acetaldehyd**

12-51

Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 100 mg **A12** (0.34 mmol) und 34 mg Anilin (1 eq, 0.34 mmol) Verbindung **12-51** als Rohprodukt erhalten. MW 15 Min 150 °C. Es erfolgte eine SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:4).

Ausbeute 25 mg (0.09 mmol, 25 % der theoretischen Ausbeute)

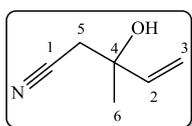
(C₁₇H₂₀O₃): ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 10.2 (d, J= 7.7 Hz, 1H, H1), 7.19 (d, J= 10.9 Hz, 1H), 6.01 (dd, J= 11.0, 1.5 Hz, 1H, H8), 5.97 (br d, J= 7.8 Hz, 1H), 4.78-4.77 (m, 1H), 2.33-2.29 (m, 1H, H12), 2.10 (d, J= 1.1 Hz, 3H, H16), 1.79-1.70 (m, 2H), 1.64-1.59 (m, 1H, H10), 1.23 (s, 3H), 1.22 (s, 3H), 1.14 ppm (t, J= 7.0 Hz, 2H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 191.1 (CH, C1), 177.6 (C, C2), 148.8 (C, C3), 145.1 (CH), 143.9 (C, C5), 124.4 (C, C6), 120.9 (CH), 118.0 (CH), 82.2 (CH, C9), 53.6 (CH, C10), 41.5 (C, C11), 41.0 (CH, C12), 38.4 (CH₂), 26.0 (CH₃), 23.7 (CH₂), 13.9 (CH₃), 12.4 ppm (CH₃).

3-Hydroxy-3-methylpentannitril**38-54**

Nach Vorschrift 4.4(h) wurden 100 mg **A38** (1.00 mmol) mit 50 μ l Hydrazinhydrat (1 mmol, 1 eq) umgesetzt und Verbindung **38-54** als Rohprodukt erhalten.

Als Ausbeute wurden 98 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

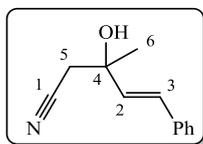
($C_6H_{11}NO$): Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[116]

3-Hydroxy-3-methylpent-4-enitril**22-54**

Nach Vorschrift 4.4 (h) wurden 100 mg **A22** (1.00 mmol) mit 50 μ l Hydrazinhydrat (1 mmol, 1 eq) umgesetzt und Verbindung **22-54** als Rohprodukt erhalten.

Als Ausbeute wurden 46 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

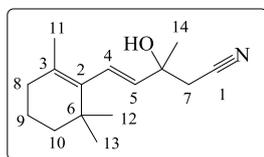
(C_6H_9NO): Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[116]

(E)-3-Hydroxy-3-methyl-5-phenylpent-4-enitril**25-54**

Nach Vorschrift 4.4(h) wurden 100 mg **A22** (0.58 mmol) mit 30 μ l Hydrazinhydrat (0.58 mmol, 1 eq) umgesetzt und Verbindung **22-54** als Rohprodukt erhalten.

Als Ausbeute wurden 32 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

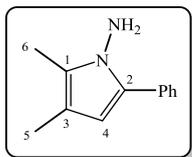
($C_{12}H_{13}NO$): Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[115]

(E)-3-Hydroxy-3-methyl-5-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)pent-4-enitril**10-54**

Nach Vorschrift 4.4(h) wurden 100 mg **A22** (0.46 mmol) mit 30 μ l Hydrazinhydrat (0.46 mmol, 1 eq) umgesetzt und Verbindung **10-54** als Rohprodukt erhalten.

Als Ausbeute wurden 63 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

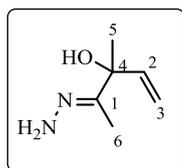
($C_{15}H_{23}NO$): Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[117]

2,3-Dimethyl-5-phenyl-1H-pyrrol-1-amin**58**

Nach Vorschrift 4.4(h) wurden 100 mg **A22** (0.58 mmol) mit 30 μ l Hydrazinhydrat (0.58 mmol, 1 eq) umgesetzt und Verbindung **58** als Nebenkomponente im Rohprodukt erhalten.

Als Ausbeute wurden 34 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

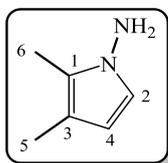
($C_{12}H_{14}N_2$): **1H NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.54-7.52 (m, 2H), 7.40-7.37 (m, 2H), 7.33-7.31 (m, 1H), 6.04 (s, 1H), 4.41 (br s, 2H), 2.23 (s, 3H), 2.08 (s, 3H); **^{13}C NMR** (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 132.9 (C), 131.8 (C), 128.4 (2 CH), 128.1 (2 CH), 127.4 (C), 126.3 (CH), 112.3 (C), 106.9 (CH), 11.5 (CH_3), 9.5 (CH_3); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{12}H_{14}N_2$ [M] $^+$: 186.1152; gefunden: 186.1152.

4-Hydrazono-3-methylpent-1-en-3-ol**22-6**

Nach Vorschrift 4.4(h) wurden 100 mg **A22** (1.00 mmol) mit 50 μ l Hydrazinhydrat (1 mmol, 1 eq) umgesetzt und Verbindung **22-6** als Nebenkomponente im Rohprodukt erhalten.

Als Ausbeute wurden 30 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

($C_6H_{12}N_2O$): **1H NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 5.84 (dd, J = 17.2, 10.6 Hz, 1H), 5.29 (dd J = 17.2, 1.2 Hz, 1H), 5.11 (dd, J = 10.6, 1.2 Hz, 1H), 3.34 (br s, 3H), 1.71 (s, 3H), 1.36 (s, 3H); **^{13}C NMR** (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 152.5 (C), 141.8 (CH), 114.2 (CH_2), 74.8 (C), 25.0 (CH_3), 10.3 (CH_3); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_4H_{10}N_2O$ [M] $^+$: 128.0945; gefunden: 128.0946.

2,3-Dimethyl-1H-pyrrol-1-amin**22-59**

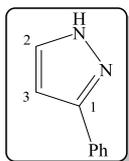
Nach Vorschrift 4.4(h) wurden 100 mg **A22** (1.00 mmol) mit 50 μ l Hydrazinhydrat (1 mmol, 1 eq) umgesetzt und Verbindung **22-59** als Nebenkomponente im Rohprodukt erhalten.

Als Ausbeute wurden 14 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

($C_6H_{10}N_2$): **1H NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 6.57 (d, J = 2.8 Hz, 1H), 5.79 (d, J = 2.8 Hz, 1H), 4.46 (br s, 2H), 2.11 (s, 3H), 1.97 (s, 3H); **^{13}C NMR** (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 125.4 (C), 119.7 (CH), 112.6 (C), 105.9 (CH), 11.7 (CH_3), 8.9 (CH_3); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_6H_{10}N_2$ [M] $^+$: 110.0839, gefunden: 110.0840.

3-Phenyl-1H-Pyrazol

15-53



Nach Vorschrift 4.4(h) wurden 100 mg **A15** (0.76 mmol) mit 40 μ l Hydrazinhydrat (0.76 mmol, 1 eq) umgesetzt und Verbindung **15-53** als Rohprodukt erhalten.

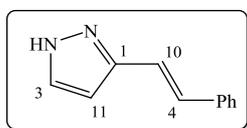
Als Ausbeute wurden 96 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

Die Verbindung ist bereits literaturbekannt.^[122] Abweichende spektroskopische Daten durch variierende deuterierte Lösungsmittel sowie ergänzende Daten werden hier aufgeführt.

($C_9H_8N_2$): $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 11.9 (br s, 1H), 7.85 (d, J = 7.1 Hz, 2H), 7.64 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 7.45 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 7.39 (tt, J = 7.3, 1.2 Hz, 1H), 6.66 (d, J = 2.2 Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 149.1 (br C), 133.3 (br, CH), 132.2 (br, C), 128.8 (2CH), 128.0 (CH), 126.0 (2CH), 102.6 (CH); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_9H_8N_2 [M]^+$: 144.0682; gefunden: 144.0682.

(E)-3-Styryl-1H-pyrazol

14-53



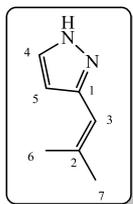
Nach Vorschrift 4.4(h) wurden 100 mg **A14** (0.63 mmol) mit 35 μ l Hydrazinhydrat (0.63 mmol, 1 eq) umgesetzt und Verbindung **14-53** als Rohprodukt erhalten.

Als Ausbeute wurden 98 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

($C_{11}H_{10}N_2$): $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.53 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 7.47 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.33 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 7.24 (tt, J = 7.3, 1.3 Hz, 1H), 7.12 (d, J = 16.6 Hz, 1H), 7.08 (d, J = 16.6 Hz, 1H), 6.47 (d, J = 2.2 Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 146.7 (br, C), 136.8 (C, C2), 133.9 (br, CH), 130.5 (CH), 128.7 (2 CH), 127.9 (CH), 126.4 (2 CH), 118.2 (br, CH), 102.6 (CH); **IR** (ATR): ν = 3181 (w), 3142 (w), 3035 (w), 2956 (w), 2363 (w), 2112 (w), 1957 (w), 1888 (w), 1814 (w), 1733 (w), 1672 (w), 1597 (w), 1576 (w), 1520 (w), 1467 (w), 1441 (w), 1369 (w), 1338 (w), 1297 (w), 1283 (w), 1205 (w), 1145 (w), 1098 (w), 1073 (w), 1048 (m), 987 (w), 966 (m), 930 (w), 919 (w), 870 (w), 852 (w), 768 (s), 752 (m), 694 cm^{-1} (s); **MS** (EI): m/z (%): 170 [M]⁺ (86), 169 (100), 142 (22), 84 (50); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{11}H_{10}N_2 [M]^+$: 170.0839, gefunden: 170.0839.

3-(2-Methylprop-1-en-1-yl)-1H-pyrazol

16-53



Nach Vorschrift 4.4(h) wurden 100 mg **A16** (0.91 mmol) mit 50 μ l Hydrazinhydrat (0.91 mmol, 1 eq) umgesetzt und Verbindung **16-53** als Rohprodukt erhalten.

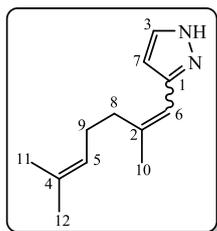
Als Ausbeute wurden 71 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

Die Verbindung ist bereits literaturbekannt.^[123] Abweichende spektroskopische Daten durch variierende deuterierte Lösungsmittel sowie ergänzende Daten werden hier aufgeführt.

($C_7H_{10}N_2$): **1H NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.55 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 6.27 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 6.20 (br s, 1H), 1.96 (d, J = 0.7 Hz, 3H), 1.93 (d, J = 1.1 Hz, 3H); **^{13}C NMR** (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 143.9 (br, C), 138.4 (C), 136.3 (br, CH), 114.2 (CH), 104.3 (CH), 27.1 (CH_3), 20.1 (CH_3); **IR** (ATR): ν = 3179 (w), 3101 (w), 2967 (m), 2927 (w), 2914 (w), 2852 (w), 2932 (w), 2107 (w), 1665 (w), 1611 (w), 1562 (w), 1515 (w), 1462 (w), 1441 (w), 1377 (w), 1357 (w), 1315 (w), 1280 (w), 1207 (w), 1170 (w), 1109 (w), 1069 (w), 1051 (w), 1009 (w), 983 (w), 934 (m), 873 (w), 839 (m), 761 cm^{-1} (s); **MS** (EI): m/z (%): 122 [M]⁺ (100), 107 (27), 94 (20); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_7H_{10}N_2$: 122.0839 [M]⁺, gefunden: 122.0838.

3-(2,6-Dimethylhepta-1,5-dien-1-yl)-1H-pyrazol

9-53



Nach Vorschrift 4.4(h) wurden 100 mg **A9** (0.56 mmol) mit 30 μ l Hydrazinhydrat (0.56 mmol, 1 eq) umgesetzt und Verbindung **9-53** als Rohprodukt erhalten.

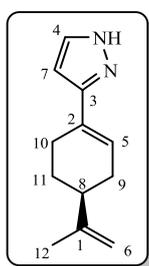
Als Ausbeute wurden 84 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt. E/Z-Verhältnis 2 : 1 (wie Edukt)

($C_{12}H_{18}N_2$): *E*-Isomer: **1H NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.56 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 6.29 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 6.22 (br s, 1H), 5.16-5.13 (m, 1H), 2.21-2.17 (m, 4H), 1.96 (d, J = 1.2 Hz, 3H), 1.70 (br s, 3H), 1.63 (br s, 3H); **^{13}C NMR** (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 143.9 (br, C), 141.6 (C), 136.1 (br, CH), 132.1 (C), 123.7 (CH), 113.9 (CH), 104.3 (CH), 40.9 (CH_2), 26.7 (CH_2), 25.8 (CH_3), 18.6 (CH_3), 17.8 (CH_3); **IR** (ATR): ν = 3186 (w), 3110 (w), 2967 (w), 2958 (w), 2855 (w), 2731 (w), 2325 (w), 2119 (w), 2070 (w), 1959 (w),

1720 (w), 1660 (w), 1563 (w), 1515 (w), 1447 (w), 1376 (m), 1275 (w), 1206 (w), 1169 (w), 1107 (w), 1050 (w), 1019 (w), 984 (w), 934 (w), 868 (w), 844 (w), 818 (w), 756 cm^{-1} (m); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{12}H_{18}N_2$: 190.1465 $[M]^+$, gefunden: 190.1465. *Z*-Isomer: **^1H NMR** (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.54 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 6.24 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 6.17 (br s, 1H), 5.19-5.17 (m, 1H), 2.35 (dd, J = 8.3, 7.4 Hz, 2H), 2.22-2.19 (m, 2H), 1.92 (d, J = 1.1 Hz, 3H), 1.71 (br s, 3H), 1.64 (br s, 3H); **^{13}C NMR** (150 MHz, CDCl_3): δ = 143.3 (br, C), 142.8 (C), 137.2 (br, CH), 132.9 (C), 124.1 (CH), 114.5 (CH), 104.4 (CH), 33.9 (CH_2), 26.4 (CH_2), 26.1 (CH_3), 24.8 (CH_3), 18.1 (CH_3); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{12}H_{18}N_2$: 190.1465 $[M]^+$, gefunden: 190.1466.

(S)-3-(4-(Prop-1-en-2-yl)cyclohex-1-en-1-yl)-1H-pyrazol

5-53



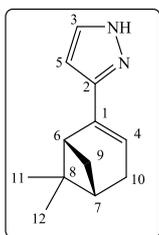
Nach Vorschrift 4.4(h) wurden 100 mg **A5** (0.57 mmol) mit 30 μl Hydrazinhydrat (0.57 mmol, 1 eq) umgesetzt und Verbindung **5-53** als Rohprodukt erhalten.

Als Ausbeute wurden 99 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

($C_{12}H_{16}N_2$): **^1H NMR** (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.52 (d, J = 2.1 Hz, 1H), 6.32 (br s, 1H), 6.31 (d, J = 2.1 Hz, 1H), 4.80-4.77 (m, 2H), 2.65-2.58 (m, 1H), 2.51-2.41 (m, 1H), 2.37-2.22 (m, 2H), 2.18-2.09 (m, 1H), 2.00-1.94 (m, 1H), 1.80 (s, 3H), 1.61 (dtd, J = 12.7, 11.3, 5.5 Hz, 1H); **^{13}C NMR** (150 MHz, CDCl_3): δ = 149.5 (C), 148.4 (br, C), 134.9 (br, CH), 128.0 (C), 124.3 (CH), 108.9 (CH_2), 101.2 (CH), 40.8 (CH), 30.9 (CH_2), 27.6 (CH_2), 26.8 (CH_2), 20.9 (CH_3); **IR**: ν = 3184, 3082, 2920, 1644, 1451, 1434, 1373, 1284, 1198, 1107, 1050, 934, 885, 831, 761 cm^{-1} ; **MS** (EI): m/z (%): 188 $[M]^+$ (67), 147 (61), 120 (77), 119 (100), 93 (59), 81 (33); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{12}H_{16}N_2$ $[M]^+$: 188.1308; gefunden 188.1308.^[109]

3-((1R,5S)-6,6-Dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-en-2-yl)-1H-pyrazol

8-53



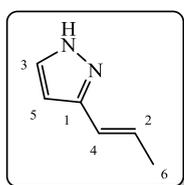
Nach Vorschrift 4.4(h) wurden 100 mg **A8** (0.57 mmol) mit 30 μl Hydrazinhydrat (0.57 mmol, 1 eq) umgesetzt und Verbindung **8-53** als Rohprodukt erhalten.

Als Ausbeute wurden 99 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

($C_{12}H_{16}N_2$): $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.50$ (d, $J = 2.1$ Hz, 1H), 6.27 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H), 6.04 (tt, $J = 3.2, 1.5$ Hz, 1H), 2.74 (td, $J = 5.6, 1.5$ Hz, 1H), 2.50 (dt, $J = 8.7, 5.6$ Hz, 1H), 2.46 (dt, $J = 18.6, 3.2$ Hz, 1H), 2.39 (dt, $J = 18.6, 3.0$ Hz, 1H), 2.20-2.15 (m, 1H), 1.36 (s, 3H), 1.29 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 0.87 (s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 147.2$ (br, C), 138.3 (C), 135.5 (br, CH), 120.1 (CH), 101.5 (CH), 44.0 (CH), 40.8 (CH), 38.1 (C), 31.8 (CH_2), 31.5 (CH), 26.3 (CH_3), 21.0 (CH_3); **IR**: $\nu = 3215, 2917, 2872, 1666, 1465, 1365, 1195, 1102, 1050, 909, 886, 765, 730, 647$; **MS** (ESI): m/z (%): 188 [M] $^+$ (76), 173 (74), 146 (31), 145 (100), 144 (39), 107 (33), 84 (95); **HRMS** (ED): m/z berechnet für $C_{12}H_{16}N_2$ [M] $^+$: 188.1308, gefunden: 188.1308.^[109]

(E)-3-(Prop-1-en-1-yl)-1H-pyrazole

17-53



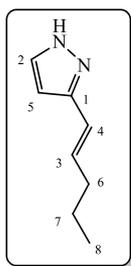
Nach Vorschrift 4.4(h) wurden 100 mg **A17** (1.04 mmol) mit 55 μl Hydrazinhydrat (1.04 mmol, 1 eq) umgesetzt und Verbindung **17-53** als Rohprodukt erhalten.

Als Ausbeute wurden 37 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

($C_6H_8N_2$): $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.50$ (d, $J = 2.1$ Hz, 1H), 6.40 (dq, $J = 16.0, 1.7$ Hz, 1H), 6.30 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H), 6.24 (dq, $J = 15.9, 6.6$ Hz, 1H), 1.89 (dd, $J = 6.6, 1.6$ Hz, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 146.6$ (br, C), 134.5 (br, CH), 128.3 (CH), 120.9 (CH), 102.0 (CH), 18.6 (CH_3). **HRMS** (ED): m/z berechnet für $C_6H_8N_2$ [M] $^+$: 108.0682, gefunden: 108.0683.

(E)-3-(Pent-1-en-1-yl)-1H-pyrazol

13-53



Nach Vorschrift 4.4(h) wurden 100 mg **A13** (0.81 mmol) mit 40 μl Hydrazinhydrat (0.81 mmol, 1 eq) umgesetzt und Verbindung **13-53** als Rohprodukt erhalten.

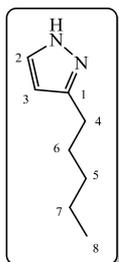
Als Ausbeute wurden 52 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

($C_8H_{12}N_2$): $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.51$ (d, $J = 2.1$ Hz, 1H), 6.40 (dt, $J = 16.0, 1.3$ Hz, 1H), 6.32 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H), 6.25 (dt, $J = 16.0, 6.9$ Hz, 1H), 2.19 (qd, $J = 7.1, 1.3$ Hz, 2H), 1.50 (sext, $J = 7.4$ Hz, 2H), 0.96 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 146.5$ (br, C), 134.6 (br, CH), 133.4 (CH), 119.7 (CH), 102.0 (CH), 35.1 (CH_2), 22.4 (CH_2), 13.8 (CH_3); **IR** (ATR): $\nu = 3175$ (w), 3100 (w), 2958 (m), 2928 (m), 2871 (m), 2067 (w), 2001 (w), 1962 (w), 1662 (w), 1564 (w), 1533 (w), 1462 (w), 1436

(w), 1377 (w), 1363 (w), 1338 (w), 1315 (w), 1296 (w), 1200 (w), 1184 (w), 1102 (w), 1052 (w), 1020 (w), 1003 (w), 962 (s), 934 (m), 873 (w), 809 (w), 759 cm^{-1} (s); **MS** (EI): m/z (%): 136 [M]⁺ (94), 121 (62), 107 (100), 94 (49), 80 (69); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_8H_{12}N_2$: 136.0995 [M]⁺; gefunden: 136.0995.

3-Pentyl-1H-pyrazol

40-53



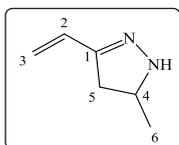
Nach Vorschrift 4.4(h) wurden 100 mg **A40** (0.81 mmol) mit 40 μl Hydrazinhydrat (0.81 mmol, 1 eq) umgesetzt und Verbindung **40-53** als Rohprodukt erhalten.

Als Ausbeute wurden 81 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

($C_8H_{14}N_2$): **¹H NMR** (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.50 (d, J = 1.9 Hz, 1H), 6.09 (d, J = 1.9 Hz, 1H), 2.69 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 1.68 (br quint, J = 7.6 Hz, 2H), 1.36-1.34 (m, 4H), 0.91 (t, J = 7.0 Hz, 1H); **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl_3): δ = 147.9 (br, C), 135.1 (br, CH), 103.4 (CH), 31.6 (CH_2), 29.2 (CH_2), 26.7 (CH_2), 22.5 (CH_2), 14.1 (CH_3); **IR** (ATR): ν = 3638 (w), 3194 (w), 3113 (w), 2955 (m), 2928 (m), 2867 (m), 2859 (m), 2226 (w), 2164 (w), 1711 (w), 1686 (w), 1574 (w), 1521 (w), 1466 (w), 1434 (w), 1377 (w), 1360 (w), 1316 (w), 1295 (w), 1235 (w), 1202 (w), 1180 (w), 1159 (w), 1111 (w), 1050 (w), 1013 (w), 964 (w), 933 (w), 827 (w), 757 cm^{-1} (w); **MS** (EI): m/z (%): 138 [M]⁺ (82), 109 (59), 96 (79), 95 (91), 83 (82), 82 (100), 81 (92); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_8H_{14}N_2$ [M]⁺: 138.1152, gefunden: 138.1152.

5-Methyl-3-vinyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol

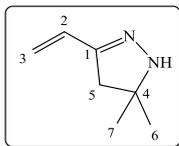
17-55



Nach Vorschrift 4.4(h) wurden 100 mg **A17** (1.04 mmol) mit 55 μl Hydrazinhydrat (1.04 mmol, 1 eq) umgesetzt und Verbindung **17-55** als Nebenkomponente im Rohprodukt erhalten.

Als Ausbeute wurden 41 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

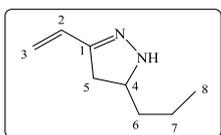
($C_6H_{10}N_2$): **¹H NMR** (600 MHz, CDCl_3): δ = 6.65 (dd, J = 17.6, 10.8 Hz, 1H), 5.40 (dd, J = 10.8, 0.9 Hz, 1H), 5.31 (dd, J = 17.6, 1.0 Hz, 1H), 3.88 (ddq, J = 9.7, 7.9, 6.3 Hz, 1H), 2.88 (dd, J = 16.0, 9.7 Hz, 1H), 2.40 (dd, J = 16.0, 7.9 Hz, 1H), 1.08 (d, J = 6.3 Hz, 3H); **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl_3): δ = 153.6 (C), 130.7 (CH), 118.6 (CH_2), 55.7 (CH), 37.6 (CH_2), 20.6 (CH_3); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_6H_{10}N_2$ [M]⁺: 110.0839, gefunden: 110.0840.

5,5-Dimethyl-3-vinyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol**16-55**

Nach Vorschrift 4.4(h) wurden 100 mg **A16** (0.91 mmol) mit 50 μ l Hydrazinhydrat (0.91 mmol, 1 eq) umgesetzt und Verbindung **16-55** als Nebenkomponente im Rohprodukt erhalten.

Als Ausbeute wurden 11 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

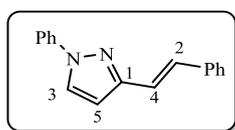
($C_7H_{12}N_2$): **1H NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 6.64 (dd, J = 17.7, 10.8 Hz, 1H), 5.39 (dd, J = 10.8, 0.7 Hz, 1H), 5.29 (dd, J = 17.7, 0.9 Hz, 1H), 2.80 (s, 2H), 1.10 (s, 6H); **^{13}C NMR** (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 153.2 (C), 131.1 (CH), 118.2 (CH_2), 62.7 (C), 43.9 (CH_2), 27.6 (2 CH_3); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_7H_{12}N_2$ [M] $^+$: 124.9995, gefunden: 124.9997.

5-Propyl-3-vinyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol**13-55**

Nach Vorschrift 4.4(h) wurden 100 mg **A13** (0.81 mmol) mit 40 μ l Hydrazinhydrat (0.81 mmol, 1 eq) umgesetzt und Verbindung **13-55** als Nebenkomponente im Rohprodukt erhalten.

Als Ausbeute wurden 28 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

($C_8H_{14}N_2$): **1H NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 6.63 (dd, J = 17.6, 10.8 Hz, 1H), 5.38 (dd, J = 10.8, 0.7 Hz, 1H), 5.29 (dd, J = 17.6, 0.9 Hz, 1H), 3.74 (ddt, J = 9.8, 9.0, 6.7 Hz, 1H), 2.85 (dd, J = 16.0, 9.7 Hz, 1H), 2.41 (dd, J = 16.0, 8.9 Hz, 1H), 1.51-1.31 (m, 4H), 0.89 (d, J = 6.7 Hz, 3H); **^{13}C NMR** (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 153.8 (C), 130.7 (CH), 118.4 (CH_2), 60.4 (CH), 37.2 (CH_2), 36.2 (CH_2), 19.7 (CH_2), 14.0 (CH_3); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_8H_{14}N_2$ [M] $^+$: 138.1152, gefunden: 138.1152.

(E)-1-Phenyl-3-styryl-1H-pyrazol**14-56**

Nach Vorschrift 4.4(h) wurden 100 mg **A14** (0.63 mmol) mit 70 μ l Phenylhydrazin (0.63 mmol, 1 eq) umgesetzt und Verbindung **14-56** als Rohprodukt erhalten.

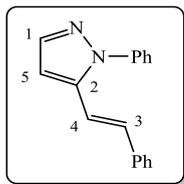
Als Ausbeute wurden 38 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

($C_{17}H_{14}N_2$): **1H NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.92 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 7.73 (dd, J = 8.5, 1.1 Hz, 2H), 7.57 (d, J = 7.3 Hz, 2H), 7.55 (d, J = 7.4 Hz, 2H), 7.48 (dd, J = 8.5, 7.5 Hz, 2H), 7.39 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.30 (t, J = 7.3 Hz, 1H), 7.29 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 7.26 (d, J = 16.6 Hz, 1H), 7.20 (d, J = 16.6 Hz, 1H), 6.71 (d, J = 2.5 Hz, 1H); **^{13}C NMR** (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 152.4 (C), 140.2 (C), 137.2 (C), 130.9 (CH), 129.6 (2 CH), 128.8 (2 CH), 128.0 (CH), 127.9 (CH), 126.7 (2 CH), 126.5 (CH), 120.6 (CH), 119.1 (2 CH), 105.1 (CH); **IR** (ATR): ν = 3047 (w), 3000 (w), 2644 (w), 2326 (w), 2085 (w), 1990 (w),

1878 (w), 1890 (w), 1717 (w), 1657 (w), 1598 (m), 1576 (w), 1515 (m), 1499 (s), 1457 (w), 1446 (w), 1381 (m), 1328 (w), 1312 (w), 1256 (m), 1228 (w), 1178 (w), 1157 (w), 1126 (w), 1103 (w), 1085 (w), 1071 (w), 1052 (m), 1027 (w), 998 (w), 963 (m), 946 (m), 916 (w), 893 (w), 853 (w), 841 (w), 761 (s), 747 (s), 688 cm^{-1} (s); **MS** (EI): m/z (%): 246 $[M]^+$ (84), 245 (100), 169 (39), 168 (31), 158 (39); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{17}H_{14}N_2$ $[M]^+$: 246.1152, gefunden: 246.1152.

(E)-1-Phenyl-5-styryl-1H-pyrazol

14-57



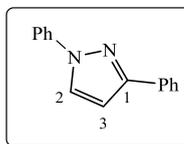
Nach Vorschrift 4.4(h) wurden 100 mg **A14** (0.63 mmol) mit 70 μl Phenylhydrazin (0.63 mmol, 1 eq) umgesetzt und Verbindung **14-57** als Rohprodukt erhalten.

Als Ausbeute wurden 56 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

($C_{17}H_{14}N_2$): **^1H NMR** (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.69 (d, J = 1.9 Hz, 1H), 7.53 (d, J = 4.3 Hz, 4H), 7.45 (q, J = 4.3 Hz, 1H), 7.43 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.35 (t, J = 7.6 Hz, 2 H), 7.29 (tt, J = 7.4, 1.1 Hz, 1H), 7.11 (d, J = 16.3 Hz, 1H), 6.92 (d, J = 16.3 Hz, 1 H), 6.69 (d, J = 1.9 Hz, 1H); **^{13}C NMR** (150 MHz, CDCl_3): δ = 141.3 (C), 140.4 (CH), 139.7 (C), 136.5 (C), 132.2 (CH), 129.3 (2 CH), 128.9 (2 CH), 128.4 (CH), 128.1 (CH), 126.7 (2 CH), 125.6 (2 CH), 115.8 (CH), 104.2 (CH); **IR** (ATR): ν = 3046 (w), 3026 (w), 3002 (w), 2121 (w), 1990 (w), 1818 (w), 1656 (w), 1598 (m), 1576 (w), 1515 (m), 1499 (s), 1455 (m), 1389 (m), 1328 (m), 1313 (w), 1296 (w), 1256 (m), 1237 (m), 1204 (w), 1178 (w), 1157 (w), 1103 (w), 1085 (w), 1071 (m), 1052 (m), 1016 (w), 999 (w), 962 (m), 946 (m), 925 (m), 893 (w), 883 (w), 841 (w), 761 (s), 747 (s), 689 cm^{-1} (s); **MS** (EI): m/z (%): 246 $[M]^+$ (100), 245 (97), 169 (34), 158 (85), 157 (62); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{17}H_{14}N_2$ $[M]^+$: 246.1152, gefunden: 246.1152.

1,3-Diphenyl-1H-pyrazol

15-56



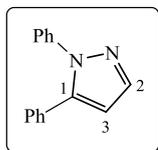
Nach Vorschrift 4.4(h) wurden 100 mg **A15** (0.76 mmol) mit 74 μl Phenylhydrazin (0.76 mmol, 1 eq) umgesetzt und Verbindung **15-56** als Rohprodukt erhalten.

Als Ausbeute wurden 15 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

($C_{15}H_{12}N_2$): Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[124]

1,5-Diphenyl-1*H*-pyrazol

15-57



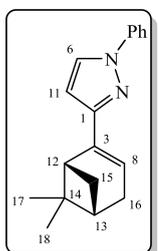
Nach Vorschrift 4.4(h) wurden 100 mg **A15** (0.76 mmol) mit 74 μ l Phenylhydrazin (0.76 mmol, 1 eq) umgesetzt und Verbindung **15-57** als Rohprodukt erhalten.

Als Ausbeute wurden 39 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

($C_{15}H_{12}N_2$): Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[125]

3-((1*R*,5*S*)-6,6-Dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-en-2-yl)-1-phenyl-1*H*-pyrazol

8-56



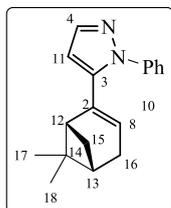
Nach Vorschrift 4.4(h) wurden 100 mg **A8** (0.57 mmol) mit 60 μ l Phenylhydrazin (0.57 mmol, 1 eq) umgesetzt und Verbindung **8-56** als Rohprodukt erhalten.

Als Ausbeute wurden 28 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

($C_{18}H_{20}N_2$): **1H NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.86 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 7.70 (dd, J = 8.7, 1.2 Hz, 2H), 7.44 (dd, J = 8.5, 7.4 Hz, 2H), 7.26 (tt, J = 7.5, 1.1 Hz, 2H), 6.55 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 6.19 (tt, J = 3.3, 1.5 Hz, 1H), 3.12 (td, J = 5.7, 1.4 Hz, 1H), 2.55 (dt, J = 8.8, 5.7 Hz, 1H), 2.51 (dt, J = 18.4, 3.2 Hz, 1H), 2.44 (dt, J = 18.4, 3.0 Hz, 1H), 2.22 (septd, J = 2.9, 1.2 Hz, 1H), 1.41 (s, 3H), 1.34 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 0.93 (s, 3H); **^{13}C NMR** (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 153.7 (C), 140.9 (C), 140.4 (C), 129.4 (2CH), 127.7 (CH), 126.0 (CH), 120.7 (CH), 119.0 (2 CH), 104.1 (CH), 43.0 (CH), 41.0 (CH), 38.0 (C), 32.0 (CH₂), 31.6 (CH₂), 26.4 (CH₃), 21.1 (CH₃); **IR** (ATR): ν = 2931 (m), 2913 (m), 2873 (w), 2827 (w), 1711 (w), 1669 (w), 1636 (w), 1599 (m), 1517 (m), 1501 (m), 1461 (m), 1428 (w), 1399 (w), 1365 (m), 1315 (m), 1254 (m), 1220 (m), 1199 (m), 1176 (m), 1155 (m), 1140 (m), 1121 (m), 1081 (m), 1046 (m), 1029 (m), 946 (m), 927 (m), 902 (m), 885 (m), 856 (w), 844 (w), 807 (m), 751 (s), 689 (s), 667 cm^{-1} (m); **MS** (ED): m/z (%): 264 [M]⁺ (92), 249 (78), 221 (100), 182 (40), 105 (37); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{18}H_{20}N_2$ [M]⁺: 264.1621, gefunden: 264.1621.

5-((1*R*,5*S*)-6,6-Dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-en-2-yl)-1-phenyl-1*H*-pyrazol

8-57



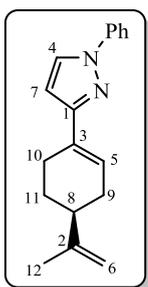
Nach Vorschrift 4.4(h) wurden 100 mg **A8** (0.57 mmol) mit 60 μ l Phenylhydrazin (0.57 mmol, 1 eq) umgesetzt und Verbindung **8-57** als Rohprodukt erhalten.

Als Ausbeute wurden 60 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

($C_{18}H_{20}N_2$): **1H NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.60 (d, J = 1.9 Hz, 1H), 7.47 (dd, J = 8.5, 1.2 Hz, 2H), 7.42 (t, J = 7.9 Hz, 2H), 7.34 (tt, J = 7.3, 1.3 Hz, 1H), 6.25 (d, J = 1.9 Hz, 1H), 5.75 (tt, J = 3.3, 1.4 Hz, 1H), 2.40 (dt, J = 18.6, 3.1 Hz, 1H), 2.31 (dt, J = 8.8, 5.7 Hz, 1H), 2.29 (dt, J = 18.6, 3.1, 1H), 2.11-2.08 (m, 1H), 2.07 (td, J = 5.6, 1.5 Hz, 1H), 1.25 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 1.18 (s, 3H), 0.87 (s, 3H); **^{13}C NMR** (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 144.1 (C), 141.0 (C), 140.1 (CH), 137.6 (C), 129.0 (2CH), 127.6 (CH), 125.2 (CH), 124.9 (2 CH), 106.2 (CH), 45.8 (CH), 40.2 (CH), 38.0 (C), 32.1 (CH_2), 31.9 (CH_2), 26.2 (CH_3), 20.9 (CH_3); **IR** (ATR): ν = 2946 (m), 2933 (m), 2915 (m), 2884 (w), 2829 (w), 1674 (w), 1597 (m), 1499 (m), 1468 (m), 1448 (m), 1429 (w), 1383 (m), 1366 (m), 1349 (m), 1331 (w), 1315 (w), 1263 (m), 1219 (m), 1179 (w), 1169 (w), 1156 (w), 1117 (m), 1070 (m), 1055 (m), 1021 (m), 1001 (w), 952 (m), 924 (m), 900 (m), 885 (m), 842 (w), 811 (m), 778 (m), 760 (s), 691 (s), 652 cm^{-1} (m); **MS** (EI): m/z (%): 264 [M]⁺ (64), 221 (100), 195 (58), 194 (51), 94 (25); **HRMS** (EI): m/z berechnet für: $C_{18}H_{20}N_2$ [M]⁺: 264.1621, gefunden: 264.1621.

(*S*)-1-Phenyl-3-(4-(prop-1-en-2-yl)cyclohex-1-en-1-yl)-1*H*-pyrazol

5-56



Nach Vorschrift 4.4(h) wurden 100 mg **A5** (0.57 mmol) mit 60 μ l Phenylhydrazin (0.57 mmol, 1 eq) umgesetzt und Verbindung **5-56** als Rohprodukt erhalten.

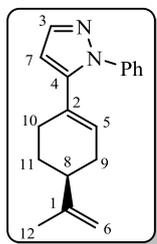
Als Ausbeute wurden 31 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

($C_{18}H_{20}N_2$): **1H NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.86 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 7.70 (dd, J = 8.5, 1.1 Hz, 2H), 7.44 (dd, J = 8.4, 7.4 Hz, 2H), 7.26 (tt, J = 7.5, 1.1 Hz, 1H), 6.53 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 6.43 (dtd, J = 5.2, 2.4, 0.9 Hz, 1H), 4.80-4.78 (m, 2H), 2.84-2.79 (m, 1H), 2.56-2.49 (m, 1H), 2.40-2.35 (m, 1H), 2.32-2.27 (m, 1H), 2.17 (dddt, J = 17.6, 10.5, 3.9, 2.6 Hz, 1H), 2.02-1.98 (m, 1H), 1.81 (s, 3H), 1.64 (dtd, J = 12.7, 11.5, 5.3 Hz, 1H);

^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 154.7$ (C), 150.0 (C), 140.4 (C), 130.4 (C), 129.5 (2 CH), 127.4 (CH), 126.1 (CH), 124.8 (CH), 118.9 (2 CH), 108.9 (CH_2), 104.0 (CH), 41.1 (CH), 31.1 (CH_2), 27.7 (CH_2), 26.5 (CH_2), 21.0 (CH_3); **IR** (ATR): $\nu = 3069$ (w), 2964 (w), 2917 (w), 2855 (w), 2837 (w), 2333 (w), 2121 (w), 1643 (w), 1599 (s), 1515 (s), 1501 (s), 1451 (m), 1434 (m), 1401 (m), 1372 (m), 1346 (m), 1329 (m), 1294 (m), 1254 (m), 1236 (m), 1198 (w), 1176 (w), 1156 (w), 1144 (w), 1093 (m), 1071 (w), 1039 (m), 1008 (w), 966 (w), 948 (m), 886 (m), 855 (w), 830 (m), 800 (w), 750 (s), 688 cm^{-1} (s); **MS** (EI): m/z (%): 264 [M]⁺ (89), 249 (33), 223 (87), 195 (100), 182 (82), 169 (45); **HRMS** (EI): m/z berechnet für: $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2$ [M]⁺: 264.1621, gefunden: 264.1621.

(S)-1-Phenyl-5-(4-(prop-1-en-2-yl)cyclohex-1-en-1-yl)-1H-pyrazol

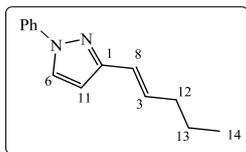
5-57



Nach Vorschrift 4.4(h) wurden 100 mg **A5** (0.57 mmol) mit 60 μl Phenylhydrazin (0.57 mmol, 1 eq) umgesetzt und Verbindung **5-57** als Rohprodukt erhalten.

Als Ausbeute wurden 31 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

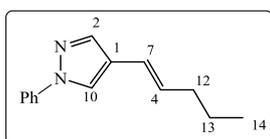
($\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2$): **^1H NMR** (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.62$ (d, $J = 1.9$ Hz, 1H), 7.49 (dd, $J = 8.3, 1.0$ Hz, 2H), 7.43 (t, $J = 7.9$ Hz, 2H), 7.35 (tt, $J = 7.4, 1.2$ Hz, 1H), 6.28 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H), 5.87-5.85 (m, 1H), 4.79 (quint, $J = 1.4$ Hz, 1H), 4.72-4.71 (m, 1H), 2.27-2.21 (m, 1H), 2.20-2.16 (m, 1H), 2.15-2.10 (m, 2H), 2.07-2.01 (m, 1H), 1.82-1.78 (m, 1H), 1.74 (s, 3H), 1.49 (dddd, $J = 12.8, 11.2, 10.1, 6.1$ Hz, 1H); **^{13}C NMR** (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 149.3$ (C), 145.1 (C), 140.9 (C), 139.9 (CH), 130.0 (CH), 129.1 (2 CH), 128.0 (C), 127.5 (CH), 124.6 (2 CH), 109.1 (CH_2), 106.5 (CH), 40.3 (CH), 31.0 (CH_2), 28.5 (CH_2), 27.5 (CH_2), 20.9 (CH_3); **IR** (ATR): $\nu = 3046$ (w), 2964 (w), 2917 (w), 2889 (w), 2837 (w), 2326 (w), 2116 (w), 1950 (w), 1878 (w), 1644 (w), 1597 (m), 1515 (m), 1500 (s), 1473 (m), 1449 (m), 1384 (m), 1328 (m), 1312 (m), 1258 (m), 1229 (m), 1218 (w), 1177 (w), 1157 (w), 1122 (m), 1070 (m), 1052 (m), 1023 (w), 999 (w), 963 (m), 945 (m), 925 (m), 889 (m), 854 (w), 833 (m), 814 (w), 760 (s), 690 (s), 651 cm^{-1} (m); **MS** (EI): m/z (%): 264 [M]⁺ (77), 263 (44), 196 (33), 195 (92), 94 (100); **HRMS** (EI): m/z berechnet für: $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2$ [M]⁺: 264.1621, gefunden: 264.1621.

(E)-3-(Pent-1-en-1-yl)-1-phenyl-1H-pyrazol**13-56**

Nach Vorschrift 4.4(h) wurden 100 mg **A13** (0.81 mmol) mit 80 μ l Phenylhydrazin (0.81 mmol, 1 eq) umgesetzt und Verbindung **13-56** als Rohprodukt erhalten.

Als Ausbeute wurden 21 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

($C_{14}H_{16}N_2$): 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.84 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 7.68 (dd, J = 8.5, 1.3 Hz, 1H), 7.44 (dd, J = 8.5, 7.5 Hz, 2H), 7.26 (tt, J = 7.4, 1.1 Hz, 1H), 6.53 (dt, J = 16.0, 1.4 Hz, 1H), 6.52 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 6.34 (dt, J = 16.0, 6.9 Hz, 1H), 2.23 (qd, J = 7.0, 1.4 Hz, 2H), 1.53 (sext, J = 7.4 Hz, 2H), 0.98 (t, J = 7.3 Hz, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 152.8 (C), 140.3 (C), 133.8 (CH), 129.5 (2CH), 127.6 (CH), 126.2 (CH), 122.1 (CH), 118.9 (2 CH), 104.5 (CH), 35.1 (CH_2), 22.4 (CH_2), 13.9 (CH_3); **IR** (ATR): ν = 3047 (w), 2958 (w), 2928 (w), 2871 (w), 2828 (w), 2646 (w), 2051 (w), 1983 (w), 1946 (w), 1687 (w), 1659 (w), 1599 (m), 1518 (m), 1501 (m), 1456 (m), 1380 (w), 1328 (w), 1311 (w), 1293 (w), 1257 (m), 1230 (w), 1207 (w), 1176 (w), 1157 (w), 1123 (w), 1103 (w), 1077 (w), 1046 (m), 1013 (w), 995 (w), 965 (m), 947 (m), 902 (w), 854 (w), 816 (w), 749 (s), 689 cm^{-1} (s); **MS** (EI): m/z (%): 212 [M] $^+$ (100), 197 (80), 183 (38), 131 (34), 77 (31); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{14}H_{16}N_2$ [M] $^+$: 212.1308, gefunden: 212.1308.

(E)-5-(Pent-1-en-1-yl)-1-phenyl-1H-pyrazol**13-57**

Nach Vorschrift 4.4(h) wurden 100 mg **A13** (0.81 mmol) mit 80 μ l Phenylhydrazin (0.81 mmol, 1 eq) umgesetzt und Verbindung **13-57** als Rohprodukt erhalten.

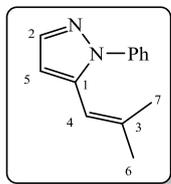
Als Ausbeute wurden 59 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

($C_{14}H_{16}N_2$): 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.60 (d, J = 1.9 Hz, 1H), 7.51-7.45 (m, 4H), 7.42-7.38 (m, 1H), 6.48 (d, J = 1.9 Hz, 1H), 6.30-6.20 (m, 2H), 2.18-2.13 (m, 2H), 1.47 (sext, J = 7.3 Hz, 2H), 0.94 (t, J 7.4 Hz, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 141.5 (C), 140.2 (CH), 139.8 (C), 135.3 (CH), 129.2 (2 CH), 127.8 (CH), 125.5 (2 CH), 117.8 (CH), 103.6 (CH), 35.2 (CH_2), 22.3 (CH_2), 13.8 (CH_3); **IR** (ATR): ν = 3034 (w), 2958 (w), 2929 (w), 2871 (w), 2828 (w), 2325 (w), 2119 (w), 1990 (w), 1684 (w), 1652 (w), 1598 (m), 1527 (w), 1500 (s), 1448 (m), 1391 (m), 1331 (w), 1315 (w), 1294 (w), 1263 (w), 1247 (w), 1202 (w), 1173 (w), 1157 (w), 1130 (w), 1098 (w), 1070 (w), 1048 (w), 1034 (w), 1016 (w), 1004 (w), 961 (m), 931 (m), 924 (m), 875 (w), 838 (w), 816 (w), 761 (s), 695 (m), 685 (m), 662 (w), 649 cm^{-1} (m); **MS** (EI): m/z (%): 212 [M] $^+$ (70), 208

(30), 183 (70), 169 (100), 131 (33), 77 (45); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{14}H_{16}N_2$ $[M]^+$: 212.1308, gefunden: 212.1308.

5-(2-Methylprop-1-en-1-yl)-1-phenyl-1H-pyrazol

16-57



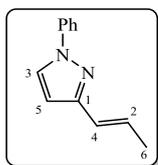
Nach Vorschrift 4.4(h) wurden 100 mg **A16** (0.91 mmol) mit 90 μ l Phenylhydrazin (0.91 mmol, 1 eq) umgesetzt und Verbindung **16-57** als Rohprodukt erhalten.

Als Ausbeute wurden 59 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

($C_{13}H_{14}N_2$): **1H NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.65 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 7.48 (dd, J = 8.4, 1.1 Hz, 2H), 7.43 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.34 (tt, J = 7.4, 1.2 Hz, 1H), 6.37 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 5.97 (br s, 1H), 1.92 (d, J = 1.0 Hz, 3H), 1.86 (d, J = 1.2 Hz, 3H); **^{13}C NMR** (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 140.1 (C), 140.0 (C), 139.9 (CH), 139.4 (C), 129.0 (2 CH), 127.5 (CH), 125.2 (2 CH), 113.5 (CH), 106.9 (CH), 26.8 (CH_3), 20.1 (CH_3); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{13}H_{14}N_2$: 198.1152 $[M]^+$, gefunden: 198.1152.

(E)-1-Phenyl-3-(prop-1-en-1-yl)-1H-pyrazol

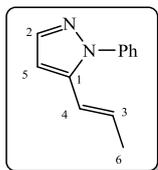
17-56



Nach Vorschrift 4.4(h) wurden 100 mg **A17** (1.04 mmol) mit 100 μ l Phenylhydrazin (1.04 mmol, 1 eq) umgesetzt und Verbindung **17-56** als Rohprodukt erhalten.

Als Ausbeute wurden 25 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

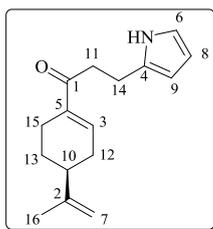
($C_{12}H_{12}N_2$): **1H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.84 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 7.67 (dd, J = 8.5, 1.1 Hz, 2H), 7.44 (dd, J = 8.3, 7.5 Hz, 2H), 7.26 (tt, J = 7.4, 1.1 Hz, 2H), 6.53 (dq, J = 16.0, 1.5 Hz, 1H), 6.51 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 6.35 (dq, J = 15.9, 6.6 Hz, 1H), 1.92 (dd, J = 6.6, 1.6 Hz, 1H); **^{13}C NMR** (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 152.7 (C), 140.2 (C), 129.5 (2 CH), 128.6 (CH), 127.7 (CH), 126.2 (CH), 123.2 (CH), 119.0 (2 CH), 104.4 (CH), 18.6 (CH_3); **IR** (ATR): ν = 3048 (w), 3013 (w), 2962 (w), 2931 (w), 2912 (w), 2876 (w), 2854 (w), 2324 (w), 2082 (w), 1995 (w), 1663 (w), 1598 (m), 1557 (w), 1518 (m), 1500 (m), 1457 (m), 1445 (w), 1386 (m), 1369 (m), 1329 (w), 1317 (w), 1296 (w), 1279 (w), 1257 (m), 1229 (w), 1204 (w), 1176 (w), 1156 (w), 1123 (w), 1102 (w), 1076 (w), 1048 (m), 1016 (w), 1001 (w), 963 (m), 949 (m), 930 (m), 902 (w), 854 (w), 832 (w), 808 (w), 750 (s), 689 cm^{-1} (m); **MS** (ED): m/z (%): 184 $[M]^+$ (100), 183 (29), 77 (39). **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{12}H_{12}N_2$ $[M]^+$: 184.0995; gefunden: 184.0995.

(E)-1-Phenyl-5-(prop-1-en-1-yl)-1H-pyrazol**17-57**

Nach Vorschrift 4.4(h) wurden 100 mg **A17** (1.04 mmol) mit 100 μ l Phenylhydrazin (1.04 mmol, 1 eq) umgesetzt und Verbindung **17-57** als Rohprodukt erhalten.

Als Ausbeute wurden 62 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

($C_{12}H_{12}N_2$): $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.59 (d, J = 1.9 Hz, 1H), 7.51-7.44 (m, 4H), 7.42-7.38 (m, 1H), 6.47 (d, J = 1.9 Hz, 1H), 6.32-6.21 (m, 2H), 1.87-1.83 (m, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 141.5 (C), 140.2 (CH), 139.8 (C), 130.2 (CH), 129.2 (2 CH), 127.9 (CH), 125.5 (2 CH), 118.9 (CH), 103.6 (CH), 18.7 (CH_3); **IR** (ATR): ν = 3033 (w), 2963 (w), 2933 (w), 2914 (w), 2850 (w), 2324 (w), 2093 (w), 1995 (w), 1685 (w), 1655 (w), 1596 (m), 1527 (w), 1499 (s), 1452 (m), 1444 (w), 1391 (m), 1331 (w), 1314 (w), 1293 (w), 1243 (w), 1204 (w), 1170 (w), 1157 (w), 1119 (w), 1086 (w), 1070 (m), 1047 (w), 1017 (w), 956 (m), 931 (m), 924 (m), 910 (m), 877 (w), 839 (w), 803 (w), 761 (s), 695 (m), 684 (m), 659 (w), 648 cm^{-1} (m); **MS** (EI): m/z (%): 184 [M]⁺ (100), 183 (35), 77 (33); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{12}H_{12}N_2$: 184.0995 [M]⁺, gefunden: 184.0995.

4.5.4 Stickstoffheterocyclen**(S)-1-(4-(Prop-1-en-2-yl)cyclohex-1-en-1-yl)-3-(1H-pyrrol-2-yl)propan-1-on****5-2**

Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 120 mg **A5** (0.67 mmol) und 45 mg Pyrrol (1 eq, 0.67 mmol) Verbindung **5-2** als Rohprodukt erhalten. MW 10 Min 150 $^{\circ}\text{C}$. Es erfolgte eine SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:9). 1 ds der Verbindung wurde isoliert.

Ausbeute 25 mg (0.10 mmol, 15 % der theoretischen Ausbeute)

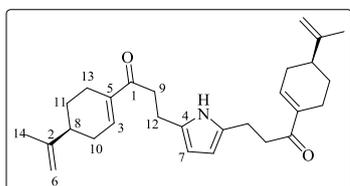
Biologische Untersuchungen (Substanz wurde in 10 % DMSO / 90 % MeOH gelöst, die Messung erfolgte über 5 Tage)

L929: 26 $\mu\text{g/l}$ (107 μM)**KB3.1:** 25 $\mu\text{g/l}$ (103 μM)**MCF-7:** 15 $\mu\text{g/l}$ (62 μM)

($C_{16}H_{21}NO$): $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.64 (br s, 1H, *NH*), 6.95-6.94 (m, 1H), 6.67-6.65 (m, 1H), 6.10-6.08 (m, 1H), 5.91-5.90 (m, 1H), 4.79-4.77 (m, 1H, *H7a*), 4.74-

4.72 (m, 1H, *H7b*), 3.02-3.00 (m, 2H), 2.94-2.91 (m, 2H), 2.53-2.49 (m, 1H), 2.41-2.35 (m, 1H), 2.19-2.13 (m, 3H), 1.93-1.89 (m, 1H), 1.76 (s, 3H), 1.46-1.39 ppm (m, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 201.4 (C, *C1*), 148.6 (C, *C2*), 139.9 (CH, *C3*), 138.7 (C, *C4*), 132.0 (C, *C5*), 116.5 (CH, *C6*), 109.3 (CH_2 , *C7*), 107.7 (CH, *C8*), 105.2 (CH, *C9*), 40.1 (CH, *C10*), 37.8 (CH_2), 31.3 (CH_2), 26.8 (CH_2), 23.6 (CH_2), 21.6 (CH_2), 20.7 ppm (CH_3); IR (ATR): ν = 3349 (w), 3082 (w), 2919 (m), 2858 (w), 1659 (s), 1639 (s), 1434 (m), 1422 (m), 1387 (w), 1376 (w), 1311 (w), 1298 (w), 1283 (w), 1216 (w), 1180 (m), 1143 (w), 1117 (w), 1095 (w), 1038 (w), 996 (w), 980 (w), 953 (w), 886 (m), 774 (m), 714 cm^{-1} (m); MS (EI): m/z (%) = 243 [M]⁺ (35), 94 (100); HRMS (EI): m/z berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}$: 243.1623 [M]⁺; gefunden: 243.1618.

3,3'-(1*H*-Pyrrol-2,5-diyl)bis(1-((*S*)-prop-1-en-2-yl)cyclohex-1-en-1-yl)propan-1-on
5-63



Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 120 mg **A5** (0.67 mmol) und 45 mg Pyrrol (1 eq, 0.67 mmol) Verbindung **5-63** als Rohprodukt erhalten. MW 10 Min 150 °C. Es erfolgte eine SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:9). 1 ds der Verbindung wurde isoliert.

Biologische Untersuchungen (Substanz wurde in 10 % DMSO / 90 % MeOH gelöst, Messung erfolgte über 5 Tage)

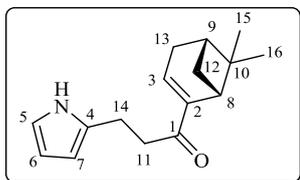
KB3.1: 31 $\mu\text{g/l}$ (74 μM)

Ausbeute 120 mg (0.29 mmol, 43 % der theoretischen Ausbeute)

($\text{C}_{28}\text{H}_{37}\text{NO}_2$): ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.58 (br s, 1H, *NH*), 6.94-6.93 (m, 2H), 5.75 (d, J = 2.7 Hz, 2H), 4.78-4.77 (m, 2H), 4.73-4.72 (m, 2H), 2.99-2.97 (m, 3H), 2.88-2.85 (m, 3H), 2.54-2.51 (m, 4H), 2.40-2.35 (m, 4H), 2.20-2.14 (m, 4H), 1.93-1.89 (m, 2H), 1.76 (s, 6H), 1.46-1.39 ppm (m, 2H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 200.8 (2 C, *C1*), 148.7 (2 C, *C2*), 139.5 (2 CH, *C3*), 138.7 (2 C, *C4*), 130.8 (2 C, *C5*), 109.2 (2 CH_2 , *C6*), 104.6 (2 CH, *C7*), 40.1 (2 CH, *C8*), 37.7 (2 CH_2), 31.3 (2 CH_2), 26.9 (2 CH_2), 23.6 (2 CH_2), 22.0 (2 CH_2), 20.7 ppm (2 CH_3 , *C14*); IR (ATR): ν = 3351 (w), 3080 (w), 2964 (w), 2918 (m), 2860 (w), 1658 (m), 1638 (s), 1571 (m), 1550 (m), 1487 (w), 1421 (m), 1386 (m), 1335 (w), 1278 (w), 1213 (w), 1179 (m), 1143 (w), 1036 (w), 998 (w), 976 (w), 960 (w), 886 (m), 817 (w), 771 (m), 731 cm^{-1} (w); MS (EI): m/z (%) = 420 (29), 419 [M]⁺ (100), 270 (27), 256 (71), 255 (33), 149 (13), 106 (99); HRMS (EI): m/z berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{37}\text{NO}_2$: 419.2824 [M]⁺; gefunden: 419.2819.

1-((1R,5S)-6,6-Dimethylbicyclo[3.1.1]hept)-2-en-2-yl)-3-(1H-pyrrol-2-yl)propan-1-on

8-2



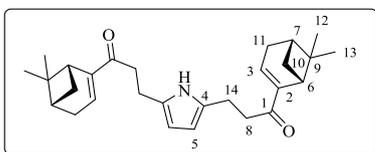
Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 100 mg **A8** (0.57 mmol) und 40 mg Pyrrol (1 eq, 0.57 mmol) Verbindung **8-2** im Rohprodukt erhalten. MW 5 Min 170 °C. 1 ds der Verbindung wurde isoliert.

Als Ausbeute wurden 20 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

($C_{16}H_{21}NO$): 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.69 (br s, 1H, *NH*), 6.82-6.81 (m, 1H), 6.77-6.75 (m, 1H), 6.66-6.64 (m, 1H), 5.92-5.91 (m, 1H), 3.03-2.92 (m, 3H), 2.82 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 2.52-2.42 (m, 2H), 2.16-2.13 (m, 2H), 1.35 (s, 3H), 1.02 (d, J = 9.1 Hz, 1H), 0.74 ppm (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 199.4 (C, *C1*), 148.9 (C, *C2*), 137.8 (CH, *C3*), 131.9 (C, *C4*), 116.5 (CH, *C5*), 107.7 (CH), 105.1 (CH), 40.2 (CH, *C8*), 39.5 (CH, *C9*), 37.7 (C, *C10*), 37.6 (CH_2), 32.5 (CH_2), 31.0 (CH_2), 25.9 (2 CH_3), 21.8 (CH_2), 20.9 ppm (CH_3).

3,3'-(1H-Pyrrol-2,5-diyl)bis(6,6-Dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-en-2-yl)propan-1-on

8-63



Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 100 mg **A8** (0.57 mmol) und 40 mg Pyrrol (1 eq, 0.57 mmol) Verbindung **8-63** als Rohprodukt erhalten. MW 5 Min 170 °C. Es erfolgte eine SC Reinigung (DEE:Pentan 1:4). 1 ds der Verbindung wurde isoliert.

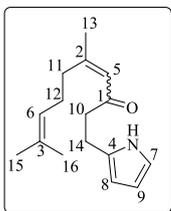
Ausbeute 25 mg (0.06 mmol, 12 % der theoretischen Ausbeute)

($C_{28}H_{37}NO_2$): 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.54 (br s, 1H, *NH*), 6.77-6.75 (m, 2H, *H3*), 5.75 (d, J = 2.5 Hz, 2H, *H5*), 3.03-2.93 (m, 6H), 2.87 (t, J = 7.1 Hz, 4H), 2.52-2.42 (m, 6H), 2.16-2.14 (m, 2H), 1.34 (s, 6H), 1.03 (d, J = 9.3 Hz, 2H), 0.73 ppm (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 199.1 (C, *C1*), 149.0 (C, *C2*), 136.9 (CH), 130.8 (C, *C4*), 104.7 (CH), 40.2 (CH), 39.6 (CH), 37.4 (CH_2), 37.3 (C, *C9*), 32.5 (CH_2), 31.1 (CH_2), 25.8 (2 CH_3), 22.2 (CH_2), 20.9 ppm (CH_3); **IR** (ATR): ν = 3324 (w), 3106 (w), 3040 (w), 2970 (w), 2917 (w), 2884 (w), 2819 (w), 1639 (m), 1611 (m), 1582 (m), 1548 (m), 1487 (w), 1468 (w), 1444 (w), 1418 (w), 1367 (m), 1340 (w), 1329 (w), 1310 (w), 1265 (w), 1230 (w), 1221 (w), 1205 (w), 1187 (m), 1169 (m), 1135 (m), 1101 (w), 1084 (w), 1051 (w), 1038 (w), 1008 (w), 976 (w), 960 (w), 889 (w), 773 (m), 730 (w), 690 cm^{-1} (w); **MS** (EI): m/z (%) = 419 [M]⁺ (89), 417 (81), 350 (24), 268 (74), 256 (98), 255 (38),

249 (32), 220 (32), 205 (100), 186 (68), 161 (32), 149 (38), 130 (53), 121 (30), 107 (35), 106 (97); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{28}H_{37}NO_2$: 419.2824 [M]⁺; gefunden: 419.2819.

5,9-Dimethyl-1-(1*H*-pyrrol-2-yl)deca-4,8-dien-3-on

9-2



Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 100 mg **A9** (0.56 mmol) und 40 mg Pyrrol (1 eq, 0.56 mmol) Verbindung **9-2** als Rohprodukt erhalten. MW 5 Min 170 °C.

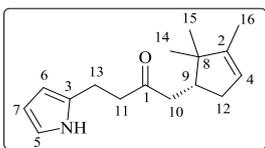
Als Ausbeute wurden 65 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt. E/Z-Verhältnis 2 : 1 (wie Edukt)

Die Charakterisierung erfolgte anhand des ¹³C- Spektrums.

($C_{16}H_{23}NO$): **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 200.8 (C), 200.7 (C), 200.1 (2 C), 159.6 (C), 159.2 (C), 158.9 (C), 158.6 (C), 132.4 (2 C), 132.0 (C), 131.9 (C), 130.6 (4 C), 123.7 (2 CH), 123.6 (2 CH), 123.0 (2 CH), 122.9 (CH), 122.8 (CH), 118.4 (CH), 117.5 (CH), 116.4 (CH), 115.1 (CH), 107.9 (2 CH), 107.6 (2 CH), 105.0 (2 CH), 104.5 (2 CH), 44.4 (4 CH₂), 44.3 (2 CH₂), 41.1 (4 CH₂), 33.8 (2 CH₂), 26.7 (2 CH₂), 26.0 (2 CH₂), 25.5 (8 CH₃), 19.4 (2 CH₃), 17.6 (CH₃), 17.5 ppm (CH₃); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{16}H_{23}NO$: 245.1780 [M]⁺; gefunden: 245.1780.

(*R*)-4-(1*H*-Pyrrol-2-yl)-1-(2,2,3-trimethylcyclopent-3-en-1-yl)butan-2-on

11-2



Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 100 mg **A11** (0.56 mmol) und 40 mg Pyrrol (1 eq, 0.56 mmol) Verbindung **11-2** als Rohprodukt erhalten. MW 5 Min 170 °C. 1 ds der Verbindung wurde isoliert.

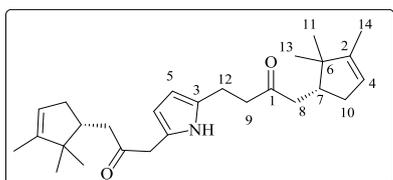
Ausbeute 10 mg (0.04 mmol, 16 % der theoretischen Ausbeute)

($C_{16}H_{23}NO_2$): **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.54 (br s, 1H, *NH*), 6.67-6.66 (m, 1H), 6.09-6.08 (m, 1H), 5.89-5.88 (m, 1H), 5.52-5.50 (m, 1H), 2.88-2.86 (m, 1H), 2.82 (d, *J* = 7.3, 4.9 Hz, 1H), 2.71 (dd, *J* = 13.7, 4.4 Hz, 1H), 2.52-2.51 (m, 2H), 2.40-2.39 (m, 2H), 2.34-2.30 (m, 1H), 1.70 (br s, 1H), 1.61-1.60 (m, 3H), 0.98 (s, 3H), 0.76 ppm (s, 3H); **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 212.4 (C, *C1*), 147.9 (C, *C2*), 135.9 (C, *C3*), 124.4 (CH, *C4*), 116.7 (CH, *C5*), 107.8 (CH, *C6*), 105.2 (CH, *C7*), 46.8 (C, *C8*), 45.5 (CH, *C9*), 43.9 (CH₂), 43.6 (CH₂), 35.9 (CH₂), 29.9 (CH₂), 25.4 (CH₃), 20.0 (CH₃), 12.6 ppm (CH₃, *C16*); **IR** (ATR): ν = 3324 (w), 3036 (w), 2953 (w), 2923 (m), 2853 (w), 1701

(m), 1596 (w), 1559 (w), 1461 (w), 1436 (w), 1408 (w), 1373 (w), 1360 (w), 1289 (w), 1259 (w), 1515 (w), 1114 (w), 1096 (w), 1039 (w), 1013 (w), 980 (w), 887 (w), 796 (w), 775 (w), 753 (w) cm^{-1} (w); **MS** (EI): m/z (%) = 245 [M]⁺ (<10), 205 (20), 167 (18), 153 (13), 151 (11), 149 (22), 141 (15), 139 (43), 137 (13), 135 (26), 123 (15), 121 (19), 111 (18), 110 (16), 109 (47), 108 (100); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{16}H_{23}NO_2$: 245.1780 [M]⁺; gefunden: 245.1774.

4-(5-(2-oxo-3-((*R*)-2,2,3-trimethylcyclopent-3-en-1-yl)propyl)-1*H*-pyrrol-2-yl)-1-((*R*)-2,2,3-trimethylcyclopent-3-en-1-yl)butan-2-on)

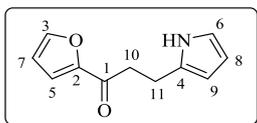
11-63



Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 100 mg **A11** (0.56 mmol) und 40 mg Pyrrol (1 eq, 0.56 mmol) Verbindung **11-63** als Rohprodukt erhalten. MW 5 Min 170 °C. 1 ds der Verbindung wurde isoliert.

Ausbeute 12 mg (0.03 mmol, 24 % der theoretischen Ausbeute)

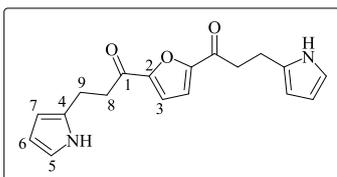
($C_{28}H_{41}NO_2$): **¹H NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.46 (br s, 1H, *NH*), 5.72 (d, J = 2.6 Hz, 2H, *H5*), 5.22 (t, J = 1.2 Hz, 2H, *H4*), 2.81-2.80 (m, 2H), 2.79-2.76 (m, 4H), 2.51-2.48 (m, 2H), 2.41-2.32 (m, 2H), 2.35-2.31 (m, 2H), 2.25-2.21 (m, 2H), 1.82-1.77 (m, 2H), 1.79-1.78 (m, 2H), 1.61-1.60 (m, 6H), 0.98 (s, 6H), 0.76 ppm (s, 6H); **¹³C NMR** (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 211.7 (2 C, *C1*), 147.9 (2 C, *C2*), 130.5 (2 C, *C3*), 121.7 (2 CH, *C4*), 104.7 (2 CH, *C5*), 46.8 (2 C, *C6*), 45.5 (2 CH, *C7*), 43.9 (2 CH_2), 43.5 (2 CH_2), 35.6 (2 CH_2), 25.5 (2 CH_3), 21.5 (2 CH_2), 20.0 (2 CH_3), 12.6 ppm (2 CH_3); **IR** (ATR): ν = 3316 (w), 3036 (w), 2953 (w), 2926 (w), 2865 (w), 1708 (w), 1662 (w), 1608 (w), 1595 (w), 1555 (w), 1493 (w), 1462 (w), 1435 (w), 1408 (w), 1372 (w), 1360 (w), 1287 (w), 1273 (w), 1213 (w), 1174 (w), 1130 (w), 1097 (w), 1069 (w), 1036 (w), 1012 (w), 974 (w), 920 (w), 868 (w), 796 (w), 777 (w), 720 cm^{-1} (w); **MS** (EI): m/z (%) = 423 [M]⁺ (<10), 422 [$M-H$]⁺ (21), 421 [$M-2H$]⁺ (71), 314 (38), 313 (99), 258 (76), 220 (17), 205 (70), 181 (14), 162 (32), 149 (26), 148 (44), 147 (80), 146 (26), 135 (33), 134 (37), 132 (42), 109 (63), 108 (100), 107 (40), 106 (32), 93 (76); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{28}H_{39}NO_2$: 421.2981 [$M-2H$]⁺; gefunden: 421.2975.

1-(Furan-2-yl)-3-(1H-pyrrol-2-yl)propan-1-on**18-2**

Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 100 mg **A11** (0.82 mmol) und 55 mg Pyrrol (1 eq, 0.82 mmol) Verbindung **18-2** als Rohprodukt erhalten. MW 15 Min 170 °C. Es erfolgte eine SC Reinigung (DEE:Pentan 1:4).

Ausbeute 14 mg (0.03 mmol, 9 % der theoretischen Ausbeute)

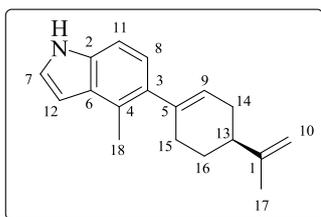
($C_{11}H_{11}NO_2$): 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.62 (br s, 1H, *NH*), 7.59 (dd, *J* = 1.7, 0.8 Hz, 1H), 7.21 (dd, *J* = 3.6, 0.8 Hz, 1H), 6.67 (dd, *J* = 2.6, 1.0 Hz, 1H), 6.54 (dd, *J* = 3.6, 1.6 Hz, 1H), 6.11-6.09 (m, 1H), 5.95-5.94 (m, 1H), 3.21 (t, *J* = 6.2 Hz, 2H), 3.03 ppm (t, *J* = 6.7 Hz, 2H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 189.6 (C, *C1*), 152.5 (C, *C2*), 146.6 (CH, *C3*), 131.6 (C, *C4*), 117.8 (CH), 117.5 (CH), 112.3 (CH, *C7*), 107.9 (CH), 105.4 (CH), 38.9 (CH₂, *C10*), 21.3 ppm (CH₂, *C11*).

1,1'-(Furan-2,5-diyl)bis(3-(1H-pyrrol-2-yl)propan-1-on)**18-63**

Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 100 mg **A11** (0.82 mmol) und 55 mg Pyrrol (1 eq, 0.82 mmol) Verbindung **18-63** als Rohprodukt erhalten. MW 15 Min 170 °C. Es erfolgte eine SC Reinigung (DEE:Pentan 1:4).

Ausbeute 30 mg (0.10 mmol, 32 % der theoretischen Ausbeute)

($C_{18}H_{18}N_2O_3$): 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.63 (br s, 2H, *NH*), 7.58 (dd, *J* = 1.8, 0.7 Hz, 2H), 7.20 (dd, *J* = 3.7, 0.7 Hz, 2H), 6.53 (dd, *J* = 3.5, 1.7 Hz, 2H), 5.79 (d, *J* = 2.9 Hz, 2H), 3.17 (t, *J* = 7.0 Hz, 4H), 2.97 ppm (t, *J* = 7.0 Hz, 4H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 189.2 (2 C, *C1*), 152.2 (2 C, *C2*), 146.4 (2 CH, *C3*), 130.3 (2 C, *C4*), 117.2 (2 CH, *C5*), 112.2 (2 CH, *C6*), 105.0 (2 CH), 38.8 (2 CH₂), 21.5 ppm (2 CH₂, *C9*); MS (EI): *m/z* (%) = 311 [*M+H*]⁺ (<10), 309 (17), 214 (30), 202 (14), 106 (100), 95 (33); HRMS (EI): *m/z* berechnet für $C_{18}H_{18}N_2O_3$: 310.1317[*M*]⁺; gefunden: 310.1309.

(S)-4-Methyl-5-(4-(prop-1-en-2-yl)cyclohex-1-en-1-yl)-1H-indol**29-65**

Es wurden 12.5 mg **KA-2** (0.10 mol%) in 2 ml Toluol vorgelegt, mit 2.5 ml TFA (0.4 M in Toluol, 0.10 mol%) versetzt, 50 mg **A29** (0.28 mmol) sowie 20 mg Pyrrol (0.28 mmol, 1 eq) hinzugefügt. Die Mischung wurde 5 h bei 100 °C unter Argon gerührt, eingedampft und roh

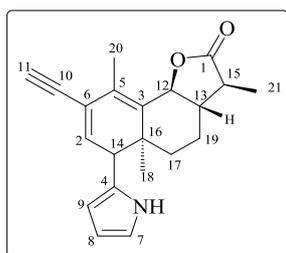
spektroskopiert. Nach säulenchromatografischer Reinigung (DEE:Pentan 1:4) wurden 10 mg **29-65** als ölige Flüssigkeit isoliert.

Ausbeute 10 mg (0.04 mmol, 15 % der theoretischen Ausbeute)

($C_{18}H_{21}N$): 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.12 (br s, 1H, *NH*), 7.22-7.20 (m, 2H), 6.97 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 6.58-6.57 (m, 1H), 5.60 (td, *J* = 2.5, 1.4 Hz, 1H, *H10a*), 4.81-4.78 (m, 1H, *H10b*), 2.50 (s, 3H, *H18*), 2.33-2.32 (m, 2H), 2.18-2.13 (m, 2H), 1.96-1.92 (m, 1H), 1.82 (s, 3H, *H17*), 1.73-1.67 ppm (m, 2H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 150.2 (C, *C1*), 138.8 (C, *C2*), 135.2 (C, *C3*), 134.2 (C, *C4*), 128.2 (C), 126.5 (C), 125.2 (CH), 123.7 (CH), 123.2 (CH), 108.6 (CH₂, *C10*), 108.1 (CH, *C11*), 101.5 (CH, *C12*), 40.9 (CH, *C13*), 31.5 (CH₂), 31.1 (CH₂), 28.2 (CH₂), 20.9 (CH₃), 16.1 ppm (CH₃); IR (ATR): ν = 3405 (w), 3080 (w), 3026 (w), 2940 (w), 2918 (m), 2854 (w), 1708 (w), 1643 (w), 1608 (w), 1580 (w), 1509 (w), 1478 (w), 1415 (w), 1434 (w), 1405 (w), 1374 (w), 1328 (w), 1266 (w), 1205 (w), 1159 (w), 1142 (w), 1114 (w), 1073 (w), 1025 (w), 968 (w), 948 (w), 886 (m), 840 (w), 829 (w), 798 (w), 774 (m), 721 (s); MS (EI): *m/z* (%) = 252 (20), 251 [*M*]⁺ (100), 236 (10), 220 (26), 210 (23), 206 (16), 205 (84), 183 (65), 182 (57), 180 (16), 169 (16), 168 (84), 167 (29), 154 (14), 149 (27), 105 (37), 91 (16); HRMS (EI): *m/z* berechnet für $C_{18}H_{21}N$: 251.1674 [*M*]⁺; gefunden: 251.1669.

(3*S*,3*aS*,5*aS*,9*bS*)-8-Ethynyl-3,5*a*,9-trimethyl-6-(1*H*-pyrrol-2-yl)-3*a*,4,5,5*a*,6,9*b*-hexahydronaphtho[1,2-*b*]furan-2(3*H*)-on

12-64



Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 100 mg **A12** (0.37 mmol) und 25 mg Pyrrol (1 eq, 0.37 mmol) Verbindung **12-64** als Nebenkomponente im Rohprodukt erhalten. MW 15 Min 150 °C. Es erfolgte eine SC Reinigung (DEE:Pentan 1:9). 1 ds der Verbindung wurde isoliert.

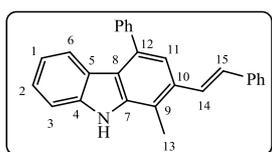
Ausbeute 5 mg (0.02 mmol, 5 % der theoretischen Ausbeute)

($C_{21}H_{23}NO_2$): 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.10 (br s, 1H, *NH*), 6.67-6.65 (m, 1H), 6.48 (d, *J* = 6.6 Hz, 1H), 6.09-6.08 (m, 1H), 5.96-5.95 (m, 1H), 4.57 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 3.19 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H), 2.99 (s, 1H), 2.29 (d, *J* = 2.2 Hz, 3H), 1.83-1.80 (m, 2H), 1.44-1.43 (m, 2H), 1.38-1.29 (m, 2H), 1.22 (s, 3H), 1.19 ppm (d, *J* = 7.0 Hz, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 178.7 (C, *C1*), 136.9 (CH, *C2*), 132.0 (C, *C3*), 128.3 (C, *C4*), 124.8 (C, *C5*), 120.6 (C, *C6*), 117.8 (CH, *C7*), 108.7 (CH, *C8*), 107.8 (CH, *C9*), 82.1 (C, *C10*), 81.9 (CH, *C11*), 78.7 (CH, *C12*), 50.8 (CH), 46.2 (CH), 40.8 (CH), 40.1 (C, *C16*), 35.1 (CH₂), 26.5 (CH₃), 23.1 (CH₂), 17.2 (CH₃), 12.2 (CH₃); IR (ATR): ν = 3405 (w),

3304 (w), 3275 (w), 2956 (w), 2925 (w), 2866 (w), 2164 (w), 2159 (w), 2035 (w), 2011 (w), 1773 (m), 1714 (w), 1666 (w), 1457 (w), 1376 (w), 1331 (w), 1242 (w), 1189 (w), 1168 (w), 1139 (w), 1112 (w), 1092 (w), 1046 (w), 1027 (m), 985 (w), 943 (w), 909 (w), 858 (w), 774 (w), 728 cm^{-1} (m); **MS** (EI): m/z (%) = 322 (26), 321 [M]⁺ (100), 320 (24), 306 (34), 220 (26), 205 (75), 181 (20), 167 (26), 149 (46), 129 (34); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{21}H_{23}NO_2$: 321.173 [M]⁺; gefunden: 321.1723.

(E)-1-Methyl-4-phenyl-2-styryl-9H-carbazol

20-15-1



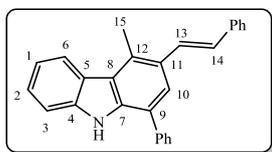
Nach Vorschrift 4.4(c) wurde aus 260 mg **A20** (1.00 mmol) und 117 mg Indol (1 eq, 1.00 mmol) Verbindung **20-15-1** als Rohprodukt erhalten. MW, 15 Min, 150 °C. Es erfolgte eine SC Reinigung (DEE:Pentan 1:9). Die Verbindung wird als gelbes Öl erhalten.

Ausbeute 240 mg (0.67 mmol, 67% der theoretischen Ausbeute, Reinheit >95%)

($C_{27}H_{21}N$): **1H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.05 (br s, *NH*), 7.65 (d, J = 8.1 Hz, 2H, *Ph*), 7.57-7.45 (m, 7H), 7.43 (s, 1H), 7.39 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.35 (t, J = 7.4 Hz, 2H, *Ph*), 7.31 (t, J = 8.2 Hz, 1H), 7.25 (t, J = 7.3 Hz, 1H), 7.11 (d, J = 16.1 Hz, 1H), 6.97 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 2.60 ppm (s, 3H, *H13*); **^{13}C NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 141.4 (C), 140.2 (C), 139.9 (C), 137.9 (C), 135.4 (C), 133.3 (C), 130.3 (CH), 129.4 (2 CH, *Ph*), 128.8 (2 CH, *Ph*), 128.5 (2 CH, *Ph*), 127.6 (CH), 127.5 (CH), 126.6 (2 CH, *Ph*), 126.5 (CH), 125.6 (CH), 123.7 (C), 122.4 (CH), 119.8 (C), 119.4 (CH), 116.5 (C), 110.7 (CH), 13.3 ppm (CH_3 , *C13*); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{27}H_{21}N$: 321.173 [M]⁺; gefunden: 359.1670.

(E)-1-Methyl-1-phenyl-3-styryl-9H-carbazol

20-15-2



Nach Vorschrift 4.4(c) wurde aus 260 mg **A20** (1.00 mmol) und 117 mg Indol (1 eq, 1.00 mmol) Verbindung **20-15-1** als Rohprodukt erhalten. MW, 15 Min, 150 °C. Es erfolgte eine SC Reinigung (DEE:Pentan 1:9). Die Verbindung wird als gelbes Öl erhalten.

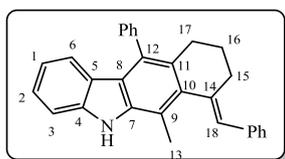
Ausbeute 92 mg (0.26 mmol, 26%, Reinheit >95%)

($C_{27}H_{21}N$): **1H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.32 (br s, *NH*), 8.29 (d, J = 8.1 Hz, 1H, *H6*), 7.72-7.66 (m, 4H), 7.58-7.55 (m, 4H), 7.39 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.47-7.41 (m, 3H), 7.37 (t, J = 7.7 Hz, 2H, *Ph*), 7.28-7.25 (m, 2H), 7.01 (d, J = 16.0 Hz, 1H), 3.00 ppm (s, 3H, *H15*); **^{13}C NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 139.9 (C), 139.1 (C), 138.3 (C), 137.0 (C),

131.0 (C), 129.4 (2 CH, *Ph*), 129.1 (CH), 128.8 (2 CH, *Ph*), 128.7 (C), 128.6 (2 CH, *Ph*), 127.7 (CH), 127.3 (CH), 127.2 (CH), 126.5 (2 CH, *Ph*), 125.5 (CH), 124.5 (C), 124.3 (CH), 123.2 (CH), 123.0 (C), 119.8 (CH), 110.8 (CH, *C3*), 16.6 ppm (CH₃, *C15*); **HRMS** (EI): *m/z* berechnet für C₂₇H₂₁N: 321.1669 [*M*]⁺; gefunden: 359.1669.

(*E*)-7-Benzyliden-6-methyl-11-phenyl-7,8,9,10-tetrahydro-5H-benzo[*b*]carbazol

21-15-1



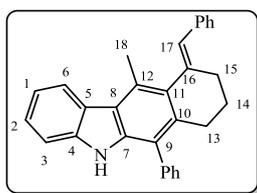
Nach Vorschrift 4.4(c) wurde aus 300 mg **A21** (1.00 mmol) und 117 mg Indol (1 eq, 1.00 mmol) Verbindung **21-15-1** als Rohprodukt erhalten. MW, 15 Min, 150 °C. Es erfolgte eine SC Reinigung (DEE:Pentan 1:9). Die Verbindung wird als gelbes Öl erhalten.

Ausbeute 92 mg (0.26 mmol, 26%, Reinheit >95%)

(C₃₀H₂₅N): **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.96 (br s, *NH*), 7.48-7.41 (m, 3H), 7.38-7.31 (m, 7H), 7.23-7.18 (m, 2H), 6.80 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H), 6.70 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 6.53 (br s, 1H, *H18*), 2.81 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 2.69 (s, 3H, *H13*), 2.37 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H), 1.64 ppm (quin, *J* = 7.2 Hz, 2H, *H16*); **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 140.1 (C), 140.0 (C), 138.3 (C), 137.2 (C), 137.1 (C), 131.4 (C), 131.1 (CH), 130.9 (C), 129.8 (2 CH, *Ph*), 129.4 (2 CH, *Ph*), 128.6 (2 CH, *Ph*), 128.1, (2 CH, *Ph*) 127.2 (CH), 128.6 (2 CH, *Ph*), 126.5 (CH), 125.0 (CH), 123.9 (C), 122.2 (CH), 119.6 (C), 119.0 (CH), 115.4 (C), 110.3 (CH, *C3*), 27.6 (CH₂), 26.5 (CH₂), 23.1 (CH₂), 15.3 ppm (CH₃, *C13*); **HRMS** (EI): *m/z* berechnet für C₃₀H₂₅N: 399.1982 [*M*]⁺; gefunden: 399.1982.

(*E*)-10-Benzyliden-11-methyl-6-phenyl-7,8,9,10-tetrahydro-5H-benzo[*b*]carbazol

21-15-2



Nach Vorschrift 4.4(c) wurde aus 300 mg **A21** (1.00 mmol) und 117 mg Indol (1 eq, 1.00 mmol) Verbindung **21-15-2** als Rohprodukt erhalten. MW, 15 Min, 150 °C. Es erfolgte eine SC Reinigung (DEE:Pentan 1:9). Die Verbindung wird als gelbes Öl erhalten.

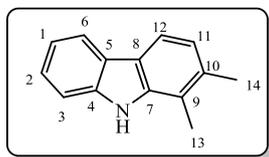
Ausbeute 75 mg (0.19 mmol, 19%, Reinheit >90%)

(C₃₀H₂₅N): **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.19 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, *H6*), 7.78 (br s, *NH*), 7.50-7.46 (m, 2H), 7.41-7.15 (m, 11H), 6.52 (br s, 1H, *H17*), 3.03 (s, 3H, *H18*), 2.84 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 2.46 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 1.66 ppm (quin, *J* = 7.0 Hz, 2H, *H14*); **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 139.6 (C), 138.3 (C), 137.5 (C), 137.3 (C), 137.1 (C), 136.9 (C), 132.3 (C), 130.8 (CH), 130.5 (2 CH, *Ph*), 129.6 (C), 129.5 (2 CH, *Ph*), 129.2 (2 CH, *Ph*), 128.3 (2 CH, *Ph*), 127.6 (CH), 126.4 (CH), 125.0 (C), 124.9 (CH), 121.0

(C), 120.0 (C), 119.5 (CH), 110.5 (CH, C3), 27.8 (CH₂), 27.4 (CH₂), 23.0 (CH₂), 19.1 ppm (CH₃, C18); **HRMS** (EI): m/z berechnet für C₃₀H₂₅N: 399.1982 [M]⁺; gefunden: 399.1983.

1,2-Dimethyl-9H-carbazol

22-15-1



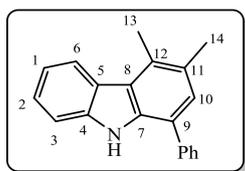
Nach Vorschrift 4.4(c) wurde aus 100 mg **A22** (1.00 mmol) und 117 mg Indol (1 eq, 1.00 mmol) Verbindung **21-15-1** als Rohprodukt erhalten. MW, 15 Min, 150 °C. Es erfolgte eine SC Reinigung (DEE:Pentan 1:9). Die Verbindung wird als gelbes Öl erhalten.

Ausbeute 139 mg (0.71 mmol, 71%, Reinheit >95%)

(C₁₄H₁₃N): **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.21 (d, J= 7.6 Hz, 1H, H6), 8.08 (br s, NH), 7.91 (d, J= 8.0 Hz, 1H, H3), 7.47-7.45 (m, 2H), 7.32-7.30 (m, 1H), 7.17 (d, J= 7.6 Hz, 1H), 2.48 (s, 3H), 2.46 ppm (s, 3H); **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 139.6 (C), 139.5 (C), 133.7 (C), 127.5 (C), 125.2 (CH), 122.0 (CH), 121.0 (C), 120.1 (CH), 119.3 (CH), 117.9 (C), 117.3 (CH), 110.7 (CH, C3), 19.8 (CH₃), 13.3 ppm (CH₃, C13); **IR** (ATR): ν = 3441 (s), 1610 (s), 1461 (m), 1418 (m), 1325 (m), 1186 (w), 820 (w), 763 (s), 752 (s), 735 cm⁻¹ (s); **MS** (EI): m/z (%) = 195 [M]⁺ (71); 180 (100), 167 (32); **HRMS** (EI): m/z berechnet für C₁₄H₁₃N: 195.1043 [M]⁺; gefunden: 195.1043.

1,2-Dimethyl-4-phenyl-9H-carbazol

25-15-2



Nach Vorschrift 4.4(c) wurde aus 172 mg **A25** (1.00 mmol) und 117 mg Indol (1 eq, 1.00 mmol) Verbindung **25-15-2** als Rohprodukt erhalten. MW, 15 Min, 150 °C. Es erfolgte eine SC Reinigung (DEE:Pentan 1:9). Die Verbindung wird als gelbes Öl erhalten.

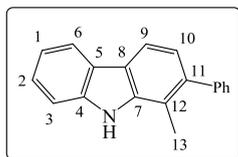
Ausbeute 250 mg (0.92 mmol, 92%, Reinheit >95%)

(C₂₀H₁₇N): **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.32 (d, J= 8.0 Hz, 1H, H6), 8.28 (br s, NH), 7.70 (d, J= 8.1 Hz, 2H, Ph), 7.58 (t, J= 7.8 Hz, 2H, Ph), 7.45 (t, J= 7.4 Hz, 1H), 7.44-7.42 (m, 2H), 7.32 (br s, 1H), 7.30-7.26 (m, 1H), 2.90 (s, 3H), 2.57 ppm (s, 3H); **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 140.1 (C), 139.4 (C), 136.0 (C), 131.0 (C), 129.4 (2 CH, Ph), 128.7 (2 CH, Ph), 128.2 (CH), 127.6 (C), 127.5 (CH), 125.4 (CH), 124.4 (C), 123.1 (CH), 122.8 (C), 122.2 (C), 119.4 (CH), 110.7 (CH, C3), 19.8 (CH₃), 16.7 ppm (CH₃); **IR** (ATR): ν = 3417 (s), 3053 (m), 3025 (m), 2920 (m), 2861 (m), 2061 (m), 2033 (m), 1985 (m), 1953 (m), 1778 (w), 1702 (s), 1597 (s), 1490 (s), 1457 (s), 1456

(s), 1390 (s), 1318 (s), 1194 (s), 736 (s), 700 cm^{-1} (s); **MS** (EI): m/z (%) = 271 [M]⁺ (100); 256 (32), 91 (20); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{20}H_{17}N$: 271.1356 [M]⁺; gefunden: 271.1355.

1-Methyl-2-phenyl-9H-carbazol

31-15



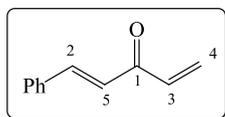
55 mg Verbindung **31-72** (0.20 mmol) wurden in 2 ml Toluol abs gelöst und mit 17 mg p-TsOH (0.5 eq, 0.10 mmol) versetzt, in der MW für 10 Min bei 150°C gegeben, eingedampft und mit HV getrocknet. Es erfolgte eine SC Reinigung (DEE:Pentan 1:9). Die Verbindung **31-15** wird als gelbes Öl erhalten.

Ausbeute 45 mg (0.17 mmol, 85 % der theoretischen Ausbeute, Reinheit >95%)

($C_{19}H_{15}N$): **¹H NMR** (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.10 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 8.05 (br s, 1H, NH), 7.98 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.50 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.48-7.42 (m, 5H), 7.38 (tt, J = 7.0, 1.7 Hz, 1H), 7.26 (td, J = 7.4, 1.0 Hz, 1H), 7.21 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 2.51 ppm (s, 3H, H13); **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl_3): δ = 142.2 (C), 140.0 (C), 139.6 (C), 139.4 (C), 130.0 (2 CH, Ph), 128.2 (2 CH, Ph), 126.8 (CH), 125.8 (CH), 124.0 (C), 122.2 (CH), 122.1 (C), 120.6 (CH), 119.7 (CH), 117.7 (CH), 117.2 (C), 110.8 (CH), 14.7 ppm (CH_3 , C13); **IR** (ATR): ν = 3434 (w), 3055 (w), 3026 (w), 2921 (w), 2852 (w), 2325 (w), 2116 (w), 1892 (w), 1671 (w), 1608 (w), 1598 (w), 1579 (w), 1507 (w), 1483 (w), 1456 (w), 1413 (w), 1378 (w), 1323 (w), 1308 (w), 1229 (w), 1211 (w), 1179 (w), 1150 (w), 1119 (w), 1110 (w), 1071 (w), 1027 (w), 1003 (w), 992 (w), 965 (w), 930 (w), 911 (w), 873 (w), 848 (w), 814 (w), 777 (w), 757 (w), 748 (m), 736 (m), 697 cm^{-1} (m); **MS** (EI): m/z (%) = 258 [M]⁺(19), 257 (100), 256 (27), 254 (18); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{19}H_{15}N$: 257.120 [M]⁺; gefunden: 257.1199.

(E)-1-Phenylpenta-1,4-dien-3-on

14-22



Nach Vorschrift 4.4(d) wurde aus 158 mg **A14** (1.00 mmol) Verbindung **14-22** als Rohprodukt erhalten. MW 15 Min 170 °C.

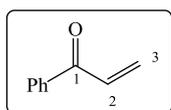
Als Ausbeute wurden 98 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

($C_{11}H_{10}O$): **¹H NMR** (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.59 (d, J = 16.0 Hz, 1H), 7.50-7.48 (m, 2H, Ph), 7.32-7.30 (m, 3H, Ph), 6.92 (d, J = 16.1 Hz, 1H), 6.62 (dd, J = 17.4, 10.6 Hz, 1H, H3), 6.30 (dd, J = 17.4, 1.2 Hz, 1H, H4a), 5.79 ppm (dd, J = 10.6, 1.2 Hz, 1H, H4b); **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl_3): δ = 189.5 (C, C1), 143.9 (CH, C2), 135.4 (CH), 134.6 (C, Ph), 130.5 (CH), 128.9 (2 CH, Ph), 128.5 (CH_2 , C4), 128.3 (2 CH, Ph), 124.1 ppm

(CH, C5); **IR** (ATR): $\nu = 3059$ (w), 3027 (w), 2926 (w), 2326 (w), 2174 (w), 2064 (w), 1977 (w), 1683 (w), 1658 (w), 1604 (w), 1575 (w), 1494 (w), 1449 (w), 1408 (w), 1329 (w), 1306 (w), 1264 (w), 1180 (w), 1158 (w), 1104 (w), 1072 (w), 1029 (w), 975 (w), 914 (w), 846 (w), 749 (w), 690 (w) cm^{-1} (w); **MS** (EI): m/z (%) = 160 (25), 158 [M]⁺ (11), 157 (12), 132 (19), 131 (100), 117 (24), 106 (40), 105 (51), 103 (51), 78 (22), 77 (74).

1-Phenylprop-2-en-1-on

15-22



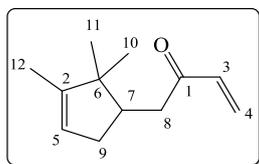
Nach Vorschrift 4.4(d) wurde aus 130 mg **A15** (1.00 mmol) Verbindung **15-22** als Rohprodukt erhalten. MW 30 Min 170 °C.

Als Ausbeute wurden 95 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

(C_9H_8O): **¹H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.80$ (dt, $J = 7.1, 1.4$ Hz, 2H, *Ph*), 7.41 (tt, $J = 7.2, 1.5$ Hz, 1H, *Ph*), 7.31 (tt, $J = 7.3, 1.5$ Hz, 2H, *Ph*), 7.02 (dd, $J = 17.1, 10.5$ Hz, 1H, *H2*), 6.30 (dd, $J = 17.1, 1.7$ Hz, 1H, *H3a*) 5.76 ppm (dd, $J = 10.5, 1.7$ Hz, 1H, *H3b*); **¹³C NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 190.7$ (C, C1), 137.1 (C, *Ph*), 132.9 (CH), 132.3 (CH), 130.0 (CH_2 , C3), 128.2 (2CH, *Ph*), 128.5 ppm (2 CH, *Ph*); **IR** (ATR): $\nu = 3464$ (w), 3349 (w), 3061 (w), 2926 (w), 2335 (w), 2129 (w), 2057 (w), 1984 (w), 1901 (w), 1821 (w), 1672 (s), 1595 (m), 1492 (w), 1447 (w), 1402 (w), 1364 (w), 1273 (w), 1229 (m), 1190 (m), 1149 (w), 1071 (w), 988 (m), 845 (w), 727 (m), 693 (s), 657 (w), 563 (w), 511 (w); **MS** (EI): m/z (%) = 132 [M]⁺ (31), 131 (11), 106 (10), 105 (100), 77 (58), 51 (18);

1-(2,2,3-Trimethylcyclopent-3-en-1-yl)but-3-en-2-on

11-22



Nach Vorschrift 4.4(d) wurde aus 180 mg **A11** (1.00 mmol) Verbindung **11-22** als Rohprodukt erhalten. MW 15 Min 170 °C.

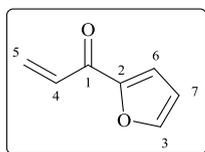
Als Ausbeute wurden 95 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

($C_{12}H_{18}O$): **¹H NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 6.31$ (dd, $J = 17.7, 10.5$ Hz, 1H), 6.17 (dd, $J = 17.2, 0.8$ Hz, 1H), 5.76 (dd, $J = 10.6, 0.9$ Hz, 1H), 5.15 (br s, 1H), 2.61 (dd, $J = 17.2, 4.0$ Hz, 1H), 2.49 (dd, $J = 11.0, 9.9$ Hz, 1H), 2.28-2.26 (m, 2H), 1.70-1.61 (m, 1H), 1.54 (s, 3H), 0.93 (s, 3H), 0.73 ppm (s, 3H); **¹³C NMR** (150 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 201.2$ (C, C1), 147.8 (C, C2), 136.5 (CH, C3), 128.1 (CH_2 , C4), 121.7 (CH, C5), 46.8 (C, C6),

45.7 (CH, C7), 40.6 (CH₂, C8), 35.5 (CH₂), 25.5 (CH₃), 19.9 (CH₃), 12.6 ppm (CH₃, C12); **HRMS** (EI): m/z berechnet für C₁₂H₁₈O: 178.1358 [M]⁺; gefunden: 178.1358.

1-(Furan-2-yl)-prop-2-en-1-on

18-22



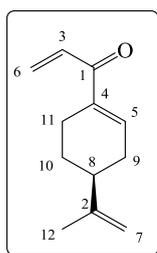
Nach Vorschrift 4.4(d) wurde aus 120 mg **A18** (1.00 mmol) Verbindung **18-22** als Rohprodukt erhalten. MW 15 Min 170 °C.

Als Ausbeute wurden 94 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

(C₇H₆O₂): **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.58 (dd, J= 1.5, 0.7 Hz, 1H), 7.22 (dd, J= 3.3, 0.7 Hz, 1H), 7.01 (d, J= 16.5, 10.3 Hz, 1H), 6.51 (dd, J= 3.3, 1.5 Hz, 1H), 6.48 (dd, J= 17.2, 1.5 Hz, 1H), 5.82 ppm (dd, J= 10.5, 1.7 Hz, 1H); **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 178.0 (C, C1), 152.9 (C, C2), 146.9 (CH, C3), 131.3 (CH, C4), 129.5 (CH₂, C5), 118.3 (CH, C6), 112.4 ppm (CH, C7); **IR** (ATR): ν = 3126 (w), 2940 (w), 2324 (w), 2055 (w), 1983 (w), 1970 (w), 1759 (w), 1666 (m), 1620 (w), 1597 (w), 1565 (w), 1494 (w), 1463 (m), 1422 (w), 1393 (w), 1309 (w), 1266 (w), 1226 (w), 1189 (w), 1151 (w), 1084 (w), 1011 (w), 984 (w), 911 (w), 882 (w), 850 (w), 758 (m), 732 (m), 697 (w), 639 (w), 614 (w), 592 cm⁻¹ (m); **MS** (EI): m/z (%) = 122 [M]⁺ (46), 95 (100), 86 (27), 84 (42); **HRMS** (EI): m/z berechnet für C₇H₆O₂: 122.0368 [M]⁺; gefunden: 122.0362.

(S)-1-(4-(Prop-1-en-2-yl)cyclohex-1-en-1-yl)prop-2-en-1-on

5-22



Nach Vorschrift 4.4(d) wurde aus 170 mg **A5** (1.00 mmol) Verbindung **5-22** als Rohprodukt erhalten. MW 15 Min 170 °C.

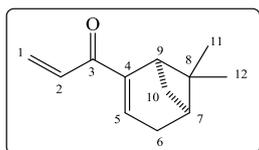
Als Ausbeute wurden 95 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

(C₁₂H₁₆O): **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.93-6.91 (m, 1H, H5), 6.90 (dd, J= 17.1, 10.5 Hz, 1H, H3), 6.22 (dd, J= 17.1, 2.0 Hz, 1H), 5.66 (dd, J= 10.5, 2.0 Hz, 1H, H1b), 4.74 (br s, 1H), 4.70 (br s, 1H, H7b), 2.55-2.51 (m, 1H), 2.41-2.35 (m, 1H), 2.20-2.12 (m, 3H), 1.90-1.86 (m, 1H), 1.72 (s, 3H, H12), 1.43-1.34 ppm (m, 1H); **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 191.1 (C, C1), 148.6 (C, C2), 140.5 (CH), 139.2 (C, C4), 131.4 (CH, C5), 127.8 (CH₂, C6), 109.3 (CH₂, C7), 40.2 (CH, C8), 31.5 (CH₂, C9), 26.9 (CH₂,

C10), 23.7 (CH_2 , *C11*), 20.7 ppm (CH_3 , *C12*); **IR** (ATR): $\nu = 3082$ (w), 2933 (w), 2878 (w), 2178 (w), 2166 (w), 1991 (w), 1707 (m), 1659 (s), 1640 (s), 1449 (w), 1436 (w), 1376 (w), 1254 (w), 1188 (m), 1144 (w), 1022 (w), 951 (w), 887 (s) cm^{-1} ; **MS** (EI): m/z (%) = 176 [M]⁺ (29), 161 (20), 149 (26), 148 (62), 133 (55), 121 (48), 108 (25), 105 (37), 93 (53), 91 (44), 81 (25), 80 (26), 79 (66), 77 (41), 68 (86), 67 (45), 55 (100).

1-(1*R*,5*S*)-(4-(Prop-1-en-2-yl)cyclohex-1-en-1-yl)prop-2-en-1-on

8-22



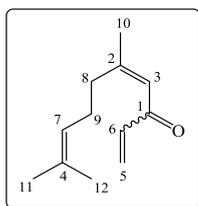
Nach Vorschrift 4.4(d) wurde aus 170 mg **A8** (1.00 mmol) Verbindung **8-22** als Rohprodukt erhalten. MW 15 Min 170 °C.

Als Ausbeute wurden 97 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

($\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$): **¹H NMR** (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.85$ (dd, $J = 17.2, 10.4$ Hz, 1H, *H2*), 6.71-6.69 (m, 1H, *H5*), 6.19 (dd, $J = 17.1, 1.9$ Hz, 1H, *H1a*), 5.63 (dd, $J = 10.5, 1.9$ Hz, 1H, *H1b*), 2.92 (td, $J = 5.7, 1.5$ Hz, 1H), 2.46 (dt, $J = 20.0, 3.3$ Hz, 1H, *H6a*), 2.41-2.36 (m, 2H), 2.08-2.05 (m, 1H), 1.26 (s, 3H), 0.99 (d, $J = 9.2$ Hz, 1H, *H10b*), 0.68 ppm (s, 3H); **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 189.0$ (C, *C3*), 149.6 (C, *C4*), 137.9 (CH), 131.4 (CH), 127.6 (CH_2 , *C1*), 40.2 (CH), 39.9 (CH), 37.4 (C, *C8*), 32.6 (CH_2), 31.0 (CH_2), 25.8 (CH_3), 20.8 ppm (CH_3); **IR** (ATR): $\nu = 2924$ (m), 2841 (m), 2332 (w), 2111 (w), 2047 (w), 1986 (w), 1778 (w), 1651 (m), 1607 (m), 1543 (w), 1461 (w), 1441 (w), 1375 (w), 1304 (w), 1268 (w), 1227 (m), 1193 (m), 758 cm^{-1} (m); **MS** (EI): m/z (%) = 176 [M]⁺ (11), 161 (39), 134 (23), 133 (100), 132 (27), 121 (13), 105 (51), 93 (16), 91 (32), 79 (26).

(*E*)/(*Z*)-5,9-Dimethyldeca-1,4,8-trien-3-on

9-22



Nach Vorschrift 4.4(d) wurde aus 178 mg **A9** (1.00 mmol) Verbindung **9-22** als Rohprodukt erhalten. MW 15 Min 170 °C.

Als Ausbeute wurden 80 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt. *E/Z*-Verhältnis 2 : 1 (wie Edukt)

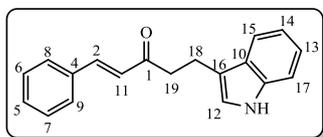
Die Charakterisierung erfolgte anhand des ¹³C- Spektrums.

($\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$): **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 190.7 + 190.0$ (C, *C1*), 160.3 + 160.9 (C, *C2*), 138.2 + 138.1 (CH, *C3*), 132.4 + 132.0 (C, *C4*), 127.0 + 126.9 (CH_2 , *C5*), 122.9 + 123.6 (CH, *C6*), 121.4 + 122.1 (CH, *C7*), 41.2 + 34.0 (CH_2 , *C8*), 26.0 + 26.6 (CH_2 , *C9*),

25.7 + 19.5 (CH₃), 25.4 + 25.5 (CH₃), 17.5 + 17.4 ppm (CH₃); **MS** (EI): m/z (%) = 178 [M]⁺ (72), 177 (15), 163 (97), 162 (37), 161 (35), 160 (79).

(E)-5-(1H-Indol-3-yl)-1-phenylpent-1-en-3-on

14-3



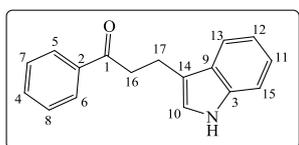
Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 1 g **A14** (6.33 mmol) und 740 mg Indol (1 eq, 6.33 mmol) Verbindung **14-3** als Rohprodukt erhalten. Es erfolgte eine SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:9). MW 20 Min 170 °C. Die Substanz wird als brauner Feststoff erhalten.

Ausbeute 1.63 g (5.93 mmol, 94 % der theoretischen Ausbeute, Reinheit >95%)

(C₁₉H₁₇NO): ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.16 (br s, 1H, NH), 7.70 (d, J= 7.6 Hz, 1H), 7.57 (d, J= 16.4 Hz, 1H), 7.51-7.19 (m, 8H), 6.78 (d, J= 16.4 Hz; 1H), 3.23 (t, J= 6.8 Hz, 2H), 3.13 ppm (t, J= 6.8 Hz, 2H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 200.3 (C, CI), 142.6 (CH), 136.3 (C), 134.3 (C), 130.4 (CH), 128.8 (2 CH, Ph), 128.2 (2 CH, Ph), 127.1 (C, C10), 126.2 (CH), 121.8 (CH), 121.6 (CH), 119.1 (CH), 118.6 (CH), 115.0 (C, C16), 111.2 (CH, C17), 41.2 (CH₂, C18), 19.8 ppm (CH₂, C19); **IR** (ATR): ν = 3434 (w), 3396 (w), 3047 (w), 2907 (w), 2528 (w), 2336 (w), 2109 (w), 2072 (w), 1688 (w), 1650 (m), 1610 (w), 1490 (w), 1449 (w), 1420 (w), 1381 (w), 1336 (w), 1284 (w), 1252 (w), 1173 (m), 1087 (w), 1006 (w), 973 (w), 917 (w), 848 (w), 737 (s), 690 (m) cm⁻¹ (w); **MS** (EI): m/z (%) = 275 [M]⁺ (95), 219 (9), 205 (14), 145 (20), 144 (100), 143 (20), 131 (31), 130 (90), 117 (18), 103 (29), 86 (34), 84 (55), 77 (16); **HRMS** (EI): m/z berechnet für C₁₉H₁₇NO: 275.131 [M]⁺; gefunden: 275.1305.

3-(1H-Indol-3-yl)-1-phenylpropan-1-on

15-3



Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 1 g **A15** (7.56 mmol) und 885 mg Indol (1 eq, 6.33 mmol) Verbindung **15-3** als Rohprodukt erhalten. Es erfolgte eine SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:9). MW 15 Min 170 °C. Die Substanz wird als brauner Feststoff erhalten.

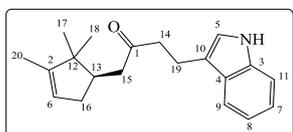
Ausbeute 1.65 g (6.62 mmol, 87 % der theoretischen Ausbeute, Reinheit >95%)

(C₁₇H₁₅NO): ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.01 (br s, 1H, NH), 7.94 (d, J= 7.6 Hz, 1H, Ph), 7.63 (d, J= 7.8 Hz, 1H, H5), 7.50 (t, J= 7.4 Hz, 1H), 7.40 (t, J= 7.4, 2H, Ph), 7.29 (d, J= 8.0 Hz, 1H, H8), 7.16 (t, J= 7.6 Hz, 1H), 7.11 (t, J= 7.6 Hz, 1H), 6.91 (br s, 1H, 1H, H10), 3.34 (t, J= 7.6 Hz, 2H), 3.22 ppm (t, J= 7.6 Hz, 2H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 200.6 (C, CI), 137.0 (C), 136.5 (C), 133.2 (CH), 128.7 (2 CH, Ph),

128.2 (2 CH, *Ph*), 127.3 (C, *C9*), 122.0 (CH), 121.9 (CH), 119.3 (CH), 118.8 (CH), 115.2 (C, *C14*), 111.4 (CH, *C15*), 39.5 (CH₂, *C16*), 19.9 ppm (CH₂, *C17*); **IR** (ATR): ν = 3409 (w), 3311 (w), 3100 (w), 3081 (w), 3058 (w), 2909 (w), 2853 (w), 2324 (w), 2066 (w), 1997 (w), 1903 (w), 1812 (w), 1771 (w), 1670 (m), 1617 (w), 1596 (w), 1579 (w), 1491 (w), 1457 (w), 1446 (w), 1409 (w), 1374 (w), 1338 (w), 1283 (w), 1250 (w), 1225 (w), 1199 (m), 1147 (w), 1126 (w), 1098 (w), 1074 (w), 1039 (w), 1011 (w), 1000 (w), 973 (w), 928 (w), 880 (w), 847 (w), 830 (w), 805 (w), 780 (w), 746 (m), 735 (m), 686 (m), 670 (m), 649 (m), 613 (w), 589 (w), 566 (w), 552 (w), 503 (w), 463 (w), 423 cm⁻¹ (w); **MS** (EI): m/z (%) = 250 [*M*]⁺ (10), 249 (65), 144 (60), 131 (10), 130 (100); **HRMS** (EI): m/z berechnet für C₁₇H₁₅NO: 249.1150 [*M*]⁺; gefunden: 249.1150.

(*R*)-3-(1*H*-Indol-3-yl)-1-(2,2,3-trimethylcyclopent-3-en-1-yl)butan-2-on

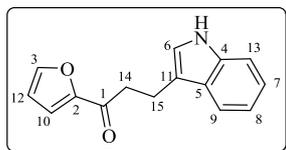
11-3



Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 100 mg **A11** (0.56 mmol) und 65 mg Indol (1 eq, 0.65 mmol) Verbindung **11-3** als Rohprodukt erhalten. Es erfolgte eine SC Reinigung (DEE:Pentan 1:9). MW 15 Min 170 °C. Die Substanz wird als brauner Feststoff erhalten.

Ausbeute 42 mg (0.14 mmol, 25 % der theoretischen Ausbeute)

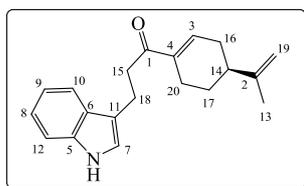
(C₂₀H₂₅NO): **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.92 (br s, 1H, *NH*), 7.53-7.52 (m, 1H), 7.28 (s, 1H), 7.18 (s, 1H), 7.12 (ddd, *J* = 8.2, 7.1, 1.0 Hz, 1H), 7.05 (ddd, *J* = 7.7, 6.6 1.1 Hz, 1H), 6.91-6.90 (m, 1H), 5.13 (t, *J* = 1.4 Hz, 1H), 2.99 (dd, *J* = 7.1, 1.1 Hz, 1H), 2.83-2.73 (m, 2H), 2.41 (dd, *J* = 17.0, 3.8 Hz, 1H), 2.30 (dd, *J* = 15.9, 10.1 Hz, 1H), 2.29-2.24 (m, 1H), 2.18-2.13 (m, 1H), 1.73-1.67 (m, 1H), 1.52 (dt, *J* = 2.7, 1.4 Hz, 3H), 0.88 (s, 3H), 0.66 ppm (s, 3H); **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 211.2 (C, *C1*), 147.9 (C, *C2*), 136.3 (C, *C3*), 127.2 (C, *C4*), 122.0 (CH), 121.7 (CH), 121.5 (CH), 119.2 (CH), 118.7 (CH), 115.3 (C, *C10*), 111.1 (CH, *C11*), 46.8 (C, *C12*), 45.4 (CH), 44.0 (CH₂), 43.5 (CH₂), 35.6 (CH₂), 25.5 (CH₃), 19.9 (CH₃), 19.3 (CH₂), 12.6 ppm (CH₃, *C20*); **IR** (ATR): ν = 3292 (m), 3194 (w), 3112 (w), 3059 (w), 3038 (w), 2953 (w), 2932 (w), 2899 (w), 2852 (w), 1698 (s), 1621 (w), 1492 (w), 1457 (m), 1433 (m), 1408 (m), 1358 (m), 1341 (m), 1290 (w), 1246 (w), 1222 (w), 1135 (w), 1098 (m), 1064 (w), 1045 (w), 1010 (m), 962 (w), 947 (w), 879 (w), 846 (w), 815 (w), 795 (m), 765 (w), 739 (s), 680 (m), 630 (w), 601 (w), 577 (w), 552 (m), 479 cm⁻¹ (w); **MS** (EI): m/z (%) = 296 [*M+H*] (26), 295 [*M*]⁺ (91), 187 (64), 144 (47), 143 (16), 131 (43), 130 (100), 1

1-(Furan-2-yl)-3-(1H-indol-3-yl)propan-1-on**18-3**

Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 100 mg **A18** (0.82 mmol) und 95 mg Indol (1 eq, 0.82 mmol) Verbindung **14-3** als Rohprodukt erhalten. Es erfolgte eine SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:9). MW 15 Min 170 °C. Die Substanz wird als brauner Feststoff erhalten.

Ausbeute 70 mg (0.30 mmol, 45 % der theoretischen Ausbeute)

($C_{15}H_{13}NO_2$): **¹H NMR** (600 MHz, $CDCl_3+CD_3OD$): δ = 8.68 (br s, 1H, *NH*), 7.56 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.50-7.49 (m, 1H), 7.28 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.12-7.04 (m, 3H), 6.94-6.93 (m, 1H), 6.43-6.42 (m, 1H), 3.16-3.14 ppm (m, 4H); **¹³C NMR** (150 MHz, $CDCl_3+CD_3OD$): δ = 189.5 (C, *C1*), 152.4 (C, *C2*), 146.4 (CH, *C3*), 136.1 (C, *C4*), 126.9 (C, *C5*), 121.6 (CH, *C6*), 121.5 (CH, *C7*), 118.9 (CH, *C8*), 118.4 (CH, *C9*), 117.4 (CH, *C10*), 114.3 (C, *C11*), 112.1 (CH), 111.1 (CH), 39.0 (CH_2 , *C14*), 19.6 ppm (CH_2 , *C15*); **IR** (ATR): ν = 3361 (w), 3148 (w), 3105 (w), 3053 (w), 2919 (w), 2898 (w), 2852 (w), 1718 (w), 1666 (m), 1619 (w), 1566 (w), 1491 (w), 1461 (w), 1426 (w), 1396 (w), 1339 (w), 1291 (w), 1248 (w), 1218 (w), 1161 (w), 1148 (w), 1086 (w), 1047 (w), 1023 (w), 974 (m), 931 (w), 914 (w), 882 (w), 833 (w), 802 (w), 757 (m), 738 (m), 697 (w), 645 (w), 590 (m), 557 (m), 511 (m), 477 (w), 428 cm^{-1} (m); **MS** (EI): m/z (%) = 240 (18), 239 [M]⁺ (100), 170 (20), 168 (17), 144 (22), 127 (70), 117 (12), 95 (20); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{15}H_{13}NO_2$: 239.0946 [M]⁺; gefunden: 239.0941.

(S)-3-(1H-Indol-3-yl)-1-(4-(prop-1-en-2-yl)cyclohex-1-en-1-yl)propan-1-on**5-3**

Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 1 g **A5** (5.61 mmol) und 656 mg Indol (1 eq, 5.61 mmol) Verbindung **5-3** als Rohprodukt erhalten. Es erfolgte eine SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:9). MW 15 Min 170 °C. Die Substanz wird als brauner Feststoff erhalten.

Ausbeute 1.46 g (4.99 mmol, 89 % der theoretischen Ausbeute, Reinheit >95%)

Biologische Untersuchungen (Substanz wurde in 10 % DMSO / 90 % MeOH gelöst, Messung über 5 Tage)

KB3.1: 34 $\mu g/l$ (116 μM)

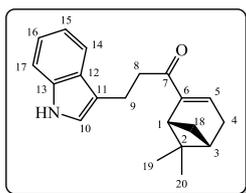
MCF-7: 5 $\mu g/l$ (17 μM)

($C_{20}H_{23}NO$): **¹H NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.53 (br s, 1H, *NH*), 7.70 (d, J = 7.8 Hz, 1H, *H10*), 7.37 (d, J = 8.0 Hz, 1H, *H12*), 7.27 (t, J = 7.3 Hz, 1H, *H8*), 7.22 (t, J = 7.3 Hz,

1H, *H9*), 6.98 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H, *H7*), 6.96-6.95 (m, 1H, *H3*), 4.88 (br s, 1H, *H19a*), 4.83 (br s, 1H, *H19b*), 3.20 (br t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 3.15-3.12 (m, 2H), 2.64 (br d, *J* = 17.6 Hz, 1H), 2.39 (br dd, *J* = 14.8, 3.8 Hz, 2H), 2.30-2.16 (m, 3H), 2.00-1.96 (m, 1H, *H14*), 1.85 (s, 3H, *H13*), 1.49 ppm (dtd, *J* = 12.7, 11.3 Hz, 1H, *H17b*); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 201.0 (C, *C1*), 148.5 (C, *C2*), 139.4 (CH, *C3*), 138.4 (C), 136.1 (C), 127.0 (C, *C6*), 121.6 (CH), 121.5 (CH), 118.8 (CH), 118.4 (CH), 114.9 (C, *C11*), 111.1 (CH, *C12*), 109.0 (CH₂, *C19*), 39.9 (CH, *C14*), 37.6 (CH₂, *C15*), 31.1 (CH₂), 26.6 (CH₂), 23.4 (CH₂), 20.5 (CH₃, *C13*), 20.0 ppm (CH₂); IR (ATR): ν = 3320 (m), 3058 (w), 2920 (w), 2739 (w), 2675 (w), 2326 (w), 2111 (w), 1994 (w), 1869 (w), 1767 (w), 1747 (s), 1497 (w), 1439 (m), 1393 (w), 1336 (w), 1282 (w), 1224 (w), 1180 (w), 1104 (w), 1037 (w), 997 (w), 956 (w), 879 (m), 802 (w), 732 (m), 663 (m), 588 (w), 550 (m), 500 cm⁻¹ (w); MS (EI): *m/z* (%) = 293 [*M*]⁺ (97), 224 (8) 205 (9), 144 (71), 130 (100), 117 (16); HRMS (EI): *m/z* berechnet für C₂₀H₂₃NO: 293.1780 [*M*]⁺; gefunden: 293.1774.

1-((1*R*,5*S*)-6,6-Dimethylbicyclo[3.1.1]hept-1-en-2-yl)-3-(1*H*-indol-3-yl)propan-1-on

8-3



Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 1 g **A8** (5.61 mmol) und 656 mg Indol (1 eq, 5.61 mmol) Verbindung **8-3** als Rohprodukt erhalten. Es erfolgte eine SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:9). MW 15 Min 170 °C. Die Substanz wird als brauner Feststoff erhalten.

Ausbeute 1.51 g (5.15 mmol, 92 % der theoretischen Ausbeute, Reinheit >95 %)

Biologische Untersuchungen (Substanz wurde in 10 % DMSO / 90 % MeOH gelöst, Messung über 5 Tage)

L929: 11 µg/l (37 µM)

KB3.1: 15 µg/l (51 µM)

MCF-7: 5 µg/l (17 µM)

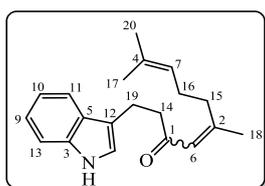
FS4-LTM: 70 µg/l (239 µM)

(C₂₀H₂₃NO): ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.09 (br s, 1H, *NH*), 7.63 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H, *H14*), 7.35 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, *H17*), 7.21 (td, *J* = 7.6, 1.1 Hz, 1H), 7.14 (td, *J* = 7.4, 1.1 Hz, 1H), 6.98 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H, *H10*), 6.72 (ddd, *J* = 4.7, 3.1, 1.2 Hz; 1H, *H5*), 3.12-3.05 (m, 4H), 2.99 (td, *J* = 5.7, 1.4 Hz, 1H, *H18a*), 2.46 (dt, *J* = 19.9, 3.2 Hz, 1H, *H4a*), 2.45 (dt, *J* = 8.9, 5.8 Hz, 1H, *H1*), 2.39 (dt, *J* = 19.9, 3.0 Hz, 1H, *H4b*) 2.14-2.11 (m, 1H, *H3*), 1.34 (s, 3H), 1.01 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H, *H18b*), 0.71 ppm (s, 3H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 199.1 (C, *C1*), 149.0 (C, *C6*), 136.7 (CH, *C5*), 136.3 (C, *C13*), 127.2 (C, *C12*), 121.8 (CH), 121.5 (CH), 119.1 (CH), 118.7 (CH), 115.5 (C, *C11*), 111.1 (CH, *C17*), 40.1 (CH), 39.5 (CH), 37.6 (CH₂), 37.3 (C, *C2*), 32.4 (CH₂), 31.0 (CH₂), 25.8 (CH₃), 20.8 (CH₃), 20.4 ppm (CH₂, *C9*); IR (ATR): ν = 3409 (w), 3358 (w), 3055 (w), 2918 (m), 2885 (w), 2818 (w), 1650 (m), 1612 (m), 1490 (w), 1457 (m), 1419 (m), 1380

(w), 1367 (w), 1354 (w), 1339 (w), 1308 (w), 1264 (w), 1228 (w), 1204 (w), 1186 (w), 1135 (w), 1095 (w), 1069 (w), 1052 (w), 1010 (w), 978 (w), 959 (w), 944 (w), 889 (w), 870 (w), 846 (w), 798 (w), 738 (s), 697 (w), 649 (w), 614 (w), 582 (w), 563 (w), 538 (w), 472 (w), 424 cm^{-1} (w); **MS** (EI): m/z (%) = 293 [M]⁺ (55), 225 (11), 224 (78), 144 (31), 143 (16), 131 (17), 130 (100); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{20}H_{23}NO$: 293.1780 [M]⁺; gefunden: 293.1774.

(E/Z)-1-(1H-Indol-3-yl)-5,9-dimethyldeca-4,8-dien-3-on

9-3



Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 1 g **A9** (5.68 mmol) und 656 mg Indol (1 eq, 5.68 mmol) Verbindung **9-3** als Rohprodukt erhalten. Es erfolgte eine SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:9). MW 15 Min 170 °C. Die Substanz wird als brauner Feststoff erhalten.

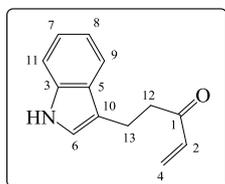
Ausbeute 845 mg (2.87 mmol, 74 % der theoretischen Ausbeute, Reinheit >95%) E/Z-Verhältnis 2 : 1 (wie Edukt)

($C_{20}H_{25}NO$): *E*-Isomer: **¹H NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.11 (br s, 1H, *NH*), 7.64 (dd, J = 7.9, 0.9 Hz, 1H, *H11*), 7.35 (dt, J = 8.1, 0.8 Hz, 1H, *H13*), 7.21 (td, J = 7.6, 1.1 Hz, 1H, *H9*), 7.15 (td, J = 7.5, 1.0 Hz, 1H, *H10*), 6.99 (d, J = 2.3 Hz, 1H, *H14*), 6.10 (q, J = 1.1 Hz, 1H, *H6*), 5.11-5.08 (m, 1H, *H7*), 3.11 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 2.88 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 2.19 (d, J = 1.2 Hz, 3H, *H18*), 2.18-2.15 (m, 4H), 1.72 (br s, 3H), 1.63 ppm (d, J = 0.4 Hz, 3H); **¹³C NMR** (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 200.1 (C, *C1*), 158.5 (C, *C2*), 136.3 (C), 132.5 (C), 127.3 (C, *C5*), 123.2 (CH), 123.1 (CH), 121.9 (CH), 121.5 (CH), 119.2 (CH), 118.8 (CH), 115.5 (C, *C12*), 111.2 (CH, *C13*), 44.8 (CH₂), 41.3 (CH₂), 26.2 (CH₂), 25.7 (CH₃, *C20*), 19.7 (CH₂, *C19*), 19.5 (CH₃), 17.7 ppm (CH₃); ($C_{20}H_{25}NO$): *Z*-Isomer: **¹H NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.03 (br s, 1H, *NH*), 7.62 (d, J = 7.8 Hz, 1H, *H11*), 7.36 (d, J = 8.0 Hz, 1H, *H13*), 7.21 (t, J = 7.9 Hz, 1H, *H9*), 7.14 (t, J = 7.7 Hz, 1H, *H10*), 7.00 (br s, 1H, *H14*), 6.09 (s, 1H, *H6*), 5.19 (t, J = 7.2 Hz, 1H, *H7*), 3.09 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 2.86 (t, J = 7.7 Hz, 2H), 2.18 (br q, J = 7.5 Hz, 2H, *H14*), 1.90 (s, 3H), 1.71 (s, 3H), 1.66 ppm (s, 3H); **¹³C NMR** (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 200.1 (C, *C1*), 159.1 (C, *C2*), 136.3 (C), 132.1 (C), 127.3 (C, *C5*), 123.8 (CH), 123.7 (CH), 121.9 (CH), 121.3 (CH), 119.1 (CH), 118.7 (CH), 115.6 (C, *C12*), 111.1 (CH, *C13*), 44.7 (CH₂), 33.9 (CH₂), 26.8 (CH₂), 25.7 (CH₃), 25.6 (CH₃), 19.6 (CH₂, *C19*), 17.6 ppm (CH₃); **IR** (ATR): ν = 1677 (m), 1610 (m), 1376 (w), 1353 (w), 1304 (w), 1270 (w), 1224 (w), 1150 (w), 1098 (m), 1067 (w), 1047 (w), 1010 (w), 985 (w), 927 (w), 840 (w), 814 (w), 739 cm^{-1} (s); **MS** (EI): m/z (%) = 296 [M]⁺ (10), 295 (55), 176 (13), 161 (24), 151 (11); 152 (10), 145 (10), 144 (63), 143 (21), 133 (10), 132 (11), 130 (100), 119 (12), 117 (11), 107 (12),

105 (19), 93 (14), 91 (21), 79 (10), 77 (12), 69 (61), 55 (11); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{20}H_{25}NO$: 295.1931 $[M]^+$; gefunden: 295.1932.

5-(1*H*-Indol-3-yl)pent-1-en-3-on

19-3



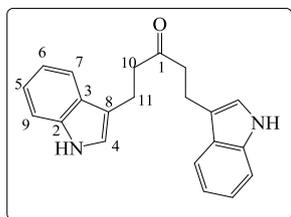
Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 82 mg **A19** (1.00 mmol) und 40 mg Indol (1/3 eq, 0.33 mmol) Verbindung **19-3** als Rohprodukt erhalten. Es erfolgte eine SC-Reinigung (DCM). MW 15 Min 170 °C. Die Substanz wird als brauner Feststoff erhalten.

Ausbeute 140 mg (0.70 mmol, 70 % der theoretischen Ausbeute, Reinheit >95%)

($C_{13}H_{13}NO$): **1H NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.00 (br s, 1H, *NH*), 7.62 (dd, J = 7.9, 0.5 Hz, 1H, *H9*), 7.27 (d, J = 8.1 Hz, 1H, *H11*), 7.14 (td, J = 7.5, 0.9 Hz, 1H), 7.02-7.01 (m, 1H, *H6*), 6.38 (dd, J = 17.7, 10.7 Hz, 1H, *H2*), 6.23 (dd, J = 17.7, 0.9 Hz, 1H, *H4a*), 5.83 (dd, J = 10.6, 0.9 Hz, 1H, *H4b*), 3.13 (br t, J = 7.5 Hz, 2H), 3.02 ppm (td, J = 7.6, 0.8 Hz, 2H); **^{13}C NMR** (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 200.7 (C, *C1*), 136.7 (CH, *C2*), 136.4 (C, *C3*), 128.2 (CH₂, *C4*), 127.3 (C, *C5*), 122.2 (CH), 121.7 (CH), 119.4 (CH), 118.8 (CH), 115.4 (CH, *C10*), 111.1 (CH, *C11*), 40.2 (CH₂, *C12*), 19.5 ppm (CH₂, *C13*); **IR** (ATR): ν = 3403 (m), 3078 (w), 3054(w), 2920 (w), 2853 (w), 1695 (m), 1672 (m), 1614 (m), 1555 (w), 1487 (w), 1457(m), 1401 (m), 1338 (m), 1308 (m), 1274 (w), 1226 (m), 1185 (m), 1123 (w), 1095 (m), 1068 (m), 1010 (m), 964 (m), 927 (w), 877 (w), 846 (w), 811 (w), 740 (s), 656 (w), 584 (w), 536 (w), 488 (m), 468 (m), 425 (m) cm^{-1} , **MS** (EI): m/z (%) = 211 (17), 210 (25), 198 $[M-H]^+$ (10), 194 (17), 180 (11), 172 (12), 170 (12), 168 (17), 167 (12), 156 (29), 145 (14), 144 (73), 143 (58), 132 (16), 131 (82), 130 (100); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{13}H_{13}NO$: 199.100 $[M]^+$; gefunden: 199.0992.

1,5-Di(1*H*-indol-3-yl)pentan-3-on

19-66



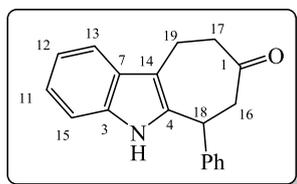
Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 82 mg **A19** (1.00 mmol) und 117 mg Indol (1 eq, 1.00 mmol) Verbindung **19-66** als Rohprodukt erhalten. MW 15 Min 170 °C. Es erfolgte eine SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:9). Die Substanz wird als brauner Feststoff erhalten.

Ausbeute 277 mg (0.88 mmol, 88 % der theoretischen Ausbeute, Reinheit >90%)

($C_{21}H_{20}N_2O$): 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3 + CD_3OD$): $\delta = 8.83$ (br s, 2H, *NH*), 7.48 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H, *H7*), 7.29 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, *H9*), 7.13 (td, $J = 7.6, 1.1$ Hz, 2H), 7.05 (td, $J = 7.5, 0.8$ Hz, 2H), 6.83 (s, 2H, *H4*), 2.98 (t, $J = 7.3$ Hz, 4H), 2.74 ppm (t, $J = 7.4$ Hz, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3 + CD_3OD$): $\delta = 212.0$ (C, *C1*), 136.1 (2 C, *C2*), 127.0 (2 C, *C3*), 121.7 (2 CH), 121.6 (2 CH), 118.9 (2 CH), 118.5 (2 CH), 114.2 (2 C, *C8*), 111.2 (2 CH, *C9*), 43.4 (2 CH_2 , *C10*), 19.4 ppm (2 CH_2 , *C11*); **IR** (ATR): $\nu = 3387$ (s), 3058 (w), 2916 (w), 2854 (w), 2523 (w), 1708 (w), 1618 (w), 1488 (w), 1456 (m), 1424 (m), 1382 (w), 1338 (m), 1279 (m), 1224 (m), 1188 (w), 1097 (m), 1054 (m), 1007 (m), 981 (m), 932 (w), 909 (m), 848 (w), 805 (w), 738 cm^{-1} (s); **MS** (EI): m/z (%) = 316 [M]⁺ (18), 144 (23), 130 (53), 86 (68), 84 (100); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{21}H_{20}N_2O$: 316.158 [M]⁺; gefunden: 316.1569.

6-Phenyl-6,7,9,10-tetrahydrocyclohepta[b]-indol-8(5H)-on

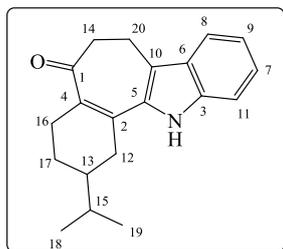
14-67



Nach Vorschrift 4.4(e) wurde aus 160 mg **A14** (1.00 mmol) Verbindung **14-67** als Rohprodukt erhalten. Es erfolgte eine SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:9). Die Substanz wird als gelblicher Schaum erhalten.

Ausbeute 232 mg (0.84 mmol, 84 % der theoretischen Ausbeute, Reinheit >95%)

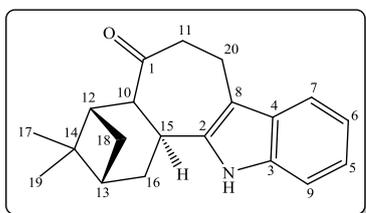
($C_{19}H_{17}NO$): 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.58$ -7.55 (m, 1H), 7.52 (br s, 1H, *NH*), 7.36 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.30 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H), 7.21-7.12 (m, 5H), 4.49 (dd, $J = 10.7, 3.9$ Hz, 1H, *H18*), 3.43 (dd, $J = 12.6, 10.9$ Hz, 1H, *H16a*), 3.35 (dddd, $J = 16.1, 9.0, 5.7, 1.4$ Hz, 1H, *H17a*), 2.89 (ddd, $J = 16.6, 9.0, 4.4$ Hz, 1H, *H19a*), 2.84 ppm (dt, $J = 16.7, 5.7$ Hz, 1H, *H19b*); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 211.5$ (C, *C1*), 142.1 (C, *Ph*), 135.1 (C), 134.8 (C), 129.2 (2 CH, *Ph*), 128.1 (C, *C7*), 127.9 (2 CH, *Ph*), 127.6 (CH, *Ph*), 122.1 (CH), 119.5 (CH), 118.0 (CH), 112.8 (C, *C14*), 110.6 (CH, *C15*), 48.8 (CH_2), 44.0 (CH_2), 42.3 (CH, *C18*), 19.0 ppm (CH_2 , *C19*); **IR** (ATR): $\nu = 3296$ (w), 3284 (w), 3204 (w), 3168 (w), 3112 (w), 3049 (w), 2927 (w), 2880 (w), 2853 (w), 2838 (w), 1621 (w), 1498 (w), 1457 (w), 1441 (w), 1426 (w), 1389 (w), 1357 (w), 1332 (m), 1301 (w), 1264 (w), 1245 (w), 1227 (w), 1153 (w), 1114 (m), 1068 (w), 1026 (w), 1008 (w), 976 (w), 935 (w), 912 (w), 819 (w), 774 (w), 740 cm^{-1} (m); **MS** (EI): m/z (%) = 276 (23), 275 [M]⁺ (100), 232 (14), 220 (12), 219 (32), 218 (54), 217 (23), 198 (26), 143 (17), 127 (10), 125 (17); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{19}H_{17}NO$: 275.131 [M]⁺; gefunden: 275.1301.

2-Isopropyl-2,3,4,6,7,12-hexahydrobenzo[6,7]cyclohepta[1,2-*b*]indol-5(1*H*)-on**5-67**

Nach Vorschrift 4.4(e) wurde aus 176 mg **A5** (1.00 mmol) Verbindung **5-67** als Rohprodukt erhalten. Es erfolgte eine SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:9). Die Substanz wird als gelblicher Schaum erhalten.

Ausbeute 155 mg (0.53 mmol, 53 % der theoretischen Ausbeute, Reinheit >90%)

($C_{20}H_{23}NO$): 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3+CD_3OD$): δ = 7.53 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.35 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.19 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 7.09 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 3.00-2.79 (m, 6H), 2.42-2.36 (m, 1H), 2.35-2.27 (m, 1H), 1.92-1.87 (m, 1H), 1.62 (td, J = 13.3, 6.7 Hz, 1H), 1.49-1.42 (m, 1H), 1.16 (qd, J = 12.3, 4.9 Hz, 1H, *H17b*), 0.99 (d, J = 6.8 Hz, 3H), 0.96 ppm (d, J = 6.8 Hz, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3+CD_3OD$): δ = 202.3 (C, *C1*), 138.7 (C), 135.4 (C), 134.6 (C), 134.0 (C), 126.8 (C), 123.5 (CH), 119.9 (CH), 119.1 (CH), 118.2 (C, *C10*), 111.1 (CH, *C11*), 43.4 (CH₂), 40.0 (CH), 33.3 (CH₂), 32.2 (CH), 27.3 (CH₂), 25.2 (CH₂), 19.8 (CH₃), 19.6 (CH₃), 18.4 ppm (CH₂); IR (ATR): ν = 3379 (w), 3083 (w), 3057 (w), 2927 (w), 2869 (w), 2107 (w), 1730 (w), 1697 (w), 1618 (m), 1571 (w), 1537 (w), 1493 (w), 1450 (w), 1432 (w), 1421 (w), 1385 (w), 1354 (w), 1328 (w), 1282 (w), 1235 (m), 1217 (m), 1145 (w), 1117 (w), 1066 (w), 1035 (w), 1009 (w), 980 (w), 952 (w), 908 (w), 884 (w), 844 (w), 810 (w), 731 cm^{-1} (m); MS (EI): m/z (%) = 294 (23), 293 [M]⁺ (100), 265 (11), 133 (10), 222 (21), 218 (11), 211 (10), 208 (38), 206 (12), 202 (38), 194 (16), 180 (26), 168 (11), 167 (13), 162 (10), 147 (40), 130 (16); HRMS (EI): m/z berechnet für $C_{20}H_{23}NO$: 293.178 [M]⁺; gefunden: 293.1774

(2*R*,4*S*,12*bS*)-3,3-Dimethyl-2.3.4.4a.6.7.12.12*b*-octahydro-2,4-methanobenzo[6,7]cyclohepta[1,2-*b*]indol-5(1*H*)-on**8-67**

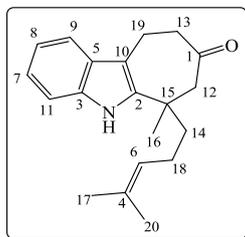
Nach Vorschrift 4.4(e) wurde aus 176 mg **A8** (1.00 mmol) Verbindung **8-67** als Rohprodukt erhalten. Es erfolgte eine SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:9). Die Substanz wird als gelblicher Schaum erhalten.

Ausbeute 240 mg (0.84 mmol, 82 % der theoretischen Ausbeute, Reinheit >95%); untrennbares Diastereomergemisch dr = 4 : 1

($C_{20}H_{23}NO$): **Hauptdiastereomer** $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.18$ (br s, 1H, *NH*), 7.54 (d, $J = 7.6$, 1H), 7.38 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.20 (td, $J = 7.7$, 1.0 Hz, 1H), 7.16 (td, $J = 7.8$, 1.0 Hz, 1H), 3.51-3.47 (m, 2H); 3.19 (ddt, $J = 16.0$, 11.7, 2.4 Hz, 1H, *H11a*), 3.04 (ddd, $J = 16.1$, 6.6, 3.2 Hz, 1H, *H11b*), 2.91 (ddd, $J = 16.5$, 11.7, 3.3 Hz, 1H, *H20a*), 2.79 (ddd, $J = 16.6$, 6.5, 2.9 Hz, 1H, *H20b*), 2.51 (ddd, $J = 12.4$, 8.2, 5.4 Hz, 1H, *H15a*), 2.42 (t, $J = 5.6$ Hz, 1H, *H18a*), 2.36 (dt, $J = 10.5$, 5.8, 1H, *H12*), 2.29 (dd, $J = 12.0$, 8.7 Hz, 1H, *H15b*), 2.10 (q, $J = 5.4$ Hz, 1H, *H13*), 1.63 (d, $J = 10.5$ Hz, 1H, *H18b*), 1.31 (s, 3H), 0.80 ppm (s, 3H); **Hauptdiastereomer** $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 214.0$ (C, *C1*), 137.8 (C), 134.5 (C), 128.4 (C, *C4*), 121.4 (CH,), 119.6 (CH); 117.6 (CH), 111.0 (C, *C8*), 110.6 (CH, *C9*), 52.6 (CH, *C10*), 42.7 (CH_2 , *C11*), 40.8 (CH), 39.3 (CH), 39.2 (C, *C14*), 28.9 (CH_2), 28.5 (CH, *C16*), 26.3 (CH_3), 24.7 (CH_2), 20.2 (CH_3), 19.7 ppm (CH_2); **IR** (ATR): $\nu = 3381$ (w), 2978 (w), 2967 (w), 2930 (w), 2870 (w), 2847 (w), 1686 (m), 1617 (w), 1578 (w), 1561 (w), 1558 (w), 1545 (w), 1463 (w), 1446 (w), 1404 (w), 1381 (w), 1366 (w), 1354 (w), 1325 (w), 1300 (w), 1276 (w), 1248 (w), 1230 (w), 1159 (w), 1106 (w), 1048 (w), 1030 (w), 1009 (w), 980 (w), 939 (w), 918 (w), 824 (w), 794 (w), 739 cm^{-1} (m); **MS** (EI): m/z (%) = 293 [M] $^+$ (3), 206 (2), 182 (4), 168 (3), 156 (2), 121 (3), 119 (4), 96 (3), 88 (9), 86 (60), 84 (100); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{20}H_{23}NO$: 293.178 [M] $^+$; gefunden: 293.1774.

6-Methyl-6-(4-methylpent-3-en-1-yl)-6,7,9,10-tetrahydrocyclohepta[b]indol-8(5H)-on

9-67



Nach Vorschrift 4.4(e) wurde aus 178 mg **A9** (1.00 mmol) Verbindung **9-67** als Rohprodukt erhalten. Es erfolgte eine SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:9). Die Substanz wird als gelblicher Schaum erhalten.

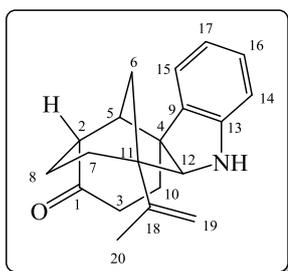
Ausbeute 150 mg (0.51 mmol, 51 % der theoretischen Ausbeute, Reinheit >95%)

($C_{20}H_{25}NO$): $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.90$ (br s, 1H, *NH*), 7.52 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.31 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.18 (td, $J = 7.6$, 1.0 Hz, 1H), 7.13 (td, $J = 7.4$, 1.0 Hz, 1H), 5.02 (tspt, $J = 7.0$, 1.2 Hz, 1H, *H6*), 3.37 (d, $J = 11.8$ Hz, 1H, *H12a*), 3.15-3.11 (m, 2H, *H13*), 2.80 (dt, $J = 17.8$, 4.8 Hz, 1H, *H14a*), 2.68 (dt, $J = 17.7$, 7.5 Hz, 1H, *H14b*), 2.57 (d, $J = 11.8$ Hz, 1H, *H12b*), 2.01-1.92 (m, 1H, *H18a*), 1.90-1.81 (m, 1H, *H18b*), 1.78 (ddd, $J = 13.8$, 11.6, 4.7 Hz, 1H, *H19a*), 1.66 (ddd, $J = 13.9$, 8.2, 2.2 Hz, 1H, *H19b*), 1.63 (s, 3H), 1.51 (s, 3H), 1.41 ppm (s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 212.8$ (C, *C1*), 139.5 (C), 134.8 (C), 132.3 (C), 128.1 (C,), 123.6 (CH), 121.9 (CH), 119.5 (CH), 117.9 (CH), 111.7 (C, *C10*), 110.5 (CH, *C11*), 52.0 (CH_2 , *C12*), 44.6 (CH_2), 43.7 (CH_2), 38.6 (C, *C15*), 28.7 (CH_3), 25.8 (CH_3), 23.3 (CH_2), 19.0 (CH_2), 17.7 ppm (CH_3 , *C20*); **IR**

(ATR): $\nu = 3370$ (w), 3056 (w), 3029 (w), 2964 (w), 2925 (w), 2855 (w), 1690 (m), 1611 (w), 1489 (w), 1462 (m), 1376 (w), 1322 (m), 1243 (m), 1152 (w), 1101 (w), 1069 (w), 1011 (w), 983 (w), 965 (w), 909 (w), 888 (w), 838 (w), 813 (w), 739 (s), 706 cm^{-1} (m); **MS** (EI): m/z (%) = 296 (18), 295 $[M]^+$ (77), 214 (25), 213 (95), 212 (53), 185 (17), 184 (11), 182 (12), 171 (29), 170 (100); 169 (11); 168 (24), 167 (15), 157 (53), 155 (10), 154 (11), 144 (21), 142 (12), 130 (58); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{NO}$: 295.194 $[M]^+$; gefunden: 295.1931.

***rac*-(4*R*,4*aR*,6*S*)-6-(Prop-1-en-2-yl)-1,2,4,4*a*,5,6,6*a*,7-octahydro-3*H*-4,6-ethanoindeno[1,7*a-b*]indol-3-one**

5-69



Nach Vorschrift 4.4(e) wurde aus 176 mg **A5** (1.00 mmol) Verbindung **5-69** im Rohprodukt erhalten. Es erfolgte eine SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:9). Die Substanz wird als gelber Feststoff erhalten.

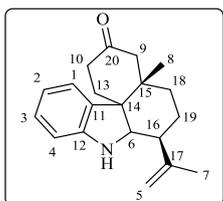
Ausbeute: 71 mg (0.24 mmol, 24%, Reinheit >90%)

($\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}$): $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.10$ (dd, $J = 7.5, 0.8$ Hz, 1H, *H15*), 7.03 (td, $J = 7.7, 1.1$ Hz, 1H, *H16*), 6.71 (td, $J = 7.3, 1.0$ Hz, 1H, *H17*), 6.55 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, *H14*), 4.99 (quint, $J = 1.4$ Hz, 1H, *H19a*), 4.74 (s, 1 H, *Hb19*), 3.64 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H, *H12*), 2.69 (ddd, $J = 17.6, 11.4, 9.6$ Hz, 1H, *H3a*), 2.54-2.47 (m, 3H, *H3b*, *H5*, *H2*), 2.42-2.39 (m, 2H, *H10*), 2.09 (br dd, $J = 13.1, 6.8$ Hz, 1H, *H7a*), 1.91 (br dt, $J = 14.4, 6.9$, 1H, *H8a*), 1.83 (s, 3H, *H20*), 1.82 (ddd, $J = 11.9, 5.1, 2.6$ Hz, 1H, *H6a*), 1.67 (dtd, $J = 14.6, 12.5, 6.6$, 1H, *H8b*), 1.46 (td, $J = 13.0, 6.5$ Hz, 1 H, *H7b*), 1.29 ppm (dd, $J = 11.9, 1.1$ Hz, 1H, *H6b*); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 214.7$ (C, *C1*), 150.2 (C, *C13*), 147.6 (C, *C18*), 138.4 (C, *C9*), 128.0 (CH, *C15*), 121.8 (CH, *C16*), 118.8 (CH, *C17*), 113.5 (CH_2 , *C19*), 108.5 (CH, *C14*), 76.0 (CH, *C12*), 54.6 (C, *C11*), 54.1 (C, *C4*), 48.8 (CH, *C2*), 45.7 (CH, *C5*), 37.2 (CH_2 , *C3*), 36.2 (CH_2 , *C6*), 35.2 (CH_2 , *C7*), 34.1 (CH_2 , *C10*), 22.6 (CH_2 , *C8*), 20.4 ppm (CH_3 , *C20*); ^1H - ^1H -NOESY (600 MHz, CDCl_3) cross peaks: *H2* / *H6b*, *H2* / *H8a*, *H3a* / *H5*, *H3a* / *Ha10a*, *H3a* / *H15*, *H3b* / *H10a*, *H5* / *H6a*, *H5* / *H15*, *H6a* / *H19b*, *H6b* / *H7b*, *H6b* / *H19b*, *H6b* / *H20*, *H7a* / *H8a*, *H7a* / *H8b*, *H7a* / *H12*, *H7a* / *H19b*, *H7a* / *H20*, *Hb7* / *H8a*, *H7b* / *H19b*, *H7b* / *H20*, *H8b* / *H10b*, *H8b* / *H12*, *H10a* / *H15*, *H10b* / *H12*, *H12* / *H19b*, *H12* / *H20*, *H14* / *H16*, *H15* / *H17*, *H16* / *H17*, *H19a* / *H19b*, *H19a* / *H20*; Correlations by ^1H - ^1H -COSY, HSQC und HMBC; **IR** (ATR): $\nu = 3383$ (w), 3081 (w), 6048 (w), 2931 (w), 2870 (w), 2858 (w), 1706 (m), 1640 (m), 1602 (w), 1485 (m), 1460 (m), 1377 (w), 1344 (w), 1321 (w), 1287 (w), 1260 (w), 1244 (w), 1224 (w), 1198 (w), 1176 (w), 1150 (w), 1101 (w), 1059 (w),

1019 (w), 998 (w), 981 (w), 964 (w), 907 (m), 854 (w), 795 (w), 731 cm⁻¹ (m); **MS** (EI): m/z (%) = 294 (22), 293 [M]⁺ (84), 156 (15), 145 (10), 144 (84), 143 (18), 131 (64), 130 (100); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{20}H_{23}NO$: 293.1775 [M]⁺; gefunden: 293.1774.

(4a*S*7*S*)-4a-Methyl-7-(prop-1-en-2-yl)-1,2,4a,5,6,7,7a,8-octahydrobenzol[*d*]carbazol-3(4*H*)-on

9-70



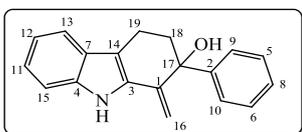
160 mg Verbindung **9-3** (0.56 mmol) wurde mit 28 mg p-TsOH (0.3 eq, 0.17 mmol) versetzt und für 15 Min bei 150 °C in der MW gerührt und eingedampft. Es erfolgte eine SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:9). **9-70** wird als Nebenkomponente erhalten.

Ausbeute 53 mg (0.18 mmol, 11 % der theoretischen Ausbeute)

($C_{20}H_{25}NO$): **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.26 (d, J= 7.3 Hz, 1H, *H1*), 6.99 (td, J= 7.3, 1.1 Hz, 1H, *H2*), 6.68 (t, J= 7.3 Hz, 1H, *H3*), 6.63 (d, J= 7.3 Hz, 1H, *H4*), 4.83 (t, J= 1.5 Hz, 1H, *H5a*), 4.71 (br s, 1H, *H5b*), 3.60 (d, J= 9.0 Hz, 1H, *H6*), 2.80 (d, J= 13.2 Hz, 1H, *H9a*), 2.62-2.57 (m, 1H, *H10a*), 1.97-1.91 (m, 2H), 1.86-1.83 (m, 2H), 1.70 (s, 3H), 1.64-1.50 (m, 4H), 1.39 (dt, J= 13.6, 3.1 Hz, 2H), 1.35 (s, 3H); **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 212.0 (C), 149.8 (br C), 146.7 (C), 134.1 (br C), 127.6 (CH), 124.6 (CH), 119.1 (br CH), 113.1 (CH₂), 111.0 (br CH), 60.3 (CH), 52.2 (CH₂), 52.0 (C), 48.5 (CH), 41.0 (C), 38.7 (CH₂), 36.6 (CH₂), 32.7 (CH₂), 25.7 (CH₃), 23.7 (CH₂), 19.0 ppm (CH₃); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{20}H_{25}NO$: 295.11936 [M]⁺; gefunden: 295.1931.

1-Methylen-2-phenyl-2,3,4,9-tertahydro-1*H*-carbazol-2-ol

31-72



Nach Vorschrift 4.4(f) wurde aus 50 mg **A31** (0.18 mmol) Verbindung **31-72** als Rohprodukt erhalten. Die Substanz wird als gelber Schaum erhalten.

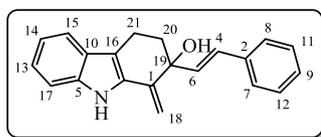
Als Ausbeute wurden 98 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

($C_{19}H_{17}NO$): **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.12 (br s, 1H, *NH*), 7.50 (d, J= 7.8 Hz, 2H, *Ph*), 7.37-7.28 (m, 5H), 7.23 (td, J= 7.6, 1.1 Hz, 1H), 7.11 (td, J= 7.5, 1.0 Hz, 1H), 5.41 (s, 1H, *H16a*), 5.09 (s, 1H), 2.99-2.92 (m, 1H), 2.57-2.45 (m, 2H), 2.30-2.24 (m, 2H), 2.23 ppm (br s, 1H, *OH*); **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 144.8 (C), 143.4 (C), 137.4 (C), 132.7 (C), 128.1 (2 CH, *Ph*), 127.6 (C, *C7*), 127.5 (CH), 126.4 (2CH, *Ph*), 123.5 (CH), 119.9 (CH), 119.3 (CH), 114.6 (C, *C14*), 111.0 (CH, *C15*), 106.2 (CH₂,

C16), 76.7 (C, *C17*), 39.5 (CH₂, *C18*), 18.8 ppm (CH₂, *C19*); **HRMS** (EI): *m/z* berechnet für C₁₉H₁₇NO: 275.131 [M]⁺; gefunden: 275.1305.

(E)-1-Methylen-2-styryl-2,3,4,9-tetrahydro-1H-carbazol-2-ol

33-72



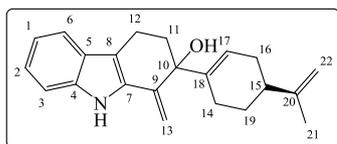
Nach Vorschrift 4.4(f) wurde aus 100 mg **A33** (0.33 mmol) Verbindung **33-72** als Rohprodukt erhalten. Die Substanz wird als gelber Schaum erhalten.

Als Ausbeute wurden 98 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt.

(C₂₁H₁₉NO): ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.02 (br s, 1H, *NH*), 7.39 (d, J= 7.8 Hz, 1H), 7.25-7.06 (m, 7H), 6.98 (t, J= 7.6 Hz, 1H), 6.64 (d, J= 16.0 Hz, 1H), 6.30 (d, J= 16.0 Hz, 1H), 5.20 (s, 1H, *H18a*), 5.16 (s, 1H, *H18b*), 2.84 (dt, J= 16.4, 5.7 Hz, 1H), 2.69 (dt, J= 16.4, 6.5 Hz, 1H), 2.03 ppm (br t, J=6.0 Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 141.8 (C), 137.4 (C), 136.8 (C), 133.0 (CH), 132.0 (C), 129.3 (CH), 128.6 (2 CH, *Ph*), 127.7 (CH), 127.4 (C, *C10*), 126.7 (2 CH, *Ph*), 123.3 (CH), 119.7 (CH), 119.2 (CH), 113.8 (C, *C16*), 111.1 (CH, *C17*), 105.1 (CH₂, *C18*), 74.8 (C, *C19*), 37.9 (CH₂, *C20*), 18.6 ppm (CH₂, *C21*); **IR** (ATR): ν = 3439 (w), 3289 (w), 3080 (w), 3056 (w), 3027 (w), 2946 (w), 2915 (w), 2888 (w), 2846 (w), 2338 (w), 2104 (w), 2058 (w), 1997 (w), 1957 (w), 1801 (w), 1683 (w), 1634 (w), 1609 (w), 1598 (w), 1576 (w), 1548 (w), 1493 (w), 1448 (m), 1419 (w), 1364 (w), 1332 (w), 1303 (w), 1237 (w), 1197 (m), 1152 (w), 1126 (w), 1094 (w), 1042 (m), 1010 (w), 969 (m), 925 (w), 902 (m), 853 (w), 810 (w), 737 cm⁻¹ (m); **MS** (EI): *m/z* (%) = 302 (13), 301 [M]⁺ (69), 284 (26), 283 (26), 282 (10), 205 (35), 197 (26), 168 (15), 167 (10), 156 (10), 155 (10), 154 (26), 115 (13), 105 (13), 92 (81), 91 (95), 86 (36), 84 (100); **HRMS** (EI): *m/z* berechnet für C₂₁H₁₉NO: 301.147 [M]⁺; gefunden: 301.1461.

1-Methylen-2(R)-(4-(pro-1-en-2-yl)cyclohex-1-en-1-yl)-2.3.4.9.tetrahydro-1H-carbazol-2-ol

5-72



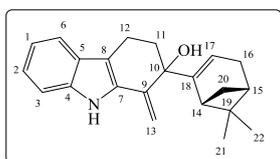
Nach Vorschrift 4.4(f) wurde aus 50 mg **A5** (0.31 mmol) Verbindung **5-72** als Rohprodukt erhalten. Die Substanz wird als gelber Schaum erhalten.

Als Ausbeute wurden 98 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt. Untrennbares Isomerengemisch dr = 3 : 2

($C_{22}H_{25}NO$): 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.16 (br s, 1H, *NH-1*), 8.15 (br s, 1H, *NH-2*), 7.52 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.50 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.31 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.29 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.21-7.18 (m, 2H), 7.12-7.09 (m, 2H), 5.94 (br s, 1H, *H17-1*), 5.77 (br s, 1H, *H17-2*), 5.35 (s, 1H, *H13a-1*), 5.31 (s, 1H, *H13b-1*), 5.28 (s, 1H, *H13a-2*), 5.22 (s, 1H, *H13b-2*), 4.75 (br s, 1H, *H22a-1*), 4.73 (br s, 1H, *H22a-2*), 4.72 (br s, 1H, *H22b-1*), 4.71 (br s, 1H, *H22b-2*), 2.94 (ddd, J = 16.0, 7.5, 5.0 Hz, 1H), 2.90 (dt, J = 15.9, 4.8 Hz, 1H), 2.75 (dt, J = 16.0, 5.8 Hz, 1H), 2.66 (ddd, J = 15.9, 9.5, 4.7 Hz, 1H), 2.48-2.09 (m, 8H), 2.04-1.77 (m, 8H), 1.77 (s, 3H, *H21-1*), 1.73 (s, 3H, *H21-2*), 1.54-1.47 ppm (m, 2H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 149.9 + 149.8 (C), 142.5 + 141.6 (C), 139.2 + 138.3 (C), 137.3 + 137.2 (C), 132.8 + 132.4 (C), 127.5 + 127.4 (C, *C5*), 124.9 + 123.2 (CH), 123.1 + 123.0 (CH), 119.7 + 119.6 (CH), 119.1 + 119.0 (CH), 114.0 + 113.9 (C, *C8*), 111.0 + 110.9 (CH, *C3*), 108.8 + 108.7 (CH₂), 105.0 + 104.9 (CH₂), 77.1 (C, *C10*), 41.0 (CH, *C15*), 35.7 + 35.1 (CH₂), 30.9 + 30.8 (CH₂), 28.0 + 27.9 (CH₂), 25.6 + 24.8 (CH₂), 20.9 + 20.8 (CH₃), 18.9 + 18.4 ppm (CH₂); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{22}H_{25}NO$: 319.194 [M]⁺; gefunden: 319.1930.

2-((1*R*,5*S*)-6,6-Dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-en-2-yl)-1methylen-2,3,4,9-tetrahydro-1*H*-carbazol-2-ol

8-72



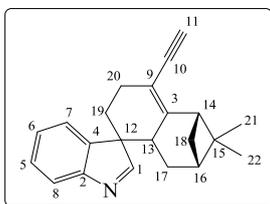
Nach Vorschrift 4.4(f) wurde aus 176 mg **A8** (1.00 mmol) Verbindung **8-72** als Rohprodukt erhalten. Die Substanz wird als gelber Schaum erhalten.

Als Ausbeute wurden 82 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt. Untrennbares Isomerengemisch $dr = 3 : 2$

($C_{22}H_{25}NO$): 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.33 (br s, 1H, *NH-1*), 8.30 (br s, 1H, *NH-2*), 7.50 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.49 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.29 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.28 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.19-7.15 (m, 2H), 7.11-7.07 (m, 2H), 5.71 (br s, 1H, *H17-1*), 5.59 (br s, 1H, *H17-2*), 5.29 (s, 1H, *H13a-1*), 5.25 (s, 1H, *H13a-2*), 5.22 (s, 1H, *H13b-1*), 5.14 (s, 1H, *H13b-2*), 2.93-2.71 (m, 4H), 2.49-2.25 (m, 8H), 2.13-2.05 (m, 6H), 1.31 (s, 3H), 1.29 (s, 3H), 1.20 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 1.16 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 0.91 (s, 3H), 0.81 ppm (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 150.7 + 150.2 (C), 141.5 + 140.7 (C), 137.3 – 137.2 (C), 132.7 + 132.2 (C), 127.5 + 127.4 (C, *C5*), 123.1 + 123.0 (CH), 119.5 + 119.4 (CH), 119.0 + 118.9 (CH), 118.7 + 118.1 (CH), 113.9 + 113.7 (C, *C8*), 111.0 + 110.9 (CH, *C3*), 105.7 + 105.6 (CH₂, *C13*), 80.5 + 79.8 (C, *C10*), 43.7 + 42.9 (CH), 40.8 + 40.6 (CH), 37.7 + 37.5 (C, *C19*), 35.4 + 33.9 (CH₂), 32.7 + 32.2 (CH₂), 31.4 + 31.2 (CH₂), 26.5 + 26.4 (CH₃), 22.0 + 21.6 (CH₃), 18.2 + 18.0 ppm (CH₂, *C12*); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{22}H_{25}NO$: 319.194 [M]⁺; gefunden: 319.1931.

(1'S,3'S)-8'-Ethynyl-2',2'dimethyl-2',3',4',4'a,6',7'-hexahydro-1'H-spiro[indol-3,5'-[1,3]methanonaphthalen]

37-74



Nach Vorschrift 4.4(f) wurde aus 176 mg **A8** (1.00 mmol) Verbindung **37-74** als Nebenkomponente im Rohprodukt erhalten. Es erfolgte eine SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:9). Die Substanz wird als gelbe ölige Flüssigkeit erhalten.

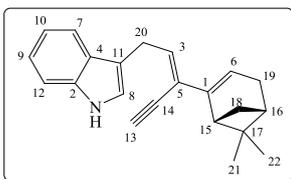
Ausbeute 10 mg (0.03 mmol, 11 % der theoretischen Ausbeute)

Die Charakterisierung erfolgte anhand des ^{13}C -Spektrums.

($\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}$): ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 175.3 (CH, C1), 155.4 (C, C2), 152.5 (C, C3), 142.4 (C, C4), 128.0 (CH, C5), 126.4 (CH, C6), 121.3 (CH, C7), 121.2 (CH, C8), 109.9 (C, C9), 83.3 (C, C10), 79.5 (CH, C11), 60.7 (C, C12), 50.0 (CH, C13), 41.1 (CH, C14), 39.4 (C, C15), 37.2 (CH, C16), 33.6 (CH_2 , C17), 31.0 (CH_2 , C18), 29.7 (CH_2 , C19), 28.1 (CH_2 , C20), 26.9 (CH_3), 23.2 ppm (CH_3); IR (ATR): ν = 3306 (w), 2918 (w), 2071 (w), 2005 (w), 1690 (w), 1605 (w), 1482 (w), 1457 (w), 1383 (w), 1365 (w), 1313 (w), 1193 (w), 1147 (w), 1086 (w), 1053 (w), 1013 (w), 908 (w), 731 (m), 646 (w), 617 (w), 603 (w), 464 (w), 423 (w); MS (EI): m/z (%) = 301 [M] $^+$ (16), 258 (24), 232 (11), 220 (19), 223 (11), 220 (19), 206 (11), 205 (66), 131 (36), 130 (62), 129 (16), 128 (10), 90 (9), 88 (9), 86 (61), 84 (100), 57 (15); HRMS (EI): m/z berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}$: 301.1830 [M] $^+$; gefunden: 301.1825.

3-(E)-3-((1R,5S)-3-(6,6-Dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-en-2-yl)pent-2-en-4-yn-1-yl)-1H-indol

37-75



Nach Vorschrift 4.4(f) wurde aus 176 mg **A37** (1.00 mmol) Verbindung **37-75** als Nebenkomponente im Rohprodukt erhalten. Es erfolgte eine SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:9). Die Substanz wird als gelbe ölige Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute 12 mg (0.04 mmol, 13 % der theoretischen Ausbeute)

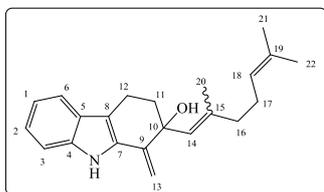
Die Charakterisierung erfolgte anhand des ^{13}C -Spektrums.

($\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}$): ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 144.5 (C, C1), 136.9 (C, C2), 133.9 (C), 127.4 (C, C4), 123.0 (C, C5), 122.4 (CH, C6), 122.0 (CH, C7), 121.6 (CH, C8), 119.3 (CH, C9), 119.2 (CH, C10), 114.5 (C, C11), 111.0 (CH, C12), 82.9 (C, C13), 80.3 (C, C14), 41.8 (CH, C15), 40.8 (CH, C16), 37.9 (C, C17), 31.7 (CH_2), 31.3 (CH_2), 26.9 (CH_2), 26.3 (CH_3), 20.8 ppm (CH_3); IR (ATR): ν = 3409 (w), 3290 (w), 3082 (w), 3056

(w), 3042 (w), 2916 (w), 2881 (w), 2828 (w), 2324 (w), 2101 (w), 1698 (w), 1617 (w), 1558 (w), 1521 (m), 1456 (w), 1427 (w), 1382 (w), 1365 (w), 1352 (w), 1337 (w), 1305 (w), 1222 (w), 1209 (w), 1181 (w), 1149 (w), 1089 (w), 1050 (w), 1010 (w), 971 (w), 955 (w), 942 (w), 925 (w), 908 (w), 886 (w), 862 (w), 845 (w), 807 (w), 739 cm^{-1} (m); **MS** (EI): m/z (%) = 302 [$M+H$] (24), 301 [M]⁺ (100), 300 (16), 286 (19), 258 (27), 256 (10), 245 (10), 244 (18), 233 (16), 232 (73), 231 (18), 230 (24), 218 (19), 217 (36), 205 (24), 204 (13), 184 (11), 180 (15), 143 (14), 142 (10), 141 (43), 131 (13), 130 (90); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}$: 301.183 [M]⁺; gefunden: 301.1825.

(E/Z)-2-(2,6-Dimethylhepta-1,5-dien-1-yl)-1-methylen-2,3,4,9-tetrahydro-1H-carbazol-2-ol

9-72



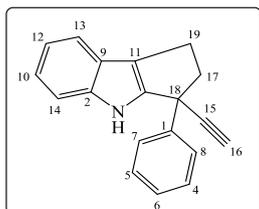
Nach Vorschrift 4.4(f) wurde aus 50 mg **A9** (0.31 mmol) Verbindung **9-72** als Rohprodukt erhalten. Die Substanz wird als gelber Schaum erhalten.

Als Ausbeute wurden 98 % anhand NMR mit internem Standard ermittelt. E/Z-Verhältnis 2 : 1 (wie Edukt)

($\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NO}$): ¹H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.13 (br s, 1H, *NH*), 7.54 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H, *H6*), 7.32 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, *H3*), 7.22 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.12 (td, *J* = 7.5, 1.0 Hz, 1H), 5.44-5.43 (m, 1H, *H14*), 5.40 (s, 1H, *H13a*), 5.26 (s, 1H, *H13b*), 5.09 (tspt, *J* = 7.0, 1.4 Hz, 1H, *H18*), 2.99-2.93 (dt, *J* = 16.2, 6.0 Hz, 1H), 2.85 (ddd, *J* = 16.3, 7.2, 5.6 Hz, 1H), 2.28-2.04 (m, 6H), 1.87 (d, *J* = 1.2 Hz, 3H), 1.69 (d, *J* = 1.2 Hz, 3H), 1.61 ppm (br s, 3H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 143.1 (C), 139.6 (C), 137.4 (C), 132.1 (C), 131.7 (C), 128.2 (CH), 127.5 (C), 124.1 (CH), 123.2 (CH), 119.7 (CH), 119.1 (CH), 113.9 (C, *C8*), 111.0 (CH, *C3*), 104.1 (CH_2 , *C13*), 74.8 (C, *C10*), 41.1 (CH_2), 37.5 (CH_2), 26.7 (CH_2), 25.8 (CH_3 , *C22*), 18.6 (CH_2 , *C12*), 17.8 (CH_3), 17.6 ppm (CH_3); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NO}$: 321.209 [M]⁺; gefunden: 321.2093.

3-Ethynyl-3-phenyl-1,2,3,4-tetrahydrocyclopenta[b]indol

31-73



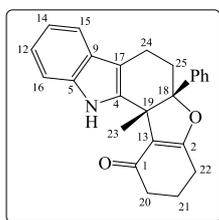
130 mg **A31** (0.50 mmol) wurden in Toluol abs gelöst, mit 40 mg p-TsOH (0.5 eq, 0.25 mmol) versetzt, in der MW für 10 Min bei 150 °C gerührt, wässrig aufgearbeitet (NaHCO_3 , EE), eingedampft und getrocknet. Es erfolgte eine SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:9). Die Substanz wird als rötliches Öl erhalten.

Ausbeute 100 mg (0.39 mmol, 78 % der theoretischen Ausbeute; Reinheit >95%)

($C_{19}H_{15}N$): 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.84 (br s, 1H, *NH*), 7.56 (br d, J = 7.8 Hz, 1H, *H13*), 7.41 (dt, J = 7.5, 1.4 Hz, 2H, *Ph*), 7.34-7.30 (m, 3H), 7.26 (tt, J = 7.3, 1.4 Hz, 1H), 7.18 (td, J = 7.5, 1.3 Hz, 1H), 7.15 (td, J = 7.4, 1.2 Hz, 1H), 3.24 (ddd, J = 12.7, 8.2, 5.2 Hz, 1H), 3.04 (ddd, J = 14.2, 8.2, 4.9 Hz, 1H), 2.96 (ddd, J = 14.1, 7.9, 5.3 Hz, 1H), 2.83 (ddd, J = 12.7, 7.8, 4.9 Hz, 1H), 2.55 ppm (s, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 144.1 (C), 143.6 (C), 141.4 (C), 128.7 (2 CH, *Ph*), 127.2 (CH,), 126.3 (2 CH, *Ph*), 124.5 (C), 121.9 (CH), 121.0 (C), 120.0 (CH), 119.4 (CH), 112.1 (C, C14), 86.5 (C, C15), 72.4 (CH, C16), 51.0 (CH₂, C17), 46.7 (C, C18), 23.5 ppm (CH₂, C19); IR (ATR): ν = 3404 (m), 3285 (w), 3079 (w), 3057 (w), 3026 (w), 2929 (w), 2856 (w), 1711 (w), 1618 (w), 1598 (w), 1489 (m), 1447 (m), 1366 (w), 1306 (w), 1291 (m), 1275 (m), 1231 (m), 1181 (w), 1155 (w), 1123 (w), 1105 (w), 1093 (w), 1078 (w), 1058 (w), 1030 (w), 1025 (w), 1010 (w), 976 (w), 909 (w), 884 (w), 845 (w), 739 (s), 699 cm^{-1} (s); MS (ED): m/z (%) = 257 [M]⁺ (44), 254 (11), 241 (8), 220 (13), 205 (46), 180 (10), 128 (68), 115 (7), 105 (12), 91 (8), 86 (69), 84 (100); HRMS (ED): m/z berechnet für $C_{19}H_{15}N$: 257.120 [M]⁺; gefunden: 257.1199.

11a-Methyl-6a-phenyl-5,6,6a,8,9,10,11a,12-octahydro-7H-benzofuro[2,3-*a*]carbazol-7-on

31-76



Nach Vorschrift 4.4(g) wurde aus 130 mg **A31** (0.50 mmol) Verbindung **31-76** als Rohprodukt erhalten. Es erfolgte eine SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:9). Die Substanz wird als gelblicher Schaum erhalten.

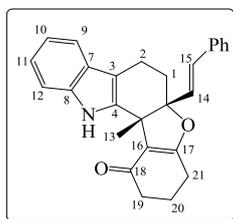
Ausbeute 132 mg (0.36 mmol, 72 % der theoretischen Ausbeute, Reinheit >90%); untrennbares Diastereomergemisch

($C_{25}H_{23}NO_2$): 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 9.31 (br s, 1H, *NH*), 7.50 (d, J = 7.7 Hz, 1H, *H15*), 7.38 (d, J = 7.9 Hz, 1H, *H16*), 7.36-7.33 (m, 5H, *Ph*), 7.17 (td, J = 7.7, 1.3 Hz, 1H, *H12*), 7.10 (td, J = 7.5, 1.0 Hz, 1H, *H14*), 2.90 (dt, J = 16.1, 5.7 Hz, 1H, *H24a*), 2.84 (ddd, J = 16.1, 7.4, 5.7 Hz, 1H, *H24b*), 2.63 (dt, J = 17.8, 6.2 Hz, 1H, *H20a*), 2.52 (dt, J = 17.8, 6.5 Hz, 1H, *H20b*), 2.42-2.26 (m, 4H, *H25*, *H22*), 2.12-1.98 (m, 2H, *H21*), 1.27 ppm (s, 3H, *H23*); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 196.5 (C, *C1*), 175.7 (C, *C2*), 140.2 (C, *Ph*), 138.4 (C, *C4*), 136.8 (C, *C5*), 128.2 (2 CH, *Ph*), 127.7 (CH, *Ph*), 126.9 (C, *C9*), 125.6 (2CH, *Ph*), 121.8 (CH, *C12*), 120.6 (C, *C13*), 119.3 (CH, *C14*), 118.2 (CH, *C15*), 111.6 (CH, *C16*), 108.4 (C, *C17*), 97.3 (C, *C18*), 47.5 (C, *C19*), 37.2 (CH₂, *C22*), 34.8 (CH₂, *C25*), 24.3 (CH₂, *C20*), 22.9 (CH₃, *C23*), 21.8 (CH₂, *C21*), 17.7 ppm (CH₂, *C24*); 1H - 1H -NOESY (400 MHz, $CDCl_3$) cross peaks: *H12* / *H14*, *H12* / *H16*,

H14 / H15, H15 / H24, H20a / H21, H20b / H21, H21 / H22, H23 / Ph, H24 / H25, H24 / Ph, H25 / Ph; Correlations by ^1H - ^1H -COSY, HSQC und HMBC; IR (ATR): $\nu = 3384$ (w), 3056 (w), 3029 (w), 2924 (w), 2853 (w), 2244 (w), 1681 (w), 1615 (s), 1494 (w), 1463 (m), 1387 (s), 1321 (w), 1299 (m), 1261 (m), 1233 (w), 1185 (w), 1124 (w), 1061 (w), 1025 (w), 1008 (m), 957 (m), 906 (m), 856 (w), 837 (w), 765 (m), 729 (s), 700 (s), 649 cm^{-1} (m); MS (EI): m/z (%) = 369 [M] $^+$ (81), 354 (100), 310 (21), 258 (44), 243 (14), 232 (9), 173 (10), 156 (8), 130 (12); HRMS (EI): m/z berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{NO}_2$: 369.173 [M] $^+$; gefunden: 369.1723.

(E)-11a-Methyl-6a-styryl-5,6,6a,8,9,10,11a,12-octahydro-7H-benzofuro[2,3-a]carbazol-7-on

33-76



Nach Vorschrift 4.4(g) wurde aus 150 mg **A33** (0.50 mmol) Verbindung **33-76** als Rohprodukt erhalten. Es erfolgte eine SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:9). Die Substanz wird als gelblicher Schaum erhalten.

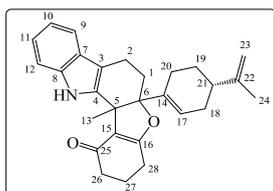
Ausbeute 155 mg (0.39 mmol, 78 % der theoretischen Ausbeute, Reinheit >90%); untrennbares Diastereomergemisch dr > 20 : 1

($\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{NO}_2$): ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.16$ (br s, 1H, *NH*), 7.49 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, *H9*), 7.43 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H, *Ph*), 7.37-7.34 (m, 3H, *H12, Ph*), 7.29 (tt, $J = 7.3, 1.4$ Hz, 1H, *Ph*), 7.16 (td, $J = 7.7, 1.1$ Hz, 1H, *H11*), 7.09 (td, $J = 7.5, 1.0$ Hz, 1H, *H10*), 6.75 (d, $J = 16.0$ Hz, 1H, *H15*), 6.41 (d, $J = 16.0$ Hz, 1H, *H14*), 2.88-2.85 (m, 2H, *H2*), 2.58 (ddd, $J = 17.8, 6.9, 5.7$ Hz, 1H, *H21a*), 2.45 (ddd, $J = 17.8, 6.8, 5.8$ Hz, 1H, *H21b*), 2.41 (ddd, $J = 16.6, 7.9, 5.1$ Hz, 1H, *H19a*), 2.36 (dt, $J = 13.6, 5.8$ Hz, 1H, *H1a*), 2.32-2.25 (m, 2H, *H1b, H19b*), 2.09-1.98 (m, 2H, *H20*), 1.63 ppm (s, 3H, *H13*); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 196.9$ (C, *C18*), 176.6 (C, *C17*), 138.1 (C, *C4*), 136.6 (2 C, *C8, Ph*), 129.1 (CH, *C15*), 128.8 (2 CH, *Ph*), 128.2 (CH, *Ph*), 128.1 (CH, *C14*), 126.7 (2 CH, *Ph*), 126.6 (C, *C7*), 121.7 (CH, *C11*), 120.2 (C, *C16*), 119.3 (CH, *C10*), 118.2 (CH, *C9*), 111.5 (CH, *C12*), 107.7 (C, *C3*), 95.7 (C, *C6*), 47.4 (C, *C5*), 37.1 (CH_2 , *C19*), 32.5 (CH_2 , *C1*), 24.3 (CH_2 , *C21*), 22.5 (CH_3 , *C13*), 21.7 (CH_2 , *C20*), 17.5 ppm (CH_2 , *C2*); ^1H - ^1H -NOESY (600 MHz, CDCl_3) cross peaks: *H1a / H2, H1b / H2, H1b / H14, H1b / H15, H2 / H9, H2 / H14, H2 / H15, H9 / H10, H10 / H11, H11 / H12, H13 / H14, H13 / H15, H14 / H15, H14 / Ph, H15 / Ph, H19a / H20, H19b / H20, H20 / H21a, H20 / H21b*; Correlations by ^1H - ^1H -COSY, HSQC und HMBC; IR (ATR): $\nu = 3403$ (w), 3056 (w), 3027 (w), 2924 (w), 2852 (w), 2244 (w), 1705 (w), 1611 (m), 1492 (w), 1463 (m), 1450 (m), 1425 (w), 1388 (m), 1321 (w), 1299 (w), 1254 (w), 1233 (w), 1215 (w),

1186 (w), 1156 (w), 1124 (w), 1094 (w), 1063 (w), 1030 (w), 999 (w), 971 (m), 857 (w), 825 (w), 778 (w), 729 (s), 692 (m); **MS** (EI): m/z (%) = 395 [M]⁺(37), 380 (29), 275 (9), 245 (10), 221 (12), 220 (66), 206 (32), 205 (100), 177 (10), 167 (14), 149 (34), 129 (24), 105 (42); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{27}H_{25}NO_2$: 395.1880 [M]⁺; gefunden: 395.1880.

12b-Methyl-5a-((S)-4-(prop-1-en-2-yl)-2,3,4,5a,6,7,12,12b-oktahydro-1H-benzofuro[3,2-a]carbazol-1-on

5-76



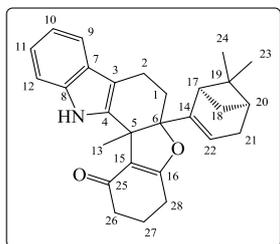
Nach Vorschrift 4.4(g) wurde aus 90 mg **A5** (0.50 mmol) Verbindung **5-76** als Rohprodukt erhalten. Es erfolgte eine SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:9). Die Substanz wird als gelblicher Schaum erhalten.

Ausbeute 139 mg (0.34 mmol, 67 % der theoretischen Ausbeute, Reinheit >90%); untrennbares Diastereomeregemisch dr = 3 : 2

($C_{28}H_{31}NO_2$): **¹H NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 9.15 (br s, 1 H, *NH-1*), 9.01 (br s, 1H, *NH-2*), 7.46 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.36 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.34 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.15 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 7.14 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 7.07 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 5.74-5.71 (m, 2H, *H17*), 4.77-4.73 (m, 4H, *H23*), 2.90-2.78 (m, 4H), 2.54-2.16 (m, 20H), 2.12-1.95 (m, 6H), 1.87-1.81 (m, 2H), 1.76 (s, 6H), 1.66-1.60 (m, 2H), 1.59 (s, 3H), 1.58 ppm (s, 3H); **¹³C NMR** (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 196.5 + 196.3 (C, *C25*), 177.2 + 176.4 (C, *C16*), 149.7 + 149.3 (C), 139.4 + 139.0 (C), 137.2 + 136.6 (C), 136.5 + 136.4 (C), 126.8 (C), 123.7 + 123.0 (CH), 121.6 + 121.5 (CH), 120.4 + 120.1 (C, *C15*), 119.2 (CH), 118.1 (CH), 111.5 (CH), 109.1 + 108.9 (CH₂, *C23*), 107.7 + 107.6 (C, *C3*), 98.7 + 98.1 (C, *C6*), 47.3 + 47.2 (C, *C5*), 40.9 + 40.1 (CH, *C21*), 37.2 + 37.1 (CH₂), 31.8 + 31.7 (CH₂), 30.8 + 30.7 (CH₂), 27.7 + 27.3 (CH₂), 26.7 + 25.3 (CH₂), 24.1 + 24.0 (CH₂), 21.7 (CH₂), 21.1 (CH₃), 21.0 + 20.8 (CH₃), 17.9 + 17.4 ppm (CH₂); **IR** (ATR): ν = 1694 (w), 1615 (s), 1485 (w), 1464 (m), 1452 (m), 1442 (m), 1387 (s), 1321 (w), 1299 (m), 1269 (m), 1260 (w), 1233 (m), 1186 (m), 1140 (m), 1136 (m), 1118 (w), 1062 (w), 1040 (w), 1003 (m), 978 (w), 954 (w), 940 (w), 905 (m), 880 (m), 836 (w), 816 (w), 729 cm⁻¹ (s); **MS** (EI): m/z (%) = 413 [M]⁺ (39), 398 (22), 220 (54), 206 (26), 205 (93), 145 (15), 130 (17), 121 (18), 108 (15), 93 (16), 91 (18), 88 (35), 86 (94), 84 (100); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{28}H_{31}NO_2$: 413.2351 [M]⁺; gefunden: 413.2349.

5a-((1*R*,5*S*)-6,6-Dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-en-2-yl)-12b-methyl-2,3,4,5a,6,7,12,12b-oktahydro-1*H*-benzofuro[3,2-*a*]carbazol-1-on

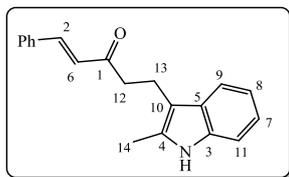
8-76



Nach Vorschrift 4.4(g) wurde aus 150 mg **A8** (0.50 mmol) Verbindung **8-76** als Rohprodukt erhalten. Es erfolgte eine SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:9). Die Substanz wird als gelblicher Schaum erhalten.

Ausbeute 130 mg (0.31 mmol, 63 % der theoretischen Ausbeute, Reinheit >90%); untrennbares Diastereomergemisch dr = 3 : 2

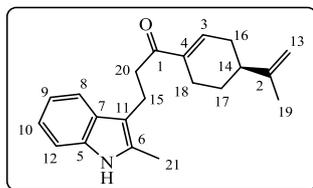
($C_{28}H_{31}NO_2$): **¹H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 9.30 (br s, 1 H, *NH-1*), 9.09 (br s, 1H, *NH-2*), 7.46 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.36 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.34 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.14 (td, *J* = 7.6, 1.3 Hz, 1H), 7.13 (td, *J* = 7.6, 1.3 Hz, 1H), 7.07 (td, *J* = 7.5, 1.1 Hz, 2H), 5.71-5.69 (m, 1H, *H22-1*), 5.67-5.65 (m, 1H, *H22-2*), 2.84-2.64 (m, 4H), 2.58-2.18 (m, 18H), 2.15-1.93 (m, 6H), 1.64-1.58 (m, 2H), 1.56 (s, 6H), 1.27 (s, 6H), 1.25 (d, *J* = 10.8 Hz, 1H), 1.21 (d, *J* = 10.8 Hz, 1H), 0.99 (s, 3H), 0.90 ppm (s, 3H); **¹³C NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 196.7 + 196.2 (C, *C25*), 176.8 + 175.9 (C, *C16*), 147.7 + 146.9 (C, *C14*), 139.4 + 139.1 (C), 136.5 + 136.4 (C), 126.8 + 126.7 (C, *C7*), 121.6 + 121.5 (CH), 121.2 + 119.9 (C, *C15*), 120.2 + 118.2 (CH, *C22*), 119.1 (CH), 118.1 + 118.0 (CH), 111.5 (CH, *C12*), 107.9 + 107.8 (C, *C3*), 98.2 + 97.9 (C, *C6*), 47.4 + 46.9 (C, *C5*), 44.2 + 43.6 (CH), 40.4 + 40.3 (CH), 37.5 + 37.3 (C, *C19*), 37.2 + 37.1 (CH₂), 32.6 + 32.3 (CH₂), 32.2 + 32.1 (CH₂), 31.9 + 31.7 (CH₂), 26.6 + 26.3 (CH₃), 24.2 + 24.1 (CH₂), 22.0 + 21.7 (CH₃), 21.7 (CH₂), 21.6 (CH₃), 18.1 + 17.5 ppm (CH₂); **IR** (ATR): ν = 3362 (w), 3055 (w), 3032 (w), 2918 (m), 2831 (w), 2247 (w), 2072 (w), 2006 (w), 1700 (w), 1614 (s), 1465 (m), 1455 (m), 1429 (w), 1387 (m), 1365 (m), 1320 (w), 1299 (m), 1269 (m), 1232 (w), 1221 (w), 1185 (m), 1156 (m), 1131 (m), 1125 (w), 1061 (w), 1038 (w), 1028 (w), 1006 (m), 980 (w), 956 (w), 945 (w), 906 (m), 863 (w), 834 (w), 801 (w), 729 cm^{-1} (s); **MS** (EI): m/z (%) = 414 (30), 413 [*M*]⁺ (91), 399 (22), 398 (77), 220 (21), 205 (66), 88 (20), 86 (86), 84 (100); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{28}H_{31}NO_2$: 413.2351 [*M*]⁺; gefunden: 413.2349.

(E)-5-(2-Methyl-1H-indol-3-yl)-1-phenylpent-1-en-3-on**14-77**

Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 100 mg **A14** (0.63 mmol) und 82 mg 2-Methylindol (1 eq, 0.63 mmol) Verbindung **14-77** als Rohprodukt erhalten. Es erfolgte eine SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:4). Die Substanz wird als gelbe hochviskose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute 40 g (14 mmol, 22 % der theoretischen Ausbeute, Reinheit >95%)

($C_{20}H_{19}NO$): 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.82 (br s, 1H, *NH*), 7.55 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 7.46-7.44 (m, 3H), 7.38-7.37 (m, 3H), 7.28 (s, 1H), 7.17-7.12 (m, 2H), 6.68 (d, J = 16.1 Hz, 1H), 3.11 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 3.03 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 2.39 ppm (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 200.6 (C, *C1*), 142.6 (CH, *C2*), 135.3 (C), 134.4 (C), 131.2 (C), 130.3 (CH), 128.6 (2 CH, *Ph*), 128.3 (C, *C5*), 128.2 (2 CH, *Ph*), 126.4 (CH, *C6*), 121.0 (CH, *C7*), 119.2 (CH, *C8*), 117.8 (CH, *C15*), 110.5 (C, *C10*), 110.3 (CH, *C11*), 41.1 (CH_2 , *C12*), 18.9 (CH_2 , *C13*), 11.6 ppm (CH_3 , *C14*); **IR** (ATR): ν = 3391 (w), 3350 (w), 3056 (w), 3027 (w), 2917 (w), 2858 (w), 2247 (w), 1682 (m), 1652 (m), 1606 (m), 1575 (m), 1493 (m), 1461 (m), 1448 (m), 1405 (w), 13265 (m), 1326 (m), 1300 (m), 1238 (m), 1173 (m), 1094 (m), 1074 (w), 1010 (w), 972 (m), 908 (m), 736 (s), 689 (s), 648 cm^{-1} (m); **MS** (EI): m/z (%) = 290 (26), 289 [M]⁺ (87), 271 (52), 270 (25), 256 (17), 158 (34), 157 (22), 146 (34), 145 (40), 144 (100), 143 (69), 131 (64), 119 (25), 103 (47); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{20}H_{19}NO$: 289.1467 [M]⁺; gefunden: 289.1461.

(S)-3-(2-Methyl-1-H-indol-3-yl)-1-(4-(prop-1-en-2-yl)cyclohex-1-en-1-yl)-propan-1-on**5-77**

Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 100 mg **A5** (0.57 mmol) und 74 mg 2-Methylindol (1 eq, 0.57 mmol) Verbindung **5-77** als Rohprodukt erhalten. Es erfolgte eine SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:4). Die Substanz wird als gelbe hochviskose Flüssigkeit erhalten.

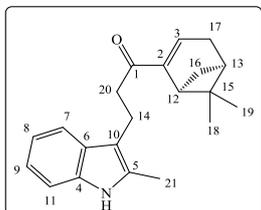
Ausbeute 119 mg (0.39 mmol, 69 % der theoretischen Ausbeute, Reinheit >95%)

($C_{21}H_{25}NO$): 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.87 (br s, 1H, *NH*), 7.50 (d, J = 7.1 Hz, 1H), 7.27-7.25 (m, 1H), 7.14-7.07 (m, 2H), 6.83-6.82 (m, 1H), 4.76 (t, J = 1.7 Hz, 1H, *H13a*), 4.71 (br s, 1H, *H13b*), 3.05-2.95 (m, 2H), 2.52-2.48 (m, 1H), 2.38 (s, 3H), 2.31-2.26 (m, 1H), 2.22-2.09 (m, 4H), 1.91-1.86 (m, 2H), 1.76 (d, J = 3.2 Hz, 1H), 1.74 ppm (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 201.1 (C, *C1*), 148.8 (C, *C2*), 139.3 (CH,

C3), 138.8 (C, C4), 135.3 (C, C5), 131.1 (C, C6), 128.4 (C, C7), 120.9 (CH, C8), 119.0 (CH, C9), 117.8 (CH; C10), 110.3 (C, C11), 110.2 (CH, C12), 109.1 (CH₂, C13), 40.1 (CH, C14), 37.8 (CH₂), 31.3 (CH₂), 26.9 (CH₂), 23.6 (CH₂), 20.7 (CH₃), 19.2 (CH₂), 11.5 ppm (CH₃); **IR** (ATR): $\nu = 3352$ (w), 3080 (w), 3052 (w), 2860 (w), 2246 (w), 1656 (s), 1640 (s), 1611 (m), 1522 (w), 1482 (w), 1463 (s), 1434 (m), 1387 (m), 1337 (w), 1300 (w), 1264 (w), 1236 (w), 1214 (w), 1179 (m), 1104 (w), 1053 (w), 1036 (w), 998 (w), 953 (w), 909 (m), 887 (s), 733 (s), 689 (w), 669 cm⁻¹ (w); **MS** (EI): m/z (%) = 308 (65), 307 [M]⁺ (95), 158 (54), 145 (45), 144 (100), 143 (84), 131 (31); **HRMS** (EI): m/z berechnet für C₂₁H₂₅NO: 307.1936 [M]⁺; gefunden: 307.1931.

1-((1S,5R)-6,6-Dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-en-2-yl)-3-(2-methyl-1-H-indol-3-yl)propan-1-on

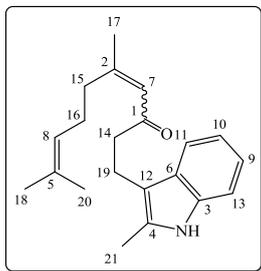
8-77



Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 100 mg **A8** (0.57 mmol) und 74 mg 2-Methylindol (1 eq, 0.57 mmol) Verbindung **8-77** als Rohprodukt erhalten. Es erfolgte eine SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:4). Die Substanz wird als gelbe hochviskose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute 85 mg (0.28 mmol, 49 % der theoretischen Ausbeute, Reinheit >95%)

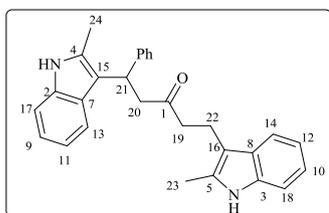
(C₂₁H₂₅NO): **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.00$ (br s, 1H, NH), 7.53 (dd, J= 7.3, 1.0 Hz, 1H), 7.29-7.27 (m, 1H), 7.14-7.10 (m, 1H), 6.79-6.71 (m, 1H), 6.65 (tt, J= 3.2, 1.6 Hz, 1H), 3.06-2.98 (m, 2H), 3.00-2.98 (m, 2H), 2.46-2.41 (m, 2H), 2.38 (s, 3H), 2.35 (t, J= 2.9 Hz, 1H), 2.14-2.12 (m, 1H), 1.34 (s, 3H), 0.99 (d, J= 9.2 Hz, 1H), 0.75 (t, J= 5.1 Hz, 1H), 0.71 ppm (s, 3H); **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 199.4$ (C, C1), 149.0 (C, C2), 136.7 (CH, C3), 135.2 (C, C4), 131.1 (C, C5), 128.3 (C, C6), 120.8 (CH, C7), 119.0 (CH, C8), 117.7 (CH, C9), 110.7 (C, C10), 110.2 (CH, C11), 40.1 (CH), 39.4 (CH), 37.6 (CH₂), 37.2 (C, C15), 32.4 (CH₂), 31.0 (CH₂), 25.8 (CH₃), 20.7 (CH₃), 19.5 (CH₂), 11.5 ppm (CH₃, C21); **IR** (ATR): $\nu = 3352$ (w), 3051 (w), 2973 (w), 2918 (w), 2885 (w), 2820 (w), 2247 (w), 1653 (s), 1611 (s), 1523 (w), 1482 (w), 1463 (m), 1420 (w), 1381 (m), 1367 (m), 1329 (w), 1307 (w), 1265 (w), 1221 (w), 1205 (w), 1186 (w), 1136 (w), 1103 (w), 1054 (w), 1003 (w), 981 (w), 959 (w), 908 (s), 798 (w), 729 (s), 647 cm⁻¹ (w); **MS** (EI): m/z (%) = 308 (31), 307 [M]⁺ (78), 238 (77), 159 (20), 145 (28), 144 (100), 143 (29), 120 (41), 119 (47); **HRMS** (EI): m/z berechnet für C₂₁H₂₅NO: 307.1936 [M]⁺; gefunden: 307.1931.

(*E/Z*)-5,9-Dimethyl-1-(2-methyl-1-*H*-indol-3-yl)deca-4,8-dien-3-on**9-77**

Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 100 mg **A9** (0.56 mmol) und 72 mg 2-Methylindol (1 eq, 0.56 mmol) Verbindung **9-77** als Rohprodukt erhalten. Es erfolgte eine SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:4). Die Substanz wird als gelbe hochviskose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute 34 mg (0.11 mmol, 20 % der theoretischen Ausbeute, Reinheit >95%) *E/Z*-Verhältnis 2 : 1 (wie Edukt)

($C_{21}H_{27}NO$): 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.71 (br s, 2H, *NH*), 7.41 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.19-7.18 (m, 2H), 7.12-7.07 (m, 1H), 7.03-6.99 (m, 2H), 6.91-6.89 (m, 1H), 6.67-6.63 (m, 1H), 5.94-5.92 (m, 1H), 4.99-4.97 (m, 2H), 2.91 (t, J = 7.3 Hz, 4H), 2.68 (t, J = 7.7 Hz, 4H), 2.30 (s, 6H, *H2I*), 2.08 (d, J = 1.1 Hz, 3H), 2.07 (d, J = 1.1 Hz, 3H), 2.05-2.03 (m, 4H), 1.61 (s, 3H), 1.58-1.53 (m, 4H), 1.60 (s, 3H), 1.52 ppm (s, 6H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 201.0 (2 C, *C1*), 158.2 (2 C, *C2*), 135.2 (2 C, *C3*), 132.5 (2 C, *C4*), 131.0 (2 C, *C5*), 128.4 (2 C, *C6*), 123.2 (2 CH, *C7*), 123.0 (2 CH, *C8*), 120.9 (2 CH, *C9*), 119.0 (2 CH), 117.8 (2 CH, *C11*), 110.8 (2 C, *C12*), 110.2 (2 CH, *C13*), 45.0 (2 CH₂), 41.3 (CH₂), 41.2 (CH₂), 26.2 (CH₂), 26.1 (CH₂), 25.7 (CH₃), 25.6 (CH₃), 19.4 (2 CH₃), 18.7 (2 CH₂), 17.7 (CH₃), 17.6 (CH₃) 11.6 (2 CH₃, *C2I*); **IR** (ATR): ν = 3351 (w), 3052 (w), 2966 (w), 2915 (w), 2855 (w), 16881 (m), 1610 (s), 1523 (w), 1482 (w), 1462 (m), 1448 (m), 1376 (m), 1364 (m), 1321 (w), 1303 (w), 1269 (w), 1236 (w), 1207 (w), 1153 (w), 1098 (m), 1009 (w), 983 (w), 924 (w), 880 (w), 853 (w), 741 cm^{-1} (s); **MS** (EI): m/z (%) = 309 [M]⁺ (69), 158 (14), 143 (22), 144 (100), 143 (32); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{21}H_{27}NO$: 309.2093 [M]⁺; gefunden: 309.2087.

1,6-bis(2-Methyl-1-*H*-indol-3-yl)-6-phenylhexan-3-on**14-79**

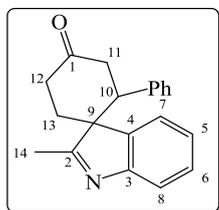
Nach Vorschrift 4.4(b) wurde aus 100 mg **A14** (0.63 mmol) und 82 mg 2-Methylindol (1 eq, 0.63 mmol) Verbindung **14-79** als Nebenkomponente im Rohprodukt erhalten. Es erfolgte eine SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:4). Die Substanz wird als gelbe hochviskose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute 11 mg (0.03 mmol, 5 % der theoretischen Ausbeute)

($C_{29}H_{28}N_2O$): 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.56 (br s, 1H, *NH*), 7.52 (br s, 1H, *NH*), 7.35 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.25-7.20 (m, 6H), 7.16-7.12 (m, 2H), 7.08-7.03 (m, 2H), 6.96-6.94 (m, 2H), 4.71-4.69 (m, 1H), 3.35 (dd, J = 15.4, 9.3 Hz, 1H), 3.17 (dd, J = 15.4, 6.0 Hz, 1H), 2.80-2.72 (m, 2H), 2.62-2.57 (m, 1H), 2.49-2.38 (m, 1H), 2.19 (s, 3H), 2.09 ppm (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 210.3 (C, *CI*), 143.9 (C, *Ph*), 135.4 (C, *C2*), 135.1 (C, *C3*), 131.8 (C, *C4*), 131.2 (C, *C5*), 128.2 (2 CH, *Ph*), 128.1 (C), 127.3 (2 CH, *Ph*), 127.2 (C), 125.8 (CH, *Ph*), 120.8 (CH), 120.7 (CH), 119.2 (CH), 119.1 (CH), 119.0 (CH), 117.9 (CH), 112.8 (C), 110.5 (CH), 110.3 (C), 110.1 (CH), 47.5 (CH_2 , *CI8*), 44.0 (CH_2 , *CI9*), 37.1 (CH, *C20*), 18.1 (CH_2), 11.9 (CH_3), 11.4 ppm (CH_3); **IR** (ATR): ν = 3397 (w), 3056 (w), 3026 (w), 2960 (w), 2918 (w), 2856 (w), 2245 (w), 2045 (w), 1993 (w), 1699 (m), 1601 (m), 1584 (w), 1491 (w), 1459 (m), 1387 (w), 1362 (w), 1338 (m), 1299 (m), 1260 (w), 1241 (m), 1203 (w), 1179 (w), 1155 (w), 1135 (w), 1094 (w), 1076 (w), 1029 (w), 1012 (w), 968 (w), 906 (m), 846 (w), 811 (w), 728 (s), 698 (s), 647 (m), 608 (w), 583 cm^{-1} (w); **MS** (EI): m/z (%) = 421 (46), 420 [M]⁺ (91), 289 (21), 278 (19), 234 (15), 221 (49), 220 (100), 218 (19), 158 (16), 157 (20), 144 (86), 143 (23), 131 (20), 130 (23); **HRMS** (EI): m/z berechnet für $C_{29}H_{28}N_2O$: 420.2202 [M]⁺; gefunden: 420.2196.

2'-Methyl-2-phenylspiro[cyclohexan-1,3'-indol]-4-on

14-78



Nach Vorschrift 4.4(b) wurden 100 mg **A14** (0.63 mmol) und 82 mg 2-Methylindol (1 eq, 0.63 mmol) umgesetzt. MW 15 Min bei 170 °C. Die Mischung wurde mit 30 mg p-TsOH (0.3 eq, 0.18 mmol) versetzt, erneut in der MW gerührt (15 Min, 150 °C), wässrig aufgearbeitet ($NaHCO_3$, EE), mit DCM extrahiert, eingedampft und mittels HV getrocknet. Es erfolgte eine SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:4). **14-78** wurde als gelbe hochviskose Flüssigkeit erhalten.

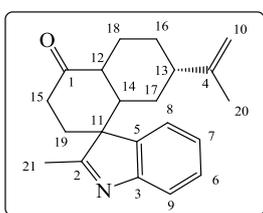
Ausbeute 30 mg (0.10 mmol, 39 % der theoretischen Ausbeute); untrennbares Diastereomergemisch dr > 20 : 1

($C_{20}H_{19}NO$): 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.81 (d, J = 7.4 Hz, 1H), 7.43 (td, J = 7.5, 0.9 Hz, 1H), 7.33 (td, J = 7.3, 1.2 Hz, 1H), 7.07 (tt, J = 7.3, 1.0 Hz, 1H), 6.99 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 6.61 (d, J = 7.4 Hz, 1H), 3.58 (dd, J = 14.2, 4.2 Hz, 1H), 3.33 (t, J = 14.9 Hz, 1H), 3.10 (ddd, J = 15.8, 14.1, 6.7 Hz, 1H), 2.76-2.70 (m, 2H), 2.44 (td, J = 13.8, 5.0 Hz, 1H), 2.31 (s, 3H), ppm (ddd, J = 13.4, 6.7, 2.0 Hz, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 209.1 (C, *C1*), 184.2 (C, *C2*), 155.3 (C), 139.5 (C), 138.0 (C, *Ph*), 128.8 (CH), 128.2 (2 CH), 127.7 (CH), 126.7 (2 CH), 125.0 (CH), 124.1 (CH), 121.0 (CH), 61.5 (C,

C9), 48.3 (CH), 45.6 (CH₂), 37.8 (CH₂), 32.1 (CH₂), 16.4 ppm (CH₃, C14); **IR** (ATR): $\nu = 3397$ (w), 3079 (w), 3057 (w), 3024 (w), 2960 (w), 2914 (w), 2325 (w), 1993 (w), 1700 (w), 1602 (w), 1576 (w), 1491 (w), 1457 (w), 1323 (w), 1299 (w), 1260 (w), 1243 (w), 1154 (w), 1098 (w), 1074 (w), 1028 (w), 965 (w), 908 (w), 804 (w), 740 (m), 697 (m), 611 cm⁻¹ (w); **MS** (EI): m/z (%) = 289 [M]⁺ (44), 158 (16), 157 (16), 144 (20), 143 (97), 88 (14), 86 (90), 84 (100); **HRMS** (EI): m/z berechnet für C₂₀H₁₉NO: 289.1467 [M]⁺; gefunden: 289.1461.

(7'S)-2-Methyl-7'-(pro-1-en-2-yl)-2',3',4a',5',6',7',8',8a'-octahydro-4'H-spiro[indol-3,1'-naphthalen]-4'-on

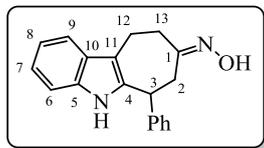
5-78



Nach Vorschrift 4.4(b) wurden 200 mg **A5** (1.12 mmol) und 146 mg 2-Methylindol (1 eq, 1.12 mmol) umgesetzt. MW 15 Min bei 170 °C. Die Mischung wurde mit 30 mg p-TsOH (0.3 eq, 0.18 mmol) versetzt, erneut in der MW gerührt (15 Min, 150 °C), wässrig aufgearbeitet (NaHCO₃, EE), mit DCM extrahiert, eingedampft und mittels HV getrocknet. Es erfolgte eine SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:4). **5-78** wurde als gelbe hochviskose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute 170 mg (0.55 mmol, 73 % der theoretischen Ausbeute); 1 ds

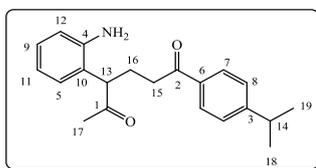
(C₂₁H₂₅NO): **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.55$ (td, J= 8.4, 0.7 Hz, 1H), 7.33 (td, J= 8.1, 1.1 Hz, 1H), 7.18 (s, 1H), 7.17 (td, J= 7.0, 1.1 Hz, 1H), 4.46 (t, J= 1.5 Hz, 1H, *H10a*), 4.35 (t, J= 0.7 Hz, 1H, *H10b*), 2.92 (tdd, J= 15.0, 6.2, 0.7 Hz, 1H), 2.61 (td, J= 11.8, 3.5 Hz, 1H), 2.49 (ddd, J= 14.8, 4.7, 2.2 Hz, 1H), 2.23 (d, J= 4.4 Hz, 1H), 2.21 (d, J= 4.4 Hz, 1H), 2.18 (s, 1H), 2.16 (s, 3H), 2.14 (d, J= 3.3 Hz, 1H), 1.99 (td, J= 11.7, 2.9 Hz, 2H), 1.51 (ddd, J= 13.2, 5.9, 2.2 Hz, 2H), 1.43 (s, 3H), 1.37-1.29 (m, 1H), 1.02-0.94 ppm (m, 1H); **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): $\delta = 210.5$ (C, C1), 184.9 (C, C2), 155.0 (C, C3), 148.7 (C, C4), 140.0 (C, C5), 128.4 (CH, C6), 125.0 (CH, C7), 123.5 (CH, C8), 120.9 (CH, C9), 108.8 (CH₂, C10), 61.3 (C, C11), 49.8 (CH), 47.1 (CH), 44.1 (CH), 38.0 (CH₂), 32.6 (CH₂), 32.4 (CH₂), 30.0 (CH₂), 25.6 (CH₂), 20.8 (CH₃), 15.2 ppm (CH₃); **IR** (ATR): $\nu = 3350$ (w), 3078 (w), 2924 (w), 2859 (w), 2246 (w), 1950 (w), 1706 (m), 1660 (w), 1643 (m), 1610 (m), 1579 (m), 1527 (w), 1484 (w), 1448 (m), 1376 (w), 1324 (w), 1304 (w), 1250 (w), 1153 (w), 1111 (w), 1110 (w), 1038 (w), 1021 (w), 907 (m), 891 (m), 821 (w), 727 (s), 649 cm⁻¹ (m); **MS** (EI): m/z (%) = 307 [M]⁺ (16), 144 (25), 119 (10), 88 (27), 86 (91), 84 (100); **HRMS** (EI): m/z berechnet für C₂₁H₂₅NO: 307.1936 [M]⁺; gefunden: 307.1931.

(E/Z)-6-Phenyl-6,7,9,10-tetrahydrocyclohepta[b]indol-8(5H)-on-oxim**71**

250 mg **14-67** (0.91 mmol) wurden in MeOH abs gelöst, mit 63 mg Hydroxylammoniumchlorid (1 eq, 0.91 mmol) und 50 mg KOH (1 eq, 0.91 mmol) versetzt, 5 Stunden bei 60 °C gerührt, mit Wasser abgelöscht, bis zur Neutralität gewaschen, eingedampft und mittels HV getrocknet. Die Substanz wurde als rötlicher Feststoff erhalten.

Ausbeute 190 mg (0.89 mmol, 97 % der theoretischen Ausbeute); E/Z-Verhältnis 1 : 1.2

($C_{19}H_{18}N_2O$): 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 10.61 (br s, 2H, OH), 8.63 (br s, 2H, NH), 7.49-7.41 (m, 2H), 7.36-7.28 (m, 2H), 7.25-7.15 (m, 6H), 7.06-6.99 (m, 8H), 4.42 (dd, J= 11.3, 3.5 Hz, 1H), 4.26 (dd, J= 10.4, 4.4 Hz, 1H), 3.33 (d, J= 3.8 Hz, 1H), 3.32 (d, J= 3.8 Hz, 1H), 3.11-3.00 (m, 2H), 2.99-2.94 (m, 2H), 2.92-2.84 (m, 2H), 2.81-2.72 (m, 2H), 2.63 ppm (ddd, J= 14.4, 6.0, 4.6 Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 161.0 + 160.9 (C, C1), 143.0 + 142.1 (C, Ph), 136.0 + 135.3 (C), 134.9 + 134.6 (C), 129.0 + 128.8 (2 CH, Ph), 128.6 + 128.5 (C), 128.1 + 128.0 (2 CH, Ph), 127.4 + 127.2 (CH, Ph), 121.7 + 121.6 (CH), 119.3 + 119.2 (CH), 117.9 + 117.8 (CH), 113.6 + 111.4 (C), 110.4 + 110.3 (CH), 45.4 + 41.5 (CH, C3), 38.7 + 33.9 (CH_2), 32.9 + 29.3 (CH_2), 21.8 + 18.4 ppm (CH_2); IR (ATR): ν = 3409 (w), 3055 (w), 3031 (w), 2921 (w), 2853 (w), 2106 (w), 1996 (w), 1684 (w), 1601 (w), 1576 (w), 1491 (w), 1454 (w), 1418 (w), 1335 (w), 1316 (w), 1241 (w), 1223 (w), 1183 (w), 1193 (w), 1154 (w), 1127 (w), 1095 (w), 1074 (w), 1029 (w), 1011 (w), 960 (w), 929 (w), 908 (w), 845 (w), 808 (w), 739 (m), 699 (m), 649 (w), 620 (w), 581 cm^{-1} (w); MS (EI): m/z (%) = 290 [M]⁺ (<10), 220 (21), 207 (17), 206 (100), 130 (26); HRMS (EI): m/z berechnet für $C_{19}H_{18}N_2O$: 290.1419 [M]⁺; gefunden: 214.1414.

4-(2-Aminophenyl)1-(4-isopropylphenyl)hexan-1,5-dion**80**

120 mg **5-77** (0.40 mmol) wurden mit 68 mg (1 eq, 0.40 mmol) p-TsOH 15 Min bei 150 °C in der MW gerührt. Verbindung **80** wurde als Nebenkomponente im Rohprodukt erhalten. Es erfolgte eine SC-Reinigung (DEE:Pentan 1:4). Die Substanz wird als gelbe hochviskose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute 8 mg (0.02 mmol, <5% der theoretischen Ausbeute)

($C_{21}H_{25}NO_2$): 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.68 (d, J= 8.4 Hz, 2H), 7.55 (d, J= 7.7 Hz; 1H), 7.33 (t, J= 7.3 Hz, 1H), 7.17 (d, J= 8.4 Hz; 2H), 6.75 (t, J= 7.0 Hz, 1H), 6.69

(d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 2.86 (spt, $J = 6.6$ Hz, 1H, *H14*), 2.73 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H, *H15*), 2.25-2.20 (m, 3H), 1.30 (s, 3H, *H17*), 1.17 ppm (d, $J = 7.0$ Hz, 6H, *H18* und *H19*); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 204.7$ (C, *C1*), 199.9 (C, *C2*), 160.3 (C, *C3* oder *C4*), 154.6 (C, *C3* oder *C4*), 137.4 (CH), 134.6 (C, *C6*), 128.3 (2 CH, *Ph*), 126.6 (2 CH, *Ph*), 124.8 (CH, *C9*), 120.3 (C, *C10*), 118.8 (CH, *C11*), 112.5 (CH, *C12*), 66.6 (CH, *C13*), 34.2 (CH, *C14*), 32.8 (CH_2 , *C15*), 32.2 (CH_2 , *C16*), 23.7 (CH_3 , *C17*), 20.9 (CH_3 , *C18* oder *C19*), 20.8 ppm (CH_3 , *C18* oder *C19*).

Literaturverzeichnis

- [1] L. Hegedus, „*Organische Synthese mit Übergangsmetallen*,“ vol. 1, VCH Weinheim, **1995**.
- [2] R. Sheldon, I. Arends, U. Hanefeld, “*Green Compounds and Catalysis*,” vol. 1, Wiley-VCH Verlag New York, **2007**.
- [3] C. Li, B. M. Trost, “Green chemistry for chemical synthesis,” *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 105, no. 36, pp. 13197-13202, **2008**.
- [4] B. M. Trost, T. Toste, A. Pinkerton, “Non-metathesis ruthenium-catalyzed C-C bond formation,” *Chemical Review*, vol. 101, no. 7, pp. 2067-2096, **2001**.
- [5] S. Murahaschi, “Ruthenium in Organic Synthesis,” *Chemical Review*, vol. 7, no. 98, pp. 2599-2660, **1998**.
- [6] E. Haak, “Ruthenium-Catalyzed Enaminoketone Formation from Propargyl Alcohols,” *Synlett*, vol. 12, pp. 1847-1848, **2006**.
- [7] E. Haak, “Rutheniumcomplexes of Electronically Coupled Cyclopentadienone Ligands-Catalysts in Transformation of Propargyl Alcohols,” *European Journal of Organic Chemistry*, pp. 2815-2824, **2007**.
- [8] E. Haak, “Ruthenium-Catalyzed Allenyl Carbamate Formation from Propargyl Alcohols and Isocyanates,” *European Journal of Organic Chemistry*, vol 2008, no. 5, pp. 788-792, **2008**.
- [9] S. Berger, E. Haak, “Ruthenium-catalyzed addition of carboxylic acids or cyclic 1,3-dicarbonyl compounds to propargyl alcohols,” *Tetrahedron Letters*, vol. 51, no. 50, pp. 6630-6634, **2010**.
- [10] N. Thies, C. Hrib, E. Haak, “Ruthenium-catalyzed functionalization of pyrroles and indoles with propargyl alcohols,” *Chemistry*, vol. 18, no. 20, pp. 6302-6308, **2012**.
- [11] A. Jonek, S. Berger, E. Haak, “Ruthenium-catalyzed allylation-cyclization reactions of cyclic 1,3-dicarbonyl compounds with 1-vinyl propargyl alcohols,” *Chemistry*, vol. 18, no. 48, pp. 15504-15511, **2012**.
- [12] E. Jäckel, J. Kaufmann, E. Haak, “Complex Polycycles from simple Propargyl Alcohols through Ruthenium-Catalyzed Cascade Reactions and One-Pot Procedures,” *Synthesis*, vol. 50, no. 4, **2018**.
- [13] J. Kaufmann, E. Jäckel, E. Haak, “Ruthenium-Catalyzed Cascade Annulation of Indole with Propargyl Alcohols,” *Angewandte Chemie Int Ed*, vol. 57, no. 20, pp. 5908-5911, **2018**.

- [14] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, "*Chemie der Elemente*," vol. 1, VCH-Weinheim, **1988**, p. 1707.
- [15] N. Takeshi, H. Takaya, S. I. Murahashi, "Rutheniumcatalyzed Reactions for Organic Synthesis," *Chemical Review*, vol. 98, no. 7, pp. 2599-2660, **1998**.
- [16] F. Cotton, G. Wilkinson, C. Murillo, M. Bochmann, "*Advanced Inorganic Chemistry*," vol. 1, John Wiley & Sons Weinheim, **1999**.
- [17] E. Seddon, K. Seddon, "*The Chemistry of Ruthenium*," vol. 1, Elsevier Science, Amsterdam, **1984**.
- [18] M. Bennet, T. Matheson, "Comprehensive Organometallic Chemistry," *Pergamon Press Oxford*, vol. 4, no. 1982, p. 931, **1982**.
- [19] M. Freifelder, "*Partical Chemistry Hydrogenation*," vol. 1, Wiley Interscience New York, **1971**.
- [20] B. M. Trost, M. Frederiksen, M. Rudd, "Ruthenium-catalyzed reactions - a treasure trove of atom-economic transformations," *Angewandte Chemie Int Ed*, vol. 44, no. 41, pp. 6630-6666, **2005**.
- [21] L. Ashfield, "Role of Ruthenium in Organic Chemistry," *Platinum Metals Review*, vol. 50, no. 2, pp. 95-96, **2006**.
- [22] S. Murahashi, "*Ruthenium in Organic Chemistry*," vol. 1, Wiley-VCH, **2004**.
- [23] J. Courtney, "*Organic Synthesis by Oxidation with Metal Compounds*," vol. 1, Plenum Press New York, **1986**.
- [24] S. Komiya, M Hirano "*Synthesis of Organometallic Compounds - A Practical Guide*," vol. 1, Wiley Chichester, **1997**.
- [25] D. Lee, M. v. d. Engh, "*Oxidation in Organic Chemistry*," vol. 1, Academic Press, **1973**.
- [26] Martín, Palaón, Rodríguez, "*Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*," Wiley Chichester, **1996**.
- [27] R. Paquette, R. Siegel, "*Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*," vol. 1-8, Wiley Chichester, **1995**.
- [28] B. James, "*Homogeneous Hydrogenation*," vol. 1, Wiley New York, **1973**.
- [29] Y. Shvo, D. Czarkie, "Catalysis with tricarbonyl-tetrahydro-cyclopentadienone-ruthenium(0)complexes. A water-gas type reaction," *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 315, no. 1, pp. c25-c28, **1986**.
- [30] N. Menashe, Y. Shvo, "Catalytic disproportionation of aldehydes with ruthenium complexes," *Organometallics*, vol. 10, no. 11, pp. 3885-3891, **1991**.

- [31] P. G. Schwab, R. H.; Ziller, J. W., "Synthesis and Applications of $\text{RuCl}_2(=\text{CHR})(\text{PR}_3)_2$: The Influence of the Alkylidene Moiety on Metathesis Activity," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 118, no. 1, pp. 100-110, **1996**.
- [32] M. Sanford, M. Ulman, R. Grubbs, "New Insights into the Mechanism of Ruthenium-Catalyzed Olefin Metathesis Reactions," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 123, no. 4, pp. 749-750, **2001**.
- [33] M. Almeida, M. Beller, G. Wang, J.-E. Bäckvall, "Ruthenium(II)-Catalyzed Oppenauer-Type Oxidation of Secondary Alcohols," *Chemistry*, vol. 2, no. 12, pp. 1533-1536, **1996**.
- [34] H. Ell, J. Samec, C. Brasse, J.-E. Bäckvall, "Dehydrogenation of aromatic amines to imines via ruthenium-catalyzed hydrogen transfer," *Chemical Communications*, vol. 2002, no. 10, pp. 1144-1145, **2002**.
- [35] O. Pàmies, J.-E. Bäckvall, "Combination of Enzymes and Metal Catalysts. A Powerful Approach in Asymmetric Catalysis," *Chemical Reviews*, vol. 103, no. 8, pp. 3247-3262, **2003**.
- [36] O. Pàmies, A. H. Éll, J. S. M. Samec, N. Hermanns, J.-E. Bäckvall, "An efficient and mild ruthenium-catalyzed racemization of amines: application to the synthesis of enantiomerically pure amines," *Tetrahedron Letters*, vol. 43, no. 26, pp. 4699-4702, **2002**.
- [37] C. D. Bruneau, P. H. Dixneuf, "Metal Vinylidenes and Allenylidenes in Catalysis: Applications in Anti-Markovnikov Additions to Terminal Alkynes and Alkene Metathesis," *Angewandte Chemie Int Ed*, vol. 45, no. 14, pp. 2176-2203, **2006**.
- [38] C. D. Bruneau, P. H. Dixneuf, "*Metal Vinylidenes and Allenylidenes in Catalysis: From Reactivity to Application in Synthesis*," vol 1, Wiley-VCH Weinheim, **2008**.
- [39] V. Cadierno, M. Gamasa, J. Gimeno, "Synthesis and reactivity of α,β -unsaturated alkylidene and cumulenyldiene Group 8 half-sandwich complexes," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 248, no. 15, pp. 1627-1657, **2004**.
- [40] C. D. Bruneau, P. H. Dixneuf, "Metal Vinylidenes and Allenylidenes in Catalysis: Applications in Anti-Markovnikov Additions to Terminal Alkynes and Alkene Metathesis," *Angewandte Chemie*, vol. 45, no. 14, pp. 2176-2203, **2006**.
- [41] R. F. Winter, S. Zális, "Allenylidene complexes of ruthenium: synthesis, spectroscopy and electron transfer properties," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 248, no 15-16, pp. 1565-1583, **2004**.
- [42] C. Elschenbroich, A. Salzer, „*Organometallchemie*,“ vol. 1, Teubner Stuttgart, **1993**.
- [43] E. Fischer, A. Maasböl, "Zur Frage eines Wolfram-Carbonyl-Carben-Komplexes," *Angewandte Chemie*, vol. 76, no. 14, pp. 645-645, **1964**.

- [44] H. Kopf, „Carben-, Vinyliden- und Allenyliden-Komplexe des Rutheniums mit Heteroskorpionat-Liganden,“ vol. 1, Cuvillier Verlag Göttingen, **2008**.
- [45] R. Schrock, “Alkylcarbene complex of tantalum by intramolecular .alpha.-hydrogen abstraction,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 96, no. 21, pp. 6796-6797, **1974**.
- [46] D. Cardin, B. Cetinkaya, M. Lappert, “Transition metal-carbene complexes,” *Chemical Reviews*, vol. 72, no. 5, pp. 545-574, **1972**.
- [47] R. King, M. Saran, ”Metal complexes with terminal dicyanomethylenecarbene ligands formed by chlorine migration reactions,” *Journal of the Chemical Society - Chemical Communications*, vol. 1972, no. 19, pp. 1053-1054, **1972**.
- [48] Davies, S. G.; McNally, J. P.; Smallridge, A. J., “Chemistry of the Cyclopentadienyl Bisphosphine Ruthenium Auxiliary,” *Advances in Organometallic Chemistry*, vol. 30, pp. 1–76, **1990**.
- [49] C. Bianchini, P. Innocenti, M. Peruzzini, A. Romerosa, and F. Zanobini, “C–C Bond Formation between Vinylidene and Alkynyl Ligands at Ruthenium(II) Leading to either Enynyl or Dienynyl Complexes,” *Organometallics*, vol. 15, no. 1, pp. 272-285, **1996**.
- [50] C. Bianchini, J. Casares, M. Peruzzini, A. Romerosa, F. Zanobini, “The Mechanism of the Ru-Assisted C–C Bond Cleavage of Terminal Alkynes by Water,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 118, no. 19, pp. 4585-4594, **1996**.
- [51] C. Bianchini, G. Purches, F. Zanobini, M. Peruzzini, “Concomitant coordination of vinylidene and carbene ligands made possible at ruthenium(II),” *Inorganica Chimica Acta*, vol. 272, no. 1, pp. 1-3, **1998**.
- [52] S. Pavlik, K. Mereiter, M. Puchberger, K. Kirchner, “Reactions of the Cationic Fragments $[\text{RuCp}(\text{PPh}_2\text{NHR})_2]^+$ and $[\text{RuTp}(\text{PPh}_2\text{NHR})_2]^+$ (R=Ph, n-Pr) with Alkynes: Formation of Four-Membered Azaphosphacarbenes,” *Organometallics*, vol. 24, no. 14, pp. 3561-3575, **2005**.
- [53] G. Csajnyik, A. H. Éll, L. Fadini, B. Pugin, J.-E. Bäckvall, “Efficient Ruthenium-Catalyzed Aerobic Oxidation of Alcohols Using a Biomimetic Coupled Catalytic System,” *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 67, no. 5, pp. 1657-1662, **2002**.
- [54] R. Karvembu, R. Prabhakaran, K. Natarajan, “Shvo's diruthenium complex: a robust catalyst,” *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 249, no. 9, pp. 911-918, **2005**.
- [55] N. Thies, Dissertation: “Die Entwicklung nachhaltiger Synthesemethoden zur atomökonomischen Transformation von 1-Vinylpropargylalkoholen mit Übergangsmetallkomplexen redoxaktiver Liganden als Katalysator,“ Otto-von-Guericke Universität Magdeburg, **2014**.
- [56] R. Sheldon, I. Ahrends, U. Hanefeld, “E-factors, green chemistry and catalysis: an odyssey,” *Chemical Communications*, vol. 2008, no. 29, pp. 3352-3365, **2008**.

- [57] B. M. Trost, "On Inventing Reactions for Atom Economy," *Accounts of Chemical Research*, vol. 35, no. 9, pp. 695-705, **2002**.
- [58] B. M. Trost, "Atom Economy - A Challenge for Organic Synthesis: Homogeneous Catalysis Leads the Way," *Angewandte Chemie*, vol. 34, no. 3, pp. 259-281, **1995**.
- [59] C. D. Bruneau, P. H. Dixneuf, "Metallvinylidene und -allenylidene in der Katalyse," *Angewandte Chemie*, vol. 118, no. 14, pp. 2232-2260, **2006**.
- [60] E. Haak, "Rutheniumkatalysierte Kaskadentransformationen von Propargylalkoholen: Effiziente Synthese durch Schnelle Zunahme Struktureller Komplexität," in *VCI Innovationskongress Chemie und Biotechnologie*, **2018**.
- [61] E. Haak, "Rutheniumkatalysierte Kaskadenreaktionen: Ein schneller Zugang zu komplexen Wirkstoffstrukturen," in *GDCh-Kolloquium Otto-von-Guericke Universität*, **2015**.
- [62] N. Thies, C. G. Hrib, E. Haak, "Ruthenium-catalyzed functionalization of pyrroles and indoles with propargyl alcohols," *Chemistry*, vol. 18, no. 20, pp. 6302-6308, **2012**.
- [63] N. Thies, M. Gerlach, E. Haak, "Ruthenium-Catalyzed Synthesis of highly Substituted Pyrroles from 1- Vinyl Propargyl Alcohols and Amines," *European Journal of Organic Chemistry*, vol. 2013, no. 32, pp. 7354-7365, **2013**.
- [64] N. Thies, E. Haak, "Ruthenium-catalyzed synthesis of 2,3-cyclo[3]dendralenes and complex polycycles from propargyl alcohols," *Angewandte Chemie Int. Ed.*, vol. 54, no. 13, pp. 4097-4101, **2015**.
- [65] J. Kaufmann, E. Jäckel, E. Haak, "Ruthenium-Catalyzed Cascade Annulation of Indole with Propargyl Alcohols," *Angewandte Chemie Int. Ed.*, vol. 57, no. 20, pp. 5908-5911, **2018**.
- [66] H. Christen, F. Vögtle, „*Grundlagen der organischen Chemie*,“ vol. 1, Salle und Sauerländer, **1989**.
- [67] IUPAC, "Glossary of class names of organic compounds and reactive intermediates based on structure-Terpenoids," **1994**,
<http://www.sbcs.qmul.ac.uk/iupac/class/terp.html#14>, abgerufen 27.09.2018.
- [68] R. Schobert, G. Spittler, O. Vostrowsky. „*Naturstoffchemie*,“
<http://chemistry.mdma.ch/hiveboard/palladium/pdf/Naturstoffe.pdf>, abgerufen 27.09.2018
- [69] P. Nuhn, *Naturstoffchemie: „Mikrobielle, pflanzliche und tierische Naturstoffe“*, vol. 1, Hirzel- Verlag Stuttgart, **2006**.
- [70] J. Nôtre, C. D. Bruneau, P. H. Dixneuf, "Modification of Terpenoid Derivatives with Ruthenium Catalysts Generated in situ," *European Journal of Organic Chemistry*, vol. 2002, no. 22, pp. 3816-3820, **2002**.

- [71] K. Suga, S. Watanabe, T. Suzuki, "Reaction of acetylenic hydrocarbons with α,β -unsaturated ketones in tetrahydrofuran in the presence of lithium naphthalene," *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 46, no. 19, pp. 3041-3045, **1968**.
- [72] L. Lopez, G. Mele, V. Fiandanese, C. Cardellicchio, A. Nacci, "Aminium salts catalyzed rearrangement of α -pinene and β -ionone oxides," *Tetrahedron Letters*, vol. 50, no. 30, pp. 9097-9106, **1994**.
- [73] Z. G. Hajos, M. P. Wachter, H. M. Werblood, "Novel Synthesis of Ethynyl Vinyl Carbinols and 2,5-Disubstituted Furans from Aldehydes," *Synthetic Communications*, vol. 19, no. 19, pp. 3295-3300, **1989**.
- [74] E. R. H. Jones, J. T. McCombie, "58. Studies in the polyene series. Part VI. The preparation of ethynylcarbinols from $\alpha\beta$ -unsaturated aldehydes," *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, no. 0, pp. 733-735, **1942**.
- [75] V. Singh, V. Singh, "IBX, an Excellent Reagent for Oxidation of 2-Furyl Carbinols: A New and General Method for Preparation of Furyl Ketones," *Synthetic Communications*, vol. 40, no. 9, pp. 1280-1291, **2010**.
- [76] M. Doe, T. Shibue, H. Haraguchi, Y. Morimoto, "Structures, Biological Activities, and Total Syntheses of 13-Hydroxy- and 13-Acetoxy-14-nordehydrocycalohastine, Novel Modified Furanoeremophilane-Type Sesquiterpenes from *Trichilia cuneata*," *Organic Letters*, vol. 7, no. 9, pp. 1765-1768, **2005**.
- [77] E. Schmidt, A. Vassitsov, A. Mikhaleva, A. Zaitsev, A. Afonin, D. Syren, D. Toryashinova, L. Klyba, J. Arndt, J. Henkelmann, "Expedient routes to 4,4-dialkyl-5-methylene-1,3-oxazolines," *Archive for Organic Chemistry*, vol. 2003, no. 13, pp. 35-44, **2003**.
- [78] P. Yu, B. Davis, A. Boulton, "Aliphatic propargylamines: potent, selective, irreversible monoamine oxidase B inhibitors," *Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 35, no. 20, pp. 3705-3713, **1992**.
- [79] N. Olivi, P. Spruyt, J.-F. Peyrat, M. Alami, J.-D. Brion, "Tandem amine propargylation-Sonogashira reactions: new three-component coupling leading to functionalized substituted propargylic amines," *Tetrahedron Letters*, vol. 45, no. 12, pp. 2607-2610, **2004**.
- [80] R. Corriu, G. Bolin, J. Moreau, "A simple synthesis of primary E-allylic amines from 1-tributylstannyl-3-bis(trimethylsilyl)amino prop-1-ene," *Tetrahedron Letters*, vol. 32, no. 33, pp. 4121-4124, **1991**.
- [81] T. Mandai, K. Ryoden, M. Kawada, J. Tsuji, "Synthesis of α -vinylidene- β -lactams by the palladium-catalyzed carbonylation of 4-amino-2-alkynyl carbonates," *Tetrahedron Letters*, vol. 32, no. 52, pp. 7683-7686, **1991**.
- [82] E. M. Campi, W. Roy Jackson, Y. Nilsson, "A hydroformylation route to β -substituted pyrroles," *Tetrahedron Letters*, vol. 32, no. 8, pp. 1093-1094, **1991**.

- [83] M. Tramontini, "Advances in the Chemistry of Mannich Bases," *Synthesis*, vol. 1973, no. 12, pp. 703-775, **1973**.
- [84] T. Naota, H. Takaya, and S.-I. Murahashi, "Ruthenium-Catalyzed Reactions for Organic Synthesis," *Chemical Reviews*, vol. 98, no. 7, pp. 2599-2660, **1998**.
- [85] S. Searles, Y. Li, B. Nassim, M. Lopes, P. Tran, P. Crabbé, "Observation on the synthesis of allenes by homologation of alk-1-yne," *Journal of the Chemical Society*, vol. 1984, no. 0, pp. 747-751, **1984**.
- [86] H. Nakamura, M. Ishikura, T. Sugiishi, T. Kamakura, J.-F. Biellmann, "Synthesis of mono- and 1,3-disubstituted allenes from propargylic amines via palladium-catalysed hydride-transfer reaction," *Organic & Biomolecular Chemistry*, vol. 6, no. 8, pp. 1471-1477, **2008**.
- [87] H. Nakamura, T. Kamakura, M. Ishikura, J.-F. Biellmann, "Synthesis of Allenes via Palladium-Catalyzed Hydrogen-Transfer Reactions: Propargylic Amines as an Allenyl Anion Equivalent," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, no. 19, pp. 5958-5959, **2004**.
- [88] O. El-Sepelgy, A. Brzozowska, J. Sklyaruk, Y. K. Jang, V. Zubar, M. Rueping, "Cooperative Metal-Ligand Catalyzed Intramolecular Hydroamination and Hydroalkoxylation of Allenes Using a Stable Iron Catalyst," *Organic Letters*, vol. 20, no. 3, pp. 696-699, **2018**.
- [89] Autorenkollektiv Zvi Rappoport (Ed.), "*CRC Handbook of Tables for Organic Compound Identification*," vol. 3, CRC Press, **1984**.
- [90] B. Favre, N. Ryder, "Characterization of squalene epoxidase activity from the dermatophyte *Trichophyton rubrum* and its inhibition by terbinafine and other antimycotic agents," *Antimicrobial agents and chemotherapy*, vol. 40, no. 2, pp. 443-447, **1996**.
- [91] G. Petranyi, N. Ryder, A. Stutz, "Allylamine derivatives: new class of synthetic antifungal agents inhibiting fungal squalene epoxidase," *Science*, vol. 224, no. 4654, p. 1239, **1984**.
- [92] I. Salmoiraghi, M. Rossi, P. Valenti, P. D. Re, "Allylamine Type Xanthone Antimycotics," *Archiv der Pharmazie*, vol. 331, no. 6, pp. 225-227, **1998**.
- [93] G. Petranyi, J. Meingassner, H. Mieth, "Antifungal activity of the allylamine derivative terbinafine in vitro," *Antimicrobial agents and chemotherapy*, vol. 31, no. 9, pp. 1365-1368, **1987**.
- [94] V. Bocchi, L. Chierici, G. Gardini, R. Mondelli, "On pyrrole oxidation with hydrogen peroxide," *Tetrahedron Letters*, vol. 26, no. 17, pp. 4073-4082, **1970**.

- [95] E. Jäckel, Dissertation: „Atomökonomische Transformationen von Propargylalkoholen durch Ruthenium-katalysierte Kaskadenreaktionen und Eintopfprozesse,“ Otto-von-Guericke Universität Magdeburg, **2019**.
- [96] T. Francis, M. Thorne, “Carbamates and 2-oxazolidinones from tertiary alcohols and isocyanates,” *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 54, no. 1, pp. 24-30, **1976**.
- [97] P. García-Domínguez, L. Fehr, G. Rusconi, C. Nevado, “Palladium-catalyzed incorporation of atmospheric CO(2): efficient synthesis of functionalized oxazolidinones,” *Chemical Science*, vol. 7, no. 6, pp. 3914-3918, **2016**.
- [98] P. Brunel, J. Monot, C. Kefalidis, L. Maron, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, “Valorization of CO₂: Preparation of 2-Oxazolidinones by Metal–Ligand Cooperative Catalysis with SCS Indenediide Pd Complexes,” *American Chemical Society Catalysis*, vol. 7, no. 4, pp. 2652-2660, **2017**.
- [99] C. Schultz-Fademrecht, M. Tius, S. Grimme, B. Wibbeling, D. Hoppe, „Synthese enantiomerenangereicherter 5-Alkyliden-2-cyclopentenone aus chiralen Allenylcarbamaten – Erzeugung chiraler Lithiumallenolate und allylische Aktivierung für die konrotatorische 4π-Elektrocyclisierung,“ *Angewandte Chemie*, vol. 114, no. 9, pp. 1610-1612, **2002**.
- [100] K. Meyer, K. Schuster, “Umlagerung tertiärer Äthynyl-carbinole in ungesättigte Ketone,” *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 55, no. 4, pp. 819-823, **1922**.
- [101] P. Jencks, J. Carriuolo, “General Base Catalysis of the Aminolysis of Phenyl Acetatet,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 82, no. 3, pp. 675-681, **1960**.
- [102] W. Jencks, J. Carriuolo, “Reactivity of Nucleophilic Reagents toward Esters,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 82, no. 7, pp. 1778-1786, **1960**.
- [103] Autorenkollektiv, „*Organikum*,“ vol. 24, Wiley-VCH Weinheim, **2015**.
- [104] I. Park, S. Suh, B. Lim, C. Cho, “Aryl Hydrazide beyond as Surrogate of Aryl Hydrazine in the Fischer Indolization: The Synthesis of N-Cbz-indoles, N-Cbz-carbazoles, and N,N'-Bis-Cbz-pyrrolo[2,3-f]indoles,” *Organic Letters*, vol. 11, no. 23, pp. 5454-5456, **2009**.
- [105] S. Gore, S. Baskaran, B. König, “Fischer Indole Synthesis in Low Melting Mixtures,” *Organic Letters*, vol. 14, no. 17, pp. 4568-4571, **2012**.
- [106] R. Morrison, R. Boyd, „*Lehrbuch der Organischen Chemie*,“ vol. 3, VCH Verlag Weinheim, **1986**.
- [107] K. Vollhardt, „*Organische Chemie*,“ vol. 1, VCH Verlag Weinheim, **1988**.
- [108] K. Karrouchi, S. Radi, Y. Ramli, J. Taoufik, N. Mabkhot, A. Al-aizari, M. Ansar, “Synthesis and Pharmacological Activities of Pyrazole Derivatives: A Review,” *Molecules*, vol. 23, no. 1, pp. 1-86, **2018**.

- [109] J. Kaufmann, E. Jäckel, E. Haak, "Ruthenium-Catalyzed Formation of Pyrazoles or 3-Hydroxynitriles from Propargyl Alcohols and Hydrazines," *Archive for Organic Chemistry*, vol. 2019, part iv, pp. 91-101, **2019**.
- [110] C. Reddy, J. Vijaykumar, J. Grée, "Facile One-Pot Synthesis of 3,5-Disubstituted 1H-Pyrazoles from Propargylic Alcohols via Propargyl Hydrazides," *Synthesis*, vol. 45, no. 6, pp. 830-836, **2013**.
- [111] Y. Ding, T. Zhang, Q.-Y. Chen, C. Zhu, "Visible-Light Photocatalytic Aerobic Annulation for the Green Synthesis of Pyrazoles," *Organic Letters*, vol. 18, no. 17, pp. 4206-4209, **2016**.
- [112] S. T. Heller, S. R. Natarajan, "1,3-Diketones from Acid Chlorides and Ketones: A Rapid and General One-Pot Synthesis of Pyrazoles," *Organic Letters*, vol. 8, no. 13, pp. 2675-2678, **2006**.
- [113] S. Kumar, S. Yadav, B. Raghava, B. Saraiah, H. Ila, K. Rangappa, A. Hazra, "Cyclocondensation of Arylhydrazines with 1,3-Bis(het)arylmonothio-1,3-diketones and 1,3-Bis(het)aryl-3-(methylthio)-2-propenones: Synthesis of 1-Aryl-3,5-bis(het)arylpyrazoles with Complementary Regioselectivity," *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 78, no. 10, pp. 4960-4973, **2013**.
- [114] R. Harigae, K. Moriyama, H. Togo, "Preparation of 3,5-Disubstituted Pyrazoles and Isoxazoles from Terminal Alkynes, Aldehydes, Hydrazines, and Hydroxylamine," *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 79, no. 5, pp. 2049-2058, **2014**.
- [115] J. Hu, S. Chen, Y. Sun, J. Yang, Y. Rao, "Synthesis of Tri- and Tetrasubstituted Pyrazoles via Ru (II) Catalysis: Intramolecular Aerobic Oxidative C–N Coupling," *Organic Letters*, vol. 14, no. 19, pp. 5030-5033, **2012**.
- [116] X. Zhang, J. Kang, P. Niu, J. Wu, W. Yu, J. Chang, "I₂-Mediated Oxidative C–N Bond Formation for Metal-Free One-Pot Synthesis of Di-, Tri-, and Tetrasubstituted Pyrazoles from α,β -Unsaturated Aldehydes/Ketones and Hydrazines," *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 79, no. 21, pp. 10170-10178, **2014**.
- [117] D. Schmitt, A. Taylor, A. Flick, R. Kyne, "Synthesis of Pyrazoles from 1,3-Diols via Hydrogen Transfer Catalysis," *Organic Letters*, vol. 17, no. 6, pp. 1405-1408, **2015**.
- [118] Ş. Küçükgülzel and S. Şenkardeş, "Recent advances in bioactive pyrazoles," *European Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 97, pp. 786-815, **2015**.
- [119] L. De Luca, G. Giacomelli, A. Porcheddu, "Beckmann Rearrangement of Oximes under Very Mild Conditions," *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 67, no. 17, pp. 6272-6274, **2002**.
- [120] H. Friebolin, "Ein- und zweidimensionale NMR- Spektroskopie," vol. 3, Wiley-VCH Weinheim, **1999**.

- [121] D. Banfi, L. Patiny, "Resurrecting and Processing NMR Spectra On-line," *International Journal for Chemistry and Official Membership Journal of the Swiss Chemical Society*, vol. 62, no. 4, pp. 280-281, **2008**.
- [122] A. K. Pleier, H. Glas, M. Grosche, P. Sirsch, W. R. Thiel, "Microwave Assisted Synthesis of 1-Aryl-3-dimethylaminoprop-2-enones: A Simple and Rapid Access to 3(5)-Arylpyrazoles," *Synthesis*, vol. 2001, no. 01, pp. 55-62, **2001**.
- [123] A. N. Nikol'skaya, A. N. Volkov, E. P. Levanova, K.A. Volkova, S. E. Metkalova, D. A. Sarkisyan, E. F. Lavretskaya, "Synthesis and neuropharmacological activity of 3(5)-substituted pyrazoles," *Pharmaceutical Chemistry Journal*, vol. 12, no. 1, pp. 58-61, **1978**.
- [124] D. Browne, J. Taylor, A. Plant, J. Harrity, "Alkyne [3+2] Cycloadditions of Iodosydones Toward Functionalized 1,3,5-Trisubstituted Pyrazoles," *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 75, no. 3, pp. 984-987, **2010**.
- [125] S. Hernández, I. Moreno, R. San Martin, G. Gómez, M. T. Herrero, E. Domínguez, "Toward Safer Processes for C–C Biaryl Bond Construction: Catalytic Direct C–H Arylation and Tin-Free Radical Coupling in the Synthesis of Pyrazolophenanthridines," *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 75, no. 2, pp. 434-441, **2010**.