

# **Die Entwicklung nachhaltiger Synthesemethoden zur atomökonomischen Transformation von 1-Vinylpropargylalkoholen mit Übergangsmetallkomplexen redoxaktiver Liganden als Katalysatoren.**

## **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)

von                      Diplom-Ingenieurin Nora Thies  
geb. am                03.06.1986            in                      Haldensleben

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

Promotionskommission:            Prof. Dr. Helmut Weiß (Vorsitz)  
   PD Dr. Edgar Haak (Gutachter)  
   Prof. Dr. Ernst R. F. Gesing (Gutachter)  
   Prof. Dr. Dieter Schinzer (Gutachter)

eingereicht am:                      29.04.2014

Promotionskolloquium am:        24.06.2014



---

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Jun.-Prof. Dr. Edgar Haak am Chemischen Institut der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg im Zeitraum von Januar 2011 bis April 2014 angefertigt.

### *Veröffentlichungen*

---

09/2013                                      Begutachteter Posterbeitrag,  
GDCh-Wissenschaftsforum Chemie 2013, Darmstadt

09/2013            *Ruthenium-Catalyzed Synthesis of Substituted Pyrroles Directly from 1-Vinyl Propargyl Alcohols and Amines*, N. Thies, M. Gerlach, E. Haak, *Eur. J. Org. Chem.*, 2013, 32, S. 7354-7365.

04/2012            *Ruthenium-Catalyzed Functionalization of Pyrroles and Indoles with Propargyl Alcohols*, N. Thies, C. G. Hrib, E. Haak, *Chem. Eur. J.*, 2012, 18, S. 6302-6308.

### *Stipendien*

---

07/2013 – 12/2013    Stipendium d.Vereins „Kompetenznetz Verfahrenstechnik Pro3“

01/2011 – 06/2013                      Graduiertenstipendium des Landes Sachsen-Anhalt

---

*„Der Zufall begünstigt nur einen vorbereiteten Geist“*

Louis Pasteur (1822 – 1895)

---

## **Zusammenfassung:**

Zu Beginn werden die erfolgreichen Synthesen acht innovativer Übergangsmetallkatalysatoren redox-gekoppelter Liganden vorgestellt, indem die einzelnen Schritte des rationalen Designs chronologisch vorgestellt werden.

Zur Demonstration des beachtlichen Potentials der Ruthenium-Cyclopentadienonkomplexe zur Katalyse neuartiger und effizienter Transformationen wird im zweiten Teil eine sehr selektive und atomökonomische Methode zur Darstellung und Funktionalisierung von Pyrrolen und Indolen mit 1-Vinylpropargylalkoholen vorgestellt. Die Erweiterung der Kaskade aus Allylierung und Cyclisierung um eine [4+2]-Cycloaddition bzw. eine [3,3]-sigmatrope Umlagerung gelingt unter Verwendung höher ungesättigter Substrate und wird im Anschluss präsentiert. Zur Anwendung des entwickelten Verfahrens im Rahmen einer Naturstoffsynthese werden einige Retrosynthesestrategien zur Darstellung des cytotoxischen Schwammalkaloids Herbindol A vorgestellt. Diese enthalten als Schlüsselschritt die rutheniumkatalysierte Indolbildung und tragen zur erheblichen Verkürzung bisheriger, literaturbekannter Synthesen bei.

Im dritten Teil folgt zunächst ein umfangreiches Katalysatorscreening zur Optimierung der Darstellung von [3]Dendralenen, wobei charakteristische Eigenschaften der neu generierten Ruthenium-Komplexe demonstriert werden. Abschließend wird eine sequentielle Domino-Kaskade aus Allylierung, Cyclisierung und dientransmissiver Diels-Alder Reaktion präsentiert. In dieser beeindruckenden Synthese werden innerhalb einer einzigen Reaktion hochkomplexe Strukturen mit acht neuen Stereozentren generiert, wobei von den möglichen 32 Stereoisomeren jeweils maximal vier diastereomere Addukte detektiert werden.

---

**Schlagwörter:**

Atomökonomie, Nachhaltigkeit, Green Chemistry, Homogene Katalyse, Ruthenium, sequentielle Domino-Prozesse, Vinylpropargylalkohol, Pyrrolsynthese, Indolsynthese, dientransmissiv, [3]Dendralen, Herbindol A

---

## **Abstract**

The first chapter presents the rational design of eight innovative transition-metal catalysts of redox-coupled dienone ligands. Systematical variation of the substituents, modification of the polar group and exchange of the metal leads to different complexes.

The second chapter considered an atom-economic, ruthenium-catalyzed method to generate and functionalize pyrroles and indoles with 1-vinyl propargyl alcohols with water as the only waste product. The allylation/cycloisomerization sequence can be extended by an additional [4+2]-cycloaddition or a [3,3]-rearrangement by using further unsaturated compounds. For demonstrating the method in a natural product synthesis, several strategies leading to the sponge alkaloid Herbindol A are presented, containing the ruthenium-catalyzed key step.

The third chapter contains a screening of the new complexes to present their characteristic properties and to optimize the formation of [3]dendralenes. In the end an awesome one-pot cascade process is presented. The domino-sequence generates eight new stereogenic centers in one single step with only four diastereomeric adducts to detect at most.

---

**Keywords:**

Atom economy, sustainability, green chemistry, homogeneous catalysis, ruthenium, sequential domino reaction, vinyl propargyl alcohol, pyrrole synthesis, indole synthesis, dienstransmissiv, [3]dendralene, Herbindol A

---

Mein besonderer Dank gilt Herrn Junior-Professor Dr. Edgar Haak für die exzellente Betreuung. Seine stete Unterstützung, seine spontane Erreichbarkeit, die zahlreichen inspirierenden Gespräche, der mir gewährte Freiraum und sein Engagement bei der Durchführung der Doktorandenseminare und Arbeitsbesprechungen haben dazu beigetragen, dass ich stets eine große Freude an meiner Forschungsarbeit hatte.

Herrn Professor Dr. Dieter Schinzer möchte ich insbesondere für die Übernahme des Zweitgutachtens danken.

Ich bedanke mich bei Herrn Professor Dr. Ernst R. F. Gesing für die Motivation, den Optimismus sowie die mit seiner Person verbundene Möglichkeit zur Rückkopplung zwischen universitärer Forschung und ihrem industriellen Pendant.

Ich möchte mich bei Herrn Dr. Mario Walter bedanken. In der gesamten Zeit war er meine wichtigste Bezugsperson. Ich danke ihm für die Austauschmöglichkeiten, die chemischen Diskussionsrunden, die Motivations-Feierabend-Biere an der Elbe, die immer randvolle und frisch aufgebrühte pinke Kaffeekanne, die Unterstützung während der gesamten Zeit und das sehr beeindruckende, zügige und detaillierte Korrekturlesen dieser Arbeit.

Auch bei Herrn Martin Hünecke, Herrn Jörg Hünecke und Frau Dr. med. Katharina Lohfink möchte ich mich für das Interesse an dieser Arbeit und der damit verbundenen Aktivität als Korrekturleser bedanken. Herrn Martin Hünecke danke ich außerdem für die Hilfe bei der Formatierung und beim Managen der anfallenden Herausforderungen des täglichen Lebens, was mir die Möglichkeit bot, mich sehr intensiv mit dem Schreiben zu beschäftigen.

Frau Dr. Liane Hilfert, Frau Sabine Kühnel und Frau Ines Sauer danke ich für die Aufnahme der NMR- und IR-Spektren. Frau Dr. Sabine Busse danke ich für die Anfertigung der MS- und HRMS-Spektren. Außerdem bedanke ich mich bei ihnen für die stete Hilfsbereitschaft und die allzeit freundliche Atmosphäre.

Ich bedanke mich für das Graduiertenstipendium des Landes Sachsen-Anhalt und für das Stipendium des Vereins "Kompetenznetz Verfahrenstechnik Pro3".

Ich möchte mich bei allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen des chemischen Instituts für die angenehme Zusammenarbeit bedanken. Mein spezieller Dank gilt hierbei Frau Dr. Alexandra Lieb für den „Jeux fix“, Frau Susan Muschalle für den „Dia Fijado“, Herrn Martin Gerlach für den sehr guten Forschungsbeitrag zu den Pyrrolen, Frau Uta Jeutes für die Unterstützung während der gesamten Zeit, dem Arbeitskreis der Technischen Chemie für die vielen Grillabende und dem Arbeitskreis von Herrn Junior-Professor Dr. Edgar Haak, unter anderem Frau Stefanie Berger, für die gemeinsame Zeit.

Meinen Freunden danke ich für die tollste Zeit überhaupt. Ich danke vor allem Holger Dietrich für mein erstes Snowboard und den ersten Skiurlaub, Mario Walter für den Sportbootführerschein und das Windsurfen in Hooksiel, Katrin Holz für das Windsurfen am Barleber See und in Bork Havn, Dr. Wolfgang Kopplin danke ich für die Kanukurse auf der Elbe und den tollen Langlaufskikurs in Venaby, Katja Siebert und Eva Schulze für die Sommerurlaube in Kuşadası und in Serres, Paulus Grabbs für die Sparringseinheiten, meinen Boxmädels für die legendären Abende, Christoph Wlcek für die vielen Joggingstunden an der Elbe, Anja Franke für das Wakeboarden, Torben Wegener für die zuverlässige Wochenendplanung und Martin Hünecke für das gemeinsame Interesse an allem.

Und nicht zuletzt bin ich meiner Familie zu großem Dank verpflichtet. Meinem Papa, meiner Mama, Siggie, Martin, meiner Oma, meinem Opa und meinem Bruder Norbert danke ich sehr für ihre immerwährende Unterstützung jedweder Art. Ich danke ihnen, dass sie immer an mich geglaubt haben.

---

---

# Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung .....	1
2. Experimentelle Ergebnisse .....	3
<b>2.1 Katalysatoren und Liganden</b> .....	3
2.1.1 Einführung.....	3
(a) Metall-Ligand-Bifunktionalität.....	3
(b) Ruthenium-Cumulenyriden-Komplexe .....	3
2.1.2 Stand der Forschung im Arbeitskreis.....	7
2.1.3 Aufgabenstellung.....	10
2.1.4 Ergebnisse.....	11
(a) Übersicht neu generierter Komplexe .....	11
(b) Substitution am C7-Atom.....	11
(c) Variation der Seitenketten des Ligandensystems .....	13
(d) Variation des Zentralatoms.....	15
(e) Variation der polaren Gruppe des Dienon-Liganden.....	15
2.1.5 Zusammenfassung.....	18
2.1.6 Ausblick.....	19
<b>2.2 Pyrrole und Indole</b> .....	20
2.2.1 Einführung.....	20
(a) Anwendungen von Pyrrolen und Indolen .....	20
(b) Synthesemöglichkeiten .....	21
2.2.2 Stand der Forschung im Arbeitskreis.....	23
2.2.3 Aufgabenstellung.....	24
2.2.4 Ergebnisse.....	25
(a) Optimierung der Reaktionsbedingungen .....	25
(b) Untersuchungen zur Anwendungsbreite der Indolbildung.....	26
(c) Untersuchungen zur Anwendungsbreite der Pyrrolbildung.....	30
(d) Anwendung in der Naturstoffsynthese .....	39
2.2.5 Zusammenfassung.....	42
2.2.6 Ausblick.....	43
<b>2.3 Dione</b> .....	47
2.3.1 Einführung.....	47

Dientransmissive Diels-Alder Reaktion von Dendralenen .....	47
2.3.2 <i>Stand der Forschung im Arbeitskreis</i> .....	49
2.3.3 <i>Aufgabenstellung</i> .....	51
2.3.4 <i>Ergebnisse</i> .....	52
(a) Katalysatorscreening zur Optimierung der [3]Dendralen-Bildung.....	52
(b) Dientransmissive Diels-Alder Reaktionen .....	57
2.3.5 <i>Ausblick und Zusammenfassung</i> .....	63
3. Zusammenfassung und Ausblick .....	65
4. Experimenteller Teil.....	67
4.1 Allgemeines.....	67
<b>4.2 Experimentelle Daten zum Kapitel „Katalysatoren und Liganden“</b> .....	69
<b>4.3 Experimentelle Daten zum Kapitel „Pyrrole und Indole“</b> .....	80
4.3.1 <i>Synthesen der 1-Vinylpropargylalkohole</i> .....	80
4.3.2 <i>Synthesen der Indole, Enine, Pyrrole und Isoindole</i> .....	87
(a) Allgemeine Vorschrift .....	87
(b) Synthesen der Indole .....	87
(c) Synthesen der Enine.....	96
(d) Synthesen der Pyrrole .....	101
(e) Synthesen der Isoindole .....	130
4.3.3 <i>Synthesen zum Herbindol A</i> .....	134
<b>4.4 Experimentelle Daten zum Kapitel „Dione“</b> .....	140
4.4.1 <i>Synthesen zur Optimierung der [3]Dendralen-Bildung</i> .....	140
(a) Allgemeine Vorschrift .....	140
(b) Synthesen.....	140
4.4.2 <i>Synthesen zur DTDA-Reaktion</i> .....	151
(a) Allgemeine Vorschrift .....	151
(b) Synthesen.....	152
5. Literaturverzeichnis.....	165
6. Abbildungsverzeichnis .....	169
7. Schemenverzeichnis .....	170
8. Tabellenverzeichnis.....	172
9. Lebenslauf .....	173

---

## Abkürzungsverzeichnis

<b>Abb.</b>	Abbildung	<b>kat.</b>	katalytisch
<b>abs.</b>	absolut	<b>L</b>	Ligand
<b>AcOH</b>	Essigsäure	<b>LB</b>	Lewis-Base
<b>Ac<sub>2</sub>O</b>	Essigsäureanhydrid	<b>LDA</b>	Lithiumdiisopropylamid
<b>äq</b>	äquatorial	<b>LS</b>	Lewis-Säure
<b>Ar</b>	Aryl	<b>M</b>	Metall
<b>ax</b>	axial	<b>[M]</b>	Metall-Komplex
<b>Bn</b>	Benzyl	<b>Me</b>	Methyl
<b>Bsp.</b>	Beispiel	<b>MeCN</b>	Acetonitril
<b>bspw.</b>	beispielsweise	<b>MeI</b>	Methyliodid
<b>°C</b>	Grad Celsius	<b>MeOH</b>	Methanol
<b>calcd.</b>	calculated	<b>min</b>	Minute
<b>COSY</b>	Correlation spectroscopy	<b>MM2</b>	Molecular Mechanics Version 2
<b>Cp</b>	Cyclopentadienyl	<b>mol-%</b>	Molprozent
<b>CPD</b>	Cyclopentadienon	<b>MS</b>	Massenspektrometrie
<b>CSA</b>	Camphersulfonsäure	<b>MSA</b>	Maleinsäureanhydrid
<b>DA</b>	Diels-Alder	<b>NBS</b>	N-Bromsuccinimid
<b>DBU</b>	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	<b>nBuLi</b>	<i>n</i> -Butyllithium
<b>DCM</b>	Dichlormethan	<b>NMR</b>	Nuclear Magnetic Resonance
<b>de</b>	diastereomeric excess	<b>NOE</b>	Nuclear Overhauser effect
<b>DEPT</b>	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer	<b>NOESY</b>	Nuclear Overhauser effect spectroscopy
<b>dig</b>	digonal	<b>NPM</b>	N-Phenylmaleinimid
<b>DMAD</b>	Dimethylacetylendicarboxylat	<b>Nr.</b>	Nummer
<b>DNA</b>	Desoxyribonukleinsäure	<b>Nu<sup>-</sup></b>	Nukleophil
<b>DTDA</b>	Dientransmissive Diels-Alder	<b><i>o</i></b>	ortho
<b>dr</b>	diastereomeric ratio	<b><i>p</i></b>	para
<b>E<sup>+</sup></b>	Elektrophil	<b>P</b>	Pentan
<b>EE</b>	Essigsäureethylester	<b>ppm</b>	Parts per million
<b>EI</b>	Electron Ionization	<b>Ph</b>	Phenyl
<b>Et</b>	Ethyl	<b>R</b>	Rest
<b>et al.</b>	et alii / et aliae / et alia	<b>RCM</b>	Ring Closing Metathesis
<b>Et<sub>2</sub>O</b>	Ether	<b>RT</b>	Raumtemperatur
<b>EtOH</b>	Ethanol	<b>T</b>	Temperatur
<b>eq</b>	Äquivalent	<b>Tab.</b>	Tabelle
<b>evt.</b>	eventuell	<b>TBD</b>	Triazabicyclodecene
<b>FS</b>	Feststoff	<b>tBuOH</b>	Tert-Butanol
<b>ges.</b>	gesättigt	<b>TEA</b>	Triethylamin
<b>h</b>	Stunde	<b>tet</b>	tetrahedral
<b>HMBC</b>	Heteronuclear multiple bond correlation spectroscopy	<b>TFA</b>	Trifluoressigsäure
<b>HRMS</b>	Hochauflösende Massenspektrometrie	<b>THF</b>	Tetrahydrofuran
<b>HSQC</b>	Heteronuclear single-quantum correlation spectroscopy	<b>TMS</b>	Trimethylsilan
<b>HV</b>	Hochvakuum	<b>Ts</b>	Tosyl
<b>IR</b>	Infrarotspektroskopie	<b>Vol-%</b>	Volumenprozent
<b>IUPAC</b>	International Union of Pure and Applied Chemistry	<b>η<sup>n</sup></b>	Haptizität
<b>Kat.</b>	Katalysator		

# 1. Einleitung

Bereits der große Chemiker Louis Pasteur erklärte, dass nur das geschulte Auge eines Forschers aus einem Zufall eine verwertbare Idee werden lassen kann. So gelang es dem schottischen Bakteriologen Alexander Fleming 1928 durch sein wachsames Auge und seine Offenheit für Unerwartetes einen Meilenstein in der Medizin zu setzen. Ähnlich wie bei zahlreichen Bakteriologen zuvor, war damals ein Schimmelpilz in eine seiner Bakterienkulturen geraten. Anstatt die Probe zu entsorgen, konnte er nach zeitintensiven Untersuchungen belegen, dass diese Schimmelpilze in der Lage sind, Staphylokokken abzutöten. Seine Entdeckung wurde anfangs kaum beachtet und die ersten Veröffentlichungen lediglich belächelt. Einer Forschungsgruppe aus Oxford gelang es schließlich 10 Jahre später den von Fleming entdeckten Wirkstoff zu isolieren. 1941 konnte daraufhin bereits der erste Patient durch die Behandlung mit Penicillin geheilt werden und ab 1944 begann die großtechnische Herstellung. Fleming wurde für seine Entdeckung letztendlich geadelt und erhielt 1945 zusammen mit Sir Howard Florey und Ernst B. Chain den Nobelpreis für Medizin.<sup>1</sup> Doch nicht nur in der Medizin, sondern auch in der Technik gab es derartige Entdeckungen. Der US-amerikanische Ingenieur Percy Spencer entwickelte 1946 den Mikrowellenherd, nachdem er den Zusammenhang zwischen der in seiner Tasche geschmolzenen Tafel Schokolade und der hochfrequenten Strahlung in seiner Umgebung erkannte.<sup>2</sup> Charles Goodyear forschte viele Jahre an einer Möglichkeit, Gummi bzw. Kautschuk widerstandsfähiger zu machen. Der Durchbruch gelang ihm 1839 durch die scharfsinnige Deutung eines Zufalls, als er die Mischung aus Kautschuk, Blei und Schwefel auf der Hitzeplatte seines Labortisches schlichtweg vergaß.<sup>3</sup> Er hatte den Prozess der Vulkanisation von Kautschuk entdeckt. All das zeigt, wie wichtig es in der Forschung ist, das Augenmerk auf unscheinbare und vor allem unbekannte Dinge zu legen. Die fundamentalen Aufgaben von Wissenschaft und Forschung bestehen darin, Erkenntnisse zu sammeln, Zusammenhänge aufzudecken und Anwendungen zu finden. Einen besonderen Stellenwert nimmt hierbei die naturwissenschaftliche Grundlagenforschung ein. Sie ist die Quelle für Innovation und eine auf Nachhaltigkeit zielende Entwicklung.

Es war Hans Carl von Carlowitz, der 1713 in seinem Werk „Sylvicultura Oeconomica“ erstmals das Prinzip der Nachhaltigkeit formulierte. Als Zweitältester von insgesamt 16 Kindern wusste er schon damals, dass es wichtig ist *"eine sothane Conservation und Anbau des Holzes anzustellen, dass es eine continuiertliche, beständige und nachhaltige Nutzung gebe."*<sup>4</sup> So hat sich die Nachhaltigkeit von einem Leitsatz der Forstwirtschaft zu einem Prinzip des 21. Jahrhunderts entwickelt und umfasst eine Strategie, in der die Nutzungseffizienz von Ressourcen bei gleichzeitiger Entlastung der Umwelt gesteigert werden sollen. Sie gilt als fundamentaler Gegenstand moderner organischer Synthesechemie und stellt den Grundgedanken der Forschungen unseres Arbeitskreises dar. Unser Schwerpunkt liegt auf der Entwicklung atomökonomischer, schutzgruppenfreier Synthesen

komplexer Natur- und Wirkstoffstrukturen aus wohlfeilen Edukten und gehört damit dem Forschungszweig der "grünen Chemie" an.<sup>5-11</sup> Diese verfolgt spezielle Prinzipien, wie die Vermeidung von Abfällen, aber auch die Entwicklung atomökonomischer, effizienter und verkürzter Synthesewege. Hierbei steht vor allem die Verwendung von Katalysatoren anstelle stöchiometrischer Reagenzien im Vordergrund.<sup>12-16</sup>

Eine Vielzahl der hierzu anwendbaren Reaktionen basiert auf Übergangsmetall-katalysierten Prozessen.<sup>13,17,18</sup> Übergangsmetalle sind in der Lage, die Reaktivität funktioneller Gruppen drastisch zu verändern, sobald sie an diese koordinieren. So ist es denkbar, stabile Verbindungen zu aktivieren, hochreaktive Verbindungen zu stabilisieren, übliche Reaktionsmuster umzukehren und Reaktionsbedingungen zu mildern. Vor allem die späten Übergangsmetalle sind für ihre außergewöhnlich gute Chemoselektivität bekannt, welche die Notwendigkeit des zeit- und geldaufwendigen Schützens und Entschützens funktioneller Gruppen vermeidet. Insbesondere für Rutheniumkomplexe sind dahingehend vielfältig nutzbare Wechselwirkungen mit ungesättigten Substraten beschrieben worden.<sup>16,19-22</sup>

Die vorliegende Arbeit umfasst zum einen die Synthese neuartiger Übergangsmetallkomplexe und zum anderen die produktorientierte Katalysatorforschung, wobei die Aufklärung der Reaktionsmechanismen stets im Vordergrund steht.

Im nachfolgenden Kapitel werden die gewonnenen Ergebnisse im Detail vorgestellt. Aus Gründen des Verständnisses und der Übersichtlichkeit erfolgt an dieser Stelle eine Unterteilung in drei Bereiche, von denen jeder für sich ein abgeschlossenes Bild vermittelt. Die Eingliederung in das Gesamtkonzept bleibt jedoch stets gewahrt.

## 2. Experimentelle Ergebnisse

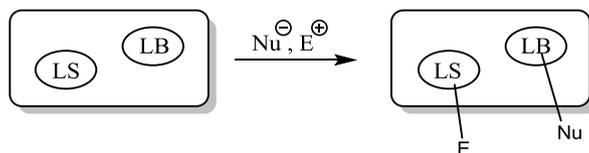
### 2.1 Katalysatoren und Liganden

#### 2.1.1 Einführung

Im Fokus des ersten Abschnitts stehen die Entwicklung und die Synthese neuartiger Übergangsmetallkomplexe redox-gekoppelter Liganden.

##### *(a) Metall-Ligand-Bifunktionalität*

Inspiziert von der Natur lehnt das Konzept der bifunktionellen Katalyse an die mechanistische Vorgehensweise der Enzyme an. Diese sind mit einer charakteristischen, genau definierten Sequenz aus Aminosäuren aufgebaut, die wiederum jeweils aus einer basischen und einer sauren Gruppe zusammengesetzt sind. In einer Reaktion zwischen einem Elektrophil und einem Nukleophil gibt es prinzipiell verschiedene Aktivierungsmöglichkeiten. Während mit einer Säure ein Elektrophil und mit einer Base ein Nukleophil aktiviert werden kann, kann eine Aminosäure mit den zwei Funktionalitäten eine doppelte Aktivierung und darüber hinaus eine räumliche Annäherung erreichen. Genau dieses Konzept wird im Rahmen der bifunktionellen Katalyse verfolgt und ist speziell bei der Wasserstofftransferkatalyse ein bekanntes und etabliertes Konzept.<sup>23</sup> Da ein Enzym aus bis zu 30.000<sup>24</sup> Aminosäuren aufgebaut sein kann, stellt es bezüglich der Effizienz und Selektivität eine Idealform dar. Die Herausforderung der bifunktionellen Katalyse besteht darin, die katalytischen Fähigkeiten eines Enzyms in einem sehr kleinen Molekül zu realisieren, um die Durchführung verschiedener synthetischer Schritte in einer einzigen Transformation zu ermöglichen (**Schema 1**).

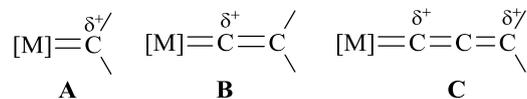


**Schema 1** Funktionsweise eines bifunktionellen Katalysators.

##### *(b) Ruthenium-Cumulenyliden-Komplexe*

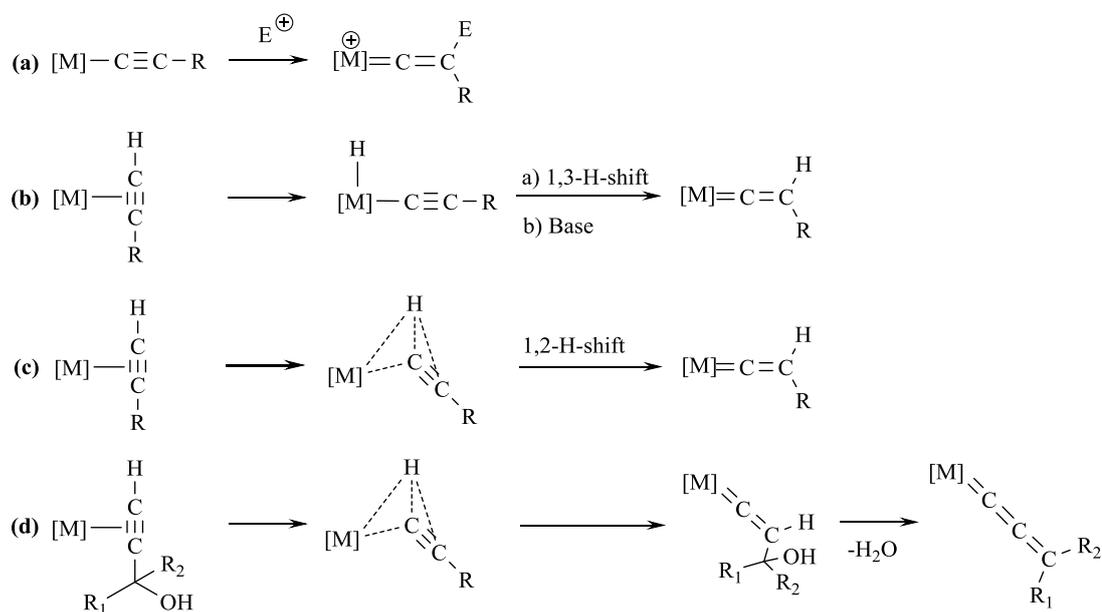
Ungesättigte Carbene der allgemeinen Form:  $C(=C)_n=CH_2$  werden auf Grund des kaskadenartigen Auftretens von Doppelbindungen Cumulenylidene genannt. Carbene sind

extrem reaktiv und können an Übergangsmetallen als Metallacumulen-Komplexe der allgemeinen Form  $[M](=C)_nR_1R_2$  stabilisiert werden. Die Elektronendichten an den Kohlenstoffatomen der kumulierten Kette alternieren ab dem Vinyliden-Liganden (**Abb. 1**).



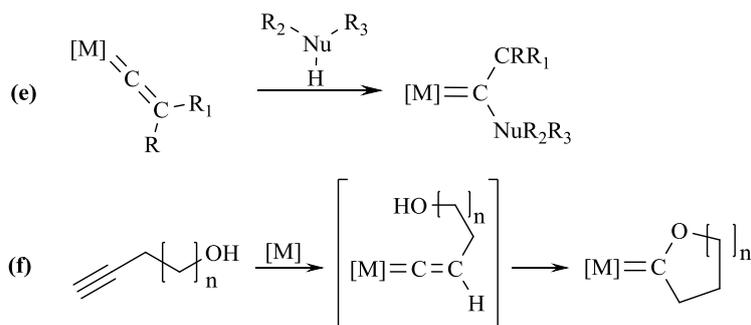
**Abb. 1** Cumulenylden-Liganden; **A**: Carben (n=1),  
**B**: Vinyliden (n=2), **C**: Allenyliden (n=3).

Vinyliden- und Allenylidenkomplexe stellen interessante reaktive Zwischenstufen in vielerlei Reaktionen dar.<sup>19,20,25</sup> Neben der Addition von Elektrophilen an Alkynyl-Komplexe (**a**) ist die direkte Aktivierung terminaler Alkine über einen  $\eta^2$ -Alkin-Komplex die wichtigste Darstellungsform der Vinyliden-Komplexe. So kann sich das Alkin zunächst oxidativ an das Metall addieren, um dann durch einen 1,3-H-Shift oder durch einen basenkatalysierten Protonentransfer zum Vinyliden-Komplex umzulagern (**b**). Weiterhin ist der direkte 1,2-H-Shift mit konzertierter Umlagerung möglich (**c**). Die bekannteste Bildung von Allenylidenkomplexen stellt die nachfolgende Wasserabspaltung aus Hydroxymethylvinylidenliganden dar (**d**) (**Schema 2**).<sup>26</sup>



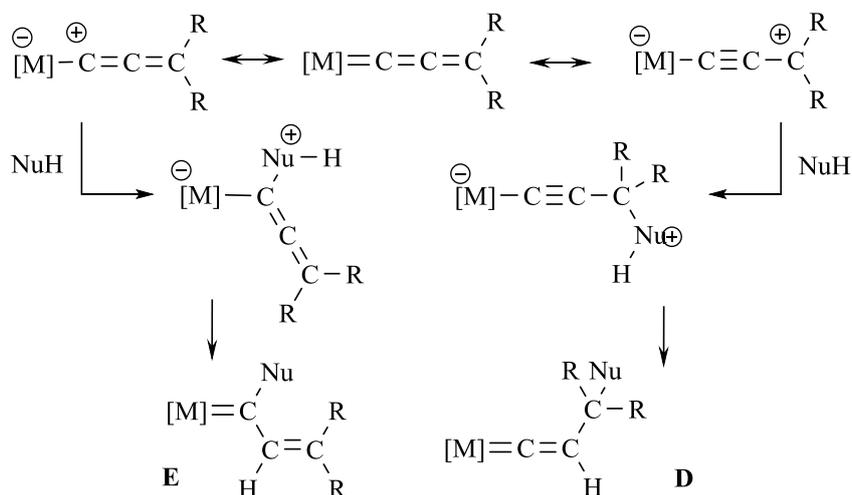
**Schema 2** Postulierte Mechanismen zur Darstellung von Vinyliden- und Allenylidenkomplexen.<sup>26</sup>

Nukleophile können an Cumulenylden-Komplexe sowohl inter- als auch intramolekular am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom addiert werden, wobei sich jeweils ein Carben-Komplex bildet (**Schema 3**).<sup>19,20</sup>



**Schema 3** (e) Intermolekulare - und (f) intramolekulare Addition von Nucleophilen an Vinyliden-Liganden.<sup>26</sup>

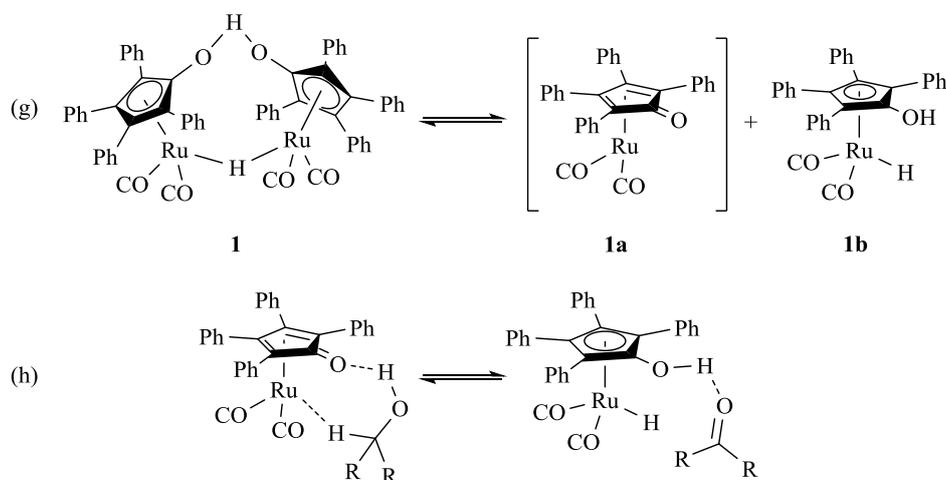
Der Allenyliden-Komplex weist zudem ein weiteres positiviertes Reaktionszentrum in der  $\gamma$ -Position auf. Die Addition von Nucleophilen an diese Position führt zu einem Vinyliden-Komplex **D**. Eine nucleophile Addition in  $\alpha$ -Position ergibt einen Vinylcarben-Komplex **E** (**Schema 4**).



**Schema 4** Reaktivität der Allenyliden-Liganden.<sup>26</sup>

Metallallenyliden- und Metallvinylidenintermediate sind wesentliche Bestandteile aktueller Forschungsarbeiten und von zunehmender Bedeutung.<sup>16,20</sup> Speziell für Ruthenium(II)-Komplexe sind vielseitige Wechselwirkungen mit Alkinen und Propargylalkoholen beschrieben worden.<sup>21</sup> Es wird angenommen, dass die initial gebildete, kationische und koordinativ ungesättigte Metallspezies zur  $\pi$ -Komplexierung des Substrats führt, der sich im Fall terminaler Alkine eine Umlagerung zum Vinyliden-Komplex anschließt. Handelt es sich bei dem Alkin um einen terminalen Propargylalkohol, so kann aus der gebildeten Vinyliden-Spezies unter Wasserabspaltung ein Allenyliden-Komplex generiert werden. Für die initiale Alkin-Aktivierung ist eine ausreichend hohe Elektrophilie des Komplexes essentiell. Die geringe Toleranz gegenüber starken Donoren und Basen bedingt allerdings die Einschränkung der über kationische Allenyliden- oder Vinyliden-Spezies verlaufenden Prozesse. Somit ist über Transformationen mit stickstoffhaltigen Substraten bisher kaum berichtet worden.

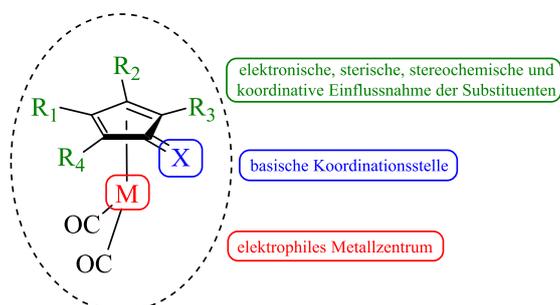
Die aus der Wasserstoff-Transfer-Katalyse bekannten Ruthenium(0)-Cyclopentadienon-Komplexe können dahingehend einen bedeutenden Fortschritt darstellen. Der Shvo-Komplex  $\{[\text{Ph}_4(\eta^5\text{-C}_4\text{CO})]_2\text{H}\}\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})$ <sup>27,28,29</sup> **1** gilt als der bedeutendste Katalysator dieses Typs. Seine katalytische Aktivität ist hauptsächlich durch die Tatsache begründet, dass er in Lösung unter thermischen Bedingungen in seine zwei monomeren Ruthenium-Spezies **1a** und **1b** dissoziieren kann (**Schema 5 g**). So katalysiert er beispielsweise die Oxidation von Alkoholen ohne Wasserstoffakzeptor. Die Koordinierung des Alkohols am Dienon-Liganden der 16-Elektronen-Spezies **1a** führt zur Erhöhung der Elektrophilie des Rutheniums, sodass die Dehydratisierung des Alkohols zur Bildung der entsprechenden Ruthenium(II)-Spezies führt (**Schema 5 h**). Die Redoxkopplung ermöglicht einen einfachen Wechsel des Metall-Oxidationszustandes.<sup>30</sup>



**Schema 5** (g) Thermische Aktivierung des Shvo Katalysators **1** in die Monomere **1a** und **1b**.<sup>28</sup>  
 (h) Wasserstofftransfer mit Ruthenium-Cyclopentadienon-Komplexen.<sup>29</sup>

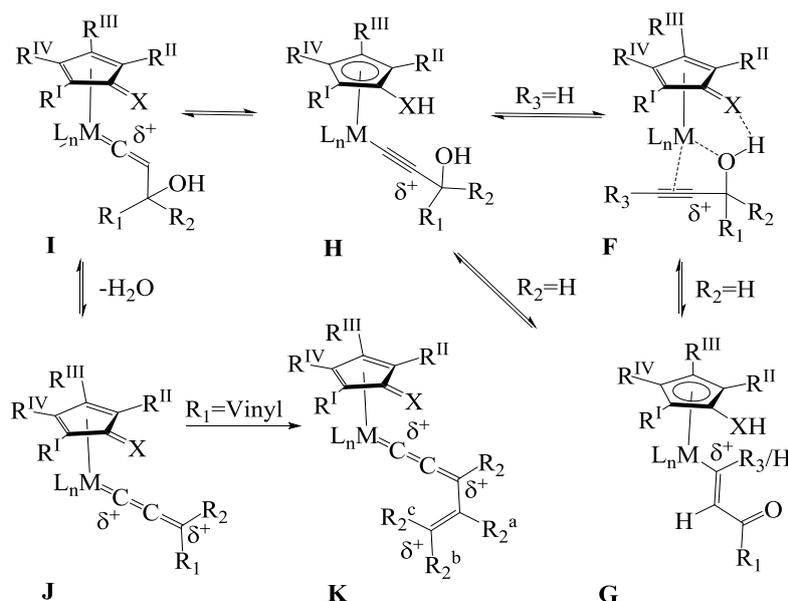
## 2.1.2 Stand der Forschung im Arbeitskreis

Der Forschungsschwerpunkt unseres Arbeitskreises liegt auf der Entwicklung neuer Übergangsmetall-katalysierter Transformationen, die atomökonomische Zugänge zu komplexen, biologisch relevanten Substanzklassen eröffnen. Ein auf mechanistischen Untersuchungen basierendes rationales Katalysator- und Verfahrensdesign sowie sequentiell katalysierte Domino-Prozesse sind dabei von wesentlicher Bedeutung. Als Katalysatoren dienen Übergangsmetallkomplexe redox-gekoppelter Ligandensysteme, vorrangig funktionalisierte Ruthenium-Cyclopentadienon-Derivate (**Schema 6**).<sup>5–11</sup>



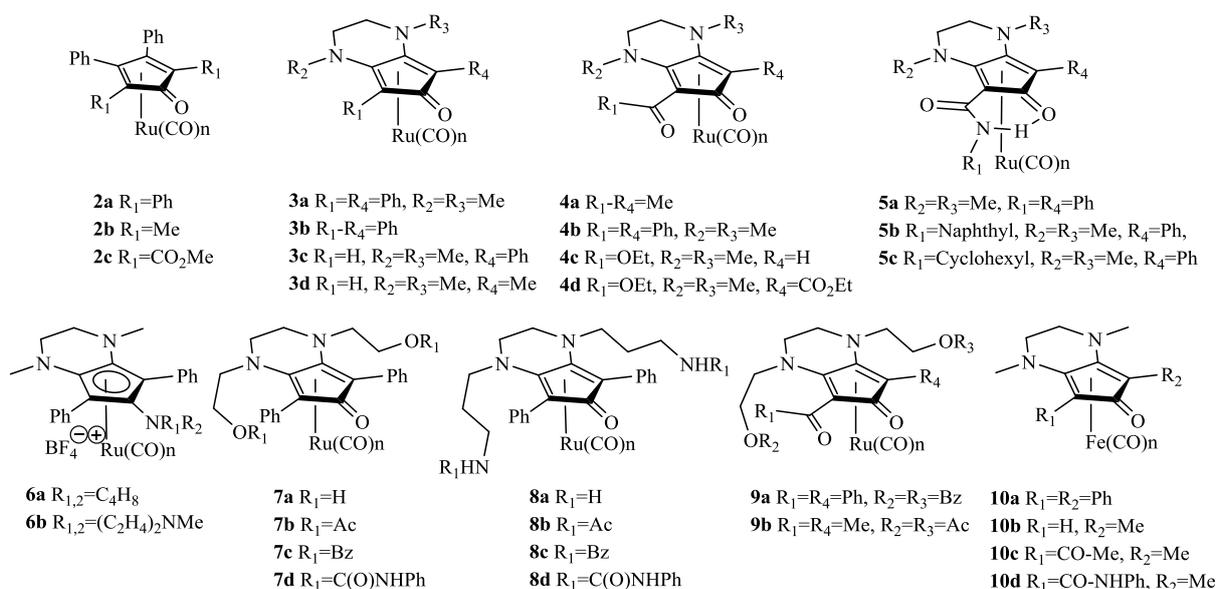
**Schema 6** Übergangsmetallkomplexe redox-gekoppelter Ligandensysteme.

Die basische Koordinationsstelle des Dienon-Liganden ermöglicht die Selektion des Substrats. Durch die Redoxkopplung werden die Einstellung der Elektrophilie des Metallzentrums, intramolekulare Umprotonierungen, Substratkoordinationen und die Ausbildung neutraler, koordinativ ungesättigter Spezies ermöglicht. Die Reversibilität des formalen Wechsels der Metalloxidationsstufe von Ruthenium(0) auf Ruthenium(II) ist für die Bildung der neutralen Vinyliden- oder Allenyliden-Spezies notwendig. Über die Substituenten des Ligandensystems können elektronische, sterische und stereochemische Aspekte der Komplexe justiert werden. Darüber hinaus kann durch die mögliche Dreipunktkoordination von Allyl- oder Propargylalkoholen (**F**) eine hohe Chemo Selektivität erreicht werden. Prinzipiell sind die  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ - Kohlenstoffatome eines Propargylfragments selektiv aktivierbar. Als zentrale Intermediate der Katalysezyklen treten  $\pi$ -Komplexe **F**, Alkenyl-Komplexe **G**, Alkynyl-Komplexe **H**, Vinyliden-Komplexe **I** und Allenylidenspezies **J** und **K** auf. Dabei können die Substrataktivierung und die Lage der Gleichgewichte zwischen den zentralen Intermediaten über die Substituenten des Ligandensystems und über die Reaktionsbedingungen dirigiert werden (**Schema 7**).



**Scheme 7** Substrataktivierung und Gleichgewichte zwischen zentralen Katalyseintermediaten.<sup>31</sup>

Durch Variationen der Substituenten des Dienonfragments konnte ein breites Spektrum unterschiedlich substituierter Cyclopentadienon-Komplexe generiert werden. Dazu gehören die rein Akzeptor-substituierten Ruthenium-Katalysatoren **2**<sup>32</sup> und die mit stickstoffhaltigen Elektronendonoren in 3,4-Position substituierten Komplexe **3** bis **9**. Die Komplexe **4** und **5** enthalten weitere Akzeptoren in Position 1. Komplexe des Typs **5** bilden zusätzlich eine Wasserstoffbrücke aus. Iminiumkatalysatoren der Klasse **6** ermöglichen Synthesen ohne einen sauren Komplex-Aktivator und die labil metallkoordinierenden Seitenarme der Serie **7** bis **9** bieten die Option, den Katalysator zu immobilisieren. Von einigen Derivaten aus den Komplexserien sind parallel dazu die entsprechenden Eisenkomplexe **10** synthetisiert worden (**Abb. 2**).<sup>10</sup>



**Abb. 2** Im Arbeitskreis etablierte Akzeptor- und Donor-substituierte Katalysatoren.

Die etablierten Cyclopentadienon-Übergangsmetallkomplexe katalysieren eine Vielzahl von Reaktionen. Dazu gehören Hydrierungen, Wasserstoff-Transferreaktionen, Oxidationen, Isomerisierungen, Hydroaminierungen und die Aktivierung von Carboxylgruppen.<sup>5-11</sup> Für die potentielle Anwendung im Bereich der sequenziellen Katalyse bietet dies eine Grundlage für eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten. Die Kombination unabhängiger Folgereaktionen im Sinne von Tandem- bzw. Domino-Reaktionen wird darüber hinaus durch die bisher beobachteten, hohen Gruppentoleranzen und Chemoselektivitäten der katalytischen Reaktionen ermöglicht. Im Vordergrund stehen dabei schnelle, effiziente und im Hinblick auf ökologische Aspekte optimierte Synthesen komplexer Strukturen aus wohlfeilen Ausgangsmaterialien. Dabei liegt der Fokus auf atomökonomischen und stereoselektiven Synthesen komplexer Naturstoffe und Naturstoffanaloga.

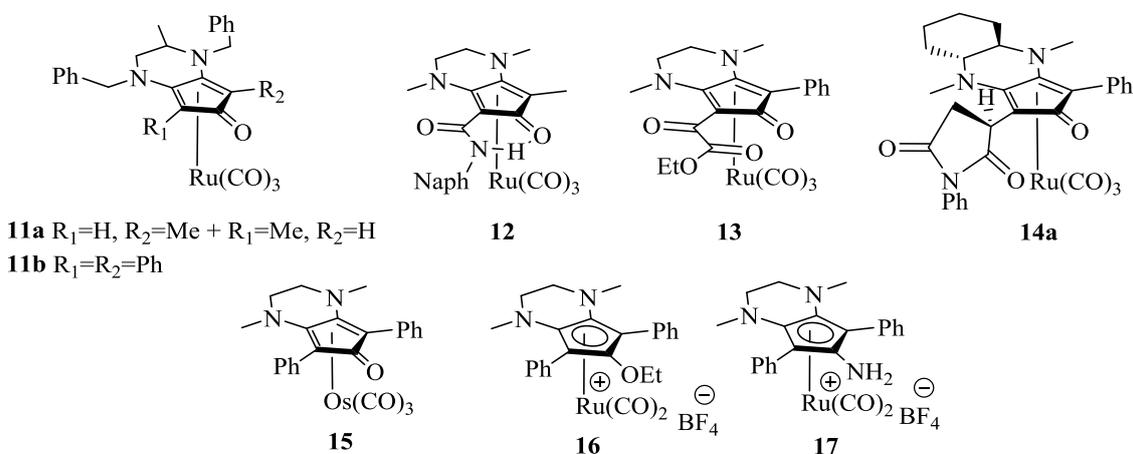
### **2.1.3 Aufgabenstellung**

Ziel ist es neue Übergangsmetallkomplexe redox-gekoppelter Cyclopentadienon-Ligandensysteme zu generieren. Dazu sollen die Substituenten am Ligandensystem systematisch variiert und das Donoratom substituiert werden. Abschließend soll die Übertragbarkeit der im Arbeitskreis etablierten Ligandensysteme auf andere Metalle getestet werden.

## 2.1.4 Ergebnisse

### (a) Übersicht neu generierter Komplexe

Durch gezielte Modifikation des Ligandensystems, Austausch des Donoratoms und Variation des Zentralatoms sind die in **Abb. 3** dargestellten neuen Übergangsmetallkomplexe generiert worden.

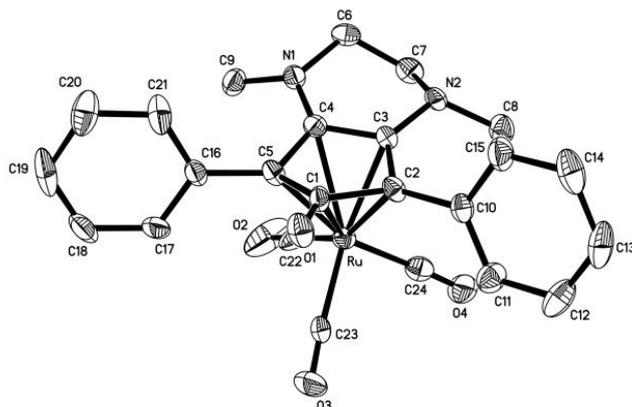


**Abb. 3** Neue Übergangsmetallkomplexe **11** bis **17**.

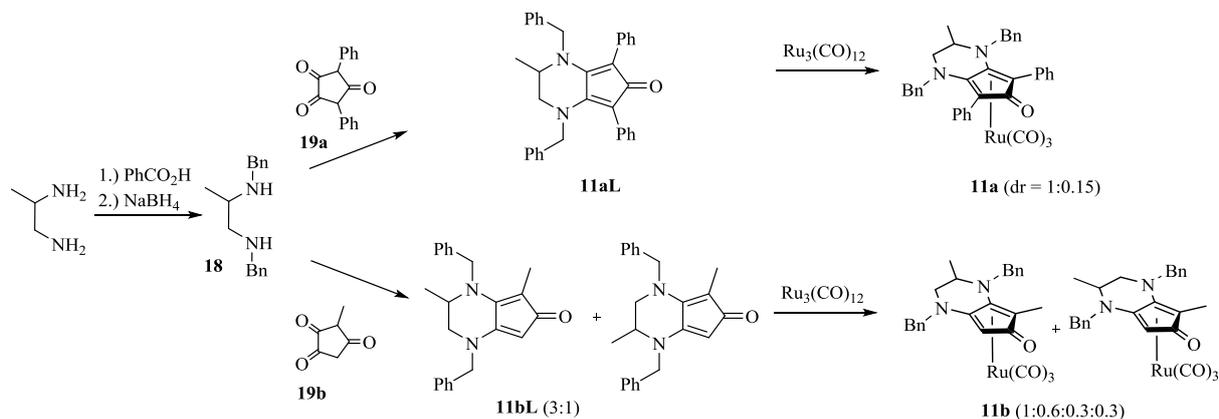
### (b) Substitution am C7-Atom

Die Röntgenkristallstruktur des im Arbeitskreis etablierten Katalysators **3a** verdeutlicht die asymmetrische Koordination des Metalls näher am C2 als am C5. Im Vergleich der Bindungslängen der metallgebundenen Kohlenstoffatome im Ringinneren ist der Abstand von C2 zu C3 der längste und im Vergleich der Bindungslängen der CPD<sup>a</sup>-Kohlenstoffatome zum Ruthenium ist der C2-Ru-Abstand der kürzeste und der C4-Ru-Abstand der längste. Dadurch wird das C7-Atom endo in Richtung des Metalls gedreht (**Abb. 4**). Die Einführung eines Substituenten an dieser Position könnte die Faltung des Rückgrates am Liganden verstärken und die Umgebung des Metallzentrums somit stärker beeinflussen. Unter Verwendung eines enantiomerenreinen, C2-symmetrischen Liganden könnte darüber hinaus eine asymmetrische Induktion ermöglicht werden.

<sup>a</sup> Cyclopentadienon

Abb. 4 Röntgenkristallstruktur von 3a.<sup>7</sup>

Die Liganden **11aL** und **11bL** werden durch die Folge aus nukleophiler Addition von Propan-1,2-diamin an Benzaldehyd, Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$  und Kondensation mit den Trionen **19a** bzw. **19b**<sup>33,34</sup> dargestellt (**Schema 8**).



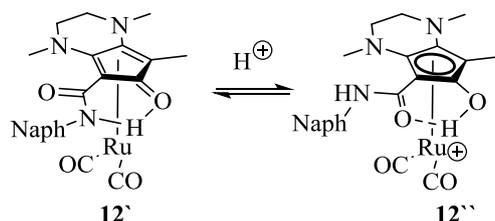
Schema 8 Darstellung der Katalysatoren 11a und 11b.

Der dissoziative Ligandenaustausch von **11aL** mit  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  führt zur Bildung des Diastereomerengemisches **11a**, dessen Verhältnis von 1:0.15 darauf schließen lässt, dass die Faltung des Rückgrates am Liganden **11aL** durch die Einführung der Methylgruppe am C7 erfolgreich verstärkt wird. Das Ruthenium addiert bevorzugt von der sterisch weniger abgeschirmten Seite. Die Kristallisation des Komplexes, als eindeutiger Beweis dieser These, gelang jedoch bis zum Ende dieser Arbeit nicht.

Der Ligand **11bL** wird als Regioisomerengemisch in einem Verhältnis von 3:1 erhalten und auf Grund der geringen Stabilität auf Kieselgel ohne säulenchromatographische Trennung als Gemisch mit  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  umgesetzt. **11b** wird als komplexes Isomerengemisch erhalten, an Hand dessen keine weitere Aussage über die Auswirkung der Methylgruppe in Position 7 getroffen werden kann. Eine Trennung ist auch hier auf Grund der Labilität auf Kieselgel nicht möglich (**Schema 8**).

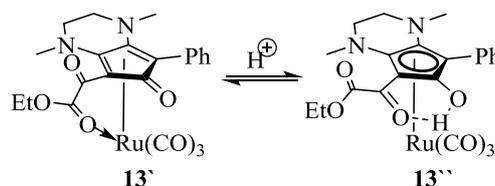
*(c) Variation der Seitenketten des Ligandensystems*

Die Komplexe **12** und **13** sind in Position 1 mit zusätzlichen Akzeptoren versehen, die die Elektronendichte im Liganden herabsetzen und die Elektrophilie des Rutheniums erhöhen sollen. Der Komplex **12** kann darüber hinaus bereits in der Ruthenium(0)-Form eine Wasserstoffbrücke zwischen dem Amid-Substituenten und der basischen Koordinationsstelle ausbilden und somit zusätzlich stabilisierend wirken (**Schema 9**). Da der Einsatz korrespondierender Alkyl-, Silylpropargylether und Propargylacetate im Arbeitskreis bisher zu keiner Umsetzung führte, ist es denkbar, dass die initiale Substratkoordination im chelatisierenden Komplex **F** über eine Wasserstoffbrücke für die Transformationen essentiell ist (**Schema 7**).<sup>7</sup> Diese wird im Komplex **12'** vermutlich durch die Wasserstoffbrückenbindung des Amids eingeschränkt. Als zweite stabilisierende Konformation des Komplexes **12** ist die Struktur **12''** denkbar (**Schema 9**). Durch Rotation des Amid-Substituenten kann die nach oxidativer Addition eines protischen Nukleophils ausgebildete Ruthenium(II)-Spezies ebenfalls durch eine Wasserstoffbrücke stabilisiert werden. Ähnliche Komplexe der Serie **5** sind innerhalb des Arbeitskreises bereits im geringen Maß untersucht worden und zeigen eine im Vergleich zu den Komplexen **2** bis **4** geringere Aktivität (**Abb. 2**).<sup>10</sup> Vermutlich wird die Redoxkopplung durch die Stabilisierung der Ruthenium(II)-Form in **12''** verringert, so dass der Komplex in dieser Form hauptsächlich als Lewis-Säure fungiert.



**Schema 9** Wasserstoffbrückenbindung des Komplexes **12**.

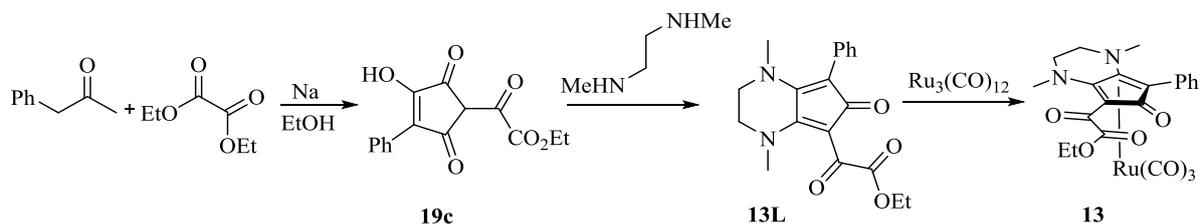
Die polare Seitenkette des Komplexes **13** ist möglicherweise zur Präkoordination des eintretenden Nukleophils befähigt. Denkbar wäre außerdem die Stabilisierung der Ruthenium(II)-Form **13''** durch die Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung nach oxidativer Addition eines protischen Nukleophils. Darüber hinaus könnte das Metallzentrum in der Ruthenium(0)-Form **13'** möglicherweise über die polare Seitenkette koordiniert werden (**Schema 10**).



**Schema 10** Metallkoordination und Wasserstoffbrückenbindung des Komplexes **13**.

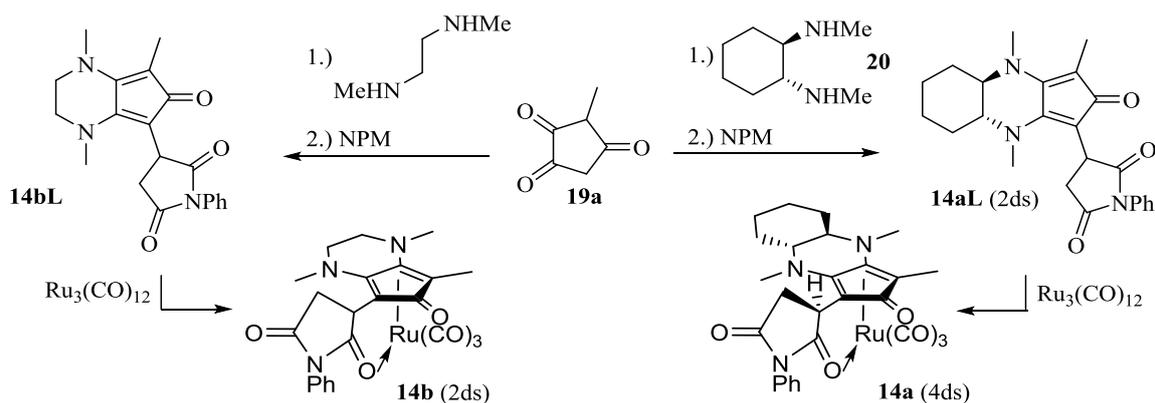
Der Katalysator **12** wird analog zu dem bereits im Arbeitskreis etablierten Komplex **5b** dargestellt.<sup>10</sup> Der Komplex **13** ist in einer Folge aus Claisen-Kondensation von

1-Phenylpropan-2-on mit Diethyloxalat, Kondensationsreaktion mit *N,N'*-Dimethylethan-1,2-diamin und dissoziativen Ligandenaustausch mit  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  zugänglich (**Schema 11**).



**Schema 11** Bildung des Katalysators 13.

Im Vergleich zu **12** sind die Komplexe **14a** und **14b** elektronenreicher. Dennoch ist von ihnen eine höhere Aktivität zu erwarten, da hier die basische Koordinationsstelle nicht durch eine Wasserstoffbrücke blockiert ist und die initiale Substratkoordination in **F** (**Schema 7**) somit möglich sein sollte. **14b** wurde im Arbeitskreis durch die Folge einer Kondensationsreaktion des Trions **19a** mit *N,N'*-Dimethylethan-1,2-diamin, einer Michael-Addition mit *N*-Phenylmaleinimid (NPM) und abschließender Reaktion mit  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  synthetisiert (**Schema 12**).



**Schema 12** Darstellung der Komplexe 14a und 14b<sup>b</sup>.

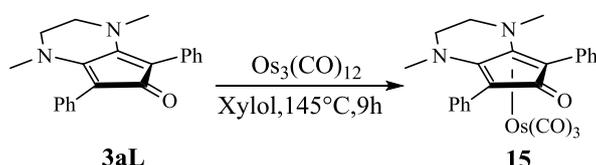
Neben der axialen Chiralität weist der Komplex **14b** ein zusätzliches Stereozentrum im Ligandenarm auf. Um die Synthese eines enantiomerenreinen Komplexes zu ermöglichen, wurde der Komplex **14a** analog zu **14b** unter Verwendung des C2-symmetrischen, chiralen Diamins **20** synthetisiert. Eine asymmetrische Induktion durch die Stereozentren des Tetrahydropyrazins ist angesichts der Entfernung zwischen dem Chiralitäts- und dem dem Reaktionszentrum vermutlich eher nicht zu erwarten. Denkbar wäre jedoch eine mögliche Trennbarkeit der Diastereomeren des Liganden und des axial-chiralen Komplexes. Somit könnte das Reaktionszentrum asymmetrisch flankiert werden. Auf Grund der möglichen Koordination des Metallzentrums und der Präkoordination des eintretenden Nucleophils durch die polare Gruppe des Liganden könnte darüber hinaus eine weitere asymmetrische

<sup>b</sup> Arbeitskreisintern synthetisiert

Induktion erfolgen. Die Trennung der Diastereomeren konnte jedoch bis zum Ende dieser Arbeit nicht erfolgreich abgeschlossen werden.

(d) Variation des Zentralatoms

Die Variation des Zentralatoms der im Arbeitskreis etablierten Ruthenium-Komplexe **2** bis **9** konnte im Arbeitskreis bislang nur mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  erfolgen (**Abb. 2**). Weitere zeit- und arbeitsintensive Modifikationen mit den Metallen Rhodium, Iridium, Molybdän und Wolfram führten bisher jedoch zu keinem Erfolg. Für die Untersuchung weiterer Variationsmöglichkeiten wurden  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  und  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$  unter verschiedenen thermischen und photochemischen Bedingungen mit dem Liganden **3aL** umgesetzt. Während es mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  zu keiner Reaktion kam, konnte mit  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$  schließlich der Komplex **15** nach 9h bei  $145^\circ\text{C}$  mit einer Ausbeute von 12% erfolgreich dargestellt werden (**Schema 13**).

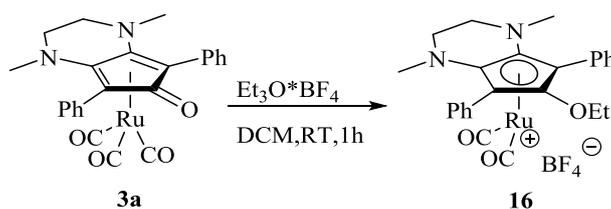


**Schema 13** Darstellung des Osmium-Komplexes 15.

Der Ligand des Komplexes **15** erscheint, im Gegensatz zu dem von **3a**, im Spektrum asymmetrisch. Wegen der hohen Kosten des  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$  und der geringen Ausbeute des Komplexes **15** wurden dessen katalytische Eigenschaften im Rahmen der Arbeit nicht getestet.

(e) Variation der polaren Gruppe des Dienon-Liganden

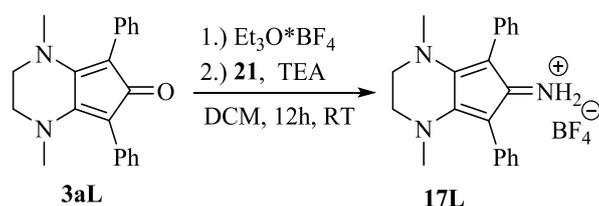
Der Komplex **16** wird durch die Ethylierung der basischen Koordinationsstelle des Komplexes **3a** generiert (**Abb. 5**). Zwar wird dadurch die Elektrophilie des Metallzentrums erhöht, doch werden zugleich die primäre Substratkoordination in **F** (**Schema 7**) und die Fähigkeit zur Präkoordination des Nucleophils stark beeinträchtigt. Weiterhin ist vermutlich die elektronische Kopplung zwischen Ligand und Metall herabgesetzt, wodurch die Fähigkeit des formalen Wechsels der Metalloxidationsstufe von Ruthenium(II) auf Ruthenium(0) verringert wird. Somit kann angenommen werden, dass die Aktivität des Komplexes in Form von Ruthenium(II) als Lewis-Säure fixiert ist. Eine Gegenüberstellung der Komplexe **3a** und **16** in weiteren Untersuchungen könnte nähere Einblicke in die mechanistischen Abläufe der Transformationen ermöglichen, vorhandene Kenntnisse fundieren und somit zur Aufklärung der Reaktionsmechanismen beitragen.



**Abb. 5** Ethylierung von **3a** zur Darstellung des Komplexes **16**.

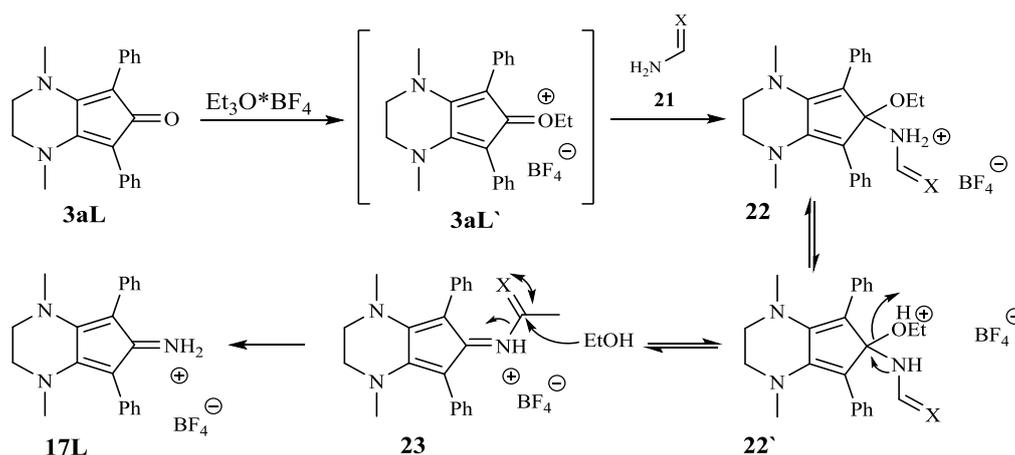
Für die Darstellung des Komplexes **17** wird zunächst der entsprechende Ligand **17L** synthetisiert, indem die Carbonylgruppe des Dienon-Liganden **3aL** durch eine NH<sub>2</sub>-Gruppe ersetzt wird. Die Herausforderung hierbei besteht darin, eine geeignete NH<sub>2</sub>-Quelle für die Substitution zu finden. Der direkte Einsatz von Ammoniak und verschiedenen Ammoniumsalzen führt zu keinem Erfolg. Durch Ethylierung der Carbonylgruppe des Liganden **3aL** und die anschließende Umsetzung mit Formamid bzw. Formamidin-Acetat hingegen kann der Ligand **17L** erfolgreich isoliert werden. Eine zusätzliche Ausbeutesteigerung wird dabei unter Zusatz von TEA erreicht (**Tabelle 1**).

**Tabelle 1** Bildung des Liganden **17L**



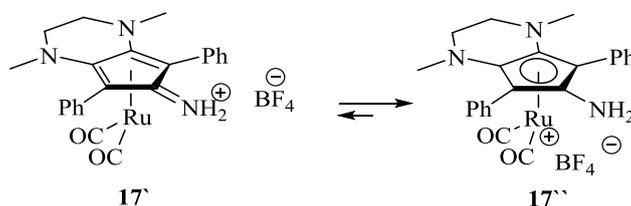
Nr.	<b>21</b>		TEA	Ausbeute <b>17L</b> [%]
1	-	4eq	-	25%
2	-	4eq	2eq	63%
3	-	-	2eq	-
4	4eq	-	5.5eq	35%

Die Ethylierung<sup>35</sup> der Carbonylgruppe des Ligandes **3aL** mit Et<sub>3</sub>O\*BF<sub>4</sub> führt zu der Bildung des instabilen Derivats **3aL'**, das vermutlich nukleophil von dem jeweiligen Amid/-in angegriffen wird. Die anschließende Eliminierung von Ethanol führt zu der Bildung des Intermediats **23**, woraufhin durch eine Folge aus Addition und Eliminierung der Ligand **17L** generiert wird. Die Zugabe von TEA sorgt vermutlich dafür, dass die Ethoxy-Gruppe in **22'** als Ethanolat-Anion eliminiert wird, was die Reaktionsgeschwindigkeit der nachfolgenden Sequenz und damit die Ausbeute von **17L** erhöht (**Schema 14**).



Schema 14 Bildung des Liganden 17L.

Der Komplex **17** wird schließlich, analog zu der Darstellung der Komplexe **11** bis **14**, durch den dissoziativen Ligandenaustausch mit  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  gewonnen. Auch hier befindet sich das Gleichgewicht auf der Seite der Ruthenium(II)-Spezies, was die Aktivität in Form einer Lewis-Säure vermutlich erhöht. Eine Beeinflussung der Gleichgewichtslage mit Hilfe saurer oder basischer Co-Katalysatoren ist denkbar. So könnte bspw. die Zugabe eines sauren Additivs, wie TFA oder  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , das Gleichgewicht gänzlich auf die Seite der Ruthenium(II)-Spezies **17''** verschieben, wohingegen bei Verwendung eines basischen Additivs, wie DBU, ein gegenläufiger Effekt hin zum Ruthenium(0)-Komplex erzielt werden würde.

Abb. 6  $\text{NH}_2$ -Katalysator 17.

Die Akzeptoreigenschaften der Koordinationsstelle des aza-analogen Dienon-Liganden sind entsprechend geschwächt, was zur Folge hat, dass die Fähigkeit zur initialen Substratkoordination in **F** (Schema 7) herabgesetzt ist. Stattdessen könnte die Amin-Funktion als Wasserstoffbrücken-Donor fungieren und somit die Transformation von Propargylketonen ermöglichen. Entsprechende Untersuchungen mit dem Komplex **17** könnten somit ein breites Spektrum neuer Transformationsmöglichkeiten eröffnen.

## 2.1.5 Zusammenfassung

Die systematische Modifikation der im Arbeitskreis etablierten Ruthenium-Cyclopentadienon-Komplexe konnte erfolgreich umgesetzt werden. Durch die Variation der Substituenten des Dienon-Liganden, Austausch des Zentralatoms und die Veränderung der polaren Gruppe des Liganden wurden dabei acht neuartige Übergangsmetallkomplexe synthetisiert.

Es wurden die Komplexe **11a** und **11b** synthetisiert, um die Faltung des Rückgrates am Liganden zu verstärken, damit die Umgebung des Metallzentrums zu beeinflussen und möglicherweise einen Zugang zur asymmetrischen Induktion zu erzeugen. Dafür wurden die im Arbeitskreis etablierten Komplexe **3a** und **3b** am C7-Atom substituiert. Das Diastereomerenverhältnis von **11a** deutet auf eine erfolgreiche Verstärkung der Faltung hin. Die Kristallisation der Komplexe, zur Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse, gelang jedoch bis zum Ende dieser Arbeit nicht.

Weiterhin konnten die Akzeptor-substituierten Komplexe **12** und **13** generiert werden, die durch ihre polaren Seitenketten vermutlich in der Lage sind, die jeweilige Ruthenium(0)- bzw. Ruthenium(II)-Form durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen bzw. koordinierende Effekte zum Metallzentrum zu stabilisieren. Speziell im Ruthenium(0)-Komplex **12** wirkt sich die Wasserstoffbrückenbindung dabei möglicherweise negativ auf die Präkoordination des eintretenden Nukleophils und auf die initiale Substratkoordination in **F** (**Schema 7**) aus. Die Stabilisierung der Ruthenium(II)-Form könnte in beiden Komplexen insgesamt zu einer verstärkten Aktivität als LS führen.

Mit der Synthese des Komplexes **14a** gelang die Darstellung eines axial chiralen Derivats mit einem zusätzlichen Stereozentrum im Ligandenarm und definierten Stereozentren im Tetrahydropyrazin-Fragment. Die Trennung der Diastereomere und damit die Darstellung des enantiomerenreinen Komplexes konnten jedoch bis zum Ende dieser Arbeit nicht erfolgreich abgeschlossen werden.

Die Variation des Zentralatoms der im Arbeitskreis etablierten Ruthenium-Komplexe gelang durch Umsetzung des Liganden **3aL** mit  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$  und führte zur Darstellung des Komplexes **15**.

Der Ruthenium(II)-Komplex **16** wurde durch die Ethylierung der basischen Koordinationsstelle von **3a** generiert. Neben der erhöhten Elektrophilie am Metallzentrum sind vor allem Veränderungen im Bereich der koordinativen Fähigkeiten zu vermuten. Den interessantesten Aspekt für mechanistische Untersuchungen stellt jedoch die eingeschränkte elektronische Kopplung zwischen Ligand und Metall dar.

Für die Synthese des Komplexes **17** wurde zunächst der entsprechende Ligand **17L** durch die Substitution der Carbonylgruppe von **3aL** dargestellt und anschließend analog zu der Darstellung von **11** bis **14** durch den dissoziativen Liagandenaustausch mit  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  umgesetzt. Die interessante Möglichkeit der gezielten Einstellung des Gleichgewichtes zwischen der Ruthenium(0)- und der Ruthenium(II)-Form durch den Einsatz saurer oder basischer Additive schafft die Voraussetzung für einen vielseitigen und flexiblen Einsatz des Komplexes **17** in zukünftigen Transformationen. Die Fähigkeit der neuartigen polaren Gruppe

des Liganden als Wasserstoffbrücken-Donor zu fungieren, könnte eine gänzlich neue Aktivität des Komplexes hervorrufen.

## 2.1.6 Ausblick

Ein umfassendes Screening der neuen Katalysatoren könnte plausible Zusammenhänge zwischen elektronischen Gegebenheiten am Ligandensystem und dem Katalyseverhalten der Metallkomplexe aufdecken. Der Einfluss elektronischer, sterischer und koordinativer Substituenteneffekte auf Reaktivität und Selektivität sollte dabei weiter systematisch untersucht werden. Möglicherweise können somit bereits bestehende Reaktionen optimiert bzw. neue gefunden werden.

Röntgenkristallstrukturen von **11a** und **11b** würden zu einer genaueren Aussage bezüglich der Konformation befähigen, konnten aber im zeitlichen Rahmen der vorgestellten Arbeiten nicht gewonnen werden. Durch systematische Variation des C7-Substituenten könnten Potenzial und Ausmaß der Einführung asymmetrischer Induktion mit Hilfe des Tetrahydropyrazin-Fragmentes abgeschätzt werden. Polare Liganden an der C7-Position könnten zudem zur Koordination des Metallzentrums führen.

Die Untersuchung der Einflüsse der Akzeptor-Liganden in **12** und **13** auf die elektronischen Gegebenheiten im Komplex sowohl durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen als auch durch koordinierende Effekte zum Metallatom stellt eine interessante Ergänzung dar. Die Entwicklung asymmetrisch katalysierter Prozesse soll zukünftig zur Etablierung der Verfahren im Rahmen der Natur- und Wirkstoffsynthese führen. Für die Synthese enantiomerenreiner Komplexe könnten die entsprechenden Liganden durch chromatographische Trennungen an chiralen Säulen oder analog zur Darstellung des Liganden **14L**, durch die Einführung C2-symmetrischer chiraler Edukte, enantiomerenrein dargestellt werden. Die nach dem dissoziativen Ligandenaustausch mit  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  trennbaren Diastereomerengemische könnten zu einer asymmetrischen Induktion in den Transformationen führen.

Es konnte bereits im Arbeitskreis gezeigt werden, dass die untersuchten Transformationen mit Ruthenium(II)-Komplexen, wie bspw.  $[\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2]$  und  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  nicht katalysiert werden.<sup>5,7</sup> Der direkte Vergleich der Transformationen mit dem Ruthenium(II)-Komplex **16** und dem Ruthenium(0)-Komplex **3a** könnte weitere wichtige Erkenntnisse über die Notwendigkeit der Redoxkopplung für die entwickelten Verfahren und speziell für die mögliche intermediäre Ausbildung der Allenyliden- und Vinylidenkomplexe **I** bis **K** (**Schema 7**) liefern.

Die im Arbeitskreis etablierten Cyclopentadienon-Ruthenium-Komplexe katalysieren eine Vielzahl von Reaktionen.<sup>5-11</sup> Der neuartige Komplex **17** könnte dieses breite Spektrum auf Grund der polaren Donorgruppe am Liganden zusätzlich erweitern. Erste Untersuchungen sollten diesbezüglich mit Propargyl- und Allylketonen durchgeführt werden. Allgemein eröffnet dieser Komplex möglicherweise ein neues Gebiet der produktorientierten Anwendung.

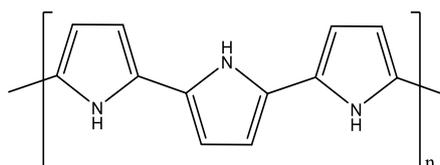
## 2.2 Pyrrole und Indole

### 2.2.1 Einführung

In Abschnitt 2.2 werden Untersuchungen verschiedener rutheniumkatalysierter Transformationen von 1-Vinylpropargylalkoholen mit ungeschützten Aminen und Pyrrolen vorgestellt. Die mechanistisch unterschiedlichen Reaktionen werden von dem redoxgekoppelten Ruthenium-Cyclopentadienonkomplex **3a** katalysiert und führen zu hochsubstituierten Pyrrolen und Indolen. Die selektiven Transformationen dieser leicht zugänglichen Edukte eröffnen einen atomökonomischen Zugang zu komplexen, biologisch relevanten Substanzklassen und finden in der Natur- und Wirkstoffsynthese Anwendung.

#### *(a) Anwendungen von Pyrrolen und Indolen*

In der modernen Forschung stellen die Pyrrol- und Indolkerne wichtige heteroaromatische Systeme dar, die in den Bereichen der Polymerchemie, Medizin, Farbstoffchemie, Kunststofftechnik, Parfümerie, Lebensmittelchemie<sup>c</sup>, Agrochemie und der Naturstoffchemie vielfach zur Anwendung kommen.<sup>36,37</sup> In der Polymerforschung ist das in **Abb. 7** dargestellte Polypyrrol wichtiger Vertreter aktueller Forschungsarbeiten und wird auf Grund seiner sehr guten Leitfähigkeit in der Werkstofftechnik zum Abschirmen elektromagnetischer Strahlung sowie als Kondensator bei extremen Temperaturbedingungen genutzt. Auch in der Sensortechnik, Solarzellentechnik und Mikrobiologie findet es Anwendung.<sup>38</sup>

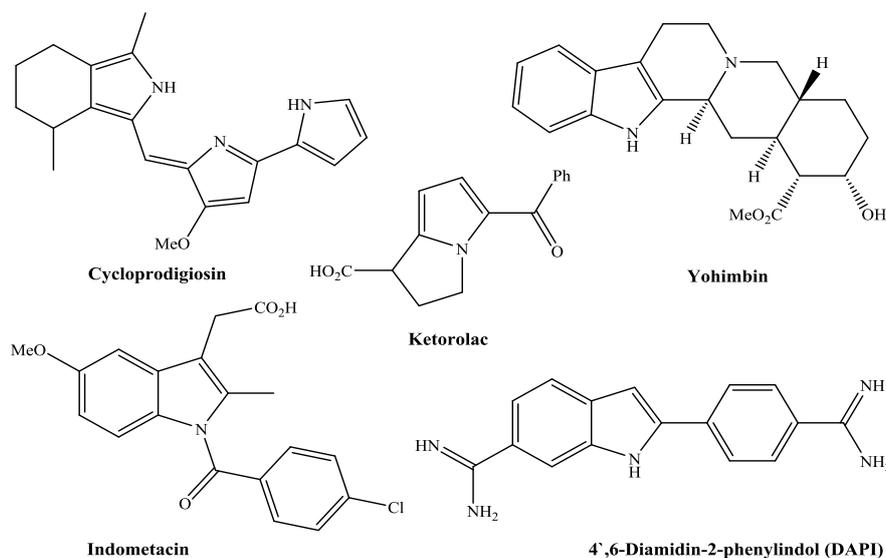


**Abb. 7:** Polypyrrol.

In der Medizin finden zahlreiche Alkaloide vor allem wegen ihrer starken physiologischen Wirkungen Anwendung. Indol-Alkaloide sind neben den Isochinolin-Alkaloiden die größte Alkaloidgruppe. Derzeit sind etwa 2000 Indol-Alkaloide bekannt.<sup>39</sup> Cycloprodigiosin<sup>40</sup>, ein Pyrrolalkaloid der Prodigiosin-Familie<sup>41</sup>, wird als therapeutisches Medikament bei Leukämie, als Immunsuppressor und als Apoptose-Inhibitor eingesetzt.<sup>42</sup> Yohimbin<sup>39</sup>, ein Indolalkaloid, wird als  $\alpha$ 2-Adrenozeptorenblocker, Sympathikolytikum, Antihypertonikum sowie als Aphrodisiakum verwendet. Indometacin und Ketorolac sind Wirkstoffe aus der Gruppe der nicht-steroidalen Entzündungshemmer mit schmerzlindernden, fiebersenkenden und entzündungshemmenden Eigenschaften. Die Effekte beruhen auf der Hemmung der Biosynthese der Prostaglandine. 4',6-Diamidin-2-phenylindol (DAPI) ist ein

<sup>c</sup> Nahrungsergänzungsmittel, Geschmacksverstärker

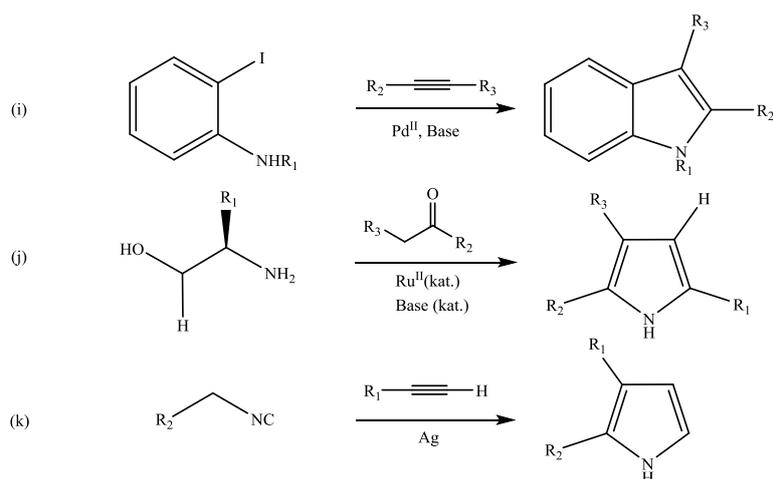
Fluoreszenzfarbstoff, der in der Fluoreszenzmikroskopie zur Markierung von DNA eingesetzt wird (**Abb. 8**).<sup>43</sup>



**Abb. 8** Beispiele medizinisch bedeutsamer Pyrrol- und Indolderivate.

### (b) Synthesemöglichkeiten

Die Entwicklung neuer und verbesserter Synthese-Methoden der Pyrrole und ihrer benzannelierten Indol-Analoga ist wegen der breiten Anwendungsmöglichkeiten von großer Bedeutung. Neben den klassischen Synthesemethoden, wie der Paal-Knorr-Pyrrolsynthese und der Fischer-Indolsynthese, bieten die modernen katalytischen Synthesemethoden effiziente Alternativen zur Darstellung von Pyrrolen und Indolen, mit denen hohe Selektivitäten erzielt werden können. Diese beinhalten unter anderem Carbonylierungen<sup>44</sup>, Kreuzkupplungen<sup>36</sup>, C-H-Aktivierungen<sup>43,45</sup>, Umlagerungen von Diazo-Verbindungen<sup>46</sup>, Redoxisomerisierungen<sup>47–52</sup>, Cycloisomerisierungs-Prozesse<sup>47–49,53</sup> oder die „borrowing-hydrogen“-Methode<sup>54,55</sup>. So beschreibt bspw. Larock die Pd-katalysierte Kreuzkupplung von *o*-Halogenanilinen mit internen Alkinen (**i**).<sup>36</sup> Saito et al. nutzen die „hydrogen-borrowing“-Methode zur Darstellung 2,3,5-trisubstituierter Pyrrole durch die Umsetzung von Aminoalkoholen mit Ketonen (**j**).<sup>55</sup> Die Arbeitsgruppe von Lei entwickelte die silberkatalysierte Synthese von Pyrrolen durch Cycloaddition terminaler Alkine mit Isocyaniden (**k**) (**Schema 15**).<sup>47</sup>

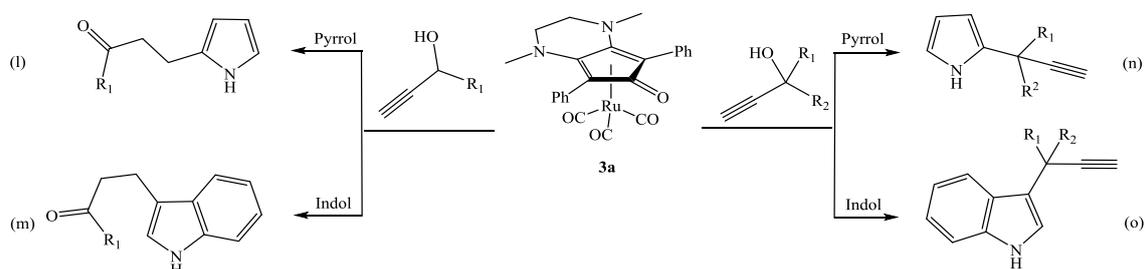


**Schema 15** (i) Larock-Indol-Synthese<sup>36</sup>, (j) Pyrrolsynthese nach Saito<sup>55</sup> (k) Leï's Indolsynthese.<sup>47</sup>

Auch die selektive katalytische Funktionalisierung von bestehenden Pyrrol- und Indolgerüsten führt auf interessanten Wegen zur Synthese wichtiger Alkaloid-Klassen. So entwickelten Trost et al. eine Tandem-Ru/In-katalysierte Methode zur Darstellung von  $\beta$ -heteroarylierten Ketonen durch die Redoxisomerisierung interner, sekundärer Propargylalkohole.<sup>51</sup> Nishibayashi et al. zeigten eine vergleichbare Transformation über einen Phosphor-verbrückten Dirutheniumkomplex sowie ein durch Thiolat-verbrückte Dirutheniumkomplexe katalysiertes Verfahren zur Propargylierung verschiedener Heteroaromaten mit terminalen, sekundären Propargylalkoholen.<sup>52,56</sup>

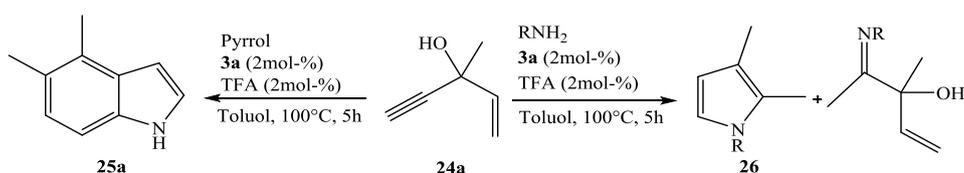
## 2.2.2 Stand der Forschung im Arbeitskreis

Arbeitskreisintern wurden bereits verschiedene rutheniumkatalysierte Transformationen von Propargylalkoholen mit Pyrrolen, Indolen und Aminen untersucht. Die mechanistisch unterschiedlichen Reaktionen werden von dem redox-gekoppelten Ruthenium-Cyclopentadienonkomplex **3a** katalysiert und führen zu hochsubstituierten Pyrrolen und Indolen, wobei der jeweilige Reaktionspfad über die Wahl der Substituenten am Propargylalkohol determiniert werden kann (**Schema 16**).



**Schema 16** Funktionalisierung von Pyrrolen / Indolen mit Propargylalkoholen.

Die rutheniumkatalysierte Umsetzung sekundärer, terminaler Propargylalkohole führt mit Pyrrolen über einen Redoxisomerisierungsprozess zu der Bildung von Pyrrolylpropanonen und mit Indolen zu der Bildung von Indolylpropanonen (**Schema 16, l** und **m**). Bei Verwendung tertiärer, terminaler Propargylalkohole werden Pyrrole und Indole propargyliert (**Schema 16, n** und **o**).<sup>7</sup>



**Schema 17** Rutheniumkatalysierte Pyrrol- und Indolbildung.

Neben den Untersuchungen zur Funktionalisierung von Pyrrolen und Indolen wurden erste Versuche zur Darstellung selbiger durch rutheniumkatalysierte Transformationen des 1-Vinylpropargylalkohols **24a** mit Pyrrol sowie den ungeschützten Aminen Anilin und Benzylamin durchgeführt. Dabei wurden das Indol **25a** als Hauptprodukt und die Pyrrole **26** in Spuren detektiert (**Schema 17**).<sup>7</sup>

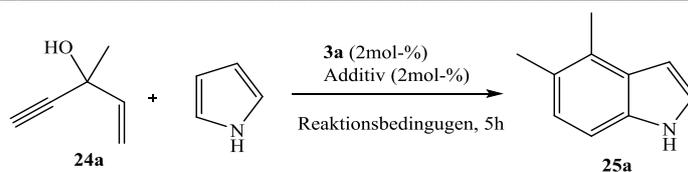
### 2.2.3 Aufgabenstellung

Ziel ist es, unter Verwendung des im Arbeitskreis etablierten Katalysators **3a**, Studien zur Anwendungsbreite und Optimierungen der rutheniumkatalysierten Darstellung von Indolen und Pyrrolen durchzuführen. Die gezielte Variation der Substrate hinsichtlich mechanistischer Aspekte soll zur Aufklärung der Katalysezyklen dienen. Das Potential der entwickelten, katalytischen Methoden soll abschließend im Rahmen einer Natur- oder Wirkstoffsynthese demonstriert werden.

## 2.2.4 Ergebnisse

### *(a) Optimierung der Reaktionsbedingungen*

An Hand der rutheniumkatalysierten Umsetzung zum 4,5-Dimethyl-1*H*-indol **25a** wurden zunächst die Reaktionsbedingungen optimiert. Hierfür wurde ein umfangreiches Screening mit verschiedenen Lewis- und Brønsted-Säuren als Co-Katalysatoren, Temperaturen und Lösemitteln durchgeführt (Tabelle 2). Die besten Ergebnisse sind mit den protischen Additiven TFA, Zimtsäure und Oxalsäure bzw. den Säuren BF<sub>3</sub>\*Et<sub>2</sub>O und HBF<sub>4</sub>\*Et<sub>2</sub>O zu beobachten. Vermutlich erhöht der jeweilige Co-Katalysator durch Koordination an der Carbonylgruppe des Liganden die Elektrophilie des Rutheniumzentrums. Zitronensäure, Essigsäure, p-Toluolsulfonsäure, Camphersäure und Camphersulfonsäure (CSA) führen hingegen zu einer im Vergleich schlechteren Produktausbeute, was auf die verstärkte Bildung von Nebenprodukten zurückzuführen sein könnte. Perchlorsäure ist als Additiv gänzlich ungeeignet und führt zur vollständigen Zersetzung der Edukte. Die Variation des Lösemittels ist nur in engen Grenzen möglich. Während in aprotisch, unpolaren Lösemitteln ein guter Umsatz beobachtet wird, nimmt die Katalysatoraktivität mit steigender Polarität des Lösemittels in der Reihenfolge Toluol > THF > MeCN / 1,4-Dioxan > tBuOH ab. Die Reaktion läuft bereits in schwach polaren Halogenalkanen nicht mehr ab (Tabelle 2, Eintrag 24). Mischungen aus Toluol und THF sind bis zu einem THF-Anteil von 40 Vol-% nutzbar (Tabelle 2, Eintrag 20). Die Variation der Temperatur erbrachte keine weitere Effektivitätssteigerung. Die Ausbeute nimmt proportional zur Temperatur ab und kommt bei RT schließlich ganz zum Erliegen. Die Reaktionsführung in Xylol bei 145°C führte zu einer vollständigen Zersetzung der Edukte. Der beste Umsatz wird mit TFA in Toluol bei 100°C erzielt. Diese Bedingungen wurden im Folgenden als Standard festgelegt.

**Tabelle 2** Additive und Reaktionsbedingungen

Nr.	Additiv	Reaktionsbedingung	Ausbeute <b>25a</b> [%]
1	TFA	Toluol, 100°C	96
2	Oxalsäure	Toluol, 100°C	82
3	Zimtsäure	Toluol, 100°C	58
4	CSA	Toluol, 100°C	32
5	Camphersäure	Toluol, 100°C	29
6	pTsOH	Toluol, 100°C	27
7	AcOH	Toluol, 100°C	12
8	Zitronensäure	Toluol, 100°C	10
9	HClO <sub>4</sub>	Toluol, 100°C	<1
11	HBF <sub>4</sub> *Et <sub>2</sub> O	Toluol, 100°C	65
12	BF <sub>3</sub> *Et <sub>2</sub> O	Toluol, 100°C	73
13	In(OTf) <sub>3</sub>	Toluol, 100°C	<1
14	Sc(OTf) <sub>3</sub>	Toluol, 100°C	<1
15	Yb(OTf) <sub>3</sub>	Toluol, 100°C	<1
16	TFA	Toluol, 60°C	20
17	TFA	Toluol, 25°C	<1
18	TFA	Toluol, 25°C	<1 <sup>[a]</sup>
19	TFA	Xylol, 145°C	<1
20	TFA	Toluol / THF, 60°C	75
21	TFA	Toluol / MeCN, 80°C	50
22	TFA	Toluol / 1,4-Dioxan, 100°C	50
23	TFA	Toluol / t-BuOH, 80°C	40
24	TFA	(CH <sub>2</sub> Cl) <sub>2</sub> , 80°C	<1
25	TFA	THF, 65°C	<1

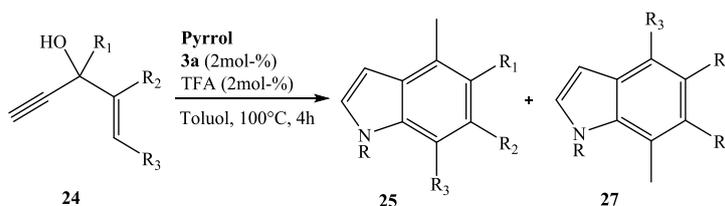
[a] Reaktionszeit 72h, Katalysator **4a**.

### (b) Untersuchungen zur Anwendungsbreite der Indolbildung

Hinsichtlich der Untersuchungen zur Anwendungsbreite der rutheniumkatalysierten Indolsynthese wurden Transformationen verschieden substituierter, terminaler 1-Vinylpropargylalkohole mit 1-*H*-Pyrrol und *N*-substituierten Pyrrolen analysiert. Die Ergebnisse in Tabelle 3 zeigen, dass die entwickelten Transformationen zur Bildung hochfunktionalisierter 4-Methyl-Indole **25** in guten bis sehr guten Ausbeuten führen (Tabelle 3, Einträge 1 bis 6). Wird *N*-Methylpyrrol als Nukleophil eingesetzt, so werden

vereinzelt die regioisomeren 7-Methylindole **27** gebildet (Tabelle 3, Einträge 8 und 9). Der sterische Anspruch der Methylgruppe am Pyrrol führt vermutlich zu einer Verlangsamung des initialen Allylsubstitutionsschritts, wodurch der entsprechende Angriff partiell über die Position 3 im Pyrrol stattfinden kann. Das elektronenarme *N*-Phenylpyrrol verhält sich vollständig unreaktiv.

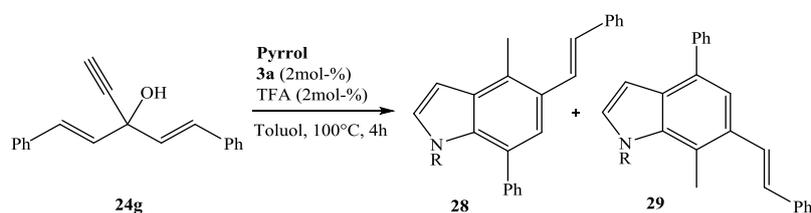
**Tabelle 3** Ruthenium katalysierte Indolbildung



Nr.	Pyrrol	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	<b>24</b>	Ausbeute <b>25</b> [%]	Ausbeute <b>27</b> [%]
1	1- <i>H</i> -Pyrrol	Me	H	H	<b>24a</b>	96 ( <b>25a</b> ) <sup>[b]</sup>	<1
2	1- <i>H</i> -Pyrrol	Me	H	Ph	<b>24b</b>	58 ( <b>25b</b> )	<1
3	1- <i>H</i> -Pyrrol	Me	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		<b>24c</b>	35 ( <b>25c</b> )	<1
4	1- <i>H</i> -Pyrrol	Me	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		<b>24d</b>	44/87 <sup>[a]</sup> ( <b>25d</b> )	<1
5	1- <i>H</i> -Pyrrol	p-NO <sub>2</sub> -Ph	H	p-Toluol	<b>24e</b>	83 ( <b>25e</b> )	<1
6	1- <i>H</i> -Pyrrol	Et	H	Me	<b>24f</b>	60 ( <b>25f</b> )	<1
7	1-Me- <i>H</i> -Pyrrol	Me	H	H	<b>24a</b>	45 ( <b>25g</b> )	<1
8	1-Me- <i>H</i> -Pyrrol	Me	H	Ph	<b>24b</b>	68 ( <b>25h</b> )	21 ( <b>27h</b> )
9	1-Me- <i>H</i> -Pyrrol	Et	H	Me	<b>24f</b>	16 ( <b>25i</b> )	5 ( <b>27i</b> )
10	1-Ph- <i>H</i> -Pyrrol	Me	H	H	<b>24a</b>	<1 <sup>[b]</sup>	<1

[a ] Reaktionsbedingungen: Bei 200°C für 5min unter Mikrowellenbedingungen; [b] Arbeitskreisinternes Ergebnis.

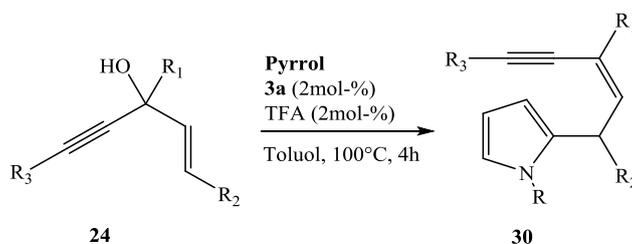
Analoge Umsetzungen mit dem biallylischen Alkohol **24g** führen in sehr guten Ausbeuten zu den entsprechenden Indolen (Tabelle 4). Die Umsetzung sehr elektronenarmer und sterisch anspruchsvoller, *N*-substituierter Pyrrole führt, auf Grund der erhöhten Reaktivität des Alkohols **24g**, zu einer ebenfalls sehr guten Ausbeute. Die Bildung entsprechender Regioisomere wird nicht beobachtet, was vermutlich auf eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit des stark elektrophilen Alkohols zurückzuführen ist. Die Styrylgruppe in Position 5 der Indole **28** eignet sich hervorragend für Folgetransformationen, wie bspw. [3+2]-Cyclodimerisierung<sup>57</sup> und Photocyclisierung<sup>58</sup> oder auch die im Ausblick (**Kap. 2.2.6**) näher erläuterten Möglichkeiten der 1,5-H-Verschiebung sowie diverse Cycloadditionen.

**Table 4** Indolbildung aus biallylischen Alkoholen

Nr.	Pyrrol	Ausbeute <b>28</b> [%]	Ausbeute <b>29</b> [%]
1	1- <i>H</i> -Pyrrol	94 <sup>[a]</sup> ( <b>28a</b> )	<1
2	1-Ph- <i>H</i> -Pyrrol	96 <sup>[a]</sup> ( <b>28b</b> )	<1
3	1-pCl-Ph- <i>H</i> -Pyrrol	92 <sup>[a]</sup> ( <b>28c</b> )	<1

[a] Analytisch bestimmte Ausbeute.

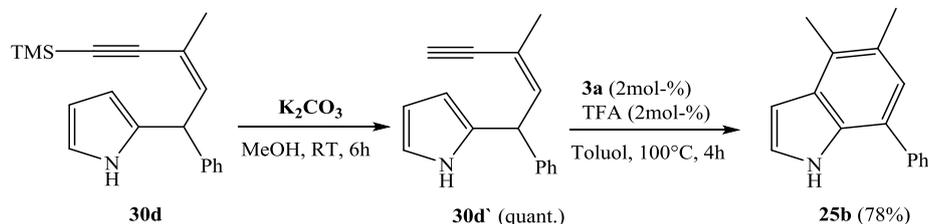
Werden interne, tertiäre 1-Vinylpropargylalkohole mit Pyrrolen umgesetzt, so kommt es zur rutheniumkatalysierten Allylierung der Nukleophile und somit zur Bildung der entsprechenden (*Z*)-Enine (Tabelle 5). Die Cyclisierung zum Indol konnte in keinem Fall beobachtet werden, was auf die zwingende Notwendigkeit eines terminalen Protons für den Cyclisierungsschritt hinweist.

**Table 5** Rutheniumkatalysierte Allylierung

Nr.	Pyrrol	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	<b>24</b>	Ausbeute <b>30</b> [%]
1	1- <i>H</i> -Pyrrol	Me	Ph	Ph	<b>24h</b>	81 (( <i>Z</i> )- <b>30a</b> )
2	1- <i>H</i> -Pyrrol	Me	Ph	Me	<b>24i</b>	51 (( <i>Z</i> )- <b>30b</b> )
3	1- <i>H</i> -Pyrrol	Me	Ph	Hex	<b>24j</b>	97 (( <i>Z</i> )- <b>30c</b> )
4	1- <i>H</i> -Pyrrol	Me	Ph	TMS	<b>24k</b>	77 (( <i>Z</i> )- <b>30d</b> )
5	1-Methyl- <i>H</i> -Pyrrol	Me	Ph	Ph	<b>24h</b>	60 (( <i>Z</i> )- <b>30e</b> )
6	1-(2-Aminophenyl)pyrrol	Me	Ph	Me	<b>24i</b>	40 (( <i>Z</i> )- <b>30f</b> )
7	1-(2-Aminophenyl)pyrrol	Me	Ph	Ph	<b>24h</b>	44 (( <i>Z</i> )- <b>30g</b> )

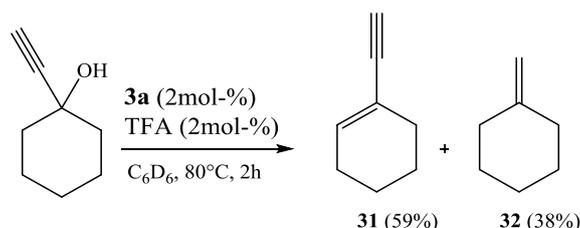
Um zu zeigen, dass eine spontane Cyclisierung terminaler (*Z*)-Enine **30** in Abwesenheit des Katalysators oder des Co-Katalysators auszuschließen ist, wurde die in **Schema 18**

dargestellte Testreaktion durchgeführt. Nach der Entschützung des internen (Z)-Enins **30d** kann **30d'** quantitativ isoliert werden. Eine spontane Cyclisierung findet nicht statt. Jedoch kann das terminale Enin **30d'** rutheniumkatalysiert zum Indol **25b** cyclisiert werden (**Schema 18**).



**Schema 18** Rutheniumkatalysierte Enincyclisierung.<sup>7</sup>

Die rutheniumkatalysierte Umsetzung des terminalen Ethinylcyclohexanols in Abwesenheit eines geeigneten Nucleophils führt zu einer Mischung aus dem konjugierten Enin **31** und dem CO-verkürzten Alken **32**, was die Bildung eines intermediären Allenylidenkomplexes vermuten lässt (**Schema 19**).<sup>59,60</sup>

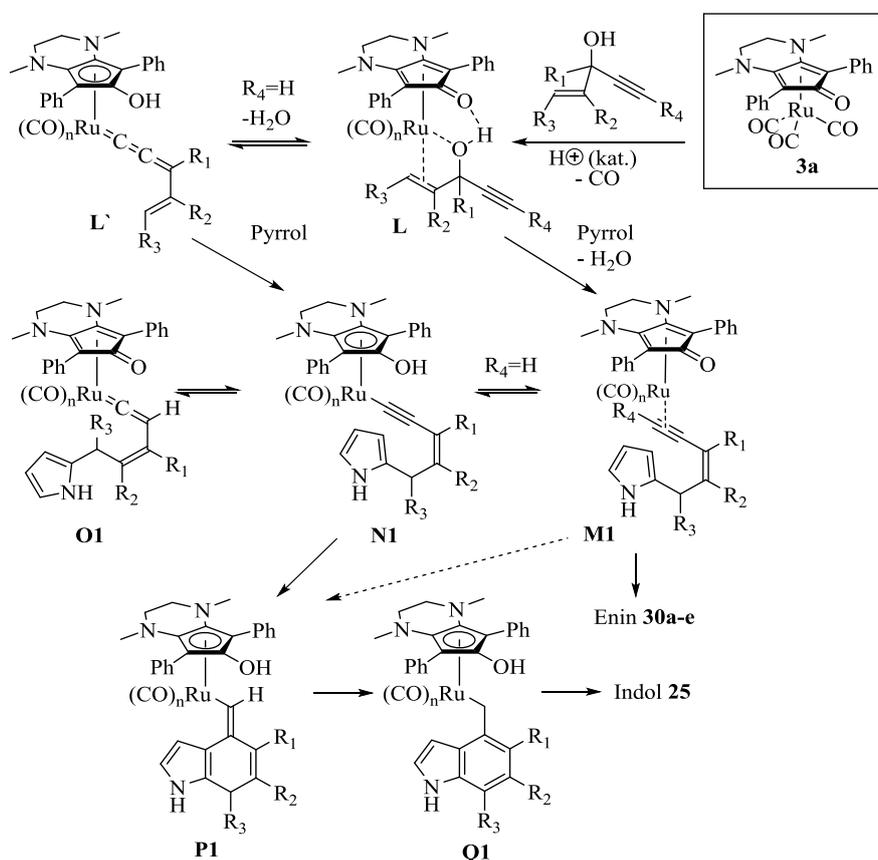


**Schema 19** Rutheniumkatalysierte Transformation tertiärer Propargylalkohole in Abwesenheit eines geeigneten Nucleophils.<sup>7</sup>

Unter Berücksichtigung bisheriger, arbeitskreisinterner Untersuchungen<sup>6,8</sup> wurde der in **Schema 20** dargestellte Mechanismus zur Indolbildung postuliert. Demnach kommt es zunächst zu der Bildung einer chelatisierenden Substratkoordination in **L**. Dieser Schritt ist für die initiale Transformation entscheidend und gelingt nur bei Vorhandensein einer basischen Koordinationsstelle am elektronisch gekoppelten Liganden im Komplex. Die Komplexe **2a** und **16** weisen entsprechend schwächere Akzeptoreigenschaften bezüglich der Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen auf und verhalten sich unreaktiv.<sup>5</sup> Die arbeitskreisintern durchgeführte, rutheniumkatalysierte Umsetzung von 1-Ethinylcyclohex-1-en **31** mit Pyrrol führt zu keiner Reaktion.<sup>5</sup> Daher kann ein potentieller Reaktionsweg über die initiale Bildung konjugierter Enine ausgeschlossen werden. Durch den Angriff des Nucleophils am chelatisierten 1-Vinylpropargylalkohol im  $\pi$ -Komplex **L** kommt es zur Wasserabspaltung sowie zu der Bildung des  $\pi$ -Komplexes **M1**, aus dem die sterisch weniger gehinderten (Z)-Enine **30** hervorgehen. Interne Substrate werden unter den Standardbedingungen (Tabelle 2) nicht weiter umgesetzt. Ähnliche, rutheniumkatalysierte Transformationen von Allylalkoholen und entsprechende goldkatalysierte Umsetzungen von 3-Silyloxy-1,4-eninen sind bekannt.<sup>22,61</sup>

Das Ergebnis in **Schema 19** weist darauf hin, dass im Fall der Umsetzung terminaler 1-Vinylpropargylalkohole ein internes Gleichgewicht zwischen dem  $\pi$ -Komplex **L** und dem

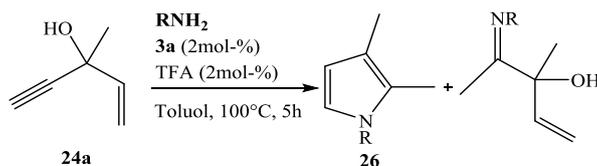
Allenyldenkomplex **L'** denkbar wäre. Der Angriff des Nucleophils würde demnach direkt zur Bildung des Alkynyl-Komplexes **N1** führen. Dieser befindet sich im internen Gleichgewicht mit dem  $\pi$ -Komplex **M1** und dem Vinyliden-Komplex **O1**. Von ähnlichen Gleichgewichten wurde bereits berichtet.<sup>19,20,60</sup> Die folgende Cyclisierung könnte durch intramolekulare Protonierung der Dreifachbindung aus dem  $\pi$ -Komplex **M1** oder aus dem Alkynyl-Komplex **N1** hervorgehen. Letzteres erscheint wahrscheinlicher, da die Cyclisierung bei Transformationen interner Substrate nicht beobachtet wurde. Es kommt zur Bildung des Alkenyl-Komplexes **P1**. Eine Folge aus formaler 1,5-H-Verschiebung und reduktiver Eliminierung des Produktes aus dem Komplex **Q1** führt zur Regeneration der aktiven Katalysator-Spezies. Die Verwendung eines sauren Additivs ist nicht zwingend notwendig, führt jedoch zur Beschleunigung der Reaktion und damit zu einer verbesserten Produktausbeute. Vermutlich wird durch die Protonierung der Carbonylgruppe des Liganden die Elektrophilie des Ruthenium-Zentrums erhöht. Zusätzlich wird der Dehydratisierungsschritt begünstigt.<sup>7</sup>



**Schema 20** Postulierter Mechanismus zur Bildung der Enine 30a-e Indole 25.

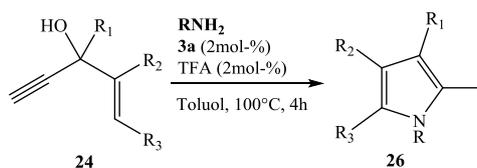
### (c) Untersuchungen zur Anwendungsbreite der Pyrrolbildung

In früheren Untersuchungen im Arbeitskreis wurde 3-Methylpent-1-en-4-in-3-ol **24a** jeweils mit Benzylamin und Anilin umgesetzt, wobei die Pyrrole **26** nur in Spuren zugänglich waren. Anilin reagierte bei 100°C kaum, wohingegen die Reaktion mit dem nukleophileren Benzylamin hauptsächlich über die Markovnikov-Addition zur Bildung des korrespondierenden Imins führte (**Schema 21**).



**Schema 21** Umsetzung von 24a mit Anilin oder Benzylamin.

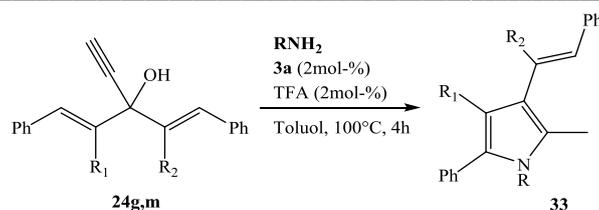
Für die Optimierung und die Untersuchungen zur Anwendungsbreite der rutheniumkatalysierten Pyrrolbildung wurden die allgemeinen Reaktionsbedingungen der Tabelle 2 entnommen und die Substitutionsmuster am Amin und am 1-Vinylpropargylalkohol variiert (Tabelle 6). Um die geringe Nukleophilie des Anilins zu kompensieren, wurden entsprechende Derivate mit einer zweiten, labil koordinierenden Donorfunktion umgesetzt (Tabelle 6, Einträge 3 bis 7). Diese führen vermutlich zu einer entropisch günstigen Präkoordination am Katalysatorkomplex und initialisieren die Allylsubstitution am Vinylpropargylalkohol, wodurch die Pyrrole in höheren Ausbeuten erhalten werden. Auch der Einsatz höherer Temperaturen unter Mikrowellenbedingungen führt zu einer deutlichen Ausbeutesteigerung. Beim Einsatz des an der Doppelbindung phenylierten 1-Vinylpropargylalkohols **24b** ist im Vergleich zu der Umsetzung mit **24a** ein leichter Zuwachs zu erkennen, was vermutlich auf die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit der initialen Allylsubstitution in benzyliischer Position zurückzuführen ist (Tabelle 6, vgl. Einträge 1 und 8 bzw. 6 und 9). Bezüglich der Position der zweiten, labil koordinierenden Donorfunktion lässt sich die Steigerung der Ausbeute in der Reihenfolge Anilin < *p*- < *m*- < *o*- Pyrrolylanilin beobachten (Tabelle 6, Einträge 8 bis 12). Dieser Vergleich zeigt, dass die Reaktivität der Amine mehr von koordinativen, als von elektronischen Gegebenheiten abhängt.

**Tabelle 6** Rutheniumkatalysierte Pyrrolbildung

Nr.	RNH <sub>2</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	<b>24</b>	Ausbeute <b>26</b> [%]	
1		x = H	Me	H	H	<b>24a</b>	<1 ( <b>26a</b> ) <sup>[e]</sup>
2		x = H	Me	H	H	<b>24a</b>	19 ( <b>26a</b> ) <sup>[a]</sup>
3		x = <i>p</i> -NO <sub>2</sub>	Me	H	H	<b>24a</b>	25 ( <b>26b</b> ) <sup>[a]</sup>
4		x = <i>o</i> -CO <sub>2</sub> Me	Me	H	H	<b>24a</b>	30 ( <b>26c</b> ) <sup>[e]</sup>
5		x = <i>o</i> -OMe	Me	H	H	<b>24a</b>	29 ( <b>26d</b> ) <sup>[e]</sup>
6		x = <i>o</i> -Pyrrol	Me	H	H	<b>24a</b>	31 / 65 <sup>[b]</sup> ( <b>26e</b> )
7		x = <i>o</i> -Pyrrol	Et	H	Me	<b>24f</b>	18 ( <b>26f</b> )
8		x = H	Me	H	Ph	<b>24b</b>	31 ( <b>26g</b> ) <sup>[e]</sup>
9		x = <i>o</i> -Pyrrol	Me	H	Ph	<b>24b</b>	56 ( <b>26h</b> )
11		x = <i>m</i> -Pyrrol	Me	H	Ph	<b>24b</b>	43 ( <b>26i</b> )
12		x = <i>p</i> -Pyrrol	Me	H	Ph	<b>24b</b>	33 ( <b>26j</b> )
13		x = H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		Ph	<b>24l</b>	51 ( <b>26k</b> ) <sup>[e]</sup>
14		R = CH(Ph) <sub>2</sub>	Me	H	H	<b>24a</b>	18 ( <b>26l</b> ) <sup>[e]</sup>
15		R =	Me	H	H	<b>24a</b>	26 ( <b>26m</b> ) <sup>[a,c,d]</sup>
16		R = Bn	Me	H	Ph	<b>24b</b>	37 ( <b>26n</b> ) <sup>[e]</sup>
17		R = 2-Pyridin	Me	H	Ph	<b>24b</b>	34 ( <b>26o</b> ) <sup>[e]</sup>
18		R = Phenethyl	Me	H	Ph	<b>24b</b>	35 ( <b>26p</b> ) <sup>[e]</sup>
19		R =	Me	H	Ph	<b>24b</b>	31 ( <b>26q</b> )

[a] Reaktionsbedingungen: Bei 200°C für 5min unter Mikrowellenbedingungen; [b] Reaktionszeit: 48h; [c] Das Amin wurde in situ aus RNH<sub>3</sub>Cl und TEA generiert. [d] Racemisierung während der Reaktion. [e] Arbeitskreisinternes Ergebnis.

Stark verbesserte Ausbeuten sind bei analogen Transformationen biallylischer Alkohole zu beobachten, was auf die im Vergleich höhere Elektrophilie zurückzuführen ist. Die starre Konformation des Alkohols **24m** erweist sich als zusätzlich vorteilhaft (Tabelle 7). Anilin und Benzylamin reagieren bereits ohne die Substitution mit zusätzlichen Donorfunktionen in sehr guten Ausbeuten. Bezüglich des Substitutionsmusters am Anilin lässt sich eine leichte Ausbeutesteigerung in der Reihenfolge *o*-OMe- < *o*-OH- < *o*-Br- < *o*-NO<sub>2</sub>- < *o*-H-Anilin beobachten (Tabelle 7, Einträge 2 bis 6). Auch hier eignet sich die Styrylgruppe in Position 2 der Pyrrole **33** für mögliche Folgetransformationen, die im Ausblick (**Kap. 2.2.6**) näher erläutert werden.

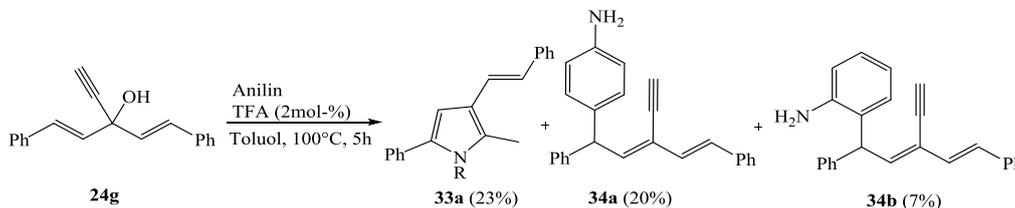
**Tabelle 7** Pyrrolbildung aus biallylischen Alkoholen

Nr.	RNH <sub>2</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	24	Ausbeute 33 [%]
1			-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	24m	74 (33a) <sup>[c]</sup>
2		H	H	24g	68 (33b)
3		H	H	24g	56 (33c)
4		H	H	24g	51 (33d)
5		H	H	24g	50 (33e)
6		H	H	24g	42 (33f)
7		H	H	24g	16 (33g)
8			-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	24m	60 (33h) <sup>[a]</sup>
9		H	H	24g	58 (33i) <sup>[a]</sup>
10		H	H	24g	58 (33j) <sup>[b,d]</sup>
11			-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	24m	74 (33k) <sup>[c]</sup>
12		H	H	24g	65 (33l)
13		H	H	24g	79 (33m)
14		H	H	24g	56 (33n)
15		H	H	24g	60 (33o)
16		H	H	24g	61 (33p)
17		H	H	24g	59 (33q)
18		H	H	24g	55 (33r) <sup>[b,d]</sup>
19		H	H	24g	54 (33s)
20		H	H	24g	51 (33t)
21		H	H	24g	53 (33u)
22		H	H	24g	43 (33v)
23		H	H	24g	38 (33f)

[a] Reaktionsbedingungen: Bei 200°C für 5min unter Mikrowellenbedingungen; [b] Das Amin wurde in situ aus RNH<sub>3</sub>Cl und TEA generiert. [c] Arbeitskreisinternes Ergebnis. [d] Racemisierung während der Reaktion.

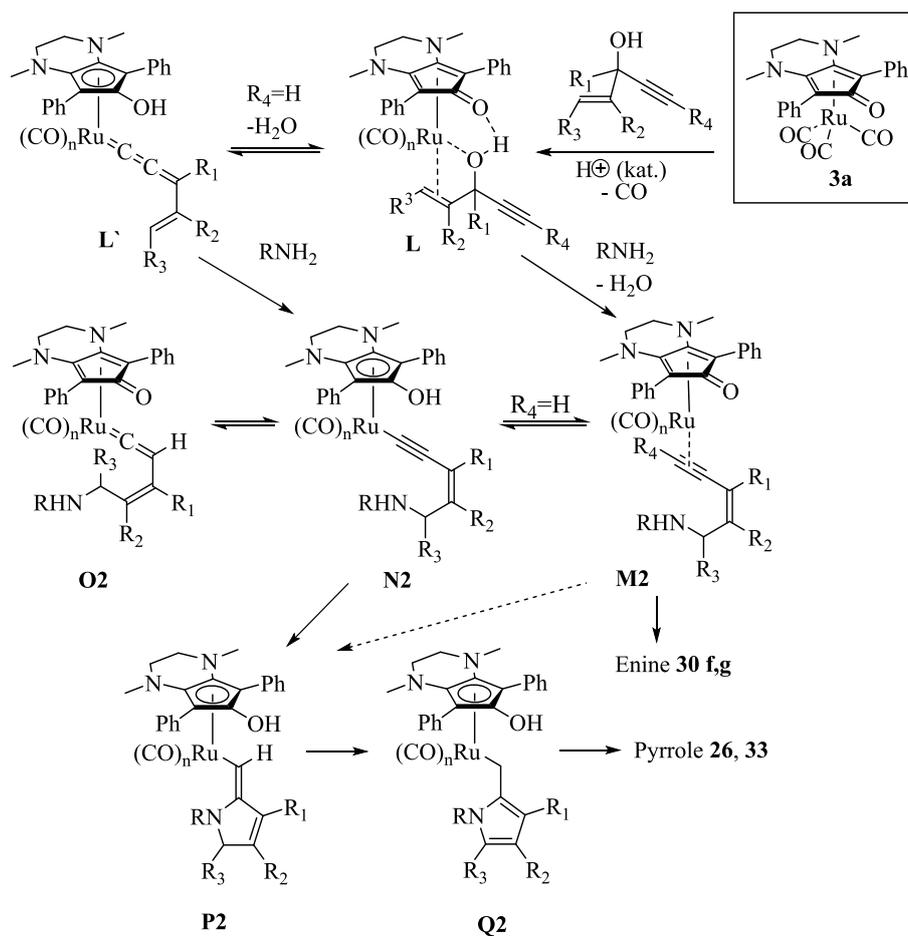
In Abwesenheit des Co-Katalysators TFA ist die Pyrrolbildung in geringeren Ausbeuten zu beobachten, wohingegen sie in Abwesenheit des Ruthenium-Katalysators **3a** gänzlich

ausbleibt. Eine Ausnahme bildet die Umsetzung von Anilin mit dem biallylischen Alkohol **24g** unter sauren Bedingungen. Hier ist, neben der Pyrrolbildung in verminderter Ausbeute, die Bildung der *ortho*- und *para*-allylierten Aniline **34a** und **34b** zu beobachten, die in Anwesenheit des Katalysators nicht detektiert werden (**Schema 22**).



**Schema 22** Spontane Allylierungs-/Cyclisierungsreaktion.

Der postulierte Mechanismus zur Pyrrolbildung verläuft analog zu dem der Indolbildung und ist in **Schema 23** dargestellt. Durch den Angriff des primärenamins am  $\pi$ -Komplex **L** kommt es zur Wasserabspaltung und zur Bildung des  $\pi$ -Komplexes **M2**, aus dem im Fall interner Substrate die sterisch weniger gehinderten (*Z*)-Enine **30f** und **30g** hervorgehen. Bei der Transformation terminaler 1-Vinylpropargylalkohole könnte der Angriff des Amins am Allenylidenkomplex **L'** erfolgen und direkt zur Bildung des Alkynyl-Komplexes **N2** führen. Dieser befindet sich wiederum mit dem  $\pi$ -Komplex **M2** und dem Vinyliden-Komplex **O2** im internen Gleichgewicht. Die Folge aus Cyclisierung (**P2**), formaler 1,5-H-Verschiebung und reduktiver Eliminierung (**Q2**) würde demnach zur Freisetzung der aktiven Katalysatorspezies und der entsprechenden Pyrrole **26** und **33** führen. Auch hier ist das saure Additiv nicht zwingend notwendig, trägt aber zur Beschleunigung der Reaktion und damit zur Ausbeutesteigerung bei.<sup>7</sup>



**Schema 23** Postulierter Mechanismus zur Bildung der Enine 30 f,g und der Pyrrole **26** und **33**.

Durch die rutheniumkatalysierte Transformation sekundärer Allylamine ist die Erweiterung der Allylierungs/Cyclisierungs-Sequenz um eine [3,3]-sigmatrope Umlagerung und damit die Funktionalisierung der Methylgruppe in Position 2 möglich (Tabelle 8). Diese Sequenz ist limitiert auf die Umsetzung basischer, sekundärer Allylamine. Die aus primären Allylaminen gebildeten Pyrrole lagern nicht um (Tabelle 7, **33t**). Die Pyrrolbildung aus *N*-Allylanilinen wird nicht beobachtet.

**Tabelle 8** Allylierungs/Cyclisierungs/Umlagerungs-Sequenz

Nr.		Ausbeute <b>35</b> [%]
1	Benzylallylamin	50 ( <b>35a</b> ) <sup>[a]</sup>
2	Phenethylallylamin	39 ( <b>35b</b> ) <sup>[a]</sup>

[a] Arbeitskreisinternes Ergebnis.

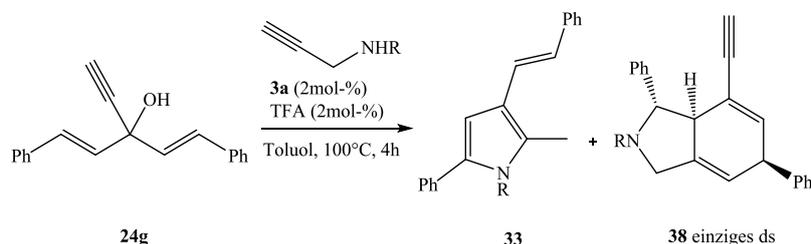
Im Fall der Umsetzung von Benzylallylamin mit dem biallylischen Alkohol **24g** kommt es neben der Cyclisierung zum Pyrrol **36c** zu einer [4+2]-Cycloaddition zum Tetrahydroindol **37a** (Tabelle 9). Die entsprechende Umsetzung des weniger nukleophilen Phenylallylamins führt sogar ausschließlich zur Bildung des Tetrahydroindols **37b**. Demnach tritt hier die [4+2]-Cycloaddition nach der initialen Allylsubstitution schneller ein, als die Cycloisomerisierung. Im Fall des cyclischen Alkohols **24m** wird, bedingt durch die sterischen Gegebenheiten, nur die Bildung des Pyrrols beobachtet.

**Tabelle 9** Allylierung/Cyclisierung/Umlagerung bzw. Allylierung/Cycloaddition biallylischer Alkohole mit Allylaminen

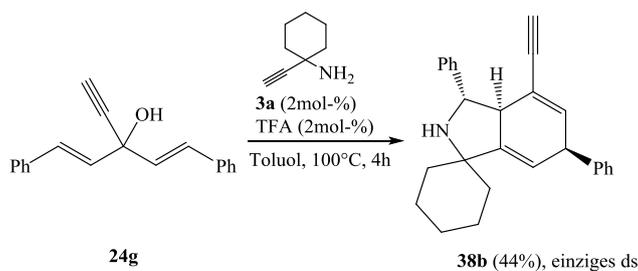
Nr.		R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	<b>24</b>	Ausbeute <b>36</b> [%]	Ausbeute <b>37</b> [%]
1	Benzylallylamin <sup>62</sup>	H	H	<b>24g</b>	13 ( <b>36a</b> )	47 ( <b>37a</b> )
2	Benzylallylamin	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		<b>24m</b>	72 ( <b>36b</b> )	-
3	Phenylallylamin	H	H	<b>24g</b>	-	50 ( <b>37b</b> )

Die Bildung vergleichbarer Cycloadditionsprodukte wird bei der Umsetzung sekundärer Propargylamine beobachtet. Die rutheniumkatalysierte Transformation von *N*-Phenylpropargylamin führt wegen der geringeren Nukleophilie ausschließlich zur Bildung des Diels-Alder-Produktes **38a**. Die entsprechende Umsetzung von *N*-Benzylpropargylamin führt über die Sequenz aus Allylierung, Cyclisierung und Propargylsubstitution zur Bildung des Pyrrols **33i** und des tertiären *N,N*-Dibenzylpropargylamins<sup>d</sup> (**Tabelle 10**). Mit dem sterisch anspruchsvollen 1-Ethynylcyclohexan-1-amin wird einzig das Tetrahydroindol **38b** gebildet (**Schema 24**).

<sup>d</sup> Rohspektrum: Pyrrol **33i** : Dibenzylpropargylamin = 1 : 2.5

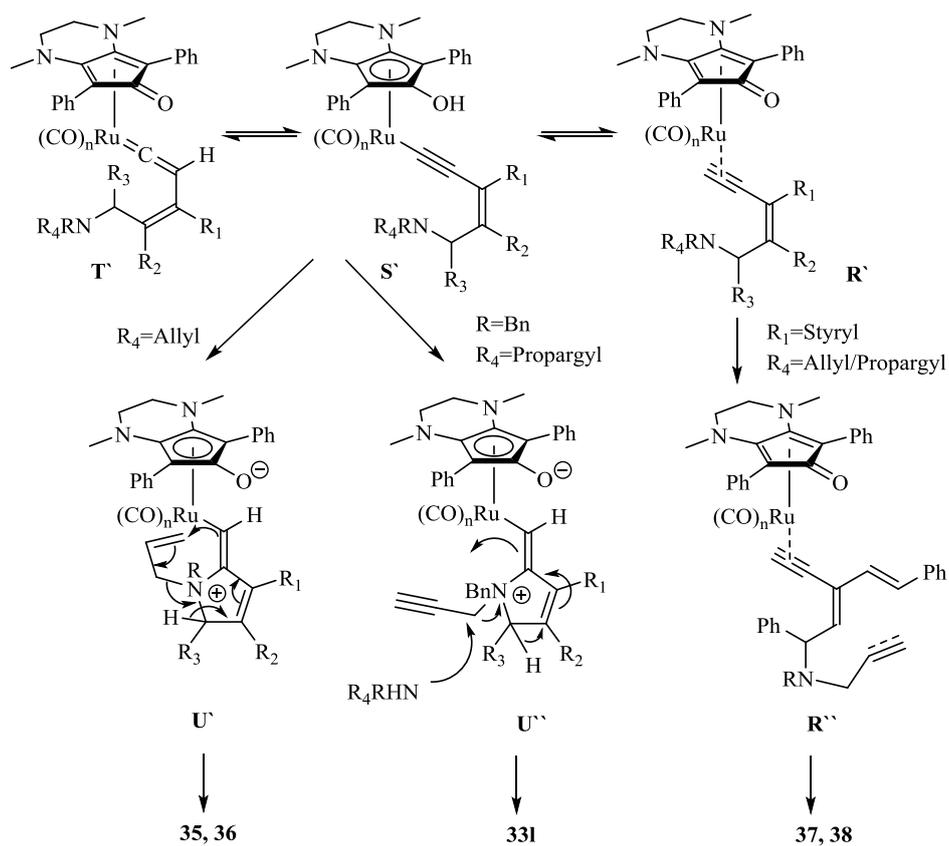
**Tabelle 10** Allylierung/Cyclisierung/Umlagerung bzw. Allylierung/Cycloaddition biallylischer Alkohole mit Propargylaminen

Nr.		Ausbeute <b>33</b> [%]	Ausbeute <b>38</b> [%]
1	<i>N</i> -Phenylpropargylamin <sup>63</sup>	-	59 ( <b>38a</b> )
2	<i>N</i> -Benzylpropargylamin <sup>64</sup>	26 ( <b>33I</b> )	-

**Schema 24** Allylierungs/Cyclisierungs-Sequenz mit Propargylaminen

Die Kopplungskonstanten der Produkte **37** und **38** weisen darauf hin, dass die syn-Cycloaddition von der weniger gehinderten Seite stattfindet, wobei das endo-Isomer als Hauptprodukt gebildet wird. Für die Zuordnungen wurden die korrespondierenden Dihedral-H-C-C-H-Winkel aus den energetisch minimalisierten MM2-Kraftfeld-Modellen generiert und durch NOESY-Experimente bestätigt.

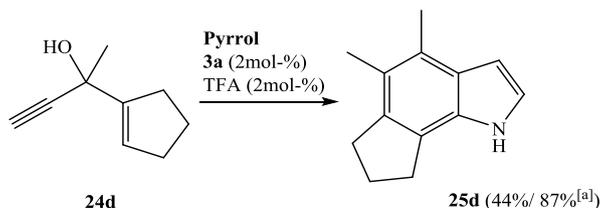
Die postulierten Mechanismen zur Transformation von Allyl- und Propargylaminen sind in **Schema 25** dargestellt. Die Transformation sekundärer Allylamine führt, ausgehend von dem zwitterionischen Komplex  $\text{U}^{\ominus}$ , nach einer [3,3]-sigmatropen Umlagerung zur reduktiven Eliminierung der Pyrrole **35** und **36**. Die Transformationen von *N*-Benzylpropargylamin führen, ausgehend vom zwitterionischen Komplex  $\text{U}^{\ominus}$ , über die Sequenz aus Propargylsubstitution, 1,5-H-Shift und reduktiver Eliminierung zur Bildung des Pyrrols **33I**. Der Enin-Komplex  $\text{R}^{\ominus}$ , der aus dem Alkohol **24g** und sekundären Allyl- oder Propargylaminen entstanden ist, bildet stattdessen die korrespondierenden Diels-Alder-Produkte **37** und **38**.



**Schema 25** Postulierter Mechanismus zur Transformation von Dibenzyl-, Allyl- und Propargylaminen.

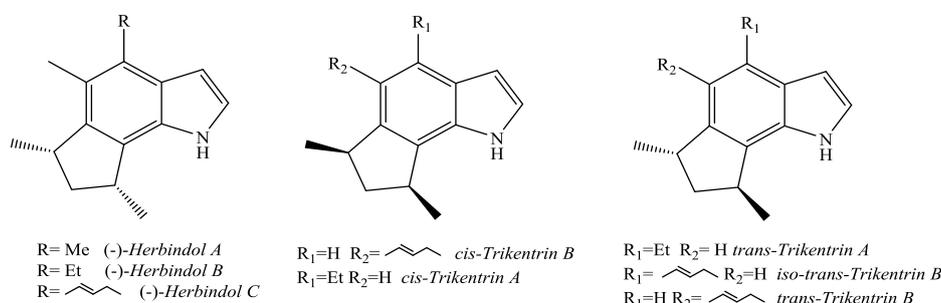
(d) Anwendung in der Naturstoffsynthese

Die vorgestellten rutheniumkatalysierten Transformationen ermöglichen die Darstellung von vollständig funktionalisierten Indolen und Pyrrolen aus einfachen und wohlfeilen Edukten. Ziel ist es, dieses Verfahren in Synthesen von Naturstoffen und deren Analoga einzusetzen. Die Darstellung des Indols **25d** gelingt, speziell unter Mikrowellenbedingungen, in einer guten Ausbeute (**Schema 26**). Diese Reaktion soll als Modellreaktion dienen und den Schlüsselschritt in der Totalsynthese des cytotoxischen Schwammalkaloids Herbindol A und diverser Analoga bilden (**Abb. 9**).



**Schema 26** Darstellung eines Herbindol A-Analogons.<sup>e</sup>

Herbindole<sup>65</sup> leiten sich strukturell von den bisher intensiver untersuchten Trikentrienen<sup>65</sup> ab. Es handelt sich hierbei um eine Serie von strukturell ähnlichen, polyalkylierten Cyclopent[*g*]indolen, welche aus dem westaustralischen Schwamm *Axinella sp.* isoliert wurden. Sie weisen eine Zytotoxizität gegenüber KB<sup>f</sup> Zellen auf und sind gegenüber allgemeinen Fischantifeedanten<sup>g</sup> aktiv, wohingegen Trikentriene eine wachstumsinhibierende Aktivität gegen das *Gram*-positive Bakterium *Bacillus subtilis* aufweisen (**Abb. 9**).<sup>66</sup>



**Abb. 9** Struktur verschiedener Herbindole und Trikentriene.

Seit Capon et al. 1986 diese Gruppe neuer Indolalkaloide zum ersten Mal isoliert haben, besteht ein andauerndes Interesse an deren Totalsynthese. 1992 entwickelten Natsume<sup>66</sup> et al. eine 16-stufige Synthese von (+)-Herbindol A, ausgehend von (*S,E*)-3-Bromacrylat. Im Jahre 2007 wurde durch Kerr<sup>67</sup> et al. von einer 18-stufigen racemischen Synthese, ausgehend von 4-Amino-3-(2,2-dimethoxy-ethyl)phenol, berichtet. 2009 publizierten Buszek<sup>68</sup> et al. schließlich eine 9-stufige racemische Synthese, ausgehend von 3,4-Dimethylanilin.

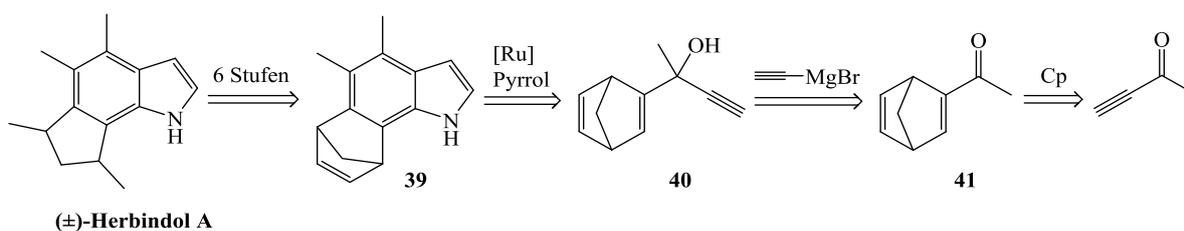
<sup>e</sup> [a] Reaktionsbedingungen: Bei 200°C für 5min unter Mikrowellenbedingungen

<sup>f</sup> Die Linie KB ist als eine Unterzelle der universellen keratinbildenden Krebszelllinie HeLa bekannt.

<sup>g</sup> Antifeedant: Substanz, die einen Schaderreger vom Fraß abhält, aber nicht direkt tötet

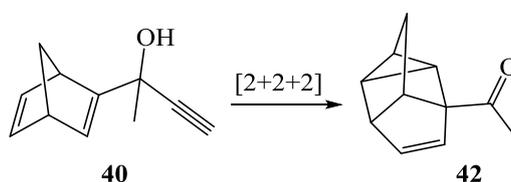
Auf Grundlage der Modellreaktion (**Schema 26**) wurden verschiedene, geeignete Cyclisierungsprecursoren dargestellt und entsprechende Retrosynthesen zur Darstellung von Herbindol A entwickelt.

In **Schema 27** wird zunächst eine 9-stufige Totalsynthese von ( $\pm$ )-Herbindol A vorgestellt. Demnach könnte mittels Rutheniumkatalyse das Indol **39** hergestellt werden, welches in einer Folge aus Schützung, Dihydroxilierung, Diolsplaltung und Reduktion zum ( $\pm$ )-Herbindol A führen könnte. Ausgehend von 3-Butin-2-on ist der 1-Vinylpropargylalkohol **40** nach einer Diels-Alder-Reaktion und anschließender Acetylidaddition in zwei Stufen zugänglich. Die darauffolgende rutheniumkatalysierte Cyclisierung zum Indol **39** bleibt jedoch aus, was auf den sterischen Anspruch des Bicyclus zurückzuführen ist.



**Schema 27** Retrosynthese von ( $\pm$ )-Herbindol A in 9 Stufen.

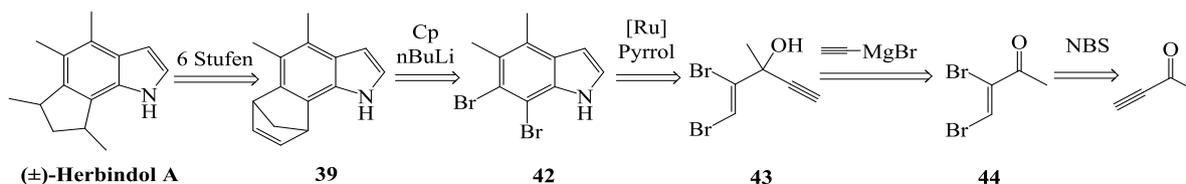
Variationen der Reaktionsbedingungen, Katalysatoren und Co-Katalysatoren führen zu keiner Verbesserung. Bei 145°C wird 3-Butin-2-on schließlich eliminiert und reagiert mit Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien im Sinne einer Homo-Diels-Alder Reaktion zum Keton **42** (**Schema 28**). Diese [2+2+2]-Cycloaddition ist bisher nur unter dem katalytischen Einfluss von Cobalt oder Nickel bekannt.<sup>69</sup>



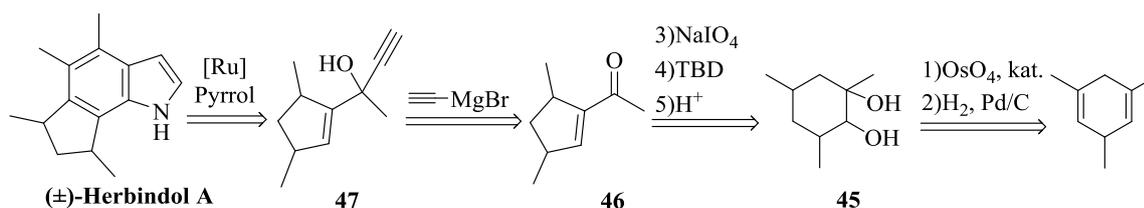
**Schema 28** Homo-Diels-Alder Reaktion.

Die Retrosynthese in **Schema 29** zeigt eine 10-stufige Synthese von ( $\pm$ )-Herbindol A. Ausgehend von 3-Butin-2-on ist der 1-Vinylpropargylalkohol **43** durch Bromierung der Dreifachbindung und anschließende Acetylidaddition erhältlich. Die untersuchte rutheniumkatalysierte Transformation könnte durch Umsetzung von **43** mit Pyrrol zum Indol **42** führen. Dieses sollte dann, über eine Arin-Zwischenstufe, mittels Diels-Alder Reaktion in das Indol **39** überführbar sein.<sup>70</sup> Die rutheniumkatalysierte Umsetzung von **43** mit Pyrrol führt unter Standardbedingungen<sup>h</sup> jedoch zur Zersetzung des Edukts. Weitere Optimierungsversuche konnten im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

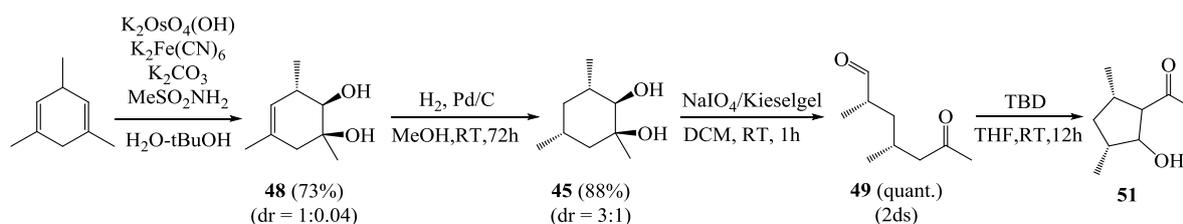
<sup>h</sup> **3a** (2mol-%), TFA (2mol-%), Toluol, 100°C, 5h



Die Retrosynthese in **Schema 30** zeigt letztendlich eine 7-stufige Synthese von (±)-Herbindol A. Ausgehend von 1,3,5-Trimethylcyclohexa-1,4-dien liefert die Sequenz aus Dihydroxylierung, Hydrierung, Diolsplaltung, Aldolkondensation und Acetylidaddition den Cyclisierungsprecursor **47**.



1,3,5-Trimethylcyclohexa-1,4-dien - leicht durch die Birch Reduktion aus dem günstigen Mesitylen darstellbar<sup>71</sup> - wird mit OsO<sub>4</sub> in einer Ausbeute von 73% zum Diol **48** dihydroxyliert und anschließend mittels palladiumkatalysierter Hydrierung reduziert. Das vicinale Diol **45** wird dann in einer quasi heterogen katalysierten Reaktion mit immobilisiertem *Natriumperiodat* auf *Kieselgel* quantitativ zum Ketoaldehyd **49** gespalten.<sup>72</sup> Dieser ist stark oxidationsempfindlich und reagiert bereits an der Luft zur entsprechenden Säure **50**. Mittels TBD<sup>i</sup>-katalysierter, intramolekularer 5-(enolexo)-exo-trig Aldol-Reaktion kann im Anschluss das β-Hydroxyketon **51** erhalten werden (**Schema 31**).<sup>73</sup>



Eine vollständige Charakterisierung von **51** und die Durchführung der abschließenden Untersuchungen waren im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht mehr möglich. Vermutlich könnte **51** durch eine Eliminierungsreaktion mit *para*-Toluolsulfonsäure in guter Ausbeute zur Bildung von **46** führen. Analog zu der Darstellung der 1-Vinylpropargylalkohole **24** könnte daraufhin der Cyclisierungsprecursor **47** mit Ethynylmagnesiumbromid synthetisiert werden. Die finale Darstellung von (±)-Herbindol A würde abschließend rutheniumkatalysiert in der Transformation von **47** mit Pyrrol unter Standardbedingungen<sup>j</sup> zum Erfolg führen.

<sup>i</sup> 1,5,7-Triazabicyclo-[4.4.0]dec-5-en

<sup>j</sup> **3a** (2mol-%), TFA (2mol-%), Toluol, 100°C, 5h

## 2.2.5 Zusammenfassung

Die außergewöhnliche Fähigkeit der Ruthenium-Cyclopentadienonkomplexe zur Katalyse neuartiger und effizienter Umwandlungen hat die Entwicklung wertvoller Synthesemethoden ermöglicht. So konnte gezeigt werden, dass Indole durch eine Allylierungs/Cyclisierungs-Reaktion von Pyrrolen mit terminalen, tertiären 1-Vinylpropargylalkoholen einfach generiert werden können. Durch den analogen Mechanismus mit primären und sekundären Aminen gelingt darüber hinaus die Darstellung funktionalisierter Pyrrole.

Zu Beginn wurden die Reaktionsbedingungen in einem umfangreichen Screening verschiedener Additive, Temperaturen und Lösemittel festgelegt. Daraufhin folgten die Untersuchungen zur Indol- und Pyrrolbildung. Durch systematische Variationen der Substitutionsmuster der 1- Vinylpropargylalkohole und der entsprechenden Nukleophile wurden essentielle Erkenntnisse zur Aufklärung der Reaktionsmechanismen zusammengetragen. Die Funktionalisierungen der Pyrrole in Position 2 erfolgten durch die Erweiterung der Allylierungs/Cyclisierungs-Sequenz. Durch den Anschluss einer [3,3]-sigmatropen Umlagerung gelingt die Funktionalisierung der Methylgruppe in Position 2 und durch eine [4+2]-Cycloaddition können strukturell interessante Tetrahydroindole dargestellt werden.

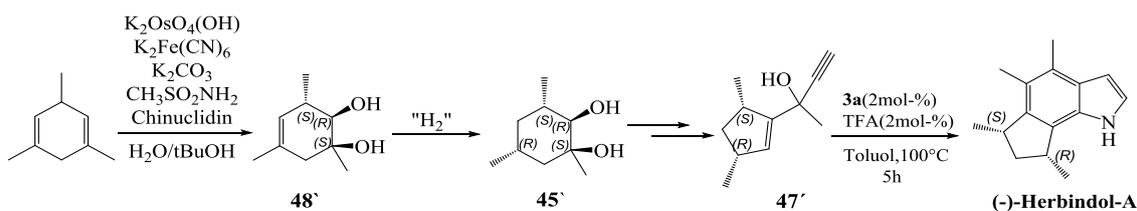
Für die abschließende Demonstration der entwickelten Methode im Rahmen einer Naturstoffsynthese wurden verschiedene Retrosynthesestrategien zur Darstellung von Herbindol A vorgestellt und bearbeitet. Der erfolgversprechendste Syntheseweg in **Schema 30** konnte in den wesentlichen Zügen umgesetzt werden. Die letzten beiden Schritte zur Darstellung des Cyclisierungsprecursors werden aktuell im Arbeitskreis optimiert.

## 2.2.6 Ausblick

Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse bieten Potenzial für Erweiterungen hinsichtlich Selektivität und Folgereaktionen. Eine Auswahl dieser sowie einige mögliche, alternative Synthesewege werden im Folgenden dargelegt.

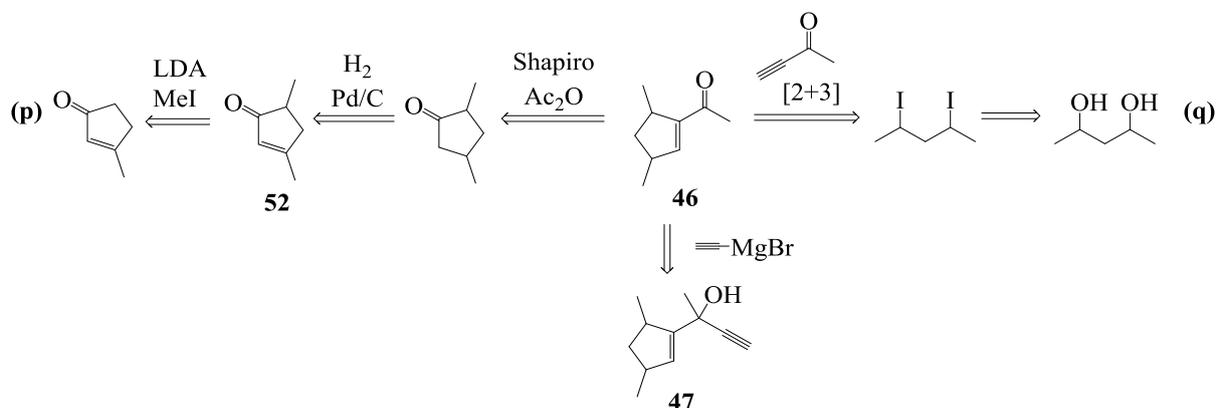
### Synthese von Herbindol A

Die asymmetrische Reaktionsführung zur enantiomerenreinen Darstellung von Herbindol-A ist Teil eines aktuellen Projekts im Arbeitskreis. Durch die Sharpless-Dihydroxylierung ist die diastereoselektive Darstellung des 1,2-Diols **48'** aus dem prochiralen 1,3,5-Trimethylcyclohexa-1,4-dien mit 88% de in einer Ausbeute von 36% möglich.<sup>74</sup> Die heterogen katalysierte Hydrierung mit einem Platinmetall könnte daraufhin zur Darstellung des enantiomerenreinen Diols **45'** führen und das Stereozentrum der zweiten Methylgruppe generieren. Die Folge aus Aldolkondensation und Acetylidaddition würde zur Darstellung des (*R,S*)-Alkohols **47'** führen, der als Cyclisierungsprecursor für die rutheniumkatalysierte Darstellung von (-)-Herbindol A dient (**Schema 32**).



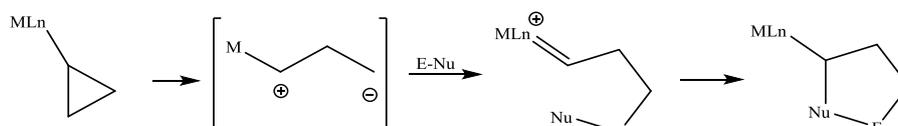
**Schema 32** Retrosynthese von (-)-Herbindol A.

Weitere mögliche Wege zur Darstellung des Cyclisierungsprecursors **47** sind in **Schema 33** zusammengefasst. Ausgehend von 3-Methylcyclopent-2-en-1-on liefert die Folge aus Methylierung, Reduktion und Shapiro-Reaktion mit Essigsäureanhydrid als Elektrophil den Cyclisierungsprecursor **47** (**Schema 33, p**). Der letzte Schritt ist nicht literaturbekannt und bedingt eine intensivere Bearbeitung, die im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgen konnte. Da die Darstellung von ( $\pm$ )-Herbindol A somit in 5 Stufen realisierbar wäre, stellt diese Route eine effiziente Alternative zu dem in **Schema 30** beschriebenen Weg dar.



**Schema 33** Retrosynthese des Cyclisierungsprecursors **47**.

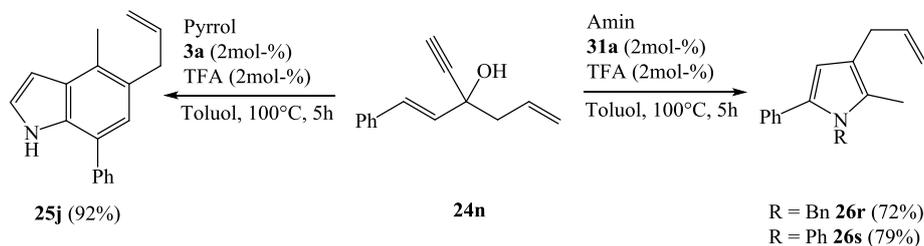
Neben der Stabilisierung oder Aktivierung existierender 1,3-Dipole kann ein elektronenreiches Metallfragment auch ein 1,3-dipolares Verhalten in organischen Verbindungen induzieren (**Schema 34**). Diese Tatsache wird im zweiten möglichen Syntheseweg in (**q**) ausgenutzt (**Schema 33**). Ausgehend von Pentan-2,4-diol ist 2,4-Diodpentan in einer Ausbeute von 74%<sup>75</sup> darstellbar. Es wäre nun denkbar, über die Abstraktion der Iod-Atome - möglicherweise durch die Zugabe von Zink(0) - eine zwitterionische Struktur zu induzieren. Diese könnte im Sinne einer 1,3-dipolaren Cycloaddition mit 3-Butin-2-on reagieren. Die genauen Zwischenschritte sind nicht literaturbekannt und erfordern eine intensive Bearbeitung und möglicherweise eine anfänglich explorative Reaktionsführung. Diesbezügliche Untersuchungen waren im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht durchführbar.



**Schema 34** Metallinduzierte 1,3-Dipolare Cycloaddition.<sup>18</sup>

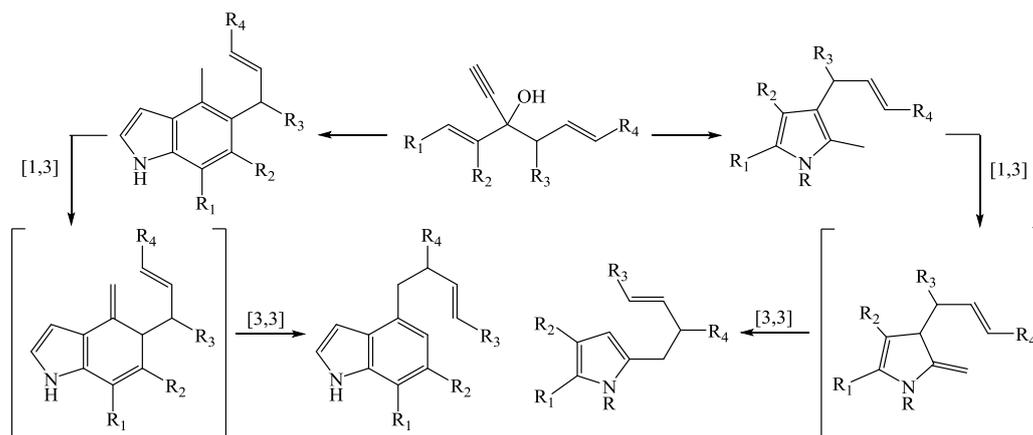
#### Weitere Dominotransformationen

Unter Verwendung des allylierten 1-Vinylpropargylalkohols **24n** werden die 2-Allylpyrrole **26r** und **26s** sowie das 5-Allyl-Indol **25j** über die bekannte Allylierungs/Cyclisierungs-Sequenz in sehr guten Ausbeuten gebildet (**Schema 35**).



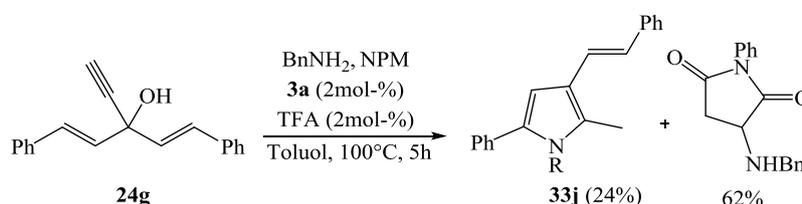
**Schema 35** Rutheniumkatalysierte Darstellung allylierter Pyrrole und Indole.

Denkbar wäre die Erweiterung dieser Allylierungs/Cyclisierungs-Sequenz um eine photoinduzierte Folge aus 1,3-H-Verschiebung und [3,3]-sigmatroper Umlagerung (**Schema 36**). Untersuchungen bezüglich der Reaktionsbedingungen und geeigneter Hilfsreagentien sind Teil eines aktuellen Projekts im Arbeitskreis.



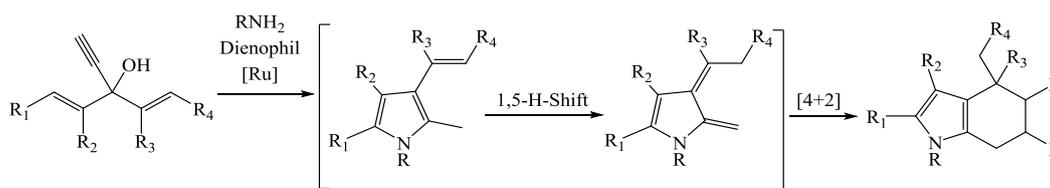
**Scheme 36** Postulierte Dominotransformationen von Allyl-Vinylalkoholen.

In Anwesenheit eines Dienophils erfolgt die rutheniumkatalysierte Pyrrolbildung in geringerer Ausbeute. Das Hauptprodukt stellt das 1,4-Additionsprodukt desamins mit dem Dienophil dar (**Scheme 37**).



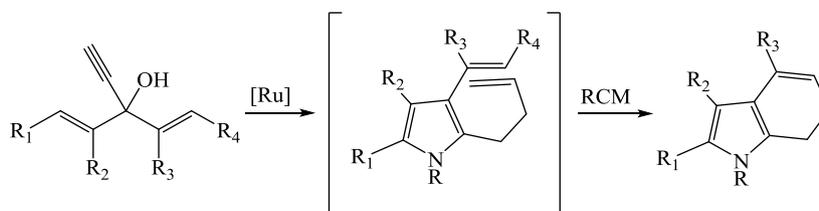
**Scheme 37** Rutheniumkatalysierte Transformation biallylischer 1-Vinylpropargylalkohole mit Dienophilen.

Denkbar wäre jedoch die Erweiterung der Allylierungs/Cyclisierungs-Sequenz der Pyrrolbildung um eine 1,5-H-Verschiebung und eine [4+2]-Cycloaddition im Beisein eines geeigneten Dienophils. Die somit realisierbare Funktionalisierung der Methylgruppe in Position 2 im Pyrrol würde zur Darstellung von Tetrahydroindolen führen (**Scheme 38**).



**Scheme 38** Dominosequenz zur Darstellung von Tetrahydroindolen.

Auch dies ist ein aktuelles Thema im Arbeitskreis. Die Untersuchungen hinsichtlich der postulierten Funktionalisierungen erfolgen mit unterschiedlich substituierten Substraten, verschiedenen Dienophilen und verschiedenen Reaktionsbedingungen. Die Gesamttransformation des Propargylalkohols über Allylierung, Cyclisierung, 1,5-H-Verschiebung und Cycloaddition soll schließlich als Dominosequenz etabliert werden. Die über die Umsetzung biallylischer 1-Vinylpropargylalkohole mit sekundären Allylaminen gebildeten Pyrrole **36** (Tabelle 9) könnten über eine mögliche Ringschlussmetathese zu Dihydroindolen umgesetzt werden (**Scheme 39**).



**Schema 39** Sequentiell katalysierte Dominoreaktion zur Darstellung von Dihydroindolen.

Die einfache Synthese von cyclischen und makrocyclischen Verbindungen durch Ringschlussmetathese ist mit Rutheniumvinylidenkomplexen inzwischen weit entwickelt. Daher wäre perspektivisch die Durchführung der Gesamttransformation mit nur einer einzigen Rutheniumquelle denkbar.<sup>20</sup> Es sollte jedoch zunächst der Metatheseschritt als solcher sowie die gesamte Reaktionssequenz systematisch untersucht werden. Hierzu werden entsprechende Modellsubstrate unter Verwendung verschiedener literaturbekannter Metathesekatalysatoren umgesetzt.

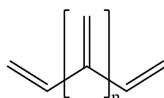
## 2.3 Dione

### 2.3.1 Einführung

Der dritte und letzte Abschnitt des Ergebnisteils behandelt eine selektive und atomökonomische, rutheniumkatalysierte Methode zur Darstellung von Spirocyclopenten, an Hand derer Aktivitäts-, Selektivitäts- und Reaktivitätsstudien mit den im **Kapitel 2.1** vorgestellten Katalysatoren durchgeführt wurden. Die diastereoselektive Funktionalisierung über die [3]Dendralen-Struktureinheit der Spirocyclopentene erfolgte durch die Erweiterung der Allylierungs/Cyclisierungssequenz um eine dientransmissive Diels-Alder Reaktion zur Bildung komplexer Dekalinstrukturen.

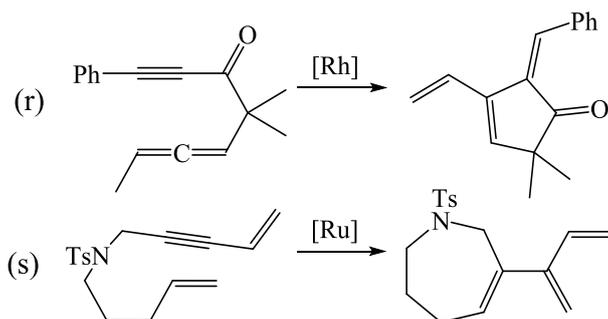
#### Dientransmissive Diels-Alder Reaktion von Dendralenen

Man unterscheidet drei Arten von Konjugationen: lineare -, cyclische - und Kreuzkonjugation. Laut Definition liegt eine Kreuzkonjugation dann vor, wenn zwei  $\pi$ -Elektronensysteme mit einem weiteren wechselwirken, ohne dabei linear konjugiert zu sein bzw. ohne direkte Wechselwirkung aller  $\pi$ -Untereinheiten.<sup>76</sup> Acyclisch kreuzkonjugierte Verbindungen werden als Dendralene bezeichnet (**Abb. 10**).



**Abb. 10** Allgemeine Struktur von [n]Dendralenen.

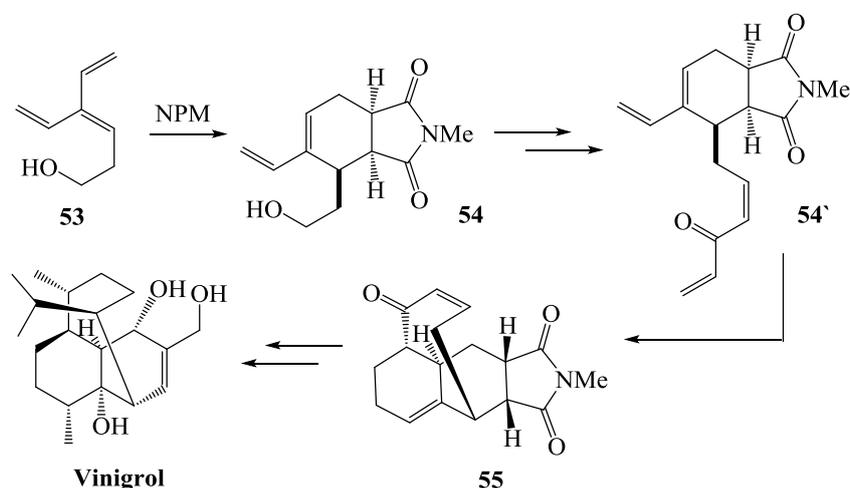
Frühere Darstellungsmöglichkeiten der [n]Dendralene beschränkten sich auf die klassischen Methoden der Olefinsynthese, wie die  $\beta$ -Eliminierung geeigneter Halogenide, Acetatpyrolyse, Hofmann-Eliminierung und pericyclische Reaktionen. Wegen der meist drastischen Bedingungen erweisen sich die Synthesen substituierter Derivate jedoch als schwierig, was den präparativen Nutzen stark eingrenzt.<sup>77</sup> Als modernere Synthesewege zählen u.a. die rhodiumkatalysierte Cycloisomerisierung substituierter Allenine von Brummond et al. (**r**)<sup>78</sup> oder die rutheniumkatalysierte intramolekulare Eninmetathese von Chang et al. (**s**) (**Schema 40**)<sup>79</sup>.



**Schema 40** Darstellung von [3]Dendralenen.<sup>78,79</sup>

Die Entwicklung neuer Methoden zur Synthese von Dendralenen ist vor allem wegen deren enormen Funktionalisierungsmöglichkeiten von steigendem Interesse. Besonders im Rahmen der „Tandem-Diels-Alder Reaktionen“ sind die Dendralene von überragender Bedeutung, da sie in der Lage sind, dientransmissive Diels-Alder Reaktionen (DTDA-Reaktionen) einzugehen.<sup>80–82</sup> Der Begriff „dientransmissiv“ wurde erstmals 1983 von Tsuge et al. geprägt und beschreibt die Reaktion kreuzkonjugierter Triene, in denen die Dien-Funktionalität während der Reaktion an einen neuen Ort transmittiert wird. Aus atomökonomischer<sup>15,14</sup> und stufenökonomischer<sup>83</sup> Sicht gehört die DTDA-Reaktion zu den effizientesten aller sequenziellen<sup>k</sup> Transformationen.<sup>80–82</sup>

Die DTDA-Reaktion findet vor allem in der Naturstoffsynthese, wie bspw. bei der Darstellung von Terpenen, Anwendung. So führt die LS-katalysierte DA-Reaktion des homoallylischen, kreuzkonjugierten Trienols **53** mit N-Methylmaleinimid zur Bildung des Monoaddukts **54**, dessen neues Diensystem über eine zweite intramolekulare DA-Reaktion den tricyclischen Vinigrol-Precursor **55** hervorbringt (Schema 41).<sup>85</sup>

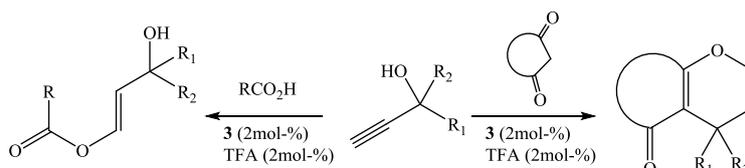


Schema 41 Darstellung des Vinigrol-Precursors mittels DTDA-Reaktion.

<sup>k</sup> Unter einer *sequentiellen Reaktion* versteht man mindestens zwei nacheinander ablaufende Transformationen, in denen unter Bindungsbildung oder -bruch die jeweils nachfolgende Reaktion an der im vorhergehenden Schritt gebildeten Funktionalität erfolgt. Die Addition der Reagenzien erfolgt dabei in definierter Reihenfolge, so dass die Zugabe des zweiten Reagenz erst nach dem Abschluss der ersten Reaktion erfolgt. *Dominoreaktionen*, die ebenso als *Tandem-* oder *Kaskadenreaktionen* bekannt sind, gehören ebenfalls zu den *sequentiellen Reaktionen*. Hier wird die funktionelle Gruppe für den zweiten Schritt im ersten Schritt generiert, ohne dass dabei eine Zwischenstufe isoliert werden kann.<sup>84</sup>

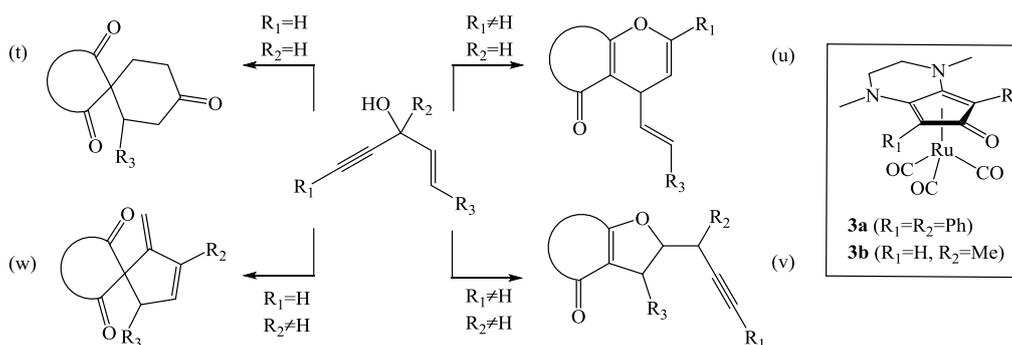
### 2.3.2 Stand der Forschung im Arbeitskreis

Arbeitskreisintern konnte gezeigt werden, dass Komplexe des Typs **3** die anti-Markovnikov-Addition von Carbonsäuren an Propargylalkohole katalysieren und selektiv zur Bildung von (*E*)-Hydroxyenolestern führen. Entsprechende Umsetzungen mit vinylogenen Carboxylationen, wie 1,3-Dicarbonylverbindungen, führen zur Bildung von Pyranen (**Schema 42**).



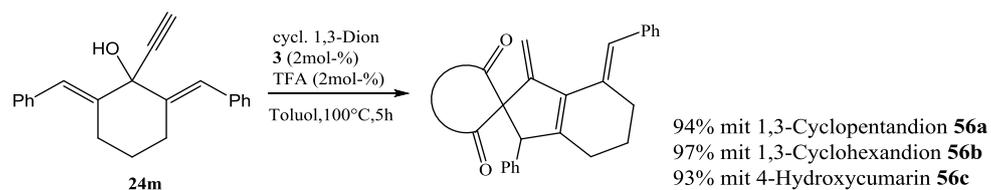
**Schema 42** Rutheniumkatalysierte Addition von CH-aciden Verbindungen an Propargylalkohole.

Weiterhin wurden verschiedene Transformationen von 1-Vinylpropargylalkoholen mit 1,3-Dicarbonylverbindungen untersucht. Die mechanistisch unterschiedlichen Allylierungs-/Cyclisierungs-Sequenzen werden von den redox-gekoppelten Ruthenium-Cyclopentadienonkomplexen **3a** und **3b** katalysiert und führen zur Bildung von verschiedenen Produkten. Hierbei kann der jeweilige Reaktionspfad über die Wahl der Substituenten am Propargylalkohol determiniert werden. Die rutheniumkatalysierte Umsetzung sekundärer, terminaler 1-Vinylpropargylalkohole mit 1,3-Dicarbonylverbindungen führt zur Bildung von Spirocyclohexanonem (**Schema 43, t**), wohingegen sekundäre, interne 1-Vinylpropargylalkohole Dihydropyrane als Hauptprodukt bilden (**Schema 43, u**).



**Schema 43** Rutheniumkatalysierte Addition von 1,3-Dicarbonylverbindungen an terminale Propargylalkohole.<sup>6</sup>

Tertiäre, interne 1-Vinylpropargylalkohole bilden Dihydrofurane (**Schema 43, v**) und tertiäre, terminale Substrate führen zur Bildung von Spirocyclopentenem als Hauptprodukt (**Schema 43, w**), wobei nahezu quantitative Ausbeuten mit dem cyclischen, biallylischen 1-Vinylpropargylalkohol **24m** erreicht werden (**Schema 44**).<sup>8,6</sup>



**Schema 44** Spirocyclopenten-Bildung mit **24m**.<sup>6</sup>

### 2.3.3 Aufgabenstellung

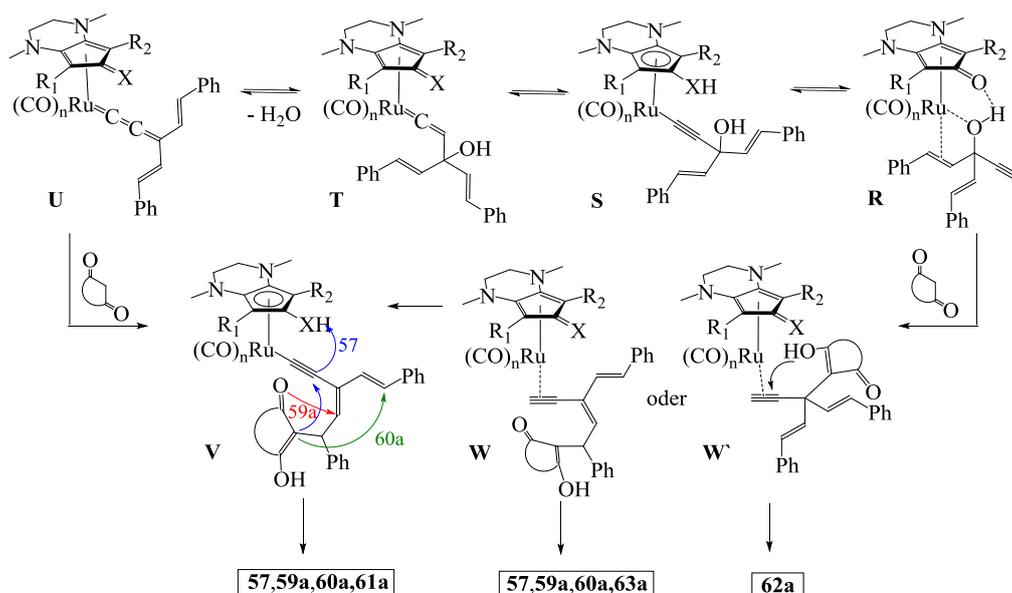
Ziel ist es, Studien zur rutheniumkatalysierten Allylierungs-Cyclisierungssequenz von cyclischen 1,3-Dionen mit dem acyclischen, biallylischen 1-Vinylpropargylalkohol **24g** durchzuführen. Dabei sollen Variationen hinsichtlich der eingesetzten Katalysatoren, Co-Katalysatoren und Reaktionsbedingungen zur Optimierung der Darstellung des Spirocyclopentens führen. Abschließend soll der potentielle Zugang zu dientransmissiven Diels-Alder Reaktionskaskaden über die [3]Dendralen-Struktureinheit der Spirocyclopentene untersucht werden. Hierbei sollen die Anwendungsbreite und Selektivität der Methode unter Verwendung verschiedener Substrate und Dienophile näher beleuchtet werden.

## 2.3.4 Ergebnisse

### *(a) Katalysatorscreening zur Optimierung der [3]Dendralen-Bildung*

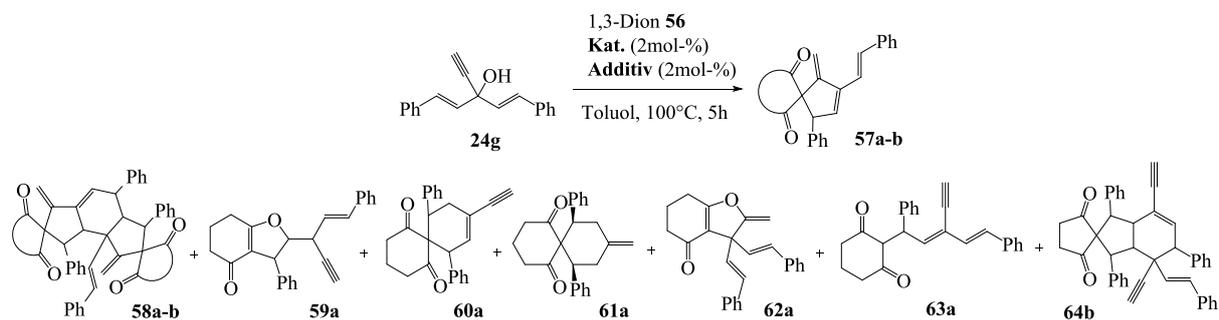
Zunächst wurden die Transformationen des acyclischen, biallylischen 1-Vinylpropargylalkohols **24g** mit den 1,3-Dionen **56a-c** unter Verwendung der im **Kapitel 2.1** vorgestellten Katalysatoren untersucht (**Tabelle 12** und **Tabelle 12**). Bei den entsprechenden Umsetzungen mit Cyclohexan-1,3-dion **56a** werden dabei neben dem Spirocyclopenten **57a** die Cyclisierungsprodukte **58a** bis **63a** detektiert. Deren Verhältnisse können durch die Wahl des Katalysators, des Additives und der Reaktionsbedingungen beeinflusst werden (**Tabelle 12**, Einträge 1-21). Der Katalysator **3a** zeigt ohne den Einsatz eines Additivs in der Transformation von **24g** mit **56a** eine sehr geringe Selektivität. Das gewünschte Spirocyclopenten **57a** kann nur in geringer Ausbeute isoliert werden (**Tabelle 12**, Eintrag 1). Bei dem Hauptprodukt **62a** handelt es sich um ein Cyclisierungsprodukt, das auch ohne den Katalysator, unter Verwendung von zweizähligen Lewis-Säuren, gebildet wird. Der Einsatz des Katalysators **3a** führt jedoch zu einer im Vergleich höheren Ausbeute (**Tabelle 12**). Eine deutliche Ausbeutesteigerung von **57a** wird bei dem Einsatz von TFA als Additiv beobachtet, wobei die Hälfte des entstandenen Produkts **57a** zu **58a** dimerisieren (**Tabelle 12**, Eintrag 2). Vermutlich wird durch die Protonierung der Carbonylgruppe des Liganden die Elektrophilie des Rutheniumzentrums erhöht. Dies wiederum bedingt eine verstärkte Aktivierung der Dreifachbindung, wodurch keine Cyclisierung zum Produkt **59a** mehr beobachtet wird. Der Einsatz höherer Temperaturen unter Mikrowellenbedingungen führt zu einer weiteren Ausbeutesteigerung des Spirocyclopentenens **57a**, wobei nahezu keine Nebenprodukte gebildet werden. Das Ausbleiben des Dimerisierungsproduktes **58a** lässt sich zum einen auf die stark verkürzte Reaktionszeit und zum anderen auf eine durch die hohe Temperatur begünstigte Retro-Diels-Alder Reaktion zurückführen (**Tabelle 12**, Eintrag 3).

Analog zu dem Mechanismus der Indol- und Pyrrolbildung (**Kap. 2.2**, **Schema 6** und **Schema 9**)<sup>5,7</sup> kommt es vermutlich zunächst durch Chelatisierung des 1-Vinylpropargylalkohols **24g** am Katalysator zu der Bildung des  $\pi$ -Alkin-Komplexes **R**, der sich im Gleichgewicht mit dem Alkin-Komplex **S**, dem Vinyliden-Komplex **T** und dem Allenyliden-Komplex **U** befindet.<sup>16,19–21,60</sup> Durch den nukleophilen Angriff des 1,3-Dions am  $\pi$ -Alkin-Komplex **R** bzw. am Allenyliden-Komplex **U** kommt es zur Bildung der  $\pi$ -Alkin-Komplexe **W** und **W'** bzw. des Alkin-Komplexes **V**. Eine darauffolgende 5-(enolexo)-exo-dig-Cyclisierung könnte zur Bildung des Spirocyclopentens **57** führen. Eine 5-exo-trig-Cyclisierung würde die Bildung von **59** und eine 6-(enolexo)-endo-trig-Cyclisierung die von **60** und **61** einleiten. Ausgehend vom Komplex **W'** könnte das Cyclisierungsprodukt **62** durch eine 5-exo-dig-Cyclisierung gebildet werden (**Schema 45**).<sup>6</sup>



**Schema 45** Postulierter Mechanismus zur Bildung der Cyclisierungsprodukte **57, 59a, 60a, 61a, 62a** und **63a**.

Die chelatisierende Substratkoordination in **R** ist für die initiale Transformation entscheidend und bedingt die basische Koordinationsseite des elektronisch gekoppelten Liganden im Komplex. Die Komplexe **16** und **17** weisen schwächere Wasserstoffbrückenakzeptoreigenschaften auf und verhalten sich dementsprechend weniger reaktiv. Der Katalysator **16** ist durch die Ethylgruppe am Zentralatom kaum in der Lage, den Komplex **R** mesomer durch die Bildung der Komplexe **S**, **T** und **U** zu stabilisieren, was die 5-(enolexo)-exo-dig-Cyclisierung zu **57a** zurückdrängt und die Bildung der Cyclisierungsprodukte **60a** und **62a** fördert. Denkbar wäre sogar, dass die Bildung des geringen Anteils von **57a** lediglich auf die Hydrolyse eines kleinen Teils des Katalysators zum Komplex **3a** zurückzuführen ist. Unter Mikrowellenbedingungen ist ein Anstieg der Ausbeute von **57a** zu beobachten, was mit der durch die hohe Temperatur verbesserten Reaktionsgeschwindigkeit und der dadurch ausbleibenden Bildung von **W'** begründet werden kann. Die Ursache für die verstärkte Bildung der Cyclisierungsprodukte **59a** und **60a** unter Mikrowellenbedingungen bei Verwendung von **17** ist bisher nicht eindeutig geklärt. Möglicherweise sind die strukturellen Unterschiede gegenüber den anderen Katalysatoren ausschlaggebend.

**Tabelle 11** Rutheniumkatalysierte Transformationen von **24g** mit **56a** und **56b**.

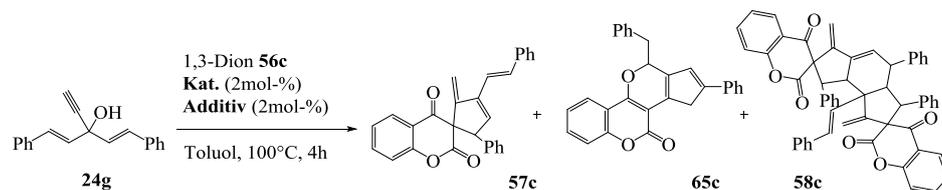
1,3-Dion <b>56</b>	Nr.	Kat.	Additiv	Ausbeute <sup>[a]</sup> [%]							
				<b>57</b>	<b>58<sup>[d]</sup></b>	<b>59a(dr)</b>	<b>60a<sup>[d]</sup></b>	<b>61a</b>	<b>62a</b>	<b>63a</b>	<b>64b(dr)</b>
 <b>56a</b>	1	<b>3a</b>	-	17 ( <b>57a</b> )	-	15(3:2)	-	-	40	18	-
	2		TFA	40 ( <b>57a</b> )	39( <b>58a</b> )	-	4	-	6	-	-
	3 <sup>[b]</sup>		TFA	89 ( <b>57a</b> )	-	<3	-	-	-	-	-
	4	<b>17</b>	-	20 ( <b>57a</b> )	25( <b>58a</b> )	-	15	-	18	-	-
	5 <sup>[b]</sup>		-	-	-	30(3:2)	56	-	-	-	-
	6		DBU	34 ( <b>57a</b> )	17( <b>58a</b> )	-	-	-	9	-	-
	7	<b>16</b>	-	14 ( <b>57a</b> )	-	-	53	-	26	-	-
	8 <sup>[b]</sup>		-	31 ( <b>57a</b> )	-	25(3:2)	35	-	-	-	-
	9	<b>14a</b>	TFA	91 ( <b>57a</b> )	-	-	-	-	-	-	-
	10 <sup>[c]</sup>		TFA	15 ( <b>57a</b> )	-	34(3:2)	42	-	-	-	-
	11		MgBr <sub>2</sub> *Et <sub>2</sub> O	21 ( <b>57a</b> )	-	12(3:2)	-	-	52	-	-
	12		Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub>	36 ( <b>57a</b> )	-	-	-	-	49	-	-
	13	<b>13</b>	TFA	65 ( <b>57a</b> )	19( <b>58a</b> )	-	-	-	5	-	-
	14		MgBr <sub>2</sub> *Et <sub>2</sub> O	56 ( <b>57a</b> )	18( <b>58a</b> )	-	-	-	19	-	-
	15		Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub>	59 ( <b>57a</b> )	11( <b>58a</b> )	-	-	-	20	-	-
	16	<b>4a</b>	TFA	55 ( <b>57a</b> )	-	17(3:2)	-	22	-	-	-
	17		MgBr <sub>2</sub> *Et <sub>2</sub> O	53 ( <b>57a</b> )	22( <b>58a</b> )	-	-	-	19	-	-
	18		Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub>	49 ( <b>57a</b> )	<3( <b>58a</b> )	-	-	-	36	-	-
	19	<b>12</b>	TFA	21 ( <b>57a</b> )	-	67(3:2)	-	-	-	-	-
	20		MgBr <sub>2</sub> *Et <sub>2</sub> O	25 ( <b>57a</b> )	-	22(3:2)	-	-	44	-	-
	21		Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub>	33 ( <b>57a</b> )	-	17(3:2)	-	-	34	-	-
 <b>56b</b>	22	<b>3a</b>	TFA	54 ( <b>57b</b> )	-	-	-	-	-	36 (4:1)	
	23	<b>17</b>	-	56 ( <b>57b</b> )	27( <b>58b</b> )	-	-	-	-	9(4:1)	
	24		DBU	66 ( <b>57b</b> )	19( <b>58b</b> )	-	-	-	-	9(4:1)	

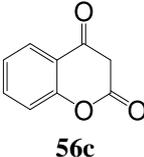
[a] Ausbeuten beziehen sich auf die Verhältnisse der Produkte im Rohspektrum bezogen auf **24g**; [b] Reaktionsbedingungen: Bei 200°C für 5min unter Mikrowellenbedingungen; [c] 10mol-% TFA; [d] nur ein ds.

Die entsprechende Transformation mit dem Katalysator **14a** und TFA führt sehr selektiv zu einer hervorragenden Ausbeute des Spirocyclopentens **57a** (Tabelle 12, Eintrag 9). Im Vergleich zu dem Katalysator **3a** ist der Ligand elektronenreich, was möglicherweise die Bildung des Vinyliden-Komplexes **T** begünstigt (Schema 45). Denkbar wäre außerdem eine schwache intermediäre Komplexierung des Carbonylsauerstoffatoms der NPM-Seitenkette am Ruthenium (Schema 45). Durch den Einsatz der 5-fachen Menge an TFA kommt es vermutlich zu einer starken Aktivierung des Dien-Systems, was zu der Bildung der Produkte **59a** und **60a** in relativ hoher Ausbeute führt (Tabelle 12, Eintrag 10). Die Transformation mit dem Katalysator **13** und TFA ergibt **57a** ebenfalls in einer sehr guten Ausbeute, wobei erneut die Bildung des Dimerisierungsproduktes **58a** beobachtet werden kann. Wahrscheinlich ist die Seitenkette des Liganden – ähnlich wie die des Katalysators **14a** – zu einer schwachen Komplexierung des Ruthenium-Atoms befähigt. Bei der Umsetzung mit dem Katalysator **4a** und TFA wird, neben der Bildung von **57a** in guter Ausbeute, die Bildung der Cyclisierungsprodukte **59a** und **61a** beobachtet. Letzteres mit hoher Wahrscheinlichkeit über den Allenylidenkomplex **U** (Schema 45). Beim Einsatz von **12** stellt **57a** nur die Nebenkomponente dar, Hauptprodukt ist in diesem Fall **59a** (Tabelle 12, Eintrag 19). Vermutlich wird die Carbonylgruppe des Liganden über eine Wasserstoffbrückenbindung mit der Amid-Seitenkette fixiert, was die initiale Substratkoordination in **R** (Schema 45) beeinträchtigt. Die bevorzugte 5-exo-trig-Cyclisierung kann wohlmöglich mit der geringeren Aktivierung der Dreifachbindung begründet werden. Der Einsatz der zweizähligen Lewis-Säuren  $\text{MgBr}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  und  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  führt generell zu einer verstärkten Bildung des Cyclisierungsproduktes **62a**, was auch ohne den Einsatz des Katalysators beobachtet werden kann (Tabelle 11).

Bei den rutheniumkatalysierten Transformationen von Cyclopentan-1,3-dion **56b** mit **24g** werden neben **57b** die Produkte **58b** und **64b** detektiert, wobei letzteres unabhängig vom Katalysator gebildet wird (Tabelle 11). Nach der Allylierung des Dions steht die 5-(enolexo)-exo-dig-Cyclisierung zur Bildung des Spirocyclopentens **57b** in Konkurrenz zu einer zweiten Allylierung, die zur Bildung des Dimerisierungsproduktes **64b** führt. Bei der Umsetzung mit dem Katalysator **3a** und TFA entstehen **57b** und **64b** im Verhältnis 3:2. Bei der entsprechenden Reaktion mit **17** wird die Cyclisierung zu **57b** stark beschleunigt. Möglicherweise lässt sich dies mit einer stärkeren Aktivierung der Dreifachbindung begründen. Zusätzlich wird die Bildung des Dimerisierungsproduktes **58b** beobachtet (Tabelle 11, Einträge 22 bis 24).

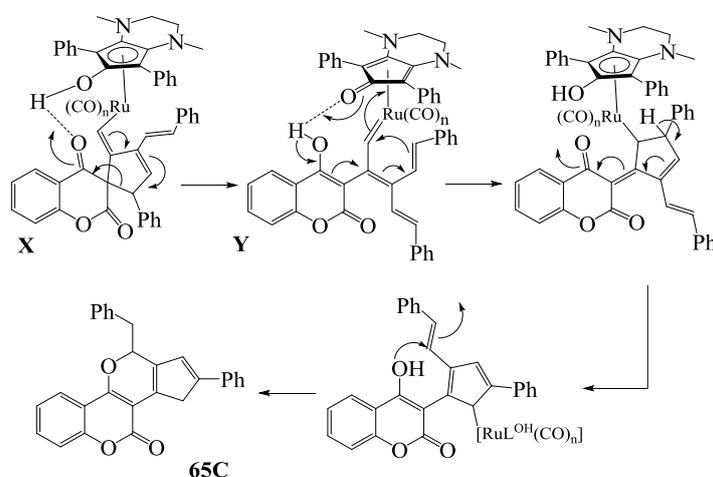
Die Transformation von **24g** mit 4-Hydroxycumarin **56c** und dem Katalysator **3a** führt zur Bildung des Spirocyclopentens **57c** in relativ guter Ausbeute, wobei ein kleiner Teil zu **58c** dimerisiert. Ungefähr ein Drittel des Primärproduktes **57c** wird über eine Umlagerung zu dem strukturell interessanten Cyclopenta[*c*]pyran **65c** transformiert. Dieser Anteil lässt sich durch die zugegebene Menge TFA beeinflussen. Bei 2mol-% TFA lagert bereits mehr als die Hälfte des gebildeten Spirocyclopentens **57c** um und bei 10% TFA entsteht **65c** zu 86% (Tabelle 12, Einträge 1 bis 3). Die entsprechende Transformation mit dem Katalysator **17** führt bereits ohne die Zugabe eines Additivs zur Umlagerung von mehr als der Hälfte des gebildeten **57c**. Unter Zugabe von DBU lagert nur noch ein Viertel zu **65c** um und die Hälfte von **57c** dimerisiert zu **58c** (Tabelle 12, Einträge 4 bis 6).

**Tabelle 12** Rutheniumkatalysierte Transformationen von **24g** mit **56c**.

1,3-Dion <b>56c</b>	Nr.	Kat.	Additiv	Ausbeute <sup>[a]</sup> [%]		
				<b>57c</b> (dr)	<b>65c</b>	<b>58c</b>
 <b>56c</b>	1	<b>3a</b>	-	54 (5:2)	27	7
	2		TFA	41 (5:2)	50	<3
	3 <sup>[b]</sup>		TFA	11	86	-
	4	<b>17</b>	-	39 (3:2)	43	7
	5		TFA	46 (1:1)	35	7
	6		DBU	30 (3:2)	26	29

[a] Ausbeuten beziehen sich auf die Verhältnisse der Produkte im Rohspektrum bezogen auf **24g**; [b] 10mol-% TFA.

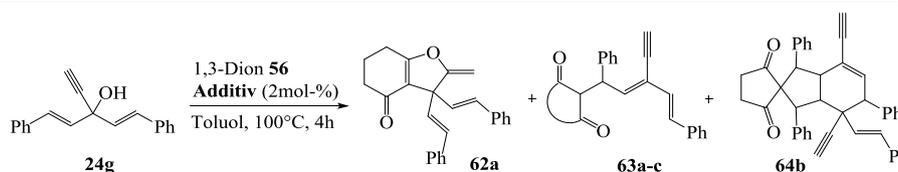
Möglicherweise wird die Umlagerung zum Cyclopenta[*c*]pyran **65c** durch eine kationische Fragmentierung eingeleitet. Wahrscheinlicher erscheint jedoch eine durch den Rutheniumkomplex katalysierte Fragmentierung zum Carbenkomplex **Y**. Demnach würde die Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Carbonylgruppe von **57c** und dem Liganden einen Elektronenzug verursachen. Zugleich könnte das Rutheniumatom über die Bindung zur exocyclischen Doppelbindung des Spirocyclopentens elektronenschiebend wirken, was die Fragmentierung induziert. Eine Folge aus Umlagerung, Enolisierung, 6-*exo*-trig-Cyclisierung und reduktiver Eliminierung würde abschließend zur Freisetzung des Produktes **65c** führen (**Schema 46**).

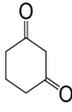
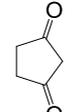
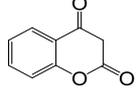


**Schema 46** Postulierter Mechanismus zur Bildung von **65c** am Bsp. der Transformation mit **3a**.

In Abwesenheit des Katalysators führen die Transformationen von **24g** mit den 1,3-Dionen **56a-c** und TFA hauptsächlich zu der Bildung des Allylierungsprodukts **63**. In Gegenwart der zweizähligen Lewis-Säuren  $\text{MgBr}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  und  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  entsteht zusätzlich das Cyclisierungsprodukt **62a**. Cyclopentan-1,3-dion **56b** wird zu einem relativ hohen Anteil doppelt allyliert, was die Dimerisierung zum Produkt **64b** zur Folge hat (Tabelle 13).

**Tabelle 13** Transformation von **24g** mit **56a-c** ohne Katalysator.



1,3-Dion <b>56</b>	Nr.	Additiv	Ausbeute <sup>[a]</sup> [%]		
			<b>62a</b>	<b>63</b>	<b>64b</b> [ds]
 <b>56a</b>	1	TFA	-	94 ( <b>63a</b> )	-
	2 <sup>[b]</sup>	TFA	-	98 ( <b>63a</b> )	-
	3	$\text{MgBr}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	22	65 ( <b>63a</b> )	-
	4	$\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$	23	65 ( <b>63a</b> )	-
	5	DBU	7	-	-
 <b>56b</b>	6	TFA	-	47 ( <b>63b</b> )	39 [4:1]
 <b>56c</b>	7	TFA	-	89 ( <b>63c</b> )	-

[a] Ausbeuten beziehen sich auf die Verhältnisse der Produkte im Rohspektrum bezogen auf **24g**;  
 [b] Reaktionsbedingungen: Bei 200°C für 5min unter Mikrowellenbedingungen.

### (b) Dientransmissive Diels-Alder Reaktionen

Die über die rutheniumkatalysierte Allylierungs/Cyclisierungssequenz synthetisierten Spirocyclopentene **57a-c** werden speziell mit den Katalysatoren **3a**, **13** und **14a** sowie einer katalytischen Menge TFA in sehr guten Ausbeuten erhalten (Tabelle 12, Tabelle 12). Um den Zugang zu dientransmissiven Diels-Alder Reaktionskaskaden über die [3]Dendralen-Struktureinheit der Spirocyclopentene **57** zu untersuchen, wurde der biallylische 1-Vinylpropargylalkohol **24g** mit den 1,3-Dionen **56a-c** und dem Dienophil N-Phenylmaleinimid (NPM) **66a** unter verschiedenen Reaktionsbedingungen umgesetzt. Dieser Mehrkomponenten-Kaskadenprozess führt zur Bildung der Produkte **67** bis **69**, wobei die Produktverhältnisse selektiv durch die Wahl der Reaktionsbedingungen gesteuert werden können (Tabelle 14).

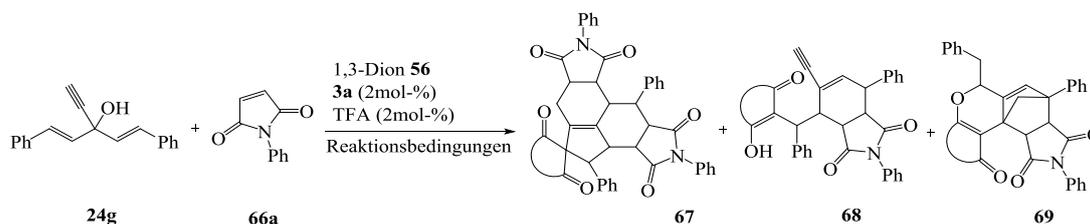
Die Reaktionen von **56a** und **56b** führen unter Standardbedingungen<sup>1</sup> über die gewünschte DTDA-Reaktion zur Bildung der Dekalinsysteme **67a** und **67b** in guten Ausbeuten. Obwohl die Cyclisierung des allylierten Intermediats in **V** (Schema 45) zum Spirocyclopenten **57** schneller verläuft als die konkurrierende DA-Reaktion, werden partiell die Produkte **68a** und **68b** detektiert. Deren Ausbeuten hängen dabei von der Wahl der Reaktionsbedingungen ab. So führen die Verdopplung der Moläquivalente von NPM zu einem Anstieg und die entsprechende Reduktion zu einem Abfall der Ausbeute von **68a** (Tabelle 14, Einträge 2 bis 3). Bei dem Einsatz höherer Temperaturen unter Mikrowellenbedingungen oder bei sequentieller Reaktionsführung wird die Bildung von **68a** schließlich gar nicht mehr und die von **68b** nur noch in Spuren beobachtet (Tabelle 14, Einträge 4 bis 9 und 11). Das DTDA-Produkt **67a** wird unter Mikrowellenbedingungen in einer Ausbeute von bis zu 29% gebildet. Zusätzlich kann das Cyclisierungsprodukt **59a** detektiert werden, dessen Bildung jedoch durch die Erweiterung der Reaktionszeit von 5 min auf 30 min ausbleibt (Tabelle 14, Einträge 5 bis 8). Bei einer sequentiellen Reaktionsführung reagiert das Dienophil schließlich selektiv zu **67a** und **67b**. Die Ausbeuten betragen hierbei 42% bzw. 27% (Tabelle 14, Einträge 4,11).

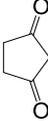
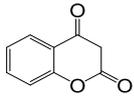
Analog ergibt die Reaktion mit dem 4-Hydroxycumarin **56c** das gewünschte **67c** in bis zu 23% Ausbeute. Daneben kommt es durch eine DA-Reaktion von NPM mit dem Umlagerungsprodukt **65c** zur Bildung von **69**, dessen Ausbeute durch eine sequentielle Reaktionsführung beeinflusst werden kann. Je länger die Zugabe von NPM verzögert wird, desto höher ist die Ausbeute von **69** (Tabelle 14, Einträge 14 bis 16). Die partielle Bildung von **68c** kann durch das Herabsetzen der Moläquivalente von NPM reduziert und durch eine sequenzielle Reaktionsführung eliminiert werden (Tabelle 14, Einträge 12 bis 16). Bei dem Einsatz höherer Temperaturen unter Mikrowellenbedingungen kommt es ausschließlich zu der Bildung der DA-Produkte **68c** und **69**. Vermutlich bedingt der erhöhte Beitrag an Reaktionsenergie die sofortige Umlagerung des intermediär entstehenden Spirocyclopentens **57c**, was eine potentielle DTDA-Reaktion ausschließt.

---

<sup>1</sup> **3a** (2mol-%), TFA (2mol-%), Toluol, 100°C, 5h

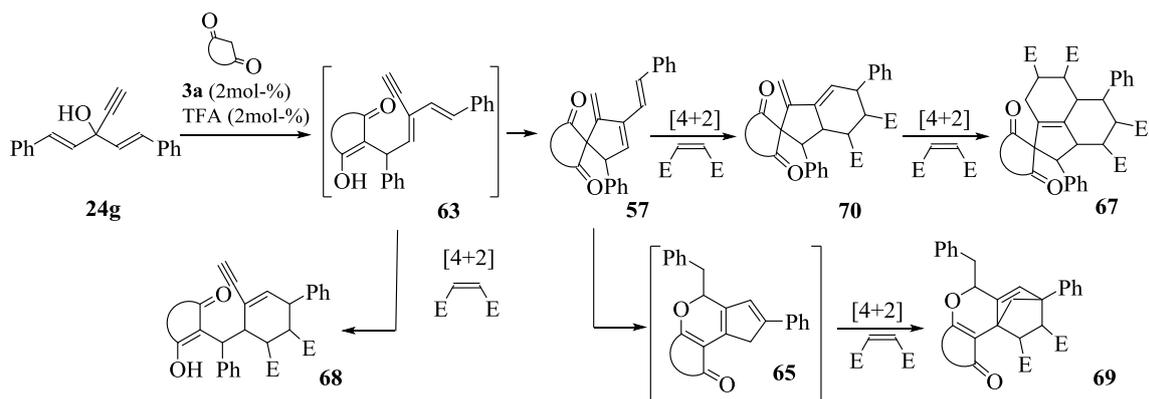
Tabelle 14 DTDA-Reaktion mit NPM 66a



1-3-Dion	Nr.	Reaktionsbedingungen	66a	Ausbeute <sup>[a]</sup> [%]							
				[eq]	67 [dr]	68	69	57a	59a	62a	60a
 56a	1	100°C, 5h	1	33(67a) [2:3:3]	13(68a)	-	-	-	-	-	-
	2	100°C, 5h	2	28(67a) [2:2:3]	19(68a)	-	-	-	-	-	-
	3	100°C, 5h	0,5	63(67a) [2:3:1:4:4]	11(68a)	-	11	-	-	-	-
	4 <sup>[b]</sup>	100°C, 5h	1	42(67a) [3:2:2]	-	-	-	<3	7	<3	-
	5 <sup>[c]</sup>	200°C, 5min	2	16(67a) [2:3:3]	-	-	-	22	-	-	-
	6 <sup>[c]</sup>	200°C, 5min	1	16(67a) [2:3:3]	-	-	-	22	-	-	-
	7 <sup>[c]</sup>	260°C, 5min	2	21(67a) [2:5:2]	-	-	-	22	-	-	-
	8 <sup>[c]</sup>	200°C, 1/2h	2	29(67a) [2:1:3]	-	-	-	-	-	-	-
 56b	9	100°C, 5h	2	30(67b) <sup>[f]</sup>	12(68b)	-	-	-	-	-	6
	10	100°C, 5h	1	27(67b) <sup>[g]</sup>	9 (68b)	-	-	-	-	-	11
	11 <sup>[b]</sup>	100°C, 5h	1	27(67b) <sup>[h]</sup>	<3(68b)	-	-	-	-	-	11
 56c	12	100°C, 5h	2	9(67c) [6:5:9:7]	23(68c)	9	-	-	-	-	-
	13	100°C, 5h	1	17(67c) [2:1:3:3]	12(68c)	12	-	-	-	-	-
	14 <sup>[b]</sup>	100°C, 5h	1	22(67c) [2:3:4:4]	-	19	-	-	-	-	-
	15 <sup>[d]</sup>	100°C, 5h	1	23(67c) [4:7:7:10]	-	11	-	-	-	-	-
	16 <sup>[e]</sup>	100°C, 5h	1	23(67c) [1:3:3:5]	-	6	-	-	-	-	-
	17 <sup>[c]</sup>	200°C, 5min	2	-	11(68c)	19	-	-	-	-	-
18 <sup>[c]</sup>	200°C, 5min	1	-	11(68c)	19	-	-	-	-	-	

[a] Ausbeuten beziehen sich auf die Verhältnisse der Produkte im Rohspektrum bezogen auf 66a; [b] Zugabe 66a nach 120min; [c] In Toluol, unter Mikrowellenbedingungen; [d] Zugabe 66a nach 60min; [e] Zugabe 66a nach 30min; [f] ein Hauptisomer, ein Nebenisomer; [g] zwei Hauptisomere, zwei Nebenisomere; [h] zwei Hauptisomere, ein Nebenisomer.

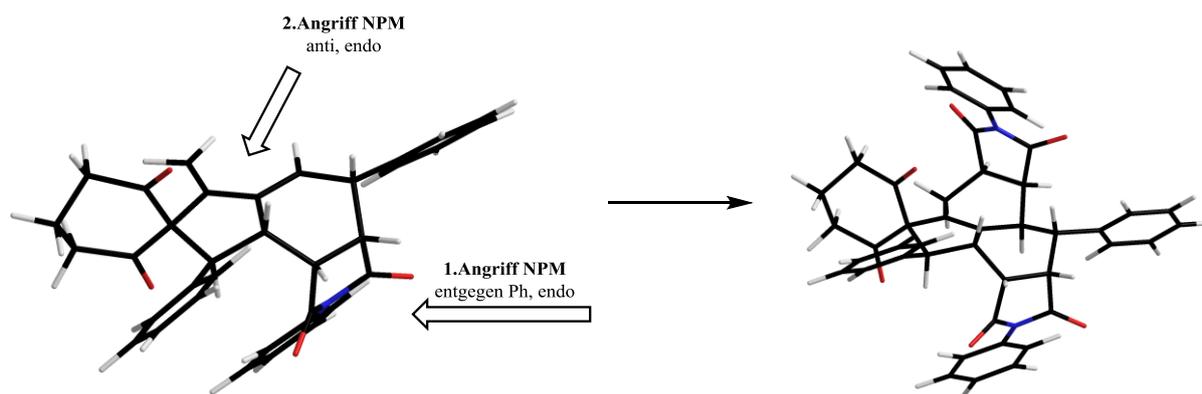
**Schema 47** zeigt den Verlauf der DTDA-Sequenz. Durch Addition des Dienophils an die [3]Dendralen-Struktureinheit von 57 kommt es in situ zur Bildung des neuen Diensystems 70. Dieses ist zu einer zweiten DA-Reaktion befähigt, die zur Bildung der Dekalinstruktur in 67 führt. Die beobachteten Nebenprodukte 68 und 69 ergeben sich aus den Cycloadditionen der Intermediate 63 bzw. 65.



**Schema 47** DTDA-Reaktionsverlauf zur Darstellung des Dekalinsystems **67**.

Das Triensystem der [3]Dendralene bietet grundsätzlich zwei verschiedene Möglichkeiten der Beteiligung an den Diels-Alder-Prozessen, wobei sich speziell bei unsymmetrisch substituierten [3]Dendralenen das Problem der Selektivität der Addition ergibt. Die Trien-Struktureinheit in **57** bietet vollständige Positionselektivität, da nur die *s-cis*-Dieneinheit zu einer Diels-Alder Reaktion befähigt ist.

Die Umsetzung von **24g** mit den 1,3-Dionen **56a** bzw. **56b** und NPM führt in einer Sequenz aus vier Reaktionsschritten zur Generierung von acht neuen Stereozentren. Von den möglichen 32 Stereoisomeren werden dabei jeweils nur drei diastereomere Bisaddukte detektiert, wobei die Selektivität durch die Veränderung der Reaktionsbedingungen sogar beeinflusst werden kann. So führt die Zunahme der eingesetzten Moläquivalente des Dienophils NPM oder ein sequentieller Reaktionsverlauf zur Steigerung der Selektivität, so dass nur noch ein Haupt- und zwei Nebenisomere detektiert werden. Auch unter Mikrowellenbedingungen kann eine vergleichbare Selektivität durch die Temperaturerhöhung von 200°C auf 260°C, bzw. die Erweiterung der Reaktionszeit von 5 auf 30min erzielt werden. Die Monoaddukte **70** können in keinem Fall detektiert werden. Vermutlich verhält sich deren fixierte *s-cis*-Konformation gegenüber dem Trien-System des Startmaterials reaktiver, wodurch die zweite DA-Reaktion signifikant schneller abläuft (Tabelle 14). Die Kopplungskonstanten der Hauptisomere **67a** und **67b** weisen darauf hin, dass der erste Angriff des Dienophils am Cyclo[3]dendralen **57** entgegen der zum Spirozentrum benachbarten Phenylgruppe erfolgt und der zweite Angriff von der anti-Seite des cyclischen Monoaddukts jeweils endo stattfindet. Für die Zuordnungen wurden die korrespondierenden Dihedral-H-C-C-H-Winkel aus den energetisch minimalisierten MM2-Kraftfeld-Modellen generiert und durch NOESY-Experimente bestätigt (**Schema 48**).

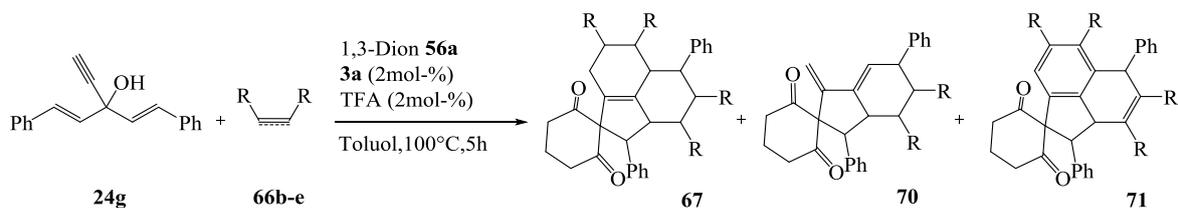


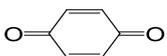
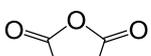
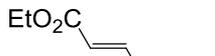
**Schema 48** Stereoselektivität der DTDA-Sequenz zur Darstellung des Hauptisomers **67a**  
(energetisch minimalisierte MM2-Kraftfeld-Modelle)

Für die Bildung der beiden Nebenisomere scheint es am wahrscheinlichsten, dass zum einen der zweite Angriff von der syn-Seite des Monoaddukts erfolgt und zum anderen der Angriff des Dienophils auf der gleichen Seite der zum Spirozentrum benachbarten Phenylgruppe mit darauffolgender anti-Addition stattfindet. Dabei wird von der jeweiligen endo-Addition ausgegangen. Die Umsetzung mit 4-Hydroxycumarin **56c** und NPM führt, über die Bildung des Diastereomergemisches **57c** ( $dr = 5:2$ ), zu einer Mischung aus vier diastereomeren Bisaddukten **67c** (Tabelle 14, Einträge 12 bis 16). Dabei entstehen das Hauptisomer und eines der Nebenisomere vermutlich durch den ersten Angriff des Dienophils entgegen der Phenylgruppe mit darauffolgendem zweitem Angriff von der anti-Seite des Monoaddukts. Die beiden weiteren Nebenisomere entstehen scheinbar durch den Angriff syn zur Phenylgruppe mit darauffolgendem anti-Angriff.

Die beste Ausbeute für das DTDA-Produkt **67a** wird unter Standardbedingungen<sup>m</sup> bei sequentieller Reaktionsführung und Einsatz einer äquimolaren Menge des Dienophils erhalten (Tabelle 14, Eintrag 4). Um die Anwendungsbreite und die Selektivität der Methode unter Verwendung verschiedener Dienophile zu untersuchen, ist die entsprechende DTDA-Sequenz mit *p*-Benzochinon, Maleinsäureanhydrid (MSA), Dimethylacetylendicarboxylat (DMAD) und Diethylfumarat durchgeführt worden (**Tabelle 15**). Dies führt jeweils zu einer Mischung aus 2 (von 32 möglichen) diastereomeren Bisaddukten **67d-f**. Vermutlich verläuft dabei die Bildung der Hauptisomere analog zu der desjenigen in **67a**, indem beide Diels-Alder Reaktionen mit einer endo-Selektivität ablaufen und sich die Dienophile jeweils von der sterisch weniger gehinderten Seite annähern (vgl. **Schema 48**). Das Bisaddukt **67f** ist stark oxidationsempfindlich und oxidiert an der Luft zu dem Produkt **71**.

<sup>m</sup> **3a** (2mol-%), TFA (2mol-%), Toluol, 100°C, 5h

**Tabelle 15 DTDA-Reaktionen verschiedener Dienophile**

 <b>66b-c</b>	Nr.	Ausbeute <sup>[a]</sup> [%]				
		<b>67</b>	<b>70</b>	<b>59a</b>	<b>60a</b>	<b>62a</b>
 <b>66b</b>	1 <sup>[b]</sup>	85( <b>67d</b> ) <sup>[d]</sup>	-	-	-	-
 <b>66c</b>	2 <sup>[b]</sup>	75( <b>67e</b> ) <sup>[d]</sup>	-	<3	<3	<3
 <b>66d</b>	3 <sup>[b]</sup>	37( <b>67f</b> ) <sup>[d,f,g]</sup>	-	-	-	-
 <b>66e</b>	4 <sup>[b]</sup>	<3( <b>67g</b> )	22( <b>70g</b> ) <sup>[e]</sup>	-	-	-

[a] Ausbeuten beziehen sich auf die Verhältnisse der Produkte im Rohspektrum bezogen auf **66b-e**; [b] Zugabe **66** nach 120min; [c] Reaktionsbedingungen: Bei 200°C für 5min unter Mikrowellenbedingungen; [d] ein Hauptisomer, ein Nebenisomer; [e] zwei Hauptisomere; [f] Oxidiert an der Luft zu **71f**; [g] Produktgemisch, 11% **72f**<sup>n</sup>.

Benzochinon und MSA sind die elektronenärmsten und sterisch am wenigsten abgeschirmten Dienophile, wobei Benzochinon darüber hinaus von zwei Seiten angegriffen werden kann. Sie führen zu der Bildung der Bisaddukte zu 85% bzw. 75% (**Tabelle 15**, Einträge 1 und 2). Die Transformation von DMAD erfolgt in geringerer Ausbeute, da die Dreifachbindung durch den sterischen Anspruch der frei drehbaren Estersubstituenten abgeschirmt wird. Zusätzlich führt die elektrophile Addition von Cyclohexan-1,3-dion an DMAD zur Bildung des Nebenproduktes Dimethyl 2-((3-oxocyclohex-1-en-1-yl)oxy)fumarat **72f** (**Tabelle 15**, Eintrag 3). Diese Abschirmung ist im Fall der Umsetzung von Diethylfumarat durch die *trans*-Stellung der Substituenten noch stärker ausgeprägt. Dadurch verläuft die erste Cycloaddition signifikant schneller als die zweite, wodurch das Monoaddukt **70** isoliert werden kann. Dies könnte möglicherweise den Zugang zur selektiven Einführung unterschiedlicher Dienophile innerhalb der DTDA-Sequenz eröffnen.

<sup>n</sup> Dimethyl 2-((3-oxocyclohex-1-en-1-yl)oxy)fumarat (siehe Exp.Teil)

### 2.3.5 Ausblick und Zusammenfassung

Zunächst wurde die Darstellung der Cyclo[3]dendralene **57** durch ein umfangreiches Katalysatorscreening optimiert. Dabei konnten interessante, charakteristische Eigenschaften der Komplexe demonstriert werden, die in aktuellen Projekten im Arbeitskreis näher untersucht werden. So führt die Umsetzung des biallylischen 1-Vinylpropargylalkohols **24g** mit den cyclischen 1,3-Dionen **56** zu einem komplexen Produktgemisch, das gezielt durch die eingesetzten Katalysatoren, Additive und Reaktionsbedingungen beeinflusst werden kann. Die Komplexe **16** und **17** katalysieren verstärkt die 6-enol-exo-endo-trig-Cyclisierung, **12** führt hauptsächlich zur 5-exo-trig-Cyclisierung und der Einsatz des Komplexes **14a** bringt selektiv das Produkt der 5-(enolexo)-exo-dig-Cyclisierung hervor. Beobachtet wurde außerdem die Dimerisierung der Cyclo[3]dendralene **57**, die vermutlich durch die Komplexe **3a**, **4a**, **16** und **17** katalysiert wird. Diese Studie könnte durch den Einsatz bereits im Arbeitskreis etablierter Katalysatoren erweitert werden. Mögliche Einflüsse elektronischer, sterischer und koordinativer Substituenteneffekte auf Reaktivität und Selektivität könnten somit systematisch untersucht werden. Durch entsprechende stöchiometrische Umsetzungen könnten die metallorganischen Intermediate der Katalysezyklen isoliert, charakterisiert und zur Aufklärung der Reaktionsmechanismen genutzt werden.

Im Anschluss wurde die Funktionalisierung von **57** über die dientransmissive Diels-Alder Reaktionen unter dem Aspekt der Diastereoselektivität untersucht. So führt die Umsetzung des biallylischen 1-Vinylpropargylalkohols **24g** mit den 1,3-Dionen **56** und den Dienophilen **66** in einer Domino-Sequenz aus Allylierung, Cyclisierung und DTDA-Reaktion zur Generierung 8 neuer Stereozentren. Von den möglichen 32 Stereoisomeren werden dabei maximal vier diastereomere Bisaddukte detektiert. In Anbetracht der vielen Variationsmöglichkeiten bezüglich der Substitutionsmuster der [3]Dendralene und der Dienophile, ergibt sich somit eine beeindruckende Zahl präparativer Möglichkeiten und Anwendungen in der Naturstoffsynthese. So führt bspw. die Umsetzung in Gegenwart von Diethylfumarat **66e** selektiv zur Bildung des Monocycloadditionsproduktes **70g**. Der Einsatz weiterer Dienophile mit vergleichbar geringer Reaktivität könnte ebenfalls zum Erhalt entsprechender Monoaddukte führen. Dazu wäre möglicherweise der Einsatz von Acrylaten, Methacrylaten oder Ethylvinylketonen denkbar. In sequentiellen Reaktionen könnte diese Monocycloaddition durch die Zugabe weiterer Dienophile zur Bildung unterschiedlich substituierter Bisaddukte führen. Für die Funktionalisierung der Bisaddukte bietet sich eine Reihe weitere Transformationsmöglichkeiten an. So könnte **67d** mit Cyclopentadien über eine weitere [4+2]-Cycloaddition zum Aufbau oktacyclischer Gerüst-Strukturen genutzt werden.

Unter Mikrowellenbedingungen verlaufen die Transformationen generell mit stark verkürzten Reaktionszeiten bei gleichzeitig deutlicher Ausbeute- und Selektivitätssteigerung. So wurde unter Mikrowellenbedingungen bei 260°C ein besseres Diastereomerenverhältnis für das Bisaddukt **67a** erhalten als unter Standardbedingungen (Tabelle 14, Eintrag 7). Weitere Variationen der Reaktionsbedingungen, der eingesetzten Katalysatoren und der Additive könnten zur fortlaufenden Verbesserung der Diastereoselektivität führen. Im Hinblick auf die geplanten Arbeiten, insbesondere die zu entwickelnden Dominoprozesse, sind weitere Untersuchungen unter Mikrowellenbedingungen von großer Bedeutung. Dabei soll der

Einfluss erhöhter Energieeinträge auf den Ablauf der Katalysezyklen insbesondere unter verschiedenen Reaktionsbedingungen systematisch untersucht werden.

## 3. Zusammenfassung und Ausblick

In **Kapitel 2.1** wird eine systematische Variation der im Arbeitskreis etablierten Ruthenium-Cyclopentadienon-Komplexe vorgestellt, durch die acht neuartige Katalysatoren generiert wurden. Dabei konnten - durch die Substitution des Dienon-Fragments - koordinierende Effekte polarer Seitenarme zum Metallzentrum und neue Wasserstoffbrückenbindungen im Liganden induziert werden. Die Variation des Zentralatoms führte erstmals zu der erfolgreichen Synthese eines Osmium-Cyclopentadienon-Komplexes, der neue Transformationsmöglichkeiten aufdecken könnte. Durch die Ethylierung der basischen Koordinationsstelle des Komplexes wurde die elektronische Kopplung zwischen Ligand und Metall eingeschränkt. Der dadurch erhaltene Ruthenium(II)-Komplex könnte in einem direkten Vergleich der Transformationen mit den etablierten Ruthenium(0)-Komplexen wichtige Erkenntnisse über die Notwendigkeit der Redoxkopplung für die entwickelten Verfahren liefern. Die weitere Modifikation der polaren Gruppe des Liganden erfolgte durch die Substitution gegen eine NH<sub>2</sub>-Gruppe. Auf Grund der Wasserstoff-Donorfähigkeit dieser innovativen Funktionalität ist eine neue Chemoselektivität dieses Komplexes zu erwarten. So könnten anstelle der Propargylalkohole ungesättigte Derivate mit Keto-Gruppen koordiniert werden. Mögliche Transformationen geeigneter Allyl- und Propargylketone bzw. -aldehyde könnten das breite Spektrum der im Arbeitskreis etablierten Transformationen<sup>5-11</sup> erweitern. Für den potentiellen Einsatz im Bereich der sequenziellen Katalyse bietet dies eine Grundlage für die Erweiterung der Anwendungsmöglichkeiten. Im Hinblick auf die Etablierung der Verfahren im Rahmen der Natur- und Wirkstoffsynthese ist die Entwicklung asymmetrisch katalysierter Prozesse geplant. Diesbezüglich wurde unter Verwendung eines C<sub>2</sub>-symmetrischen, chiralen Diamins ein axial chiraler Komplex mit einem zusätzlichen Stereozentrum im Ligandenarm synthetisiert. Die abschließende Trennung der Diastereomeren würde das entsprechende enantiomerenreine Derivat hervorbringen und könnte somit zur Untersuchung der Induktionsfähigkeit der Komplexe innerhalb der entwickelten Verfahren genutzt werden.

Das beachtliche Potential der Ruthenium-Cyclopentadienonkomplexe zur Katalyse neuartiger und effizienter Transformationen hat bereits zu der Entwicklung wertvoller Synthesemethoden geführt.<sup>5-11</sup> Unter Verwendung des im Arbeitskreis etablierten Katalysators **3a** wurde eine selektive und atomökonomische Methode zur Darstellung und Funktionalisierung von Pyrrolen und Indolen mit 1-Vinylpropargylalkoholen entwickelt, die in **Kapitel 2.2** vorgestellt wird. Terminale 1-Vinyl-Propargylalkohole werden über eine Kaskade aus Allylierung und Cyclisierung umgesetzt und bilden im Beisein ungeschützter Amine und binukleophiler Pyrrole Cycloadditionsprodukte. Interne 1-Vinyl-Propargylalkohole führen zu der Allylierung der eingesetzten Nukleophile. Unter Verwendung höher ungesättigter Komponenten konnten die entwickelten rutheniumkatalysierten Transformationen um Cycloadditionen oder Umlagerungen erweitert

werden. Dabei wird nur ein einziger Katalysator benötigt und Wasser als einziges Abfallprodukt gebildet. Um das Potential der entwickelten katalytischen Methoden im Rahmen einer Naturstoffsynthese zu demonstrieren, wurden verschiedene Retrosynthesen zur Darstellung des cytotoxischen Schwammalkaloids Herbindol A entwickelt, die als Schlüsselschritt die rutheniumkatalysierte Indolbildung beinhalten. Als ganz besonders erfolgversprechend erweist sich dabei der Syntheseweg in **Schema 30**, in dem die wesentlichen Schritte ausgearbeitet und optimiert wurden.

In **Kapitel 2.3** wird die Darstellung eines [3]Dendralens durch ein umfangreiches Katalysatorscreening - mit den neu generierten Komplexen - optimiert. Die postulierten charakteristischen Eigenschaften der Komplexe werden in aktuellen Projekten im Arbeitskreis untersucht. Schlussendlich erfolgt die Demonstration einer Methode, mit der es gelingt aus wohlfeilen und leicht zugänglichen Edukten innerhalb einer einzigen Reaktion komplexe Produkte darzustellen. Die entwickelte Domino-Sequenz aus Allylierung, Cyclisierung und dientransmissiver Diels-Alder Reaktion führt zur Darstellung beeindruckender Strukturen mit acht neuen Stereozentren, wobei von den möglichen 32 Stereoisomeren jeweils maximal vier diastereomere Addukte detektiert wurden. Diese hochkomplexen Strukturen werden derzeit auf biologische Aktivität gescreent.

Die Untersuchungen zu den Reaktionsmechanismen, der Anwendungsbreite, der Entwicklungen sequenziell katalysierter Prozesse und der asymmetrisch katalysierten Anwendungen durch Verwendung axial chiraler Vertreter sind weiterhin Gegenstände aktueller Forschungsprojekte im Arbeitskreis. Neben dem weiterführenden Screening der neu generierten Komplexe werden bereits im Arbeitskreis etablierte Katalysatoren in den neu entwickelten Synthesemethoden getestet. Mögliche Einflüsse elektronischer, sterischer und koordinativer Substituenteneffekte auf Reaktivität und Selektivität werden somit systematisch untersucht. Durch entsprechende stöchiometrische Umsetzungen könnten die metallorganischen Intermediate der Katalysezyklen isoliert, charakterisiert und zur Erweiterung des mechanistischen Verständnisses genutzt werden. Weitere Variationen der Reaktionsbedingungen, der eingesetzten Katalysatoren und der Additive könnten zur fortlaufenden Verbesserung der Diastereoselektivität führen. Im Hinblick auf die geplanten Arbeiten, insbesondere die zu entwickelnden Dominoprozesse, sind weitere Untersuchungen unter Mikrowellenbedingungen von großer Bedeutung. Dabei sollte der Einfluss erhöhter Energieeinträge auf den Ablauf der Katalysezyklen insbesondere unter verschiedenen Reaktionsbedingungen systematisch untersucht werden.

Die vorgestellten Ergebnisse sowie die aufgezeigten Möglichkeiten für weiterführende Untersuchungen zeigen die herausragende Fähigkeit der Ruthenium-Cyclopentadienonkomplexe bei der Katalyse neuartiger und effizienter Transformationen wohlfeiler und leicht zugänglicher Edukte. Sie lassen darüber hinaus erahnen, welches beachtliche, synthetische Potential hier noch verborgen liegt und gereichen somit zur Motivation, eben dieses durch kontinuierliche Erforschung weiter offenzulegen.

## 4. Experimenteller Teil

### 4.1 Allgemeines

#### Analytische Methoden

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden mit den Geräten Bruker DPX 400, Bruker AVANCE III und Bruker AVANCE 600 aufgenommen. Die Proben wurden in  $\text{CDCl}_3$  oder MeOD gelöst und sind jeweils gegen internes  $\text{CHCl}_3$  standardisiert (7.26 ppm bzw. 77.01 ppm). Die chemischen Verschiebungen ( $\delta$ ) sind in ppm, die Kopplungskonstanten (J) in Hertz (Hz) angegeben. Die Signalmultiplizitäten wurden wie folgt abgekürzt: s= Singulett, d= Duplett, t= Triplett, q= Quartett, quint= Quintett, m= Multipllett, br= breites Signal.

Zur Strukturaufklärung dienten DEPT-, HSQC-, HMBC-, COSY- und NOESY-Messungen. Massenspektren wurden mit einem Finnigan SSQ 7000 - Massenspektrometer, hochauflösende MS-Spektren (HRMS) mit einem Finnigan MAT 95 – Massenspektrometer aufgenommen. Es kam jeweils das Elektronenstoßionisationsverfahren zum Einsatz.

IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer FT- IR- 2000 – Spektrometer gemessen. Feste Proben wurden als KBr-Presslinge und Flüssigkeiten als dünner Film auf KBr-Scheiben analysiert. Die Lage der Absorptionsbanden ist in Wellenzahlen  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] angegeben. Die relative Intensität der Bande ist wie folgt abgekürzt: s= stark, m= mittel, w= schwach.

#### Chromatographie

Für die Dünnschichtchromatographie dienten DC-Fertigfolien POLYGRAM SIL G/UV<sub>254</sub> mit Fluoreszenzindikator der Firma Macherey&Nagel. Zur Bestrahlung wurde UV-Licht (254nm) und zum Anfärben Vanillin-Reagenz verwendet. Säulenchromatographische Trennungen wurden mit Kieselgel 60 der Firma Fluka (Korngröße 0.004 – 0.0063 mm) durchgeführt. Die angegebenen Lösungsmittelgemische wurden unter leichtem Überdruck verwendet.

#### Arbeitstechniken und Reagenzien / Lösungsmittel

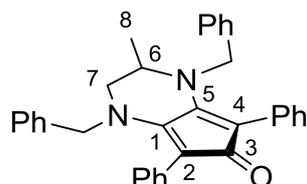
Reaktionen mit luft- bzw. feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden, sofern nicht anders vermerkt, unter Argonatmosphäre durchgeführt. Die Reaktionsgefäße wurden im Vorfeld am Ölpumpenvakuum mit zusätzlichem Ausheizen evakuiert. Organische Extrakte wurden über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Erworbene Feinchemikalien wurden in der Regel ohne vorherige Reinigung eingesetzt. In Reaktionen wurden entweder kommerziell erworbene, absolute Lösungsmittel (mindestens Reagent Grade) oder im Vorfeld getrocknete Solventien benutzt. Diethylether, Tetrahydrofuran und Toluol wurden über Natrium/ Benzophenon, Dichlormethan und 1,2-Dichlorethan über Calciumhydrid getrocknet.

*Versuchsbeschreibung und analytische Daten*

Die Reihenfolge der beschriebenen Versuche orientiert sich an der Chronologie der **Kapitel 2.1** bis **2.3**. Die Benennung der Verbindungen erfolgte nach der ChemDraw-Nomenklatur. Die Nummerierung der Kohlen- bzw. Wasserstoffe wurde zum Zweck der Systematisierung abweichend vorgenommen. Die Signale der spektroskopischen Messungen wurden, soweit eindeutig möglich, zugeordnet.

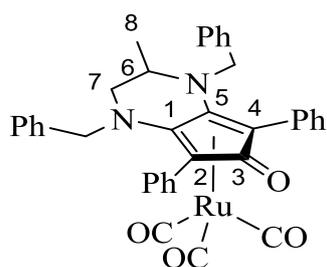
## 4.2 Experimentelle Daten zum Kapitel „Katalysatoren und Liganden“

1,4-Dibenzyl-2-methyl-5,7-diphenyl-1,2,3,4-tetrahydro-6H-cyclopenta[b]pyrazin-6-on (**11aL**)



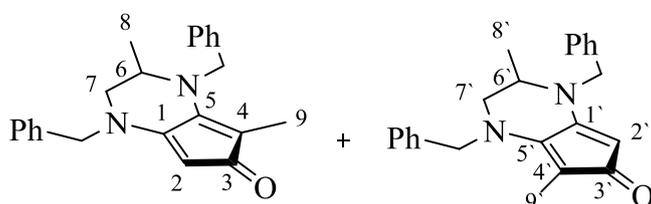
4-Hydroxy-2,5-diphenylcyclopent-4-en-1,3-dion **19a**<sup>34</sup> (200mg, 0.75mmol) wird unter Argon in MeOH gelöst vorgelegt, mit *N,N*-Dibenzylpropan-1,2-diamin (208mg, 0.83mmol) versetzt, 2h bei 60°C gerührt, auf RT abgekühlt und eingedampft. Es wird stark in Et<sub>2</sub>O gerührt und filtriert. Der Filterkuchen wird in DCM gelöst, eingedampft, im HV getrocknet und mittels MPLC (DCM, 1/2% MeOH) gereinigt. **11aL** (128mg, 0.26mmol, 71% d.Th) wird als violetter Schaum isoliert.

(C<sub>34</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O): <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.20 (d, J = 6.5 Hz, 3 H, H<sub>8</sub>), 2.78 (dd, J = 12.2, 3.2 Hz, 1 H, H<sub>7a</sub>), 3.13-3.20 (m, 1 H, H<sub>6</sub>), 3.25 (dd, J = 12.2, 4.0 Hz, 1 H, H<sub>7b</sub>), 3.83 (d, J = 15.6 Hz, 1 H, Bn), 4.13 (d, J = 15.3 Hz, 1 H, Bn), 4.41 (d, J = 15.3 Hz, 1 H, Bn), 4.64 (d, J = 15.6 Hz, 1 H, Bn), 7.00-7.04 (m, 6 H, Ph), 7.08-7.23 ppm (m, 14 H, Ph); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 16.3 (CH<sub>3</sub>, C<sub>8</sub>), 50.2 (CH, C<sub>6</sub>), 52.1 (CH<sub>2</sub>, C<sub>7</sub>/Bn), 53.4 (CH<sub>2</sub>, C<sub>7</sub>/Bn), 55.6 (CH<sub>2</sub>, C<sub>7</sub>/Bn), 98.7 (C, C<sub>2</sub>/C<sub>4</sub>), 99.2 (C, C<sub>2</sub>/C<sub>4</sub>), 125.7 (2CH, Ph), 126.4 (2CH, Ph), 127.3 (2CH, Ph), 127.4 (2CH, Ph), 127.5 (CH, Ph), 127.5 (CH, Ph), 127.7 (2CH, Ph), 128.5 (2CH, Ph), 128.6 (2CH, Ph), 130.9 (4CH, Ph), 133.7 (C, Ph), 133.8 (C, Ph), 136.0 (C, Ph), 136.5 (C, Ph), 149.8 (C, C<sub>1</sub>/C<sub>5</sub>), 149.8 (C, C<sub>1</sub>/C<sub>5</sub>), 195.5 ppm (C, C<sub>3</sub>); IR: ν = 3435 (w), 3055 (w), 3027 (w), 2970 (w), 2925 (w), 2861 (w), 1948 (w), 1877 (w), 1808 (w), 1606 (s), 1589 (s), 1429 (s), 1452 (m), 1429 (s), 1352 (m), 1317 (s), 1259 (m), 1164 (m), 1028 (w), 935 (w), 771 (w), 731 (m), 698 (s), 653 cm<sup>-1</sup> (w); MS (EI): *m/z* (%) = 482 [M<sup>+</sup>] (100), 391 (80), 363 (17), 30 (20), 149 (32), 125 (24), 111 (39), 105 (40); HRMS: *m/z* calcd for C<sub>34</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O: 482.2358 [M<sup>+</sup>]; found: 482.2357.

C7-substituierter Katalysator (**11a**)

**11aL** (100mg, 0.21mmol) und  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  (62mg, 0.09mmol) werden unter Argon vorgelegt, 10min im HV getrocknet, mit abs. Toluol (4ml/mmol) versetzt, 7.5h bei 100°C gerührt, auf RT abgekühlt, eingedampft und mittels MPLC (DCM, 1/2% MeOH) gereinigt. **11b** (123mg, 0.18mmol, 89% d.Th.) wird als ockerfarbiger Schaum isoliert.

( $\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ru}$ ):  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.89 (d,  $J$  = 6.6 Hz, 3 H,  $H_8$ ), 1.03 (d,  $J$  = 6.6 Hz, 3 H,  $H_8'$ ), (2.13 (d,  $J$  = 11.4 Hz, 1 H,  $H_{7a}$ ), 2.57 (d,  $J$  = 14.1 Hz, 1 H,  $B_n$ ), 2.73 (dd,  $J$  = 11.5, 1.3 Hz, 1 H,  $H_{7b}$ ), 2.81 (d,  $J$  = 6.6 Hz, 1 H,  $H_6$ ), 3.07 (d,  $J$  = 13.8 Hz, 1 H,  $B_n$ ), 3.8 (d,  $J$  = 13.8 Hz, 1 H,  $B_n$ ), 4.07 (d,  $J$  = 14.1 Hz, 1 H,  $B_n$ ) 6.98 (d,  $J$  = 5.7 Hz, 2 H,  $Ph$ ), 7.03 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 4 H,  $Ph$ ), 7.07-7.17 (m, 6 H,  $Ph$ ), 7.21-7.30 (m, 4 H,  $Ph$ ), 7.47 ppm (t,  $J$  = 7.8 Hz, 4 H,  $Ph$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 19.1 ( $\text{CH}_3$ ,  $C_8$ ), 49.6 (CH,  $C_6$ ), 49.6 ( $\text{CH}_2$ ,  $C_7/B_n$ ), 57.5 ( $\text{CH}_2$ ,  $C_7/B_n$ ), 61.3 ( $\text{CH}_2$ ,  $C_7/B_n$ ), 67.6 (C,  $C_2/C_4$ ), 71.4 (C,  $C_2/C_4$ ), 116.2 (C,  $C_1/C_5$ ), 116.9 (C,  $C_1/C_5$ ), 127.6 (CH,  $Ph$ ), 127.8 (2CH,  $Ph$ ), 128.0 (2CH,  $Ph$ ), 128.1 (CH,  $Ph$ ), 128.3 (2CH,  $Ph$ ), 128.4 (2CH,  $Ph$ ), 128.4 (2CH,  $Ph$ ), 128.6 (2CH,  $Ph$ ), 128.7 (2CH,  $Ph$ ), 128.9 (CH,  $Ph$ ), 131.4 (C,  $Ph$ ), 132.1 (C,  $Ph$ ), 132.5 (CH,  $Ph$ ), 132.6 (2CH,  $Ph$ ), 135.4 (C,  $Ph$ ), 135.5 (C,  $Ph$ ), 172.8 (C,  $C_3$ ), 195.8 ppm (C,  $\text{CO}$ ); IR:  $\nu$  = 3059 (w), 3029 (w), 2975 (w), 2928 (w), 2055 (s), 1982 (s), 1974 (s), 1743 (w), 1641 (m), 1509 (m), 1495 (m), 1441 (m), 1340 (w), 1303 (w), 1207 (w), 1192 (w), 744 (w), 724 (m), 696 (m), 585 (w), 558 (w), 518 (w),  $490\text{ cm}^{-1}$  (w); MS (EI):  $m/z$  (%) = 667 [ $M^+$ ] (16=), 639 (17), 611 (88), 583 (100), 565 (24), 512 (22); HRMS:  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ru}$ : 667.1243 [ $M^+$ ]; found: 667.1250. Das Isomerenverhältnis von 1:0.15 wurde durch Integration der peaks bei 0.89 und 1.03 ppm im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum bestimmt.

1,4-Dibenzyl-2,7-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-6H-cyclopenta[b]pyrazin-6-on (**11bL**)

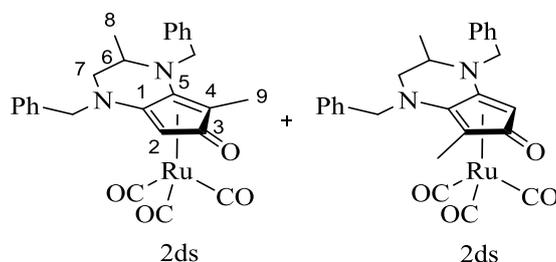
4-Hydroxy-5-methylcyclopent-4-en-1,3-dion **19b** (50mg, 0.34mmol) wird unter Argon in MeOH gelöst vorgelegt, mit  $N,N'$ -Dibenzylpropan-1,2-diamin (95mg, 0.38mmol) versetzt, 2h bei 80°C gerührt, auf RT abgekühlt, am HV getrocknet und ohne weiteren Reinigungsschritt umgesetzt. Die Charakterisierung des Diastereomeregemisches **11bL** erfolgte am Rohspektrum, wobei für die 2 Diastereomere folgende charakteristische Signale detektiert wurden:

Hauptisomer: ( $C_{23}H_{24}N_2O$ ):  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.09$  (d,  $J = 6.5$  Hz, 3 H,  $H8$ ), 1.69 (s, 3 H,  $H9$ ), 2.81 (dd,  $J = 12.1, 3.6$  Hz, 1 H,  $H7a$ ), 3.19-3.23 (m, 1 H,  $H6$ ), 3.33 (dd,  $J = 12.2, 3.9$  Hz, 1 H,  $H7b$ ), 3.36 (s, 1 H,  $H2$ ), 4.16 (d,  $J = 15.0$  Hz, 1 H,  $Bn$ ), 4.18 (d,  $J = 16.0$  Hz, 1 H,  $Bn$ ), 4.31 (d,  $J = 15.1$  Hz, 1 H,  $Bn$ ), 4.92 (d,  $J = 16.0$  Hz, 1 H,  $Bn$ ), 7.19-7.28 ppm (m, 10 H,  $Ph$ );  $^{13}C$  NMR (150 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 9.0$  ( $CH_3$ ,  $C9$ ), 16.2 ( $CH_3$ ,  $C8$ ), 51.5 ( $CH$ ,  $C6$ ), 51.9 ( $CH_2$ ), 52.5 ( $CH_2$ ), 55.9 ( $CH_2$ ), 78.9 ( $CH$ ,  $C2$ ), 126.9 (2 $CH$ ,  $Ph$ ), 127.9 ( $CH$ ,  $Ph$ ), 128.0 (2 $CH$ ,  $Ph$ ), 128.7 (2 $CH$ ,  $Ph$ ), 128.7 (2 $CH$ ,  $Ph$ ), 128.8 ( $CH$ ,  $Ph$ ), 135.2 (C,  $Ph$ ), 137.8 (C,  $Ph$ ), 146.3 (C,  $C5$ ), 158.2 (C,  $C1$ ), 198.7 ppm (C,  $C3$ ).

Nebenisomer: ( $C_{23}H_{24}N_2O$ ):  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.17$  (d,  $J = 6.4$  Hz, 3 H,  $H8'$ ), 1.73 (s, 3 H,  $H9'$ ), 3.10-3.14 (m, 1 H,  $H6'$ ), 5.10 (d,  $J = 16.0$ , 1 H,  $Bn'$ ), 7.19-7.28 ppm (m, 10 H,  $Ph'$ ).

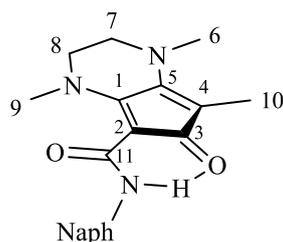
Das Isomerenverhältnis von 3:1 wurde durch Integration der peaks bei 1.09 und 1.17 ppm im  $^1H$  NMR-Spektrum bestimmt.

#### C7-substituierter Katalysator (**11b**)



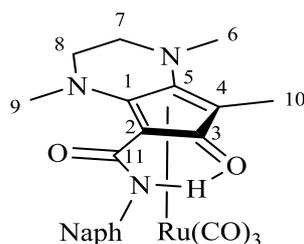
**11bL** (100mg, 0.29mmol) und  $Ru_3(CO)_{12}$  (62mg, 0.09mmol) werden unter Argon vorgelegt, 10min im HV getrocknet, mit abs. Toluol (4ml/mmol) versetzt, 5h bei 100°C gerührt, auf RT abgekühlt und eingedampft. Die Charakterisierung des Diastereomerengemisches **11b** erfolgte am Rohspektrum, wobei für die 4 Diastereomere folgende charakteristische Signale detektiert wurden:

( $C_{27}H_{27}N_2O_4Ru$ ):  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 0.66$  (d,  $J = 6.7$  Hz, 3 H,  $H8'$ ), 0.82 (d,  $J = 6.7$  Hz, 3 H,  $H8$ ), 0.94 (d,  $J = 6.3$  Hz, 3 H,  $H8'$ ), 1.17 (d,  $J = 6.3$  Hz, 3 H,  $H8'$ ), 1.67 (s, 3 H,  $H9'$ ), 1.74 (s, 3 H,  $H9'$ ), 1.94 (s, 3 H,  $H9$ ), 2.03 (s, 3 H,  $H9'$ ), 2.60 (dd,  $J = 11.9, 1.6$  Hz, 1 H,  $H7a$ ), 2.76 (dd,  $J = 11.2, 1.9$  Hz, 1 H,  $H7b$ ), 2.87 (d,  $J = 13.6$  Hz), 2.97 (d,  $J = 13.3$  Hz), 3.23 (d,  $J = 14.0$  Hz), 3.48 (d,  $J = 14.8$  Hz), 3.91 (d,  $J = 13.3$  Hz), 3.95 (d,  $J = 14.1$  Hz), 4.14 (d,  $J = 15.9$  Hz), 4.23 (s), 4.3 (d,  $J = 14.8$  Hz), 5.10 ppm (d,  $J = 16.6$  Hz);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 9.0$  ( $CH_3$ ,  $C9'$ ), 9.1 ( $CH_3$ ,  $C9'$ ), 9.9 ( $CH_3$ ,  $C9$ ), 10.3 ( $CH_3$ ,  $C9'$ ), 18.3 ( $CH_3$ ,  $C8'$ ), 18.5 ( $CH_3$ ,  $C8'$ ), 19.2 ( $CH_3$ ,  $C8'$ ), 20.1 ( $CH_3$ ,  $C8$ ), 39.7 ( $CH_2$ ), 49.1 ( $CH_2$ ), 49.7 ( $CH_2$ ), 50.6 ( $CH_2$ ), 51.1 ( $CH_3$ ,  $C6'$ ), 51.7 ( $CH_2$ ), 52.3 ( $CH_3$ ,  $C6$ ), 52.7 ( $CH_2$ ), 53.6 ( $CH_3$ ,  $C6'$ ), 54.0 ( $CH_3$ ,  $C6'$ ), 56.0 ( $CH_2$ ), 56.8 ( $CH_2$ ), 57.1 ( $CH_2$ ), 58.0 ( $CH_2$ ), 59.5 ( $CH_2$ ), 61.2 (C,  $C4$ ), 61.2 ( $CH_2$ ), 62.3 (CH,  $C2$ ), 62.3 (CH,  $C2'$ ), 62.5 (C,  $C4'$ ), 106.7 (C), 108.8 (C), 134.4 (C), 135.1 (C), 136.2 (C), 136.3 (C), 137.0 (C), 137.4 (C), 137.5 (C), 138.0 (C), 139.9 (C), 168.7 (C), 170.8 (C), 172.3 (C), 195.9 (C), 195.8 (C), 196.2 (C), 199.6 (C), 201.3 ppm (C). Das Isomerenverhältnis von 1:0.6:0.3:0.3 wurde durch Integration der peaks bei 0.66, 0.82, 0.94 und 1.17ppm im  $^1H$  NMR-Spektrum bestimmt.

1,4,7-Trimethyl-N-(naphthalen-1-yl)-6-oxo-2,3,4,6-tetrahydro-1H-cyclopenta[b]pyrazin-5-carboxamid (**12L**)

4-Hydroxy-5-methylcyclopent-4-en-1,3-dion **19a** (100mg, 0.71mmol) wird unter Argon in MeOH (4ml/mmol) gelöst vorgelegt, mit *N,N*-Dimethylethylendiamin (85%) (63mg, 0.71mmol) versetzt, 2h bei 80°C gerührt, auf RT abgekühlt, eingedampft und am HV getrocknet. Der Rückstand wird unter Argon in DCM (abs) gelöst vorgelegt, mit Naphthylisocyanat (135mg, 0.70mmol) und Dimethylaminopyridin (2mol-%) versetzt, 12h bei RT gerührt, eingedampft und mittels MPLC (DCM, 1% MeOH) gereinigt. **12L** (238.3mg, 0.72mmol, 90% d.Th.) wird als braunes Pulver (in Lösung rot) isoliert.

( $C_{21}H_{21}N_3O_2$ ):  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.99 (s, 3 H, *H10*), 3.19 (s, 3 H, *H6*), 3.24 (t,  $J$  = 5.3 Hz, 2 H, *H7*), 3.49 (t,  $J$  = 6.2 Hz, 2 H, *H8*), 3.64 (s, 3 H, *H9*), 7.43 (t,  $J$  = 8.0 Hz, 1 H, *Naphtyl*), 7.46 (t,  $J$  = 1.1 Hz, 1 H, *Naphtyl*), 7.53-7.58 (m, 2 H, *Naphtyl*), 7.81 (d,  $J$  = 1.9 Hz, 1 H, *Naphtyl*), 8.29 (dd,  $J$  = 7.5, 1.0, Hz, 1 H, *Naphtyl*), 8.34 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 1 H, *Naphtyl*), 11.12 ppm (s, 1 H, *NH*);  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.9 ( $\text{CH}_3$ , *C10*), 40.6 ( $\text{CH}_3$ , *C6*), 45.4 ( $\text{CH}_3$ , *C9*), 48.7 ( $\text{CH}_2$ , *C7*), 50.4 ( $\text{CH}_2$ , *C8*), 89.6 (C, *C2/C4*), 99.0 (C, *C2/C4*), 117.5 (CH, *Naphtyl*), 121.6 (CH, *Naphtyl*), 122.8 (CH, *Naphtyl*), 125.5 (CH, *Naphtyl*), 125.8 (CH, *Naphtyl*), 125.9 (CH, *Naphtyl*), 126.4 (C, *Naphtyl*), 128.3 (CH, *Naphtyl*), 134.1 (C, *Naphtyl*), 134.9 (C, *Naphtyl*), 148.2 (C, *C5*), 161.6 (C, *C1*), 162.8 (C, *C11*), 197.1 ppm (C, *C3*).

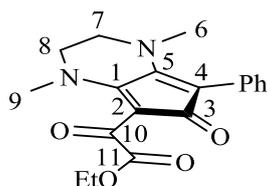
Amid-substituierter Katalysator (**12**)

**12L** (155.6mg, 0.47mmol) und  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  (100mg, 0.156mmol) werden vorgelegt, 10min im HV getrocknet, in abs. Toluol (4ml/mmol) gelöst, 2h bei 100°C gerührt, mit einem Tropfen Dichlorethan versetzt, weitere 6h bei 100°C gerührt, auf RT abgekühlt, eingedampft und mittels MPLC (DCM, 1% MeOH) gereinigt. **12** (98.9mg, 0.19mmol, 65% d.Th.) wird als ockerfarbener FS isoliert. (Dichlorethan dient zur Verbesserung der Löslichkeit)

( $C_{24}H_{21}N_3O_5\text{Ru}$ ):  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.23 (s, 3 H, *H10*), 2.66 (td,  $J$  = 11.2, 2.9 Hz, 1 H, *NCH}\_2*), 2.81 (s, 3 H, *H6*), 2.96 (dt,  $J$  = 13.3, 3.0 Hz, 1 H, *NCH}\_2*), 3.07 (s, 3 H, *H9*), 3.11 (dt,  $J$  = 11.8, 3.04 Hz, 1 H, *NCH}\_2*), 3.45 (td,  $J$  = 10.2, 2.4 Hz, 1 H, *NCH}\_2*), 7.47 (q,  $J$  = 9.0, 3.8 Hz, 2 H, *Naphtyl*), 7.55 (t,  $J$  = 3.7 Hz, 1 H, *Naphtyl*), 7.61 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 1 H, *Naphtyl*), 7.83 (d,  $J$  = 7. Hz, 1 H, *Naphtyl*), 8.25 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 1 H, *Naphtyl*), 8.37 (d,  $J$  = 8.4

Hz, 1 H, *Naphtyl*), 12.18 ppm (s, 1 H, *NH*);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 11.4 ( $\text{CH}_3$ , *C10*), 41.6 ( $\text{CH}_3$ , *C6*), 48.7 ( $\text{CH}_2$ , *C7/C8*), 48.8 ( $\text{CH}_2$ , *C7/C8*), 50.5 ( $\text{CH}_3$ , *C9*), 55.4 (C, *C2/C4*), 63.3 (C, *C2/C4*), 118.4 (CH, *Naphtyl*), 121.3 (CH, *Naphtyl*), 122.0 (C, *C5*), 124.2 (CH, *Naphtyl*), 125.7 (CH, *Naphtyl*), 125.8 (CH, *Naphtyl*), 126.1 (C, *Naphtyl*), 126.3 (CH, *Naphtyl*), 128.4 (CH, *Naphtyl*), 133.8 (C, *Naphtyl*), 134.0 (C, *Naphtyl*), 164.9 (C), 170.4 (C), 194.4 ppm (C, *CO*).

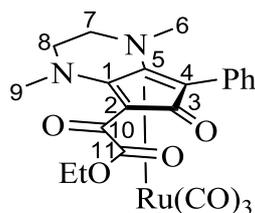
Ethyl-2-(1,4-dimethyl-6-oxo-7-phenyl-2,3,4,6-tetrahydro-1*H*-cyclopenta[*b*]pyrazin-5-yl)-2-oxoacetat (**13L**)



**19c**<sup>86</sup> (1g, 3.62mmol) wird unter Argon in MeOH gelöst vorgelegt, und tropfenweise mit *N,N*-Dimethylethylendiamin (85%) (413mg, 3.98mmol) versetzt (evtl. Eisbad – exotherme Reaktion), 2h bei 60°C gerührt, auf RT abgekühlt, eingedampft und mittels MPLC (DCM, 2% MeOH) gereinigt. **13L** (483mg, 0.89mmol, 40% d.Th.) wird als roter Schaum isoliert. (**19c** gelöst in MeOH: ergibt eine hellrote Lösung, bei Zugabe des Amins: Rauchbildung, Trübungsfärbung und Übergang in tiefrote klare Lösung)

( $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$ ):  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.30 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 3 H, *OEt*), 2.65 (s, 3 H, *H6*), 3.27 (t,  $J$  = 6.2 Hz, 2 H, *H7*), 3.61 (t,  $J$  = 6.1 Hz, 2 H, *H8*), 3.68 (s, 3 H, *H9*), 4.29 (q,  $J$  = 7.2, 2 H, *OEt*), 7.16-7.19 (m, 3 H, *Ph*), 7.24-7.28 ppm (m, 2 H, *Ph*);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.0 ( $\text{CH}_3$ , *OEt*), 41.5 ( $\text{CH}_3$ , *C6*), 45.5 ( $\text{CH}_3$ , *C9*), 48.1 ( $\text{CH}_2$ , *C7*), 50.5 ( $\text{CH}_2$ , *C8*), 61.1 ( $\text{CH}_2$ , *OEt*), 94.6 (C, *C4*), 106.8 (C, *C2*), 126.9 (CH, *Ph*), 127.5 (2CH, *Ph*), 130.9 (2CH, *Ph*), 131.5 (C, *Ph*), 148.2 (C), 164.3 (C), 167.4 (C), 176.8 (C), 191.3 ppm (C); IR:  $\nu$  = 3459 (w), 2998 (w), 2929 (w), 2876 (w), 1728 (m), 1665 (m), 1614 (s), 1594 (s), 1570 (s), 1499 (m), 1457 (m), 1413 (m), 1368 (m), 1290 (m), 1241 (m), 1209 (m), 1134 (m), 1116 (m), 1077 (w), 1058 (w), 1030 (m), 1023 (m), 943 (m), 840 (w), 814 (w), 750 (s), 701 (m), 677 (m), 666  $\text{cm}^{-1}$  (m); MS (EI):  $m/z$  (%) = 340 [ $\text{M}^+$ ] (12), 267 (100); HRMS:  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$ : 340.3731 [ $\text{M}^+$ ]; found: 340.1421.

### Katalysator **13**

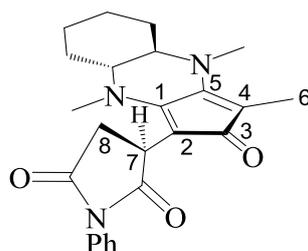


**13L** (340mg, 1mmol) und  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  (213mg, 0.33mmol) werden unter Argon vorgelegt, 10min im HV getrocknet, mit abs. Toluol (4ml/mmol) versetzt (**13L** sehr schlecht löslich), 5h bei 100°C gerührt, auf RT abgekühlt, eingedampft und mittels MPLC gereinigt. **13** (87mg,

0.16mmol, 16% d.Th.) wird als roter FS isoliert. [MPLC: (DCM, 1% MeOH): **13** kommt sehr lange als gelbe Lösung, **13L** kann danach mit (DCM, 2% MeOH) von der Säule „gespült“ werden.]

( $C_{22}H_{20}N_2O_7Ru$ ):  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.23 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 3 H, *OEt*), 2.10 (s, 3 H, *H6*), 2.55-2.61 (m, 1 H, *H7a*), 2.69-2.74 (m, 1 H, *H7b*), 2.76 (s, 3 H, *H9*), 3.22-3.27 (m, 1 H, *H8a*), 3.38-3.44 (m, 1 H, *H8b*), 4.16-4.26 (m, 2 H, *OEt*), 7.26-7.31 ppm (m, 5 H, *Ph*);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 13.8 ( $CH_3$ , *OEt*), 41.9 ( $CH_3$ , *C6*), 46.7 ( $CH_3$ , *C9*), 48.9 ( $CH_2$ , *C7*), 50.3 ( $CH_2$ , *C8*), 56.6 (C, *C4*), 62.1 ( $CH_2$ , *OEt*), 72.5 (C, *C2*), 107.9 (C, *C5*), 123.4 (C, *C1*), 128.2 (CH, *Ph*), 128.7 (2CH, *Ph*), 130.9 (C, *Ph*), 132.6 (2CH, *Ph*), 164.4 (C, *C11*), 170.5 (C, *C3*), 189.9 (C, *C10*), 201.3 ppm (C, *CO*); IR:  $\nu$  = 3435 (m), 3056 (w), 2958 (w), 2929 (m), 2861 (w), 2245 (w), 2071 (s), 2015 (s), 1736 (m), 1647 (m), 1563 (m), 1497 (s), 1443 (m), 1412 (m), 1380 (m), 1361 (m), 1329 (m), 1272 (m), 1117 (m), 1030 (m), 1018 (m), 935 (m), 911 (m), 856 (s), 844 (w), 734 (m), 697 (m), 567 (m), 517 (m), 492  $cm^{-1}$  (m); MS (ED): *Fragmentierung zu stark, Messung des Moleküliions nicht möglich.*

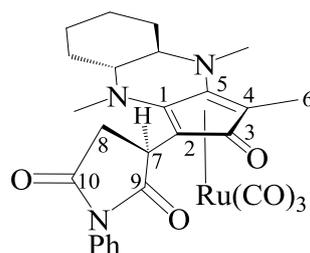
1-Phenyl-3-((4aR,8aR)-3,4,9-trimethyl-2-oxo-4,4a,5,6,7,8,8a,9-octahydro-2H-cyclopenta[b]quinoxalin-1-yl)pyrrolidin-2,5-dion (**14aL**)



(1*R*,2*R*)-*N,N'*-Dimethyl-1,2-cyclohexandiamin (81mg, 0.57mmol) wird in MeOH gelöst vorgelegt, mit 4-Hydroxy-5-methylcyclopent-4-en-1,3-dion **19a** (75mg, 0.63mmol) versetzt, 2h bei 60°C gerührt, auf RT abgekühlt, eingedampft und am HV getrocknet. Der brutrote halbkristalline FS wird ohne weiteren Reinigungsschritt umgesetzt, wobei eine Reinheit von 100% und eine quantitative Ausbeute angenommen werden. Der FS (100mg, 0.43mmol) wird in DCM (abs.) gelöst vorgelegt, mit *N*-Phenylmaleinimid (90mg, 0.52mmol) versetzt, 12h bei RT gerührt, eingedampft und mittels Säulenfiltration (DCM) gereinigt. **14aL** (140mg, 0.34mmol, 80% d.Th.) wird als Gemisch von 2 Isomeren (1:1) in Form eines roten Schaums erhalten.

( $C_{24}H_{27}N_3O_3$ ):  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.24-1.34 (m, 8 H,  $CH_2+CH_2'$ ), 1.81 (s, 3 H, *H6/H6'*), 1.81 (s, 3 H, *H6/H6'*), 1.83-1.87 (m, 4 H,  $CH_2+CH_2'$ ), 2.17-2.25 (m, 4 H,  $CH_2+CH_2'$ ), 2.91-2.96 (m, 2 H, *H8/H8'*), 2.97 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 2 H, *H8/H8'*), 3.02 (s, 6 H,  $NCH_3/NCH_3'$ ), 3.03 (s, 3 H,  $NCH_3/NCH_3'$ ), 3.14 (s, 3 H,  $NCH_3/NCH_3'$ ), 3.91 (d,  $J$  = 9.4, 5.9 Hz, 1 H, *H7/H7'*), 3.97 (dd,  $J$  = 8.0, 6.9 Hz, 1 H, *H7/H7'*), 7.34-7.43 (m, 6 H, *Ph+Ph'*), 7.44-7.46 ppm (m, 4 H, *Ph+Ph'*);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 8.0 ( $CH_3$ , *C6*), 8.13 ( $CH_3$ , *C6'*), 24.0 (2 $CH_2$ ), 24.1 ( $CH_2$ ), 24.1 ( $CH_2$ ), 28.6 (2 $CH_2$ ), 28.9 ( $CH_2$ ), 29.0 ( $CH_2$ ), 34.9 (2CH, *C7* und *C7'*), 36.7 ( $CH_2$ , *C8/C8'*), 36.9 ( $CH_3$ ,  $NCH_3/NCH_3'$ ), 37.2 ( $CH_3$ ,  $NCH_3/NCH_3'$ ), 37.5 ( $CH_3$ ,  $NCH_3/NCH_3'$ ), 37.5 ( $CH_3$ ,  $NCH_3/NCH_3'$ ), 37.9 ( $CH_2$ , *C8/C8'*), 61.0 (CH,  $NCH/NCH'$ ), 61.2 (CH,  $NCH/NCH'$ ), 62.1 (CH,  $NCH/NCH'$ ), 62.2 (CH,  $NCH/NCH'$ ), 91.0 (C, *C4*), 91.3 (C, *C4'*), 93.0 (C, *C2*), 93.2 (C, *C2'*), 126.8 (2CH, *Ph/Ph'*),

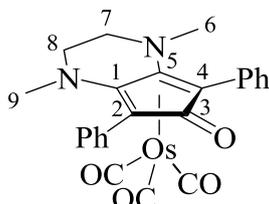
126.9 (2CH, *Ph/Ph'*), 128.2 (CH, *Ph/Ph'*), 128.2 (CH, *Ph/Ph'*), 128.8 (2CH, *Ph/Ph'*), 128.9 (2CH, *Ph/Ph'*), 132.7 (2C, *Ph*), 151.3 (C, *C5*), 151.4 (C, *C5'*), 154.3 (C, *CI*), 154.4 (C, *CI'*), 175.7 (C), 176.0 (C'), 178.7 (C), 178.8 (C'), 197.9 (C, *C3*), 198.1 ppm (C, *C3'*); IR:  $\nu = 3304$  (m), 2933 (m), 2861 (m), 2799 (m), 1774 (w), 1707 (s), 1637 (s), 1548 (s), 1497 (s), 1442 (s), 132 (s), 1313 (s), 1250 (m), 1177 (m), 1079 (m), 1029 (m), 903 (w), 839 (w), 756 (m), 694  $\text{cm}^{-1}$  (m); MS (EI):  $m/z$  (%) = 405 [ $M^+$ ] (100), 390 (50), 379 (75), 286 (38), 271 (40), 258 (46), 245 (93), 231 (87), 217 (35), 203 (27), 189 (16), 175 (22), 127 (44), 93 (30); HRMS:  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_3$ : 405.2047 [ $M^+$ ]; found: 405.2047.

Succinimid-substituierter Katalysator (**14a**)

**14aL** (140mg, 0.34mmol) und  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  (74mg, 0.11mmol) werden unter Argon vorgelegt, 10min im HV getrocknet, mit abs. Toluol (4ml/mmol) versetzt, 5h bei 100°C gerührt, auf RT abgekühlt, eingedampft und mittels MPLC (DCM, 1/2% MeOH) gereinigt. **14a** (140mg, 0.34mmol, 80% d.Th.) wird als Gemisch von 4 Isomeren in Form eines gelben Schaums erhalten.

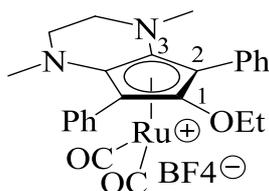
( $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_6\text{Ru}$ ):  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.12$ -1.28 (m, 8 H, *CH*<sub>2</sub>), 1.75-1.80 (m, 4 H, *CH*<sub>2</sub>), 1.98 (s, 3 H, *H6*), 1.99 (s, 3 H, *H6*), 2.02 (m, 6 H, *H6*), 2.15-2.25 (m, 4 H, *CH*<sub>2</sub>), 2.44 (s, 3 H, *NCH*<sub>3</sub>), 2.46 (s, 3 H, *NCH*<sub>3</sub>), 2.59 (s, 3 H, *NCH*<sub>3</sub>), 2.62 (s, 6 H, *NCH*<sub>3</sub>), 2.63 (s, 3 H, *NCH*<sub>3</sub>), 2.74 (s, 3 H, *NCH*<sub>3</sub>), 2.76 (s, 3 H, *NCH*<sub>3</sub>), 2.83-2.95 (m, 3 H, *H8*), 3.03-3.13 (m, 3 H, *H8*), 3.18-3.28 (m, 3 H, *H8*), 3.36 (dd,  $J = 9.5, 4.9$  Hz, 1 H, *H7*), 3.60 (dd,  $J = 9.5, 5.4$  Hz, 1 H, *H7*), 3.79 (dd,  $J = 9.5, 5.9$  Hz, 1 H, *H7*), 3.95 (dd,  $J = 9.5, 5.9$  Hz, 1 H, *H7*), 7.24-7.30 (m, 11 H, *Ph*), 7.34-7.38 ppm (m, 9 H, *Ph*);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 11.3$  (*CH*<sub>3</sub>, *C6*), 11.4 (*CH*<sub>3</sub>, *C6*), 11.7 (*CH*<sub>3</sub>, *C6*), 12.1 (*CH*<sub>3</sub>, *C6*), 23.8 (*CH*<sub>2</sub>), 23.9 (*CH*<sub>2</sub>), 24.0 (*CH*<sub>2</sub>), 24.1 (*CH*<sub>2</sub>), 24.2 (*CH*<sub>2</sub>), 24.3 (*CH*<sub>2</sub>), 24.3 (*CH*<sub>2</sub>), 24.5 (*CH*<sub>2</sub>), 28.1 (*CH*<sub>2</sub>), 28.2 (2*CH*<sub>2</sub>), 28.3 (*CH*<sub>2</sub>), 28.6 (*CH*<sub>2</sub>), 28.7 (*CH*<sub>2</sub>), 28.8 (*CH*<sub>2</sub>), 29.0 (*CH*<sub>2</sub>), 35.1 (*CH*<sub>3</sub>, *NCH*<sub>3</sub> oder *CH*, *C7*), 35.7 (*CH*<sub>3</sub>, *NCH*<sub>3</sub> oder *CH*, *C7*), 35.9 (*CH*<sub>2</sub>, *C8*), 36.0 (*CH*<sub>3</sub>, *NCH*<sub>3</sub> oder *CH*, *C7*), 36.5 (*CH*<sub>2</sub>, *C8*), 36.8 (*CH*<sub>3</sub>, *NCH*<sub>3</sub> oder *CH*, *C7*), 37.0 (*CH*<sub>3</sub>, *NCH*<sub>3</sub> oder *CH*, *C7*), 37.3 (*CH*<sub>3</sub>, *NCH*<sub>3</sub> oder *CH*, *C7*), 37.3 (*CH*<sub>3</sub>, *NCH*<sub>3</sub> oder *CH*, *C7*), 37.4 (*CH*<sub>3</sub>, *NCH*<sub>3</sub> oder *CH*, *C7*), 37.8 (*CH*<sub>3</sub>, *NCH*<sub>3</sub> oder *CH*, *C7*), 38.6 (*CH*<sub>2</sub>, *C8*), 38.7 (*CH*<sub>2</sub>, *C8*), 41.5 (*CH*<sub>3</sub>, *NCH*<sub>3</sub> oder *CH*, *C7*), 58.0 (*CH*, *NCH*), 58.1 (*CH*, *NCH*), 59.9 (*CH*, *NCH*), 60.3 (2*CH*, *NCH*), 60.5 (*CH*, *NCH*), 60.9 (*CH*, *NCH*), 61.1 (C, *C2/C4*), 61.5 (C, *C2/C4*), 62.1 (C, *C2/C4*), 62.2 (C, *C2/C4*), 62.5 (C, *C2/C4*), 62.5 (C, *C2/C4*), 63.4 (*CH*, *NCH*), 63.9 (*CH*, *NCH*), 65.4 (C, *C2/C4*), 66.0 (C, *C2/C4*), 99.9 (C, *CI/C5*), 107.4 (C, *CI/C5*), 108.7 (C, *CI/C5*), 110.4 (C, *CI/C5*), 124.0 (C, *CI/C5*), 124.8 (C, *CI/C5*), 125.1 (C, *CI/C5*), 126.5 (C, *CI/C5*), 126.7 (*CH*, *Ph*), 126.8 (*CH*, *Ph*), 126.9 (*CH*, *Ph*), 128.3 (*CH*, *Ph*), 128.4 (*CH*, *Ph*), 128.4 (*CH*, *Ph*), 128.9 (*CH*, *Ph*), 128.9 (*CH*, *Ph*), 129.0 (*CH*, *Ph*), 132.2 (C, *Ph*), 132.3 (C, *Ph*), 132.6 (C, *Ph*), 132.6 (C, *Ph*), 169.7 (C, *C3*), 170.3 (C, *C3*), 171.3 (C, *C3*), 171.6 (C, *C3*), 174.5 (C, *C9/C10*), 174.8 (C, *C9/C10*), 174.8 (C, *C9/C10*),

174.9 (C, C9/C10), 176.0 (C, C9/C10), 176.6 (C, C9/C10), 176.6 (C, C9/C10), 176.7 (C, C9/C10), 195.2 (C, CO), 195.9 (C, CO), 196.2 (C, CO), 201.2 ppm (C, CO); IR:  $\nu = 3722$  (w), 2934 (m), 2863 (m), 2053 (m), 2019 (m), 1964 (s), 1779 (w), 1709 (s), 1619 (m), 1598 (m), 1498 (s), 1450 (m), 1413 (m), 1369 (s), 1312 (m), 1292 (m), 1179 (s), 1118 (m), 1080 (m), 1041 (m), 1000 (m), 907 (m), 758 (m), 724 (m), 694 (m), 679  $\text{cm}^{-1}$  (m).

Osmium-Katalysator (**15**)

**3aL**<sup>15</sup> (50mg, 0.16mmol) und  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$  (47.8 mg, 0.054mmol) werden unter Argon vorgelegt, 10min im HV getrocknet, mit Xylol (4ml/mmol) versetzt, 9h bei 145°C gerührt, auf RT abgekühlt, eingedampft und mittels Säulenfiltration (DCM, 2% MeOH) gereinigt. **15e** (11.5mg, 0.02mmol, 12% d.Th.) wird als ockerfarbener FS erhalten.

( $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{Os}$ ):  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.39$  (s, 3 H, H6/H9), 2.40 (s, 3 H, H6/H9), 3.13 (t,  $J = 5.6$  Hz, 2 H, H7), 3.29 (t,  $J = 5.4$  Hz, 2 H, H8), 7.26-7.31 (m, 4 H, Ph), 7.32-7.34 (m, 4 H, Ph), 8.03-8.04 ppm (m, 2 H, Ph);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 40.6$  ( $\text{CH}_3$ , H6/H9), 43.2 ( $\text{CH}_3$ , H6/H9), 46.1 ( $\text{CH}_2$ , H7/H8), 47.9 ( $\text{CH}_2$ , H7/H8), 98.1 (C), 124.1 (C), 127.9 (2CH), 128.1 (2CH), 128.2 (2CH), 128.5 (C), 131.2 (2CH), 131.9 (CH), 132.4 (C), 132.8 (CH), 137.0 (C), 148.1 (C), 151.8 (C), 163.4 (C, CO); MS (ED):  $m/z$  (%) = 591 [ $\text{M}^+$ ] (24), 563 [ $\text{M}^+ - \text{CO}$ ] (17), 535 [ $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ ] (100), 507 [ $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ ] (21), 480(16) 33 13), 405 (12); HRMS:  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{Os}$ : 590.1009 [ $^{190}\text{Os}$ ], 592.1037 [ $^{192}\text{Os}$ ] [ $\text{M}^+$ ]; found: 590.1008 [ $^{190}\text{Os}$ ], 592.1038 [ $^{192}\text{Os}$ ].

Ethylierter Katalysator (**16**)

**3a**<sup>16</sup> (100mg, 0.20 mmol) wird unter Argon, gelöst in abs. DCM (4ml/mmol) vorgelegt, tropfenweise mit  $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$  (0.2ml, 0.20mmol, 1M in DCM) versetzt und 1h bei RT gerührt.<sup>35</sup> Das LM wird am HV eingedampft. Das Produktgemisch wird mittels MPLC getrennt, wobei **16** (84mg, 0.17mmol, 84% d.Th) als hellgelber Schaum isoliert wird.

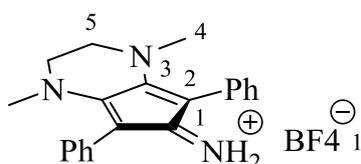
( $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_3\text{Ru}\cdot\text{BF}_4$ ):  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.69$  (t,  $J = 7.2$  Hz, 3 H, OEt), 2.20 (s, 6 H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.62 (ddd,  $J = 16.6, 6.6, 3.8$  Hz, 2 H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.29 (q,  $J = 7.2$  Hz, 2 H, OEt), 3.60 (ddd,  $J = 16.6, 6.6, 3.4$  Hz, 2 H,  $\text{NCH}_2$ ), 7.40-7.42 (m, 6 H, Ph), 7.57-7.59 ppm (m, 4 H, Ph);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.7$  ( $\text{CH}_3$ , OEt), 41.6 (2 $\text{CH}_3$ ,  $\text{NCH}_3$ ), 49.9 (2 $\text{CH}_2$ ,  $\text{NCH}_2$ ),

<sup>15</sup> Siehe Abb.2

<sup>16</sup> Siehe Abb.2

72.0 (CH<sub>2</sub>, OEt), 76.0 (2C, C2), 118.6 (2C, C3), 127.1 (2CH, Ph), 129.1 (4CH, Ph), 129.8 (2C, Ph), 132.8 (4CH, Ph), 139.7 (C, C1), 192.6 ppm (2C, CO); IR:  $\nu$  = 3060 (w), 2958 (m), 2928 (m), 2873 (m), 2857 (m), 2086 (s), 2017 (s), 1730 (w), 1673 (w), 1598 (s), 1501 (s), 1482 (s), 1444 (s), 1417 (s), 1365 (s), 1344 (s), 1316 (s), 1279 (s), 1205 (m), 1119 (m), 1050 (s), 1001 (s), 951 (s), 913 (s), 858 (s), 823 (m), 797 (w), 779 (m), 752 (s), 724 (s), 701 cm<sup>-1</sup> (s); MS (EI):  $m/z$  (%) = 506 (12), 505 (33), 504 (18), 503 [M<sup>+</sup>] (65), 502 (39), 501 (26), 500 (20), 497 (10), 481 (50), 445 (29), 417 (100), 389 (50); HRMS:  $m/z$  calcd for C<sub>25</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Ru: 503.0909 [M<sup>+</sup>]; found: 503.0902.

4,7-Dimethyl-2,9-diphenyl-4,5,6,7-tetrahydro-6H-cyclopenta[*b*]pyrazin-1-imin (**17L**)

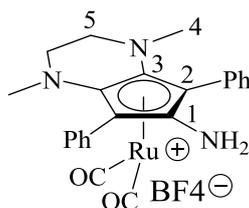


**3aL**<sup>17</sup> (200mg, 0.63 mmol) wird unter Argon in abs. DCM (4ml/mmol) gelöst vorgelegt (violette Lösung), tropfenweise mit Et<sub>3</sub>O<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> versetzt, 1h bei RT gerührt (hellgelbe Lösung), mit Formamid (114mg, 2.53mmol) und TEA (128mg, 1.26mmol) versetzt (dunkelblaue Lösung, Farbe kann in einen Brauntönen übergehen), 15h bei RT gerührt, eingedampft und mittels MPLC (DCM, 3% MeOH) gereinigt, wobei **17L** als grüner Schaum (in Lösung blau) erhalten wird (126mg, 0.40mmol, 63% d.Th.). (Auf der Säule hydrolysiert eine kleine Menge von **17L** zu **3aL**<sup>18</sup>, trotzdem muss die Säule lang genug gewählt werden, damit die Trennung vom TEA möglich ist; Et<sub>3</sub>O<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> muss als klare Lösung vorliegen und im Argon-Strom über eine Spritze entnommen werden).

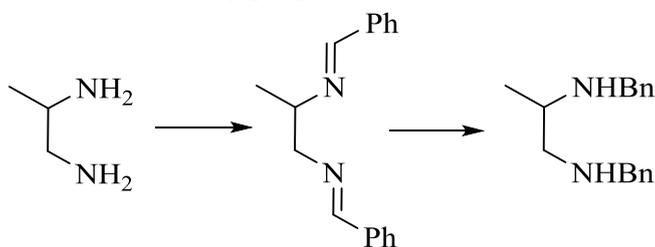
(C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>N<sub>3</sub>•BF<sub>4</sub>): <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.77 (s, 6 H, H<sub>4</sub>), 3.51 (s, 4 H, H<sub>5</sub>), 6.71 (s, br, 2 H, NH<sub>2</sub>), 7.16-7.18 (m, 4 H, Ph), 7.23-7.25 (m, 2 H, Ph), 7.28-7.32 (m, 4 H, Ph); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 41.6 (2CH<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>), 49.4 (2CH<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>), 93.1 (2C, C<sub>2</sub>), 128.2 (2CH, Ph), 128.9 (4CH, Ph), 129.8 (2CH, Ph), 131.4 (4CH, Ph), 149.9 (2C, C<sub>3</sub>), 177.9 ppm (C, C<sub>1</sub>); IR:  $\nu$  = 3348 (m), 2871 (w), 1683 (s), 1614 (s), 1505 (m), 1444 (m), 1414 (m), 1389 (m), 1363 (s), 1306 (m), 1245 (m), 1049 (s), 952 (m), 822 (w), 760 (m), 733 (w), 702 cm<sup>-1</sup> (m); MS (EI):  $m/z$  (%) = 332 (26), 316 (40), 315 [(M-H)<sup>+</sup>] (100), 314 (72), 300 (50), 227 (68), 149 (36), 115 (22), 105 (40), 77 (52), 57 (48); HRMS:  $m/z$  calcd for C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>N<sub>3</sub>: 316.1813 [M<sup>+</sup>]; found: 316.1810.

<sup>17</sup> Siehe Abb.2

<sup>18</sup> Siehe Abb.2

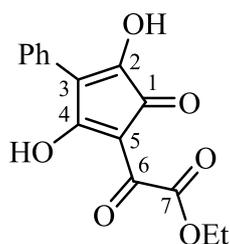
NH<sub>2</sub>-Katalysator (**17**)

**17L** (145mg, 0.46mmol) und Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> (98mg, 0.15mmol) werden unter Argon vorgelegt, 10min im HV getrocknet, mit abs. Toluol (4ml/mmol) versetzt (**17L** löst sich erst in der Wärme), 5h bei 100°C gerührt, auf RT abgekühlt, eingedampft und mittels MPLC (DCM, 2% MeOH) vom restlichen Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> getrennt. **17** (142mg, 0.30mmol, 95% d.Th.) wird als gelber Schaum isoliert. (Auf der Säule hydrolysiert ein kleiner Teil von **17** zu **3a**<sup>19</sup>) (C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Ru•BF<sub>4</sub>): <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.19 (s, 6 H, H<sub>4</sub>), 2.60-2.87 (m, 2 H, NCH<sub>2</sub>), 3.38-3.45 (m, 2 H, NCH<sub>2</sub>), 7.32-7.3 (m, 2 H, Ph), 7.36-7.40 (m, 4 H, Ph), 7.48-7.51 ppm (m, 4 H, Ph); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 41.7 (CH<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>), 49.8 (CH<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>), 68.0 (C, C<sub>2</sub>), 117.8 (C, C<sub>3</sub>), 126.9 (C, Ph), 129.9 (CH, Ph), 130.1 (CH, Ph), 132.5 (CH, Ph), 142.8 (C, C<sub>1</sub>), 192.9 ppm (C, CO); IR: ν = 3467 (w), 3352 (w), 2955 (w), 2922 (w), 2853 (w), 2074 (m), 1996 (m), 1617 (m), 1577 (m), 1495 (m), 1443 (m), 1416 (m), 1364 (m), 1279 (w), 1265 (w), 1200 (w), 1048 (s), 950 (m), 55 (m), 700 cm<sup>-1</sup> (m); MS (EI): m/z (%) = 475 [M<sup>+</sup>] (6), 445 (7), 417 (14), 316 (10), 149 (24), 111 (32), 9 (50), 71 (60), 57 (100); HRMS: m/z calcd for C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Ru: 474.0749 [M<sup>+</sup>]; found: 474.0745.

*N,N'*-Dibenzylpropan-1,2-diamin (**18**)<sup>87,88</sup>

Propan-1,2-diamin (980mg, 13.24mmol) wird gelöst in DCM (abs.) vorgelegt, mit Benzaldehyd (4.21g, 39.72mmol) und MgSO<sub>4</sub> (1.91g, 15.89mmol) versetzt, 15h bei RT gerührt, über Celite filtriert, eingedampft und mittels MPLC (DCM) gereinigt. *N,N'*-(Propan-1,2-diyl)bis(1-phenylmethanimin) (627mg, 2,50mmol, 19% d.Th.) wird als gelbe Flüssigkeit isoliert, in heißem MeOH (abs.) gelöst vorgelegt, mit NaBH<sub>4</sub> versetzt (Eisbad! - exotherm), 1h bei RT gerührt und eingedampft. Der Rückstand wird in EE gelöst, 3 Mal mit H<sub>2</sub>O gewaschen, getrocknet, eingedampft und am HV getrocknet. **18** (411mg, 1.62mmol, 65% d.Th.) wird als gelbe Flüssigkeit erhalten.<sup>88</sup>

<sup>19</sup> Siehe Abb.2

Ethyl-2-(2,4-dihydroxy-1-oxo-3-phenylpenta-2,4-dien-5-yl)-2-oxoacetat (**19c**)<sup>86</sup>

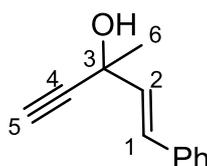
Natrium (343mg, 14.91mmol) wird bei  $-5^{\circ}\text{C}$  in abs. EtOH (5ml) vorgelegt, tropfenweise mit in EtOH gelöstem 1-Phenylpropan-2-on (1g, 7.46mmol) und Diethyloxalat (2.4g, 16.4mmol) versetzt, 30min unter RF gekocht, 30min bei  $0^{\circ}\text{C}$  gerührt und bei  $0^{\circ}\text{C}$  portionsweise mit wässriger  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung (ca. 1:1) versetzt. Es wird  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  abfiltriert, mit EtOH gewaschen, eingedampft und im HV getrocknet. **19c** (1.68g, 5.83mmol, 81% d.Th.) wird als ockerfarbener FS erhalten. (Farbumschlag beim Zutropfen des Ketons und des Oxalats: gelb  $\rightarrow$  orange  $\rightarrow$  rot; nachdem bei RF gerührt wurde: blutrot)

( $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_6$ ):  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.64 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 3 H, *OEt*), 4.37 (q,  $J$  = 7.2 Hz, 2 H, *OEt*), 7.32-7.41 (m, 3 H, *Ph*), 8.04-8.07 ppm (m, 2 H, *Ph*);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.8 ( $\text{CH}_3$ , *OEt*), 63.1 ( $\text{CH}_2$ , *OEt*), 104.5 (C, *C5*), 120.3 (C, *C3*), 127.9 (C, *Ph*), 18.6 (2CH, *Ph*), 129.0 (2CH, *Ph*), 129.7 (CH, *Ph*), 158.3 (C), 159.8 (C), 162.6 (C), 182.7 (C, *C1*), 198.4 ppm (C, *C6*); IR:  $\nu$  = 3196 (m), 2992 (m), 1951 (w), 1888 (w), 1748 (s), 1726 (s), 1656 (s), 1637 (s), 1495 (m), 1449 (m), 1471 (m), 1379 (s), 1337 (s), 1289 (m), 1240 (s), 1202 (s), 1191 (s), 1111 (m), 1074 (m), 1032 (m), 1002 (m), 929 (m), 861 (m), 814 (m), 797 (m), 780 (m), 623 (m), 603 (m),  $467\text{ cm}^{-1}$  (w); MS (EI):  $m/z$  (%) = 288 [ $\text{M}^+$ ] (88), 215 (100), 185 (19), 178 (94), 158 (40), 14 (30), 131 (31), 118 (40), 102 (18), 91 (56), 77 (24), 69 (36); HRMS:  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_6$ : 288.0632 [ $\text{M}^+$ ]; found: 288.0633.

## 4.3 Experimentelle Daten zum Kapitel „Pyrrole und Indole“

### 4.3.1 Synthesen der 1-Vinylpropargylalkohole

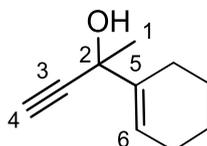
#### 3-Methyl-1-phenylpent-1-en-4-in-3-ol (**24b**)



Trans-4-Phenylbut-3-en-2-on (850mg, 5.81mmol) wird in THF abs. (0.5ml/mmol) gelöst vorgelegt, auf 0°C abgekühlt, 10min bei 0°C gerührt, tropfenweise mit Ethynylmagnesiumbromid (0.5 M in THF, 1.1eq) versetzt, 12h bei RT gerührt, mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung neutralisiert, mit EE extrahiert, getrocknet, filtriert und eingedampft. **24b** (782.4mg, 4.55mmol, 78% d.Th.) wird als gelbe Flüssigkeit erhalten.

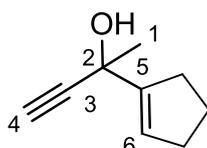
(C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O): <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz): δ = 1.68 (s, 3 H, H<sub>6</sub>), 2.64 (s, 1 H, H<sub>5</sub>), 2.97 (s, br, 1 H, OH), 6.30 (d, J = 15.9 Hz, 1 H, H<sub>2</sub>), 6.89 (d, J = 15.6 Hz, 1 H, H<sub>1</sub>), 7.25 (d, J = 7.1 Hz, 1 H, Ph), 7.32 (t, J = 7.5 Hz, 2 H, Ph), 7.40 ppm (d, J = 7.2 Hz, 2 H, Ph); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100MHz): δ = 30.6 (CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>), 67.7 (C, C<sub>3</sub>), 72.9 (CH, C<sub>5</sub>), 85.7 (C, C<sub>4</sub>), 126.6 (CH, Ph), 127.8 (2CH, Ph), 128.2 (2CH, Ph), 129.1 (CH, C<sub>2</sub>), 133.2 (CH, C<sub>1</sub>), 136.0 ppm (C, Ph); IR: ν = 3292 (s), 3084 (s), 3061 (s), 3028 (s), 2984 (s), 2931 (s), 2113 (m), 1952 (m), 1882 (m), 1811 (m), 1705 (s), 1627 (s), 1601 (s), 1578 (s), 1495 (s), 1449 (s), 1367 (s), 1334 (s), 1300 (s), 1273 (s), 1181 (s), 1118 (s), 1071 (s), 1030 (s), 969 (s), 920 (s), 851 (m), 750 (s), 693 (s), 667 (s), 557 (s), 508 cm<sup>-1</sup> (s).

#### 2-(Cyclohexen-1-yl)but-3-in-2-ol (**24c**)



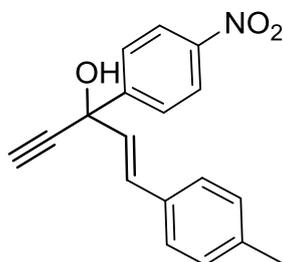
1-Acetylcyclohexen (827mg, 6.67mmol) wird in THF abs. (0.5ml/mmol) gelöst vorgelegt, auf 0°C abgekühlt, 10min bei 0°C gerührt, tropfenweise mit Ethynylmagnesiumbromid (0.5 M in THF, 1.1eq) versetzt, 12h bei RT gerührt, mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung neutralisiert, mit EE extrahiert, getrocknet, filtriert und eingedampft. **24c** (672.2mg, 4.47mmol, 63% d.Th.) wird als gelbe Flüssigkeit erhalten.

( $C_{10}H_{14}O$ ):  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz):  $\delta$ = 1.43 (dd,  $J$  = 3.2, 1.3 Hz, 3 H, *HI*), 1.52 (m, br, 4 H, *CH*<sub>2</sub>), 1.94 (s, 2 H, *CH*<sub>2</sub>), 2.03 (s, 2 H, *CH*<sub>2</sub>), 2.40 (d, 1 H,  $J$  = 2.5 Hz, *H4*), 2.84 (s, br, 1 H, *OH*), 5.93 ppm (s, 1 H, *H6*);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100MHz):  $\delta$ = 21.9 (*CH*<sub>2</sub>), 22.6 (*CH*<sub>2</sub>), 23.5 (*CH*<sub>2</sub>), 25.08 (*CH*<sub>2</sub>), 28.56 (*CH*<sub>3</sub>, *CI*), 69.92 (C, *C2*), 72.08 (*CH*, *C4*), 87.06 (C, *C3*), 121.29 (*CH*, *C6*), 139.64 ppm (C, *C5*); IR:  $\nu$ = 3402 (s), 3307 (s), 3050 (m), 2987 (s), 2931 (s), 2859 (s), 2839 (s), 2665 (w), 2110 (w), 1704 (m), 1636 (m), 1448 (s), 1438 (s), 1366 (s), 1271 (m), 1246 (m), 1193 (s), 1140 (s), 1081 (s), 1069 (s), 1030 (m), 956 (m), 910 (s), 873 (m), 846 (m), 828 (m), 803 (m), 733 (m), 643 (s), 584  $\text{cm}^{-1}$  (s).

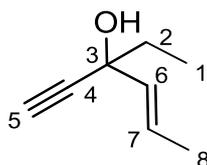
2-(Cyclopenten-1-yl)but-3-in-2-ol (**24d**)

1-Acetylcyclopenten (190mg, 1.73mmol) wird in THF abs. (0.5ml/mmol) gelöst vorgelegt, auf 0°C abgekühlt, 10min bei 0°C gerührt, tropfenweise mit Ethynylmagnesiumbromid (0.5 M in THF, 1.1eq) versetzt, 12h bei RT gerührt, mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung neutralisiert, mit EE extrahiert, getrocknet, filtriert, eingedampft und mittels MPLC gereinigt ( $\text{P/Et}_2\text{O}$  = 5:1). **24d** (46.3mg, 0.34mmol, 20% d.Th.) wird als gelbes Öl erhalten.

( $C_9H_{12}O$ ):  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz):  $\delta$ = 1.61 (s, 3 H, *HI*), 1.91-1.98 (m, 2 H, *CH*<sub>2</sub>), 2.10 (s, br, 1 H, *OH*), 2.34-2.38 (m, 2 H, *CH*<sub>2</sub>), 2.42-2.48 (m, 2 H, *CH*<sub>2</sub>), 2.50 (s, 1 H, *H4*), 5.83 ppm (t,  $J$  = 2.1 Hz, 1 H, *H6*);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100MHz):  $\delta$ = 23.7 (*CH*<sub>2</sub>), 28.8 (*CH*<sub>3</sub>, *CI*), 30.9 (*CH*<sub>2</sub>), 32.3 (*CH*<sub>2</sub>), 67.2 (C, *C2*), 71.4 (*CH*, *C4*), 86.9 (C, *C3*), 125.9 (*CH*, *C6*), 147.0 ppm (C, *C5*); IR:  $\nu$ = 3402 (s), 3307 (s), 3060 (m), 2933 (s), 2851 (s), 2113 (m), 1700 (m), 1446 (s), 1367 (s), 1327 (s), 1256 (m), 1139 (s), 1077 (s), 1047 (s), 1017 (m), 953 (m), 923 (s), 893 (m), 836 (m), 800 (m), 649 (s), 578  $\text{cm}^{-1}$  (s).

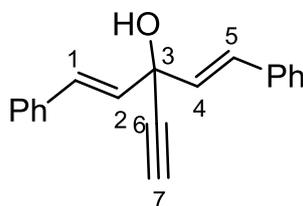
(E)-3-(4-Nitrophenyl)-1-(p-tolyl)pent-1-en-4-in-3-ol<sup>87</sup> (**24e**)

$\text{CeCl}_3$  (830mg, 3.36mmol) wird in THF (abs.) gelöst vorgelegt, 2h bei 0°C gerührt, mit Ethynylmagnesiumbromid (0.5 M in THF, 1.1eq) versetzt, 2h bei 0°C gerührt, tropfenweise mit in THF gelöstem 3-(4-Methylphenyl)-1-(3-nitrophenyl)prop-2-en-1-on (0.15 g, 0.56 mmol) versetzt, weitere 60min bei 0°C gerührt, 5min bei RT gerührt, mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (5%) versetzt, 30min bei RT gerührt, über Celite filtriert und mit EE extrahiert, getrocknet und eingedampft. **24e** (150mg, 0.51mmol, 91.3% d.Th.) wird als gelbes Öl erhalten.

3-Ethylhex-4-en-1-in-3-ol (**24f**)

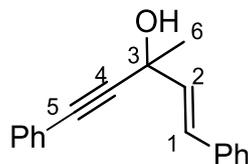
Hex-4-en-3-on (764mg, 9.09mmol) wird in THF abs. (0.5ml/mmol) gelöst vorgelegt, auf 0°C abgekühlt, 10min bei 0°C gerührt, tropfenweise mit Ethynylmagnesiumbromid (0.5 M in THF, 1.1eq) versetzt, 12h bei RT gerührt, mit ges. NaHCO<sub>3</sub>- Lösung neutralisiert, mit EE extrahiert, getrocknet, filtriert und eingedampft. **24f** (372mg, 3mmol, 33% d.Th.) wird als rotbraunes Öl erhalten.

(C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O): <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz): δ= 0.92 (t, J = 6.7 Hz, 3 H, H1), 1.58-1.64 (m, 1 H, H2), 1.66 (d, J = 6.6 Hz, 3 H, H8), 1.68-1.74 (m, 1 H, H2), 2.50 (s, 1 H, H5), 2.77 (s, br, 1 H, OH), 5.45 (t, J = 1.3 Hz, 1 H, H6), 5.93-5.96 ppm (m, 1 H, H7); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100MHz): δ= 8.5 (CH<sub>3</sub>, C1), 17.1 (CH<sub>3</sub>, C8), 35.4 (CH<sub>2</sub>, C2), 71.5 (C, C3), 73.4 (CH, C5), 85.3 (C, C4), 126.3 (CH, C7), 133.7 ppm (CH, C6); IR : ν= 3444 (s), 3308 (s), 2971 (s), 2939 (s), 2880 (s), 2109 (m), 1708 (s), 1459 (s), 1378 (s), 1263 (s), 1168 (s), 1110 (s), 1062 (s), 1005 (s), 967 (s), 921 (s), 793 (m), 651 (s), 586 (m), 560 cm<sup>-1</sup> (m).

(1E,4E)-3-Ethynyl-1,5-Diphenylpenta-1,4-dien-3-ol (**24g**)

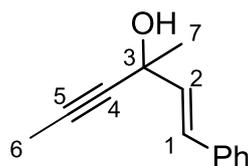
Dibenzylidenaceton (1g, 4.3mmol) wird in THF abs. (0.5ml/mmol) gelöst vorgelegt, auf 0°C abgekühlt, 10min bei 0°C gerührt, tropfenweise mit Ethynylmagnesiumbromid (0.5 M in THF, 1.1eq) versetzt, 12h bei RT gerührt, mit ges. NaHCO<sub>3</sub>- Lösung neutralisiert, mit EE extrahiert, getrocknet, filtriert und eingedampft. **24g** (820mg, 3.1mmol, 74% d.Th.) wird als gelbes hoch viskoses Öl erhalten (starke Blasenbildung am HV, kristallisiert nach 12h Lagerungszeit im Kühlschrank).

(C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O): <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 2.93 (s, 1 H, H7), 6.44 (d, J = 15.9 Hz, 2 H, H2), 7.08 (d, J = 15.9 Hz, 2 H, H1), 7.32-7.36 (m, 2 H, Ph), 7.39-7.43 (m, 4 H, Ph), 7.52 ppm (m, 4 H, Ph); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 70.9 (C, C3), 75.7 (CH, C7), 83.5 (C, C6), 126.7 (4Ch, Ph), 127.8 (2CH, C2 und C4), 128.4 (4Ch, Ph), 129.8 (2CH, C1/Ph), 130.6 (2CH, C1/Ph), 135.9 ppm (2C, Ph); IR: ν = 3285 (m), 3061 (m), 3028 (m), 2612 (m), 2344 (m), 2100 (w), 1603 (s), 1494 (m), 1453 (m), 1396 (m), 126 (m), 1231 (m), 1176 (m), 1133 (m), 1074 (m), 109 (m), 957 (m), 910 (m), 728 (m), 699 cm<sup>-1</sup> (s); MS (EI): m/z (%) = 260 [M<sup>+</sup>] (30), 241 (22), 234 (84), 215 (21), 205 (41), 165 (19), 155 (20), 141 (34), 131 (40), 128 (46), 117 (100), 103 (45), 91 (55), 77 (47), 72 (32); HRMS: m/z calcd. for C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O: 260.1196 [M<sup>+</sup>]; found: 260.1194.

3-Methyl-1,5-diphenyl-1-penten-4-in-3-ol (**24h**)

Phenylacetylen (411.3mg, 4.03mmol) wird in THF abs. (4ml) gelöst vorgelegt, bei  $-78^{\circ}\text{C}$  tropfenweise mit *n*-BuLi (2.69ml, 1.5M) versetzt, 5min bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gerührt, mit *trans*-4-Phenylbut-3-en-2-on (589mg, 4.03mmol) versetzt, 12h bei RT gerührt, mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung neutralisiert, mit EE extrahiert, getrocknet, filtriert, eingedampft und mittels MPLC (DCM) gereinigt. **24h** (435.3mg, 1.75mmol, 44% d.Th) wird als gelbes Öl erhalten.

( $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}$ ):  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz):  $\delta$ = 1.78 (s, 3 H, *H6*), 2.41 (s, br, 1 H, *OH*), 6.40 (dd,  $J$  = 15.8, 1.8, 1 H, *H2*), 6.95 (d,  $J$  = 15.9 Hz, 1 H, *H1*), 7.28 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 1 H, *Ph*), 7.33-7.39 (m, 4 H, *Ph*), 7.45 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 2 H, *Ph*), 7.48-7.52 ppm (m, 3 H, *Ph*);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100MHz):  $\delta$ = 30.1 ( $\text{CH}_3$ , *C6*), 68.5 (C, *C3*), 85.0 (C, *C5*), 91.1 (C, *C4*), 122.5 (C, *Ph*), 126.8 (2CH, *Ph*), 127.9 (CH, *Ph*), 128.3 (2CH, *Ph*), 128.5 (CH, *Ph*), 128.6 (2CH, *Ph*), 129.1 (CH, *C2*), 131.7 (2CH, *Ph*), 133.3 (CH, *C1*), 136.2 ppm (C, *Ph*); IR:  $\nu$ = 3380 (s), 3082 (s), 3059 (s), 3028 (s), 2982 (s), 2929 (s), 2864 (m), 2337 (w), 2231 (w), 2204 (w), 1951 (w), 1881 (w), 1807 (m), 1703 (s), 1598 (s), 1577 (m), 1490 (s), 1448 (s), 1365 (s), 1330 (s), 1300 (s), 1266 (s), 1206 (s), 1175 (s), 1113 (s), 1070 (s), 1027 (s), 1000 (s), 968 (s), 9185 (s), 854 (m), 853 (m), 820 (m), 755 (s), 691 (s), 692 (s), 635 (m), 619 (m), 560 (s), 5247 (s), 505 (m), 487  $\text{cm}^{-1}$  (s).

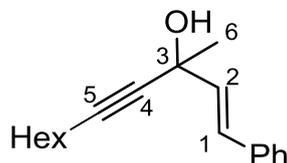
3-Methyl-1-phenylhex-1-en-4-in-3-ol (**24i**)

*Trans*-4-Phenylbut-3-en-2-on (420mg, 2.87mmol) wird in THF abs. (4ml) gelöst vorgelegt, 10min bei  $0^{\circ}\text{C}$  gerührt, tropfenweise mit 1-Propinylmagnesiumbromid (6.32ml, 3.16mmol, 0.5M) versetzt, 12h bei RT gerührt, mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung neutralisiert, mit EE extrahiert, getrocknet, filtriert und eingedampft. **24i** (274mg, 1.47mmol, 49.1% d.Th.) wird als gelbes Öl erhalten.

( $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}$ ):  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz):  $\delta$ = 1.65 (s, 3 H, *H7*), 1.87 (d,  $J$  = 1.6 Hz, 3 H, *H6*), 3.29 (s, br, 1 H, *OH*), 6.32 (d,  $J$ =15.8 Hz, 1 H, *H2*), 6.85 (d,  $J$  = 15.8 Hz, 1 H, *H1*), 7.21-7.24 (m, 1 H, *Ph*), 7.28-7.32 (m, 2 H, *Ph*), 7.39 ppm (d,  $J$  = 8.1 Hz, 2 H, *Ph*);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100MHz):  $\delta$ = 3.2 ( $\text{CH}_3$ , *C6*), 30.4 ( $\text{CH}_3$ , *C7*), 67.6 (C, *C3*), 80.5 (C, *C4*), 81.6 (C, *C5*), 126.6 (2CH, *Ph*), 127.3 (CH, *Ph*), 128.0 (CH, *C2*), 128.2 (2CH, *Ph*), 133.8 (CH, *C1*), 136.2 ppm (C, *Ph*); IR:  $\nu$ = 3370 (s), 3106 (m), 3083 (s), 3060 (s), 3027 (s), 2981 (s), 2920 (s), 2856 (s), 2737 (w), 2246 (m), 2048 (w), 1950 (w), 1880 (w), 1807 (w), 1706 (m), 1651 (m), 1601 (s), 1578

(m), 1497 (s), 1448 (s), 1366 (s), 1334 (s), 1300 (s), 1274 (s), 1235 (s), 1196 (s), 1125 (s), 1071 (s), 1023 (s), 968 (s), 908 (s), 878 (m), 849 (m), 834 (m), 751 (s), 694 (s), 629 (m), 556 (s), 504  $\text{cm}^{-1}$  (s).

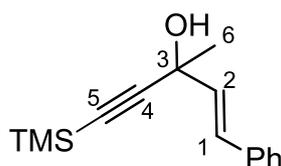
3-Methyl-1-phenylundec-1-en-4-in-3-ol (**24j**)



1-Octin (475mg, 3.92mmol) wird in THF abs. (2ml) gelöst vorgelegt, bei 0°C tropfenweise mit n-BuLi (2.87ml, 1.5M) versetzt, 1h bei RT gerührt und zu einer auf 0°C gekühlten Lösung aus trans-4-Phenylbut-3-en-2-on (573mg, 3.92mmol) in THF (2ml) getropft. Es wird 12h bei RT gerührt, mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung neutralisiert, mit EE extrahiert, getrocknet, filtriert, eingedampft und mittels MPLC (DCM) gereinigt. **24j** (85.6mg, 0.033mmol, 8.6% d.Th.) wird als gelbe Flüssigkeit erhalten.

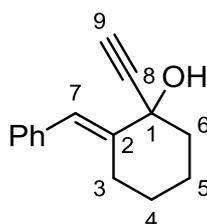
( $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}$ ):  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz):  $\delta$ = 0.91 (t,  $J$  = 6.7 Hz, 3 H, *Hex*), 1.25-1.39 (m, br, 4 H, *Hex*), 1.41-1.47 (m, 2 H, *Hex*), 1.56 (quint,  $J$  = 7.2 Hz, 2 H, *Hex*), 1.64 (s, 3 H, *H6*), 2.20 (s, br, 1 H, *OH*), 2.28 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 2 H, *Hex*), 6.31 (d,  $J$  = 5.8 Hz, 1 H, *H2*), 6.86 (d,  $J$  = 5.8 Hz, 1 H, *H1*), 7.25 (t,  $J$  = 4.8 Hz, 1 H, *Ph*), 7.32 (t,  $J$  = 7.7 Hz, 2 H, *Ph*), 7.41 ppm (d,  $J$  = 7.2 Hz, 2 H, *Ph*);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100MHz):  $\delta$ = 14.0 ( $\text{CH}_2$ , *Hex*), 18.7 ( $\text{CH}_2$ , *Hex*), 22.5 ( $\text{CH}_2$ , *Hex*), 28.5 ( $\text{CH}_2$ , *Hex*), 28.6 ( $\text{CH}_2$ , *Hex*), 30.7 ( $\text{CH}_3$ , *C6*), 31.5 ( $\text{CH}_2$ , *Hex*), 68.2 (C, *C3*), 82.3 (C, *C5*), 85.8 (C, *C4*), 126.7 (2CH, *Ph*), 127.7 (CH, *Ph*), 128.5 (2CH, *Ph*), 128.6 (CH, *C2*), 133.9 (CH, *C1*), 136.4 ppm (C, *Ph*).

3-Methyl-1-phenyl-5-trimethylsilylpent-1-en-4-in-3-ol (**24k**)



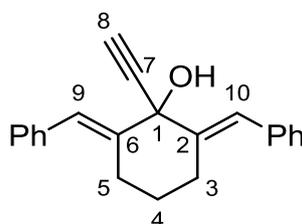
Trans-4-Phenylbut-3-en-2-on (200mg, 1.37mmol) wird in THF abs. (4ml) gelöst vorgelegt, 10min bei 0°C gerührt, tropfenweise mit Lithium(trimethylsilyl)acetylid (3ml, 1.50mmol, 0.5M) versetzt, 12h bei RT gerührt, mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung neutralisiert, mit EE extrahiert, getrocknet, filtriert und eingedampft. **24k** (291.4mg, 1.19mmol, 87.18% d.Th.) wird als oranges Öl erhalten.

( $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{OSi}$ ):  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz):  $\delta$ = 0.24 (d,  $J$  = 2.0 Hz, 9 H, *TMS*), 1.68 (s, 3 H, *H6*), 6.32 (d,  $J$  = 18.8 Hz, 1 H, *H2*), 6.89 (d,  $J$  = 15.8 Hz, 1 H, *H1*), 7.19-7.48 ppm (m, 5 H, *Ph*);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100MHz):  $\delta$ = -0.2 (3 $\text{CH}_3$ , *TMS*), 30.3 ( $\text{CH}_3$ , *C6*), 67.9 (C, *C3*), 88.8 (C), 107.6 (C), 126.6 (2CH, *Ph*), 127.0 (CH, *Ph*), 128.4 (2CH, *Ph*), 128.7 (CH, *C2*), 133.1 (CH, *C1*), 136.1 ppm (C, *Ph*).

(E)-2-Benzyliden-1-ethinylcyclohexan-1-ol (**24l**)

2-Benzylidencyclohexanon (250mg, 1.34mmol) wird in THF abs. (0.5ml/mmol) gelöst vorgelegt, auf 0°C abgekühlt, 10min bei 0°C gerührt, tropfenweise mit Ethinylmagnesiumbromid (0.5 M in THF, 1.1eq) versetzt, 12h bei RT gerührt, mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung neutralisiert, mit EE extrahiert, getrocknet, filtriert und eingedampft. **24l** (225mg, 1.06mmol, 79% d.Th.) wird als gelbes Öl erhalten.

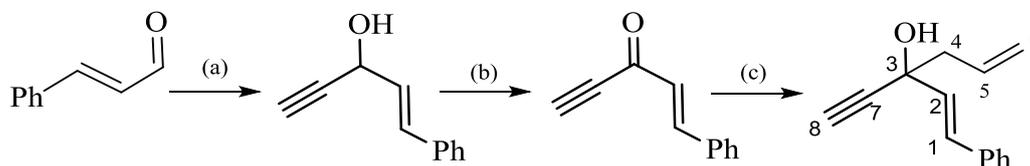
(C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O): <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.46-1.96 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 2.6-2.12 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.41-2.48 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.65 (s, 1 H, H<sub>8</sub>), 6.93 (s, 1 H, H<sub>9</sub>), 7.23-7.26 (m, 3 H, Ph), 7.33-7.37 ppm (m, 2 H, Ph); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 22.8 (CH<sub>2</sub>), 26.1 (CH<sub>2</sub>), 27.1 (CH<sub>2</sub>), 42.3 (CH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>), 71.5 (C, C<sub>1</sub>), 73.8 (CH, C<sub>8</sub>), 86.1 (C, C<sub>7</sub>), 122.0 (CH, C<sub>7</sub>), 126.5 (CH, Ph), 128.1 (2CH, Ph), 128.9 (2CH, Ph), 137.4 (C, Ph), 142.6 ppm (C, C<sub>2</sub>); IR: ν = 3444 (m), 3292 (m), 3080 (m), 3057 (m), 3024 (m), 2935 (m), 2860 (m), 2363 (m), 2348 (m), 1672 (m), 1600 (m), 1494 (m), 1445 (m), 1097 (m), 1073 (m), 1030 (m), 920 (m), 757 (m), 705 (m), 698 cm<sup>-1</sup> (m); MS (EI): m/z (%) = 212 [M<sup>+</sup>] (78), 185 (100), 165 (28), 155 (20), 141 (44), 129 (48), 115 (80), 105 (56); HRMS: m/z calcd. for C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O: 212.1201 [M<sup>+</sup>]; found: 212.1202.

2,6-Di((E)-benzyliden)-1-ethinylcyclohexan-1-ol (**24m**)

2,6-Dibenzylidencyclohexanon (250g, 0.91mmol) wird in THF abs. (0.5ml/mmol) gelöst vorgelegt, auf 0°C abgekühlt, 10min bei 0°C gerührt, tropfenweise mit Ethinylmagnesiumbromid (0.5 M in THF, 1.1eq) versetzt, 12h bei RT gerührt, mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung neutralisiert, mit EE extrahiert, getrocknet, filtriert und eingedampft. **24m** (217mg, 0.72mmol, 95% d.Th.) wird als gelbes Öl erhalten (hoch viskos, starke Blasenbildung am HV).

(C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O): <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.58-1.65 (m, 2 H, H<sub>5</sub>), 2.51 (s, 1 H, H<sub>4</sub>), 2.64-2.71 (m, 2 H, H<sub>3</sub>/H<sub>5</sub>), 2.74-2.81 (m, 2 H, H<sub>3</sub>/H<sub>5</sub>), 2.88 (s, 1 H, OH), 7.12 (s, 2 H, H<sub>9</sub> und H<sub>10</sub>), 7.21-7.26 (m, 6 H, Ph), 7.32-7.35 ppm (m, 4 H, Ph); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 25.7 (2CH<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> und C<sub>5</sub>), 27.5 (CH<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>), 60.4 (C, C<sub>1</sub>), 75.5 (CH, C<sub>8</sub>), 84.2 (C, C<sub>7</sub>), 122.9 (2CH, C<sub>9</sub> und C<sub>10</sub>), 126.6 (2CH, Ph), 128.1 (4CH, Ph), 128.9 (4CH, Ph), 137.4 (2C, Ph), 142.5 ppm (2C, C<sub>2</sub> und C<sub>6</sub>); IR: ν = 3439 (m), 3283 (m), 3059 (m), 3027 (m), 2929 (m), 2861 (m), 1725 (m), 1701 (s), 1668 (m), 1584 (m), 1493 (m), 1448 (m), 1311 (m), 1267 (m), 1262 (m), 1165 (m), 1028 (m), 916 (m), 866 (m), 700 cm<sup>-1</sup> (s); MS (EI): m/z (%) = 300.8 [M<sup>+</sup>]

(6), 299.8 (32), 272.9 (26), 246.9 (86), 208.9 (24), 180.9 (21), 168.9 (44), 157.0 (100), 140.9 (26), 128.9 (42), 114.9 (62); HRMS:  $m/z$  calcd. for  $C_{22}H_{20}O$ : 300.1514 [ $M^+$ ]; found 300.1512.

3-Ethynyl-1-Phenylhexa-1,5-dien-3-ol (**24n**)

- (a) Zimtaldehyd (1g, 7.6mmol) wird in THF (abs., 0.5ml/mmol) gelöst vorgelegt, auf 0°C abgekühlt, 10min bei 0°C gerührt, tropfenweise mit Ethynylmagnesiumbromid (1.2eq) versetzt, 12h bei RT gerührt, mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung neutralisiert, mit EE extrahiert, getrocknet, filtriert und eingedampft. 1-Phenylpent-1-en-4-in-3-ol (1g, 6.3mmol, 84% d.Th.) wird als gelbes Öl erhalten.
- (b) PCC (1.4g, 6.6mmol) wird in DCM (abs., 0.5ml/mmol) gelöst vorgelegt, mit NaOAc (11.3mg, 0.13mmol) versetzt, 5 min gerührt, tropfenweise mit in DCM (abs.) gelöstem 1-Phenylpent-1-en-4-in-3-ol (1g, 6.3mmol) versetzt, 2h bei RT gerührt, filtriert (Filterkuchen gründlich mit DCM spülen), eingedampft und mittels MPLC gereinigt (Pentan/DCM - 2:1). 1-Phenylpent-1-en-4-in-3-on (280mg, 1.6mmol, 29% d.Th.) wird als gelber FS erhalten.
- (c) 1-Phenylpent-1-en-4-in-3-on (280mg, 1.8mmol) wird in THF (abs., 0.5ml/mmol) gelöst vorgelegt, auf -78°C abgekühlt, tropfenweise mit Allylmagnesiumbromid (1.2eq) versetzt, langsam auf RT erwärmt, mit ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung neutralisiert, mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert, mit  $\text{H}_2\text{O}$  und Brine gewaschen, getrocknet, filtriert und eingedampft. **24n** (97mg, 0.45mmol, 29% d.Th.) wird als gelbes Öl erhalten.

( $C_{14}H_{14}O$ ):  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.53 (ddt,  $J$  = 13.6, 7.8, 1.0 Hz, 1 H,  $H_{4a}$ ), 2.48 (ddt,  $J$  = 13.6, 6.7, 1.3 Hz, 1 H,  $H_{4b}$ ), 2.59 (s, 1 H,  $H_8$ ), 5.12-5.17 (m, 2 H,  $H_6$ ), 5.84-5.91 (m, 1 H,  $H_5$ ), 6.16 (d,  $J$  = 15.6 Hz, 1 H,  $H_2$ ), 6.82 (d,  $J$  = 15.9 Hz, 1 H,  $H_1$ ), 7.16-7.18 (m, 1 H,  $Ph$ ), 7.22-7.25 (m, 2 H,  $Ph$ ), 7.32-7.22 ppm (m, 2 H,  $Ph$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 47.3 ( $\text{CH}_2$ ,  $C_4$ ), 70.2 (C,  $C_3$ ), 74.4 (C,  $C_8$ ), 84.6 (C,  $C_7$ ), 119.9 ( $\text{CH}_2$ ,  $C_6$ ), 126.8 (2CH,  $Ph$ ), 127.9 (CH,  $C_8$ ), 128.6 (2CH,  $Ph$ ), 130.4 (CH,  $C_1/Ph$ ), 131.3 (CH,  $C_5$ ), 132.3 (CH,  $C_1/Ph$ ), 136.1 ppm (C,  $Ph$ ); IR:  $\nu$  = 3404 (w), 3291 (m), 3080 (w), 3062 (w), 3028 (w), 2980 (w), 2917 (w), 2112 (w), 1952 (w), 1720 (w), 1641 (w), 1601 (w), 1578 (w), 1493 (w), 1448 (w), 1432 (w), 1414 (w), 1283 (m), 1204 (w), 1157 (m), 993 (m), 967 (s), 919 (m), 844 (w), 748 (s),  $692\text{ cm}^{-1}$  (m); MS (ED):  $m/z$  (%) = 198 [ $M^+$ ] (24), 179 (88), 171 (21), 165 (100); HRMS:  $m/z$  calcd. for  $C_{14}H_{14}O$ : 198.1045 [ $M^+$ ]; found: 198.1045.

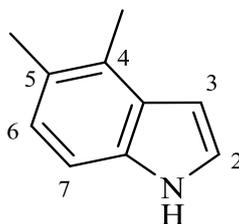
### 4.3.2 Synthesen der Indole, Enine, Pyrrole und Isoindole

#### (a) Allgemeine Vorschrift

Der Katalysator (0.02eq) wird unter Argon in Toluol abs. (0.5ml/mmol) gelöst vorgelegt, mit TFA (0.02eq) versetzt, 5min bei RT gerührt, mit dem Propargylalkohol **24** (1eq) und Pyrrol (1eq) bzw. Amin (1eq) versetzt, 5h bei 100°C unter Argon (Standardbedingungen) oder 5min bei 200°C unter Mikrowellen-Bestrahlung (Mikrowellenbedingung) gerührt, eingedampft und am HV getrocknet.

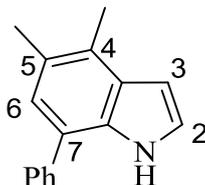
#### (b) Synthesen der Indole

##### 4,5-Dimethyl-1*H*-indol<sup>88</sup> (**25a**)



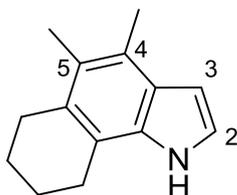
Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24a** (100mg, 1.04mmol) und 1-*H*-Pyrrol (70mg, 1.04mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (DCM) **25a** (100mg, 0.69mmol, 96% d.Th.) als gelbes Öl isoliert wird.

( $C_{10}H_{11}N$ ):  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.47 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 2.58 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 6.63 (s, br, 1 H,  $H3$ ), 7.11 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 1 H,  $H2$ ), 7.16 (s, br, 1 H,  $CH$ ), 7.18 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 1 H,  $CH$ ), 8.05 ppm (s, br, NH);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 15.4 ( $CH_3$ ), 19.2 ( $CH_3$ ), 100.7 (CH,  $C3$ ), 108.1 (CH,  $C7$ ), 123.7 (CH,  $Ar$ ), 124.5 (CH,  $Ar$ ), 125.3 (C,  $Ar$ ), 127.4 (C,  $Ar$ ), 128.4 (C,  $Ar$ ), 134.1 (C,  $C7a$ ) ppm; IR:  $\nu$  = 3392 (s), 2922 (s), 2856 (s), 2274 (w), 1991 (w), 1656 (s), 1485 (s), 1451 (s), 1328 (s), 1240 (s), 1153 (s), 1091 (s), 873 (w), 802 (m), 768 (s), 725 (s), 606 (w), 555 (w), 521  $cm^{-1}$  (w); MS (EI):  $m/z$  (%): 145 (100,  $M^+$ ), 144 (78), 130 (95); HRMS: [ $M^+$ ] calcd.: 145.0891, found: 145.0891.

4,5-Dimethyl-7-phenyl-1*H*-indol (**25b**)

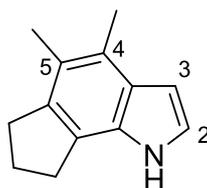
Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24b** (100mg, 0.58mmol) und 1-*H*-Pyrrol (39mg, 0.58mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/EE = 5:1) **25b** (75mg, 0.34mmol, 58% d.Th.) als gelbes Öl isoliert wird.

( $C_{16}H_{15}N$ ):  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.46 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 2.55 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 6.63 (t,  $J$  = 2.4 Hz, 1 H,  $H_3$ ), 7.09 (s, 1 H,  $H_2$ ), 7.19 (t,  $J$  = 2.4 Hz, 1 H,  $Ar$ ), 7.39 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 1 H,  $Ar$ ), 7.51 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 2 H,  $Ar$ ), 7.65 (d,  $J$  = 6.8 Hz, 2 H,  $Ar$ ), 8.35 ppm (s, br, NH);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 15.4 ( $CH_3$ ), 19.2 ( $CH_3$ ), 101.4 (CH,  $C_3$ ), 122.8 (C,  $Ar$ ), 123.9 (CH,  $Ar$ ), 124.6 (CH,  $Ar$ ), 127.0 (CH,  $Ar$ ), 127.1 (2CH,  $Ar$ ), 127.1 (C,  $Ar$ ), 128.2 (CH,  $Ar$ ), 128.8 (C,  $Ar$ ), 129.1 (CH,  $Ar$ ), 130.0 (C,  $Ar$ ), 132.0 (C,  $Ar$ ), 139.5 ppm (C,  $C_7a$ ); IR:  $\nu$  = 3437 (s), 3103 (m), 3026 (s), 2919 (s), 2861 (s), 1709 (m), 1601 (s), 1574 (m), 1487 (s), 1445 (s), 1411 (s), 1389 (s), 1328 (s), 1261 (s), 1181 (m), 1156 (m), 1117 (s), 1091 (s), 1074 (s), 1028 (m), 1000 (m), 940 (m), 909 (m), 879 (m), 779 (m), 762 (s), 722 (s), 703 (s), 635  $cm^{-1}$  (m); MS (EI):  $m/z$  (%): 221 (100,  $M^+$ ), 206 (60). HRMS: [ $M^+$ ] calcd.: 221.1204, found: 221.1203.

4,5-Dimethyl-6,7,8,9-tetrahydro-1*H*-benzo[*g*]indol (**25c**)

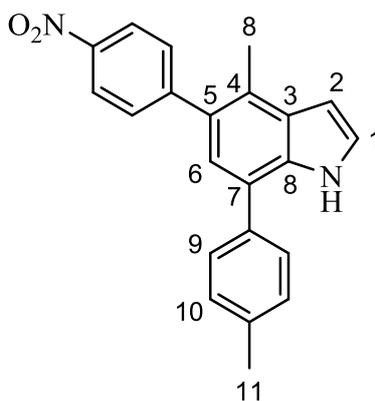
Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24c** (100mg, 0.67mmol) und 1-*H*-Pyrrol (45mg, 0.67mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/Et<sub>2</sub>O = 5:2) **25c** (208mg, 1.01mmol, 35% d.Th.) als gelbes halbkristallines Öl isoliert wird.

( $C_{14}H_{17}N$ ):  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.95-2.00 (m, 4 H,  $CH_2$ ), 2.34 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 2.58 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 2.84-2.88 (m, 4 H,  $CH_2$ ), 6.62 (t,  $J$  = 2.4 Hz, 1 H,  $H_3$ ), 7.14 (t,  $J$  = 2.4 Hz, 1 H, 2), 7.89 ppm (s, br, NH);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 14.6 ( $CH_3$ ), 16.0 ( $CH_3$ ), 22.2 ( $CH_2$ ), 23.8 ( $CH_2$ ), 24.5 ( $CH_2$ ), 27.6 ( $CH_2$ ), 101.4 (CH,  $C_3$ ), 116.9 (C,  $C_9a$ ), 122.4 (CH,  $Ar$ ), 124.7 (C,  $Ar$ ), 125.4 (C,  $Ar$ ), 125.6 (C,  $Ar$ ), 129.4 (C,  $Ar$ ), 133.0 ppm (C,  $Ar$ ); IR:  $\nu$  = 3411 (s), 2922 (s), 1660 (s), 1613 (s), 1490 (s), 1447 (s), 1406 (s), 1376 (s), 1345 (s), 1309 (s), 1286 (m), 1249 (s), 1172 (m), 1131 (s), 1071 (m), 960 (m), 906 (m), 888 (m), 767 (m), 716  $cm^{-1}$  (s); MS (EI):  $m/z$  (%): 199 (100,  $M^+$ ), 184 (80), 172 (51), 171 (40). HRMS: [ $M^+$ ] calcd.: 199.1361, found: 199.1361.

4,5-Dimethyl-1,6,7,8-tetrahydrocyclopenta[*g*]indol<sup>89</sup> (**25d**)

Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24d** (75mg, 0.56mmol) und 1-*H*-Pyrrol (37mg, 0.56mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/EE = 10:1) **25d** (46mg, 0.25mmol, 44% d.Th.) als gelber FS isoliert wird. Unter Mikrowellenbedingungen wird ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/EE = 10:1) **25d** (91mg, 0.49mmol, 87% d.Th.) als gelber FS isoliert wird.

( $C_{13}H_{15}N$ ):  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.22 (quint,  $J$  = 7.4 Hz, 2 H,  $CH_2$ ), 2.31 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 2.49 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 3.01 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 2 H,  $CH_2$ ), 3.06 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 2 H,  $CH_2$ ), 6.56 (t,  $J$  = 2.8 Hz, 1 H,  $H3$ ), 7.13 (t,  $J$  = 2.9 Hz, 1 H,  $H2$ ), 7.88 ppm (s, br, NH);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 15.4 ( $CH_3$ ), 15.7 ( $CH_3$ ), 24.9 ( $CH_2$ ), 30.2 ( $CH_2$ ), 32.6 ( $CH_2$ ), 101.6 (CH, C3), 122.1 (C, C8a), 122.6 (CH, Ar), 123.3 (C, Ar), 125.4 (C, Ar), 127.2 (C, Ar), 130.9 (C, Ar), 138.3 ppm (C, Ar); IR:  $\nu$  = 3479 (m), 3391 (s), 3005 (m), 2922 (s), 2848 (m), 1690 (w), 1625 (m), 1483 (m), 1443 (m), 1398 (m), 1376 (m), 1349 (m), 1300 (m), 1215 (s), 1132 (m), 1111 (m), 1059 (m), 756 (s), 723 (s), 667  $cm^{-1}$  (m); MS (EI):  $m/z$  (%): 185 (100,  $M^+$ ), 170 (67), 168 (42); HRMS: [ $M^+$ ] calcd.: 185.1204, found: 185.1204.

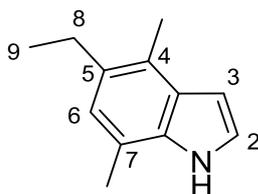
4-Methyl-5-(4-nitrophenyl)-7(p-tolyl)-1*H*-indol (**25e**)

Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24e** (100mg, 0.25mmol) und 1-*H*-Pyrrol (17mg, 0.25mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (DCM) **25e** (74mg, 0.21mmol, 85% d.Th.) als gelber FS isoliert wird.

( $C_{22}H_{18}N_2O_2$ ):  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.33 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 2.44 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 6.61-6.61 (m, 1 H,  $H2$ ), 7.04 (s, 1 H,  $H6$ ), 7.20 (t,  $J$  = 2.7 Hz, 1 H,  $H1$ ), 7.22 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 2 H,  $H10$ ), 7.44 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 2 H,  $H9$ ), 7.49 (t,  $J$  = 7.9 Hz, 1 H, Ar), 7.66 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 1 H, Ar), 8.09-8.11 (m, 1 H, Ar), 8.21-8.22 (m, 1 H, Ar), 8.45 ppm (s, br, 1 H, NH);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 16.5 ( $CH_3$ , C8), 21.2 ( $CH_3$ , C11), 102.2 (CH, C2), 121.2 (CH, C6), 123.6

(C), 123.8 (CH), 124.7 (CH), 124.8 (CH), 126.3 (C), 127.9 (2CH, C9/C10), 128.7 (CH), 128.8 (CH), 129.9 (2CH, C9/C10), 131.1 (C), 132.9 (C), 135.6 (C), 136.1 (CH), 137.3 (C), 144.4 (C), 148.0 ppm (C); IR:  $\nu = 3427$  (m), 3025 (w), 2919 (m), 2861 (w), 2057 (w), 2026 (w), 1910 (w), 1716 (w), 1599 (w), 1575 (w), 1528 (s), 1489 (m), 1470 (m), 1448 (m), 1409 (m), 1347 (s), 1303 (m), 1276 (m), 1182 (w), 1165 (w), 1114 (m), 1094 (m), 1080 (m), 905 (w), 880 (m), 822 (m), 805 (m), 777 (m), 743 (m), 724 (m), 697  $\text{cm}^{-1}$  (m); MS (EI):  $m/z$  (%) = 342 [ $M^+$ ] (100), 293 (19), 291 (18), 205 (24), 149 (20); HRMS:  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ : 342.1368 [ $M^+$ ]; found: 342.1369.

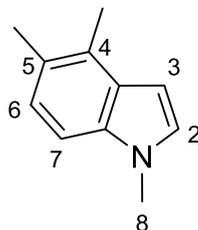
#### 5-Ethyl-4,7-dimethyl-1*H*-indol (**25f**)



Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24f** (100mg, 0.91mmol) und 1-*H*-Pyrrol (61mg, 0.91mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (DCM) **25f** (93mg, 0.54mmol, 60% d.Th.) als bräunlicher FS isoliert wird.

( $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}$ ):  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.25$  (t,  $J = 7.5$  Hz, 3 H,  $H_9$ ), 2.47 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.51 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.75 (q,  $J = 7.5$  Hz, 2 H,  $H_8$ ), 6.58 (t,  $J = 2.8$  Hz, 1 H,  $H_3$ ), 6.87 (s, 1 H,  $H_2$ ), 7.18 (t,  $J = 2.8$  Hz, 1 H,  $H_6$ ), 7.97 ppm (s, br,  $\text{NH}$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.6$  ( $\text{CH}_3$ ), 15.9 ( $\text{CH}_3$ ), 16.4 ( $\text{CH}_3$ ), 26.1 ( $\text{CH}_2$ ), 101.6 (CH,  $\text{Ar}$ ), 117.4 (C,  $\text{C}_7$ ), 123.4 (CH,  $\text{Ar}$ ), 124.0 (CH,  $\text{Ar}$ ), 124.2 (C,  $\text{Ar}$ ), 128.1 (C,  $\text{Ar}$ ), 133.1 (C,  $\text{Ar}$ ), 133.6 ppm (C,  $\text{C}_7\text{a}$ ); IR:  $\nu = 3418$  (s), 2967 (s), 2922 (s), 2865 (m), 1704 (m), 1520 (m), 1491 (m), 1457 (s), 1391 (m), 1372 (m), 1335 (m), 1299 (m), 1235 (m), 1088 (m), 710  $\text{cm}^{-1}$  (m); MS (EI):  $m/z$  (%): 173 (20,  $M^+$ ), 159 (97), 158 (100), 144 (62). HRMS: [ $M^+$ ] calcd.: 173.1204, found: 173.1203.

#### 1,4,5-Trimethyl-1*H*-indol (**25g**)

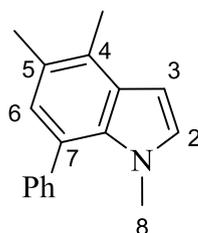


Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24a** (100mg, 1.04mmol) und N-Methylpyrrol (85mg, 1.04mmol) ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/  $\text{Et}_2\text{O} = 20:1$ ) **25g** (73mg, 0.46mmol, 45% d.Th.) als gelber FS isoliert wird.

( $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}$ ):  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.42$  (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.50 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.78 (s, 3 H,  $H_8$ ), 6.49 (d,  $J = 3.1$  Hz, 1 H,  $H_3$ ), 7.03 (d,  $J = 3.1$  Hz, 1 H,  $H_2$ ), 7.07 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1 H,  $\text{Ar}$ ), 7.11 ppm (d,  $J = 8.1$  Hz, 1 H,  $\text{Ar}$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.5$  ( $\text{CH}_3$ ),

19.1 (CH<sub>3</sub>), 32.8 (CH<sub>3</sub>), 99.1 (CH), 106.3 (CH), 124.2 (CH), 126.0 (C), 127.7 (C), 128.2 (CH), 129.0 (C), 135.2 ppm (C); IR:  $\nu$  = 3024 (m), 2919 (m), 2863 (m), 1698 (m), 1609 (m), 1582 (m), 1514 (m), 1491 (m), 1453 (m), 1419 (m), 1383 (m), 1332 (m), 1282 (m), 1234 (m), 1149 (m), 1089 (m), 961 (w), 909 (m), 790 (m), 762 (m), 731 (m), 664 cm<sup>-1</sup> (m); MS (EI):  $m/z$  (%): 159 (100,  $M^+$ ), 158 (61), 144 (77); HRMS: [ $M^+$ ] calcd.: 159.1048, found: 159.1048.

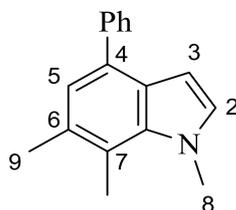
#### 1,4,5-Trimethyl-7-phenyl-1*H*-indol (**25h**)



Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24b** (100mg, 0.58mmol) und *N*-Methylpyrrol (47.1mg, 0.58mmol) unter Standardbedingungen ein Isomerengemisch erhalten, aus dem mittels MPLC (P/EE = 10:1) **25h** (95mg, 0.41mmol, 68% d.Th.) und **27h** (30mg, 0.13mmol, 31% d.Th.) als gelbe Öle isoliert werden.

(C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N): <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.42 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.52 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.31 (s, 3 H, H<sub>8</sub>), 6.55 (d,  $J$  = 3.2 Hz, 1 H, H<sub>3</sub>), 6.90 (s, 1 H, H<sub>6</sub>), 6.95 (d,  $J$  = 3.2 Hz, 1 H, H<sub>2</sub>), 7.36-7.45 ppm (m, 5 H, Ar); <sup>13</sup>C NMR (100MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 15.2 (CH<sub>3</sub>), 19.0 (CH<sub>3</sub>), 36.7 (CH<sub>3</sub>), 99.4 (CH, C<sub>3</sub>), 124.1 (C, Ar), 125.8 (C, Ar), 126.8 (CH, Ar), 126.9 (CH, Ar), 126.9 (C, Ar), 127.5 (CH, Ar), 130.1 (C, Ar), 130.2 (CH, Ar), 130.4 (CH, Ar), 132.4 (C, Ar), 140.6 ppm (C, C<sub>7a</sub>); IR:  $\nu$  = 3056 (m), 3024 (m), 2919 (s), 2860 (m), 1714 (m), 1602 (m), 1556 (m), 1526 (m), 1487 (s), 1471 (s), 1446 (s), 1395 (m), 1372 (m), 1317 (m), 1291 (m), 1249 (m), 1201 (m), 1155 (m), 1137 (m), 1093 (m), 1072 (m), 1029 (m), 1002 (m), 984 (m), 909 (m), 868 (m), 838 (m), 767 (m), 730 (m), 703 (s), 644 (m); MS (EI):  $m/z$  (%): 235 (100,  $M^+$ ), 220 (42), 73 (40), 61 (36); HRMS: [ $M^+$ ] calcd.: 235.1361, found: 235.1360.

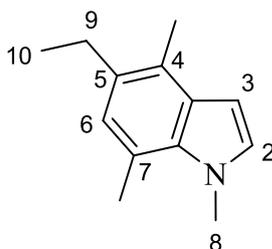
#### 1,6,7-Trimethyl-4-phenyl-1*H*-indol (**27h**)



Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24b** (100mg, 0.58mmol) und *N*-Methylpyrrol (47.1mg, 0.58mmol) unter Standardbedingungen ein Isomerengemisch erhalten, aus dem mittels MPLC (P/EE = 10:1) **25h** (95mg, 0.41mmol, 68% d.Th.) und **27h** (30mg, 0.13mmol, 31% d.Th.) als gelbe Öle isoliert werden.

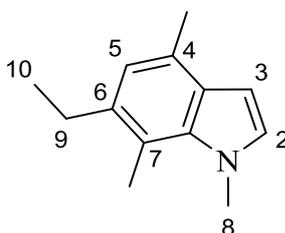
(C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N): <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz):  $\delta$  = 2.45 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.71 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 4.09 (s, 3 H, H<sub>8</sub>), 6.53 (d,  $J$  = 3.2 Hz, 1 H, H<sub>3</sub>), 6.91 (d,  $J$  = 3.2 Hz, 1 H, H<sub>2</sub>), 6.98 (s, 1 H, H<sub>5</sub>),

7.31-7.46 ppm (m, 5 H, *Ar*);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100MHz):  $\delta$ = 14.6 ( $\text{CH}_3$ ), 20.3 ( $\text{CH}_3$ ), 37.8 ( $\text{CH}_3$ , *C8*), 100.0 ( $\text{CH}$ , *C3*), 118.6 ( $\text{C}$ , *C7*), 122.8 ( $\text{CH}$ , *Ar*), 126.6 ( $\text{CH}$ , *Ar*), 128.3 ( $\text{CH}$ , *Ar*), 128.8 ( $\text{CH}$ , *Ar*), 130.2 ( $\text{C}$ , *Ar*), 131.1 ( $\text{CH}$ , *Ar*), 131.8 ( $\text{C}$ , *Ar*), 136.4 ( $\text{C}$ , *Ar*), 140.0 ( $\text{C}$ , *Ar*), 141.1 ppm ( $\text{C}$ , *Ar*). MS (EI):  $m/z$  (%): 235 (95,  $M^+$ ), 220 (30), 61 (100); HRMS: [ $M^+$ ] calcd.: 235.1361, found: 235.1361.

5-Ethyl-1,4,7-trimethyl-1*H*-indol (**25i**)

Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **25f** (100mg, 0.91mmol) und *N*-Methylpyrrol (73.6mg, 0.91mmol) unter Standardbedingungen ein Isomerengemisch erhalten, aus dem mittels MPLC (P/EE = 10:1) **25i** (30mg, 0.16mmol, 16% d.Th.) und **27i** (9mg, 0.05mmol, 5% d.Th.) als gelbe Öle isoliert werden.

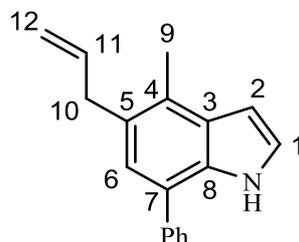
( $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}$ ):  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.22 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 3 H, *H10*), 2.45 (s, 3 H, *CH3*), 2.72 (q,  $J$  = 7.4 Hz, 2 H, *H9*), 2.74 (s, 3 H, *CH3*), 4.03 (s, 3 H, *H8*), 6.42 (d,  $J$  = 2.8 Hz, 1 H, *H3*), 6.75 (s, 1 H, *H6*), 6.91 ppm (d,  $J$  = 2.8 Hz, 1 H, *H2*);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.3 ( $\text{CH}_3$ ), 15.9 ( $\text{CH}_3$ ), 19.4 ( $\text{CH}_3$ ), 25.9 ( $\text{CH}_2$ ), 36.6 ( $\text{CH}_3$ , *C8*), 99.3 ( $\text{CH}$ , *C3*), 118.4 ( $\text{C}$ , *C7*), 124.5 ( $\text{C}$ , *Ar*), 125.7 ( $\text{CH}$ , *Ar*), 129.8 ( $\text{CH}$ , *Ar*), 130.2 ( $\text{C}$ , *Ar*), 132.5 ( $\text{C}$ , *Ar*), 133.6 ppm ( $\text{C}$ , *C7a*); IR:  $\nu$  = 2961 (s), 2928 (s), 2870 (m), 1706 (m), 1523 (m), 1494 (m), 1454 (s), 1398 (m), 1375 (m), 1337 (m), 1297 (m), 1239 (m), 1090 (m), 1033 (m), 712  $\text{cm}^{-1}$  (m); MS (EI):  $m/z$  (%): 187 (55,  $M^+$ ), 172 (100), 157 (12); HRMS: [ $M^+$ ] calcd.: 187.1361, found: 187.1361.

6-Ethyl-1,4,7-trimethyl-1*H*-indol (**27i**)

Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24f** (100mg, 0.91mmol) und *N*-Methylpyrrol (73.6mg, 0.91mmol) unter Standardbedingungen ein Isomerengemisch erhalten, aus dem mittels MPLC (P/EE = 10:1) **25i** (30mg, 0.16mmol, 16% d.Th.) und **27i** (9mg, 0.05mmol, 5% d.Th.) als gelbe Öle isoliert werden.

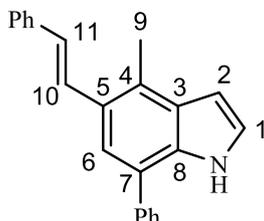
( $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}$ ):  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.23 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 3 H, *H10*), 2.48 (s, 3H, *CH3*), 2.70 (s, 3 H, *CH3*), 2.71 (q,  $J$  = 7.4 Hz, 2 H, *H9*), 4.07 (s, 3 H, *H8*), 6.39 (d,  $J$  = 3.0 Hz, 1 H, *H3*), 6.74 (s, 1 H, *H5*), 6.88 ppm (d,  $J$  = 3.0 Hz, 1 H, *H2*);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.8 ( $\text{CH}_3$ ), 16.0 ( $\text{CH}_3$ ), 18.3 ( $\text{CH}_3$ ), 26.9 ( $\text{CH}_2$ ), 37.7 ( $\text{CH}_3$ , *C8*), 98.8 ( $\text{CH}$ , *C3*), 118.1 ( $\text{C}$ ,

*C7*), 121.8 (CH, *Ar*), 127.4 (C, *Ar*), 129.6 (C, *Ar*), 130.2 (CH, *Ar*), 135.0 (C, *Ar*), 136.2 ppm (C, *C7a*); IR:  $\nu = 2959$  (s), 2925 (s), 2870 (m), 1702 (m), 1519 (m), 1498 (m), 1451 (s), 1392 (m), 1377 (m), 1295 (m), 1232 (m), 1090 (m), 1031 (m), 710  $\text{cm}^{-1}$  (m); MS (EI):  $m/z$  (%): 187 (58,  $M^+$ ), 172 (100). HRMS: [ $M^+$ ] calcd.: 187.1361, found: 187.1361.

5-Allyl-4-methyl-7-phenyl-1*H*-indol (**25j**)

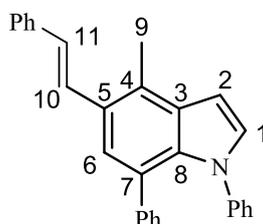
Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24q** (47mg, 0.24mmol) und 1-*H*-Pyrrol (16mg, 0.24mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (DCM) **25j** (54mg, 0.21mmol, 92% d.Th.) als gelbes Öl isoliert wird.

( $C_{18}H_{17}N$ ):  $^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.45$  (s, 3 H, *H9*), 3.47 (d,  $J = 6.3$  Hz, 2 H, *H10*), 4.95-4.96 (m, 1 H, *H12a*), 4.96-4.98 (m, 1 H, *H12b*), 5.92-5.99 (m, 1 H, *H11*), 6.54-6.55 (m, 1 H, *H2*), 6.98 (s, 1 H, *H6*), 7.09 (t,  $J = 2.8$  Hz, 1 H, *H1*), 7.28-7.31 (m, 1 H, *Ph*), 7.41 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2 H, *Ph*), 7.55 (dd,  $J = 8.3, 1.2$  Hz, 2 H, *Ph*), 8.26 ppm (s, br, 1 H, *NH*);  $^{13}\text{C NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 15.1$  ( $\text{CH}_3$ , *C9*), 37.5 ( $\text{CH}_2$ , *C10*), 101.7 (CH, *C2*), 114.9 ( $\text{CH}_2$ , *C12*), 123.1 (C, *C7*), 123.9 (CH, *C1/C6*), 124.1 (CH, *C1/C6*), 127.1 (CH, *Ph*), 127.2 (C, *C3*), 128.1 (2CH, *Ph*), 128.9 (C), 129.0 (C), 129.1 (2CH, *Ph*), 132.1 (C), 137.8 (CH, *C11*), 139.4 ppm (C, *C8*); IR:  $\nu = 3429$  (w), 3286 (w), 3058 (w), 3025 (w), 2926 (m), 2863 (w), 2053 (m), 1969 (m), 1709 (s), 1598 (m), 1484 (m), 1446 (m), 1412 (m), 1383 (m), 1350 (m), 1236 (m), 1179 (m), 1116 (m), 1076 (m), 1042 (m), 1028 (m), 995 (m), 961 (m), 908 (m), 880 (m), 761 (m), 725 (m), 697  $\text{cm}^{-1}$  (s); MS (EI):  $m/z$  (%) = 247 [ $M^+$ ] (100), 232 (36), 220 (17), 204 (18); HRMS:  $m/z$  calcd. for  $C_{18}H_{17}N$ : 247.1360 [ $M^+$ ]; found: 247.1361.

(E)-4-Methyl-7-phenyl-5-styryl-1*H*-indol (**28a**)

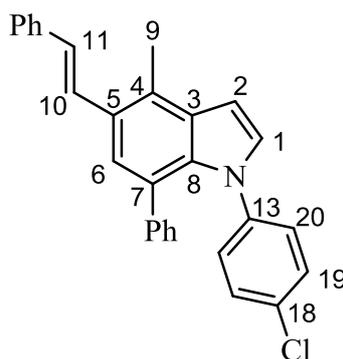
Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24g** (100mg, 0.38mmol) und 1-*H*-Pyrrol (26mg, 0.38mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/DCM = 1:1) **28a** (112mg, 0.36mmol, 94% d.Th.) als gelbes Öl isoliert wird.

( $C_{23}H_{19}N$ ):  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.61 (s, 3 H, *H9*), 6.59 (t,  $J$  = 2.2 Hz, 1 H, *H2*), 6.95 (d,  $J$  = 16.1 Hz, 1 H, *H11*), 7.10 (t,  $J$  = 2.8 Hz, 1 H, *H1*), 7.17 (d,  $J$  = 7.4 Hz, 1 H, *Ph*), 7.25 (t,  $J$  = 10.5 Hz, 2 H, *Ph*), 7.33 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 1 H, *Ph*), 7.44 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 2 H, *Ph*), 7.46-7.48 (m, 3 H, *H6 und Ph*), 7.52 (d,  $J$  = 16.1 Hz, 1 H, *H10*), 7.58 (d,  $J$  = 7.0 Hz, 2 H, *Ph*), 8.32 ppm (s, br, 1 H, *NH*);  $d^{13}C$  NMR (150 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 15.4 ( $CH_3$ , *C9*), 102.3 (CH, *C2*), 120.2 (CH, *C6*), 123.7 (C, *C7*), 124.1 (CH, *C1*), 126.3 (2CH, *Ph*), 127.0 (CH, *Ph*), 127.2 (CH, *C10/Ph*), 127.3 (CH, *C10/Ph*), 127.5 (C), 127.9 (C), 127.9 (CH, *C11*), 128.2 (2CH, *Ph*), 128.6 (2CH, *Ph*), 128.9 (C), 129.1 (2CH, *Ph*), 132.9 (C, *Ph*), 138.2 (C, *C8/Ph*), 139.1 ppm (C, *C8/Ph*); IR:  $\nu$  = 4052 (w), 3288 (w), 3061 (w), 3029 (w), 2926 (w), 2246 (w), 1952 (w), 1719 (m), 1680 (m), 1603 (m), 1494 (w), 1452 (m), 1272 (w), 1157 (w), 1071 (m), 1027 (m), 908 (m), 756 (m), 730 (m), 697  $cm^{-1}$  (s); MS (EI):  $m/z$  (%) = 309 [ $M^+$ ] (100), 294 (39), 157 (20); HRMS:  $m/z$  calcd. for  $C_{23}H_{19}N$ : 309.1517 [ $M^+$ ]; found: 309.1517

(E)-4-Methyl-1,7-diphenyl-5-styryl-1*H*-indol (**28b**)

Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24g** (100mg, 0.38mmol) und *N*-Phenylpyrrol (55mg, 0.38mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/DCM = 1:1) **28b** (132mg, 0.37mmol, 96% d.Th.) als gelbes Öl isoliert wird.

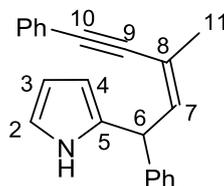
( $C_{29}H_{23}N$ ):  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.64 (s, 3 H, *H9*), 6.24 (d,  $J$  = 1.4 Hz, 1 H, *H2*), 6.70 (dd,  $J$  = 3.1, 1.2 Hz, 1 H, *H1*), 6.78-6.81 (m, 2 H, *H11 und Ph*), 6.87-6.98 (m, 4 H, *Ph*), 7.08-7.14 (m, 2 H, *Ph*), 7.24-7.31 (m, 5 H, *H6 und Ph*), 7.4-7.5 (m, 3 H, *H10 und Ph*), 7.49-7.52 ppm (m, 2 H, *Ph*);  $^{13}C$  NMR (150 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 15.4 ( $CH_3$ , *C9*), 102.5 (CH, *C1*), 110.4 (CH, *C2*), 119.2 (CH, *Ph*), 120.4 (CH, *C6*), 123.1 (CH, *Ph*), 125.2 (C, *C7*), 125.5 (CH), 125.7 (CH), 126.0 (CH), 126.0 (CH), 126.3 (CH), 126.3 (CH), 126.8 (CH), 127.0 (CH), 127.2 (CH), 127.8 (C), 128.0 (CH), 128.3 (CH), 128.6 (CH), 129.1 (CH), 129.5 (CH), 130.5 (CH), 130.9 (C), 132.3 (C), 138.2 (C, *C8/Ph*), 139.2 (C, *C8/Ph*), 140.2 (C, *C8/Ph*), 140.7 ppm (C, *C8/Ph*); IR:  $\nu$  = 3436 (m), 3025 (m), 2922 (m), 2855 (w), 1944 (w), 1874 (w), 1801 (w), 1689 (w), 1629 (w), 1598 (s), 1510 (s), 1497 (s), 1471 (m), 1446 (m), 1399 (m), 1343 (m), 1327 (m), 1259 (m), 1148 (m), 1071 (m), 1028 (m), 959 (m), 922 (m), 759 (s), 719 (s), 691 (s), 525 (m), 502  $cm^{-1}$  (s); MS (EI):  $m/z$  (%) = 385 [ $M^+$ ] (100), 143 (28), 115 (16); HRMS:  $m/z$  calcd. for  $C_{29}H_{23}N$ : [ $M^+$ ] 358.1830; found: 358.1829.

(E)-1-(4-Chlorophenyl)-4-methyl-7-phenyl-5-styryl-1-*H*-Indol (**28c**)

Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24g** (100mg, 0.38mmol) und 1-(4-Chlorophenyl)pyrrol (68mg, 0.38mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/DCM = 1:1) **28c** (148mg, 0.35mmol, 92% d.Th.) als gelbes Öl isoliert wird.

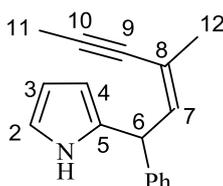
( $C_{29}H_{22}ClN$ ):  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.04 (s, 3 H, *H9*), 6.63 (s, 1 H, *H2*), 6.79 (d,  $J$  = 16.1 Hz, 1 H, *H11*), 7.02 (s, 1 H, *H1*), 7.04-7.17 (m, 9 H), 7.21-7.25 (m, 4 H), 7.40 (d,  $J$  = 7.3 Hz, 2 H, *Ar*), 7.57 ppm (dd,  $J$  = 7.9, 1.1 Hz, 1 H, *Ar*);  $^{13}C$  NMR (150 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 10.6 ( $CH_3$ , *C9*), 105.5 (CH, *C2*), 119.8 (C), 121.2 (CH, *C1*), 124.3 (C), 124.5 (CH, *Ar*), 125.7 (2CH, *Ph*), 126.3 (CH), 126.4 (CH), 127.7 (2CH, *Ph*), 128.0 (2CH, *Ph*), 128.2 (CH), 128.5 (2CH, *Ph*), 129.8 (CH), 130.7 (C), 131.1 (CH), 132.7 (C), 133.3 (CH), 134.9 (C), 138.5 (C, *C8/Ph*), 138.6 ppm (C, *C8/Ph*); IR:  $\nu$  = 3060 (w), 3026 (w), 2363 (m), 2342 (m), 1700 (w), 1653 (w), 1597 (m), 1505 (s), 1330 (s), 1093 (w), 1090 (s), 1013 (m), 955 (m), 921 (m), 830 (m), 764 (m), 724 (m), 697 (m), 668 (m), 611 (m), 537 (m), 517  $cm^{-1}$ (m); MS (EI):  $m/z$  (%) = 419 [ $M^+$ ] (100), 177 (28), 115 (18); HRMS:  $m/z$  calcd.for  $C_{29}H_{22}ClN$ : 419.1440 [ $M^+$ ]; found: 419.1440.

## (c) Synthesen der Enine

(Z)-5-(8-Methyl-6,10-diphenylpent-7-en-9-ynyl)-1H-pyrrol (**30a**)

Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24h** (100mg, 0.40mmol) und 1-*H*-Pyrrol (27mg, 0.40mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (DCM) **30a** (101mg, 0.34mmol, 81% d.Th.) als gelbes Öl isoliert wird.

( $C_{22}H_{19}N$ ):  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.01 (d,  $J$  = 1.3 Hz, 3 H, *H*11), 5.35 (d,  $J$  = 9.9 Hz, 1 H, *H*6), 5.93 (d, br,  $J$  = 2.8 Hz, 1 H, *H*4), 6.13 (dd,  $J$  = 9.9, 1.4 Hz, 1 H, *H*7), 6.16 (dd,  $J$  = 5.8, 2.8 Hz, 1 H, *H*3), 6.71 (dd,  $J$  = 4.0, 2.5 Hz, 1H, *H*2), 7.19-7.49 (m, 10 H, *Ph*), 7.97 ppm (s, br, *NH*);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 23.2 ( $CH_3$ , *C*11), 46.1 (CH, *C*6), 88.4 (C, *C*9/*C*10), 93.6 (C, *C*9/*C*10), 106.2 (CH, *C*3/*C*4), 108.3 (CH, *C*3/*C*4), 117.1 (CH, *C*2), 118.8 (C, *C*8), 123.3 (C), 127.0 (CH), 128.2 (CH), 128.3 (CH), 128.4 (CH), 128.9 (CH), 131.5 (CH), 133.4 (C), 138.0 (CH), 142.1 ppm (C); NOESY (600 MHz,  $CDCl_3$ ) cross peak: 2.01 / 6.13, *Z*-Isomer; IR:  $\nu$  = 3436 (m), 3081 (m), 3059 (m), 3027 (m), 2957 (m), 2925 (s), 2855 (m), 2202 (w), 1704 (m), 1598 (s), 1572 (m), 1490 (s), 1448 (s), 1375 (m), 1277 (m), 1178 (m), 1157 (m), 1070 (m), 1029 (m), 1002 (m), 967 (m), 909 (s), 882 (m), 843 (w), 756 (s), 732 (s), 699 (s), 648 (m), 586 (w), 520 (m)  $cm^{-1}$ . MS (EI):  $m/z$  (%): 297 (30,  $M^+$ ), 282 (18), 129 (25), 105 (24), 73 (24), 61 (100); HRMS: [ $M^+$ ] calcd.: 297.1517, found: 297.1518.

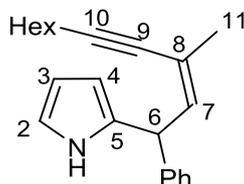
(Z)-5-(8-Methyl-6-phenylhex-7-en-9-ynyl)-1H-pyrrol (**30b**)

Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **2i** (100mg, 0.54mmol) und 1-*H*-Pyrrol (36mg, 0.54mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt (122mg) erhalten, aus dem mittels MPLC (P/EE = 20:1) **30b** (132mg, 0.57mmol, 51% d.Th.) als gelbes Öl isoliert wird.

( $C_{17}H_{17}N$ ):  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.91 (d,  $J$  = 1.2 Hz, 3 H, *H*12), 2.04 (s, 3 H, *H*11), 5.25 (d,  $J$  = 9.9 Hz, 1 H, *H*6), 5.87 (dd,  $J$  = 2.6, 1.6 Hz, 1 H, *H*4), 5.98 (dd,  $J$  = 9.9, 1.0 Hz, 1 H, *H*7), 6.16 (dd,  $J$  = 5.8, 2.8 Hz, 1 H, *H*3), 6.71 (dd,  $J$  = 4.1, 2.5 Hz, 1 H, *H*2), 7.23-7.37 (m, 5 H, *Ph*), 7.96 ppm (s, br, *NH*);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 4.4 ( $CH_3$ , *C*11), 23.5 ( $CH_3$ , *C*12), 45.8 (CH, *C*6), 78.7 (C, *C*9/*C*10), 89.9 (C, *C*9/*C*10), 105.9 (CH, *C*3/*C*4), 108.2 (CH, *C*3/*C*4), 116.9 (CH, *C*2), 119.3 (C, *C*8), 126.7 (CH), 128.2 (CH), 128.6 (CH), 133.7 (C), 136.4 (CH), 142.3 ppm (C); NOESY (600 MHz,  $CDCl_3$ ): cross peak: 1.91 / 5.98, *Z*-Isomer; IR:  $\nu$  = 3429 (s), 3062 (m), 2971 (m), 2949 (m), 2917 (m), 2882 (m), 2852

(m), 2232 (w), 1599 (m), 1558 (m), 1489 (m), 1466 (m), 1451 (m), 1434 (m), 1376 (m), 1117 (m), 1092 (m), 1071 (m), 1027 (m), 994 (w), 965 (w), 913 (w), 885 (m), 874 (m), 781 (m), 717 (s), 701  $\text{cm}^{-1}$  (s); MS (EI):  $m/z$  (%): 235 (75,  $M^+$ ), 220 (100), 204 (38), 158 (30); HRMS: [ $M^+$ ] calcd.: 235.1361, found: 235.1361.

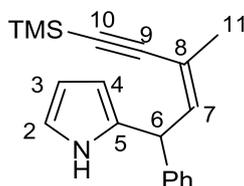
(Z)-5-(8-Methyl-6-phenylundec-7-en-9-ynyl)-1H-pyrrol (**30c**)



Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24j** (60mg, 0.24mmol) und 1-*H*-Pyrrol (16mg, 0.24mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt erhalten, das mittels MPLC (P/EE = 20:1) **30c** (70mg, 0.23mmol, 97 %d.Th.) als gelbes Öl isoliert wird.

( $C_{22}H_{27}N$ ):  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.80-0.83 (m, 3 H, *Hex*), 1.18-1.24 (m, 4 H, *Hex*), 1.32-1.39 (m, 2 H, *Hex*), 1.44-1.52 (m, 2 H, *Hex*), 1.80 (s, 3 H, *H11*), 2.29 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 2 H, *Hex*), 5.16 (d,  $J$  = 9.8 Hz, 1 H, *H6*), 5.76 (s, br, 1 H, *H4*), 5.88 (d,  $J$  = 9.9 Hz, 1 H, *H7*), 6.05 (dd,  $J$  = 5.7, 2.9 Hz, 1 H, *H3*), 6.61 (s, br, 1 H, *H2*), 7.09-7.24 (m, 5 H, *Ph*), 7.86 ppm (s, br, *NH*);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.0 ( $\text{CH}_3$ , *Hex*), 19.5 ( $\text{CH}_2$ , *Hex*), 22.6 ( $\text{CH}_2$ , *Hex*), 23.5 ( $\text{CH}_3$ , *C11*), 28.6 ( $\text{CH}_2$ , *Hex*), 28.8 ( $\text{CH}_2$ , *Hex*), 31.4 ( $\text{CH}_2$ , *Hex*), 45.8 (CH, *C6*), 79.6 (C, *C9/C10*), 94.7 (C, *C9/C10*), 105.9 (CH, *C3/C4*), 108.2 (CH, *C3/C4*), 116.9 (CH, *C2*), 119.4 (C, *C7*), 126.7 (CH), 128.2 (CH), 128.6 (CH), 133.8 (C), 136.3 (CH), 142.4 ppm (C); NOESY (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): cross peak: 1.80 / 5.88, *Z*-Isomer; IR:  $\nu$  = 3432 (m), 3027 (m), 2955 (s), 2928 (s), 2857 (s), 2212 (w), 1946 (w), 1709 (m), 1493 (m), 1453 (m), 1377 (m), 1355 (m), 1029 (m), 968 (w), 909 (m), 885 (w), 733 (s), 700 (s), 648  $\text{cm}^{-1}$  (w); MS (EI):  $m/z$  (%): 305 (50,  $M^+$ ), 290 (62), 234 (89), 220 (100); HRMS: [ $M^+$ ] calcd.: 305.2143, found: 305.2145.

(Z)-5-(8-Methyl-6-phenyl-5-(trimethylsilyl)pent-7-en-9-ynyl)-1H-pyrrol (**30d**)

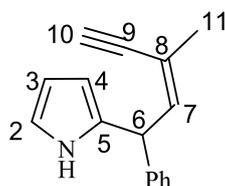


Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24k** (80mg, 0.36mmol) und 1-*H*-Pyrrol (24mg, 0.36mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt (102mg) erhalten, aus dem mittels MPLC (P/EE = 10:1; 1% TEA) **30d** (83mg, 0.30mmol, 77% d.Th.) als gelbes Öl isoliert wird.

( $C_{19}H_{23}NSi$ ):  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.25 (s, 9 H, *TMS*), 1.91 (d,  $J$  = 1.4 Hz, 3 H, *H11*), 5.28 (d,  $J$  = 9.9 Hz, 1 H, *H6*), 5.89 (s br, 1 H, *H4*), 6.11 (dd,  $J$  = 9.9, 1.5 Hz, 1 H, *H7*), 6.15 (s, br, 1 H, *H3*), 6.71 (s, br, 1 H, *H2*), 7.21-7.35 (m, 5 H, *Ph*), 8.00 ppm (s, br, *NH*);

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.0$  ( $\text{CH}_3$ , *TMS*), 22.9 ( $\text{CH}_3$ , *C11*), 45.9 ( $\text{CH}$ , *C6*), 98.6 ( $\text{C}$ , *C9/C10*), 104.2 ( $\text{C}$ , *C9/C10*), 105.9 ( $\text{CH}$ , *C3/C4*), 108.2 ( $\text{CH}$ , *C3/C4*), 117.0 ( $\text{CH}$ , *C2*), 118.8 ( $\text{C}$ , *C8*), 126.8 ( $\text{CH}$ ), 128.2 ( $\text{CH}$ ), 128.6 ( $\text{CH}$ ), 133.5 ( $\text{C}$ ), 139.1 ( $\text{CH}$ ), 142.1 ppm ( $\text{C}$ ); NOESY (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): cross peak: 1.91 / 6.11, *Z*-Isomer; IR:  $\nu = 3410$  (s), 3084 (m), 3062 (m), 3028 (s), 2960 (s), 2928 (s), 2855 (m), 2168 (m), 1705 (s), 1668 (m), 1626 (m), 1603 (m), 1578 (w), 1496 (m), 1449 (s), 1409 (m), 1362 (s), 1330 (m), 1298 (m), 1250 (s), 1226 (m), 1207 (m), 1178 (m), 1119 (m), 1070 (s), 1029 (m), 968 (s), 926 (m), 870 (s), 843 (s), 800 (w), 750 (s), 694 (s), 666 (w), 648 (w),  $632\text{ cm}^{-1}$  (w); MS (EI):  $m/z$  (%): 293 (68,  $M^+$ ), 278 (50), 221 (41), 220 (100), 73 (63); HRMS: [ $M^+$ ] calcd.: 293.1599, found: 293.1599.

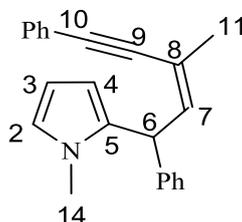
(*Z*)-5-(8-Methyl-6-phenylpent-7-en-8-ynyl)-1*H*-pyrrol (**30d'**)



**30d** (120mg, 0.43 mmol) wird in MeOH vorgelegt, mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (59mg, 0.43mmol) versetzt, 6h bei RT gerührt, filtriert und eingedampft. **30d'** (93mg, 0.43mmol, 99% d.Th.) wird als gelbes Öl erhalten.

( $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}$ ):  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.95$  (d,  $J = 1.2$  Hz, 3 H, *H11*), 2.51 (s, 1 H, *H10*), 5.29 (d,  $J = 10.0$  Hz, 1 H, *H6*), 5.91 (s, br, 1 H, *H4*), 6.11 (dd,  $J = 10.0, 1.2$  Hz, 1 H, *H7*), 6.14 (s, br, 1 H, *H3*), 6.72 (s, br, 1 H, *H2*), 7.24-7.38 (m, 5 H, *Ph*), 8.05 ppm (s, br, *NH*);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 22.9$  ( $\text{CH}_3$ , *C10*), 45.8 ( $\text{CH}$ , *C6*), 77.2 ( $\text{CH}$ , *C10*), 82.1 ( $\text{C}$ , *C9*), 105.9 ( $\text{CH}$ , *C3/C4*), 108.1 ( $\text{CH}$ , *C3/C4*), 116.9 ( $\text{CH}$ , *C2*), 117.6 ( $\text{C}$ , *C8*), 126.5 ( $\text{CH}$ ), 128.1 ( $\text{CH}$ ), 128.6 ( $\text{CH}$ ), 132.8 ( $\text{C}$ ), 139.5 ( $\text{CH}$ ), 141.9 ppm ( $\text{C}$ ); MS (EI):  $m/z$  (%): 221 (70,  $M^+$ ), 206 (100), 144 (34); HRMS: [ $M^+$ ] calcd.: 221.1204, found: 221.1204.

(*Z*)-1-Methyl-5-(8-methyl-6,10-diphenylpent-7-en-9-ynyl)-1*H*-pyrrol (**30e**)

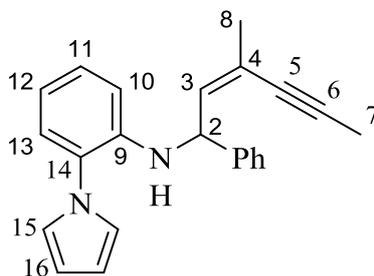


Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24h** (100mg, 0.40mmol) und *N*-Methylpyrrol (33mg, 0.40mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt (136mg) erhalten, aus dem mittels MPLC (P/  $\text{Et}_2\text{O} = 10:1$ ) **30e** (74mg, 0.24mmol, 60% d.Th.) als oranges Öl isoliert wird.

( $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}$ ):  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.00$  (s, 3 H, *H11*), 3.46 (s, 3 H, *H14*), 5.37 (d,  $J = 10.0$  Hz, 1 H, *H6*), 5.99 (s br, 1 H, *H4*), 6.11 (d,  $J = 10.0$  Hz, 1 H, *H7*), 6.12 (s br, 1 H, *H3*), 6.59 (s br, 1 H, *H2*), 7.22-7.48 ppm (m, 10 H, *Ph*);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 23.0$

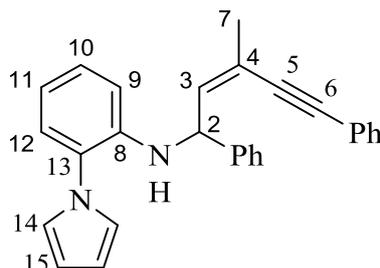
(CH<sub>3</sub>, C11), 34.1 (CH<sub>3</sub>, C14), 44.7 (CH, C6), 88.6 (C, C9/C10), 93.6 (C, C9/C10), 106.6 (CH, C3/C4), 106.9 (CH, C3/C4), 117.8 (C, C8), 122.0 (CH), 123.5 (C), 126.5 (CH), 127.8 (CH), 128.2 (CH), 128.4 (CH), 128.6 (CH), 131.5 (CH), 133.6 (C), 138.0 (CH), 142.8 ppm (C); NOESY (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) cross peak: 2.00 / 6.11, Z-Isomer; IR:  $\nu$  = 3081 (m), 3059 (m), 3026 (m), 2923 (m), 2845 (m), 2202 (w), 1703 (m), 1597 (m), 1571 (w), 1490 (s), 1451 (s), 1414 (m), 1376 (m), 1359 (m), 1304 (m), 1178 (w), 1156 (m), 1089 (m), 1070 (m), 1028 (m), 1003 (w), 970 (w), 910 (s), 876 (w), 845 (w), 801 (w), 756 (s), 733 (s), 700 (s), 648 (w), 608 cm<sup>-1</sup> (w); MS (ED):  $m/z$  (%): 311 (10, M<sup>+</sup>), 210 (20), 144 (25), 129 (100); HRMS: [M<sup>+</sup>] calcd.: 311.1674, found: 311.1673.

(Z)-N-(4-Methyl-2-phenylhex-3-en-5-in-2-yl)-2-(1H-pyrrol-1-yl)anilin (**30f**)



Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24i** (80mg, 0.43mmol) und 1-(2-Aminophenyl)pyrrol (68mg, 0.43mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/ Et<sub>2</sub>O = 10:1) **30f** (56mg, 0.17mmol, 40% d.Th.) als gelbes Öls isoliert wird.

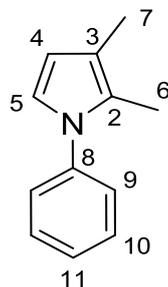
(C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>): <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.91 (br s, 3 H, H8), 2.11 (br s, 3 H, H7), 4.28 (br s, 1 H, NH), 5.57 (br d,  $J$  = 9.0 Hz, 1 H, H2), 5.64 (br d,  $J$  = 9.0 Hz, 1 H, H3), 6.47 (br s, 2 H, H16), 6.81-6.85 (m, 2 H, H13, H12), 6.98 (br s, 2 H, H15), 7.23-7.47 ppm (m, 7 H, Ar); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.4 (CH<sub>3</sub>, C7), 23.3 (CH<sub>3</sub>, C8), 57.8 (CH, C2), 78.5 (C, C6), 91.4 (C, C5), 109.4 (CH, C16), 112.7 (CH, C10/C12), 116.7 (CH, C10/C12), 120.8 (C, C4), 121.7 (CH, C15), 126.0 (CH, Ph), 126.8 (CH, Ar), 127.2 (CH, Ar), 127.4 (C, C14), 128.7 (CH, Ph), 136.4 (CH, C3), 142.2 (C), 142.7 ppm (C); NOESY (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): cross peak: 1.91 / 5.64, Z-Isomer; Die Zuordnung der Signale erfolgte durch kombinierte Analyse von zweidimensionalen H,H-COSY-, H,C-HSQC- und H,C-HMBC-Spektren; HRMS:  $m/z$  calcd. for C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>: 326.1783 [M<sup>+</sup>]; found: 326.1783.

**(Z)-N-(4-Methyl-2,6-diphenylpent-3-en-5-in-1-yl)-2-(1H-pyrrol-1-yl)anilin (30g)**

Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24h** (80mg, 0.32mmol) und 1-(2-Aminophenyl)pyrrol (51mg, 0.32mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/EE = 10:1) **30g** (54mg, 0.14mmol, 44% d.Th.) als gelbes Öl isoliert wird.

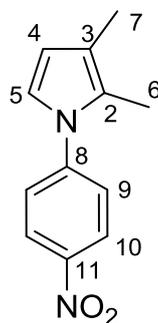
( $C_{28}H_{24}N_2$ ):  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.01 (br s, 3 H, *H7*), 4.31 (br s, 1 H, *NH*), 5.61 (br d,  $J$  = 8.8 Hz, 1 H, *H2*), 5.76 (br d,  $J$  = 9.0 Hz, 1 H, *H3*), 6.42 (br s, 2 H, *H15*), 6.80 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 1 H, *H11*), 6.87 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1 H, *H9*), 6.93 (br s, 2 H, *H14*), 7.20-7.50 ppm (m, 12 H, *Ar*);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 23.0 ( $CH_3$ , *C7*), 58.2 (CH, *C2*), 88.0 (C, *C5*), 94.9 (C, *C6*), 109.5 (CH, *C15*), 112.7 (CH, *C9*), 116.9 (CH, *C11*), 120.5 (C, *C4*), 121.9 (CH, *C14*), 123.0 (C, *C5*), 126.2 (CH, *Ph*), 127.0 (CH, *Ar*), 127.4 (CH, *Ar*), 127.5 (C, *C13*), 128.3 (CH, *Ph*), 128.4 (CH, *Ar*), 128.8 (CH, *Ph*), 131.5 (CH, *Ph*), 138.2 (CH, *C3*), 142.0 (C), 142.8 ppm (C); NOESY (600 MHz,  $CDCl_3$ ) cross peak: 2.01 / 5.76, *Z*-Isomer; Die Zuordnung der Signale erfolgte durch kombinierte Analyse von zweidimensionalen  $H,H$ -COSY-,  $H,C$ -HSQC- und  $H,C$ -HMBC-Spektren; HRMS:  $m/z$  calcd. for  $C_{28}H_{24}N_2$ : 388.1939 [ $M^+$ ]; found: 388.1939.

## (d) Synthesen der Pyrrole

2,3-Dimethyl-1-phenyl-1*H*-pyrrol (**26a**)

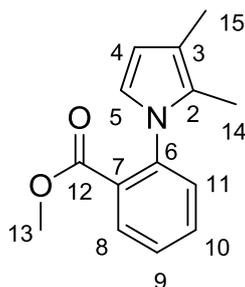
Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24a** (100mg, 0.10mmol) und Anilin (97mg, 0.10mmol) unter Mikrowellenbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/EE = 10:1) **26a** (34mg, 0.20mmol, 19% d.Th.) als gelbes Öl isoliert wird.

( $C_{12}H_{13}N$ ):  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.00 (s, 3 H, *H7*), 2.02 (s, 3 H, *H6*), 5.99 (d,  $J$  = 2.8 Hz, 1 H, *H4*), 6.60 (d,  $J$  = 2.8 Hz, 1 H, *H5*), 7.15-7.33 ppm (m, 5H, *Ph*);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 10.6 ( $CH_3$ , *C6*), 11.5 ( $CH_3$ , *C7*), 109.8 (CH, *C4*), 116.2 (C, *C3*), 119.8 (CH, *C5*), 125.2 (C, *C2*), 125.6 (CH, *C9*), 126.5 (CH, *C11*), 129.0 (CH, *C10*), 140.7 ppm (C, *C8*); HRMS:  $m/z$  calcd. for  $C_{12}H_{13}N$ : 171.1048 [ $M^+$ ]; found: 171.1048.

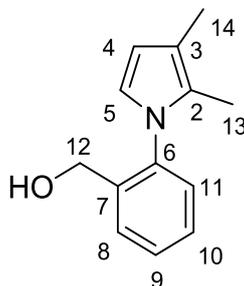
2,3-Dimethyl-1-(4-nitrophenyl)-1*H*-pyrrol (**26b**)

Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24a** (100mg, 0.10mmol) und 4-Nitroanilin (144mg, 0.10mmol) unter Mikrowellenbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/EE = 10:1) **26b** (57mg, 0.26mmol, 25% d.Th.) als gelbes Öl isoliert wird.

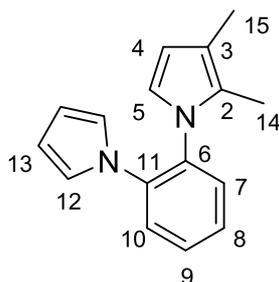
( $C_{12}H_{12}N_2O_2$ ):  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.02 (s, 3 H, *H7*), 2.13 (s, 3 H, *H6*), 6.09 (d,  $J$  = 2.9 Hz, 1 H, *H4*), 6.67 (d,  $J$  = 2.9 Hz, 1 H, *H5*), 7.35 (d,  $J$  = 9.1 Hz, 2 H, *H9*), 8.23 ppm (d,  $J$  = 9.1 Hz, 2 H, *H10*);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 10.9 ( $CH_3$ , *C6*), 11.4 ( $CH_3$ , *C7*), 111.9 (CH, *C4*), 118.6 (C, *C3*), 119.6 (CH, *C5*), 124.8 (CH, *C9/C10*), 124.9 (CH, *C9/C10*), 124.8 (C, *C2*), 145.3 (C, *C8/C11*), 145.9 ppm (C, *C8/C11*); HRMS:  $m/z$  calcd. for  $C_{12}H_{12}N_2O_2$ : 216.0899 [ $M^+$ ]; found: 216.0898.

Methyl 2-(2,3-dimethyl-1*H*-pyrrol-1-yl)benzoat<sup>5</sup> (**26c**)

( $C_{14}H_{15}NO_2$ ):  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.94 (s, 3 H, *H15*), 2.10 (s, 3 H, *H14*), 3.71 (s, 3 H, *H13*), 6.08 (d,  $J$  = 2.4 Hz, 1 H, *H4*), 6.56 (d,  $J$  = 2.4 Hz, 1 H, *H5*), 7.32 (dd,  $J$  = 8.4, 0.9 Hz, 1 H, *H11*), 7.46 (td,  $J$  = 7.8, 1.2 Hz, 1 H, *H9*), 7.58 (td,  $J$  = 7.2, 1.8 Hz, 1 H, *H10*), 7.90 ppm (dd,  $J$  = 7.8, 1.2 Hz, 1 H, *H8*);  $^{13}C$  NMR (150 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 10.0 ( $CH_3$ , *C14*), 11.6 ( $CH_3$ , *C15*), 52.4 ( $CH_3$ , *C13*), 109.9 (CH, *C4*), 115.3 (C, *C3*), 120.2 (CH, *C5*), 126.3 (C, *C2*), 127.7 (CH, *C9/C11*), 129.3 (CH, *C9/C11*), 129.8 (C, *C7*), 130.6 (CH, *C8/C10*), 132.3 (CH, *C8/C10*), 140.1 (C, *C6*), 166.8 ppm (C, *C12*); MS (EI):  $m/z$  (%) = 229 [ $M^+$ ] (100), 228 (62), 214 (28), 170 (25), 154 (26); HRMS:  $m/z$  calcd. for  $C_{14}H_{15}NO_2$ : 229.1103 [ $M^+$ ]; found: 229.1104.

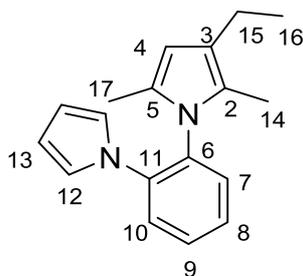
(2-(2,3-Dimethyl-1*H*-pyrrol-1-yl)phenyl)methanol<sup>5</sup> (**26d**)

( $C_{13}H_{15}NO$ ):  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.83 (s, 3 H, *H14*), 2.01 (s, 3 H, *H13*), 4.32 (s, 2 H, *H12*), 6.02 (d,  $J$  = 2.8 Hz, 1 H, *H4*), 6.49 (d,  $J$  = 2.8 Hz, 1 H, *H5*), 7.13 (dd,  $J$  = 7.6, 1.2 Hz, 1 H, *H11*), 7.29 (td,  $J$  = 7.6, 1.6 Hz, 1 H, *H9*), 7.36 (td,  $J$  = 7.6, 1.6 Hz, 1 H, *H10*), 7.49 ppm (dd,  $J$  = 7.6, 1.2 Hz, 1 H, *H8*);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 10.0 ( $CH_3$ , *C13*), 11.6 ( $CH_3$ , *C14*), 61.6 ( $CH_2$ , *C12*), 109.9 (CH, *C4*), 115.4 (C, *C3*), 120.2 (CH, *C5*), 126.2 (C, *C2*), 128.3 (CH, *Ar*), 128.5 (CH, *Ar*), 128.6 (CH, *Ar*), 128.7 (CH, *Ar*), 138.7 (C, *C6/C7*), 138.8 ppm (C, *C6/C7*); IR:  $\nu$  = 3366 (s), 3067 (m), 3009 (m), 2925 (s), 2858 (s), 1680 (s), 1606 (s), 1590 (s), 1495 (s), 1458 (s), 1378 (s), 1349 (s), 1314 (m), 1260 (m), 947 (w), 928 (w), 849 (w), 755 (s), 667 (m), 639  $cm^{-1}$  (m); MS (EI):  $m/z$  (%) = 201 [ $M^+$ ] (80), 200 (60), 184 (76), 169 (100), 168 (61); HRMS:  $m/z$  calcd. for  $C_{13}H_{15}NO$ : 201.1154 [ $M^+$ ]; found: 201.1152.

1-(2-(1*H*-Pyrrol-1-yl)phenyl)-2,3-dimethyl-1*H*-pyrrol (**26e**)

Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24a** (100mg, 0.10mmol) und 1-(2-Aminophenyl)pyrrol (164mg, 0.10mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/EE = 10:1) **26e** (76mg, 0.32mmol, 31% d.Th.) als gelbes Öl isoliert wird. (Bei einer erhöhten Reaktionszeit von 48h werden 160mg **26e** (65% d.Th.) isoliert.)

( $C_{16}H_{16}N_2$ ):  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.68 (s, 3 H, *H15*), 2.02 (s, 3 H, *H14*), 6.09 (d,  $J$  = 2.6 Hz, 1 H, *H4*), 6.19 (t,  $J$  = 1.9 Hz, 2 H, *H13*), 6.48 (t,  $J$  = 1.9 Hz, 2 H, *H12*), 6.52 (d, 1 H,  $J$  = 2.7 Hz, *H5*), 7.35-7.37 (m, 2 H, *Ar*), 7.45-7.47 ppm (m, 2H, *Ar*);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 9.1 ( $CH_3$ , *C14*), 11.4 ( $CH_3$ , *C15*), 110.0 (CH, *C13*), 110.7 (CH, *C4*), 115.5 (C, *C3*), 119.4 (CH, *C5*), 120.4 (CH, *C12*), 124.9 (CH, *Ar*), 126.3 (C, *C2*), 126.4 (CH, *Ar*), 128.6 (CH, *Ar*), 129.6 (CH, *Ar*), 133.3 (C, *C6*), 137.6 ppm (C, *C11*); IR:  $\delta$  = 3102 (m), 3070 (m), 2921 (s), 2860 (s), 1737 (m), 1602 (s), 1587 (m), 1511 (s), 1483 (s), 1387 (m), 1351 (s), 1333 (s), 1265 (m), 1245 (m), 1229 (m), 1180 (s), 1160 (m), 1142 (m), 1125 (m), 1105 (s), 1069 (s), 1044 (m), 1015 (s), 986 (m), 946 (m), 921 (m), 870 (m), 828 (m), 764 (m), 727 (s), 703 (s), 659 (m), 636  $cm^{-1}$  (s); HRMS:  $m/z$  calcd. for  $C_{16}H_{16}N_2$ : 236.1313 [ $M^+$ ]; found: 236.1314.

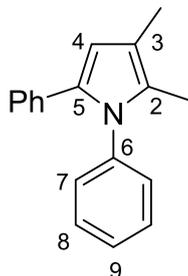
1-(2-(1*H*-Pyrrol-1-yl)phenyl)-3-ethyl-2,5-dimethyl-1*H*-pyrrol (**26f**)

Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24f** (100mg, 0.80mmol) und 1-(2-Aminophenyl)pyrrol (127mg, 0.80mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/EE = 10:1) **26f** (50mg, 0.19mmol, 18% d.Th.) als gelbes Öl isoliert wird.

( $C_{18}H_{20}N_2$ ):  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.12 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 3 H, *H16*), 1.74 (s, 3 H, *H14/H17*), 1.83 (s, 3 H, *H14/H17*), 2.37 (q,  $J$  = 7.6 Hz, 2 H, *H15*), 5.81 (s, 1 H, *H4*), 6.16 (t,  $J$  = 2.1 Hz, 2 H, *H13*), 6.40 (t,  $J$  = 2.1 Hz, 2 H, *H12*), 7.32-7.34 (m, 2 H, *Ar*), 7.46-7.48 ppm (m, 2 H, *Ar*);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 9.8 ( $CH_3$ , *C14*), 12.1 ( $CH_3$ , *C17*), 15.7 ( $CH_3$ , *C16*), 19.3 ( $CH_2$ , *C15*), 106.7 (CH, *C4*), 110.1 (CH, *C13*), 120.3 (CH, *C12*), 121.8 (C, *C3*), 123.9 (C, *C2/C5*), 124.5 (CH, *Ar*), 126.1 (CH, *Ar*), 127.3 (C, *C2/C5*), 129.0 (CH, *Ar*), 131.0 (CH, *Ar*), 138.7 (C, *C6/C11*), 139.2 ppm (C, *C6/C11*); IR:  $\nu$  = 3104 (s), 2824 (s), 2854 (s), 1739 (s), 1712 (s), 1605 (s), 1508 (s), 1462 (s), 1377 (s), 1334 (s), 1162 (s), 1107 (s), 1069

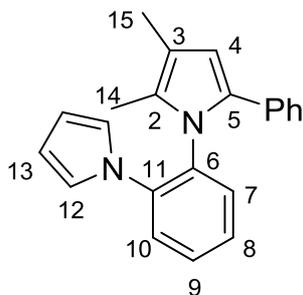
(s), 1045 (s), 1015 (s), 967 (s), 922 (s), 887 (m), 861 (m), 760 (s), 726 (s), 704 (s), 635  $\text{cm}^{-1}$  (s); HRMS:  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2$ : 264.1626 [ $M^+$ ]; found: 264.1626.

2,3-Dimethyl-1,5-diphenyl-1*H*-pyrrol<sup>5</sup> (**26g**)



( $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}$ ):  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.98 (s, 3 H, *H*15), 2.06 (s, 3 H, *H*14), 6.19 (s, 1 H, *H*4), 6.97-7.27 ppm (m, 10 H, *Ph*);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 10.9 ( $\text{CH}_3$ , *C*14), 11.3 ( $\text{CH}_3$ , *C*15), 110.6 (CH, *C*4), 115.6 (C, *C*3), 125.4 (CH, *C*9/*C*13), 125.5 (C, *C*2), 126.5 (CH, *C*9/*C*13), 127.6 (CH, *Ph*), 127.9 (CH, *Ph*), 128.4 (CH, *Ph*), 128.9 (CH, *Ph*), 131.7 (C, *C*5/*C*10), 133.2 (C, *C*5/*C*10), 139.5 ppm (C, *C*6); IR:  $\nu$  = 3059 (m), 3026 (m), 2925 (s), 2856 (m), 1667 (m), 1599 (s), 1495 (s), 1379 (m), 1369 (m), 1261 (m), 1155 (m), 1073 (m), 1029 (m), 968 (w), 757 (s), 697  $\text{cm}^{-1}$  (s); MS (ED):  $m/z$  (%) = 247 [ $M^+$ ] (100), 246 (52), 205 (19), 154 (20), 144 (29), 129 (54), 128 (35), 105 (30); HRMS:  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}$ : 247.1361 [ $M^+$ ]; found: 247.1361.

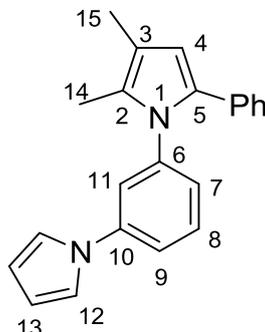
1-(2-(1*H*-Pyrrol-1-yl)phenyl)-2,3-dimethyl-5-phenyl-1*H*-pyrrol (**26h**)



Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24b** (100mg, 0.58mmol) und 1-(2-Aminophenyl)pyrrol (92mg, 0.58mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/EE = 10:1) **26h** (102mg, 0.32mmol, 56% d.Th.) als gelbes Öl isoliert wird.

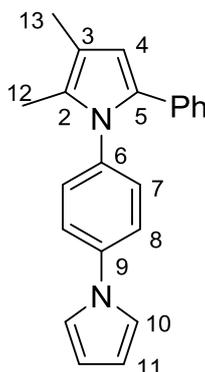
( $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2$ ):  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.93 (s, 3 H, *H*15), 2.13 (s, 3 H, *H*14), 6.13 (t,  $J$  = 2.1 Hz, 2 H, *H*13), 6.23 (s, 1 H, *H*4), 6.28 (t,  $J$  = 2.1 Hz, 2 H, *H*12), 6.89-6.91 (m, 2 H, *Ar*), 7.07-7.11 (m, 3 H, *Ar*), 7.29-7.44 ppm (m, 4 H, *Ar*);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 10.1 ( $\text{CH}_3$ , *C*14), 11.4 ( $\text{CH}_3$ , *C*15), 109.9 (CH, *C*13), 110.8 (CH, *C*4), 114.6 (C, *C*3), 120.2 (CH, *C*12), 124.7 (C, *C*2), 124.9 (CH, *Ar*), 125.6 (CH, *Ar*), 126.3 (CH, *Ar*), 127.1 (CH, *Ph*), 127.7 (CH, *Ph*), 128.9 (CH, *Ar*), 131.2 (CH, *Ar*), 133.9 (C, *C*5/*Ph*), 134.9 (C, *C*5/*Ph*), 137.1 (C, *C*6/*C*11), 138.8 ppm (C, *C*6/*C*11); IR  $\nu$  = 3062 (s), 3028 (s), 2920 (s), 2860 (s), 1706 (m), 1603 (s), 1505 (s), 1478 (s), 1455 (s), 1379 (s), 1368 (s), 1333 (s), 1284 (s), 1264 (s), 1182 (s), 1159 (s), 1107 (s), 1070 (s), 1070 (s), 1045 (s), 1028 (s), 1016 (s), 1000 (s), 966 (s), 946

(s), 921 (s), 909 (s), 871 (m), 794 (s), 760 (s), 726 (s), 696 (s), 649 (s), 635  $\text{cm}^{-1}$  (s); HRMS:  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2$ : 312.1626 [ $M^+$ ]; found: 312.1626.

1-(3-(1*H*-Pyrrol-1-yl)phenyl)-2,3-dimethyl-5-phenyl-1*H*-pyrrol (**26i**)

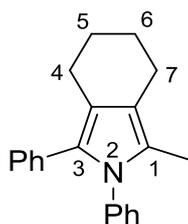
Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24b** (100mg, 0.58mmol) und 1-(3-Aminophenyl)pyrrol (92mg, 0.58mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/EE = 10:1) **26i** (78mg, 0.25mmol, 43% d.Th.) als gelbes Öl isoliert wird.

( $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2$ ):  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.14 (s, 3 H, *H15*), 2.18 (s, 3 H, *H14*), 6.31 (s, 1 H, *H4*), 6.35 (t,  $J$  = 2.2 Hz, 2 H, *H13*), 6.98 (t,  $J$  = 2.2 Hz, 2 H, *H12*), 7.06-7.44 ppm (m, 9 H, *Ar*);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 10.7 ( $\text{CH}_3$ , *C14*), 11.0 ( $\text{CH}_3$ , *C15*), 110.6 (CH, *C13*), 110.7 (CH, *C4*), 115.8 (C, *C3*), 118.8 (CH, *C12*), 120.0 (CH, *Ar*), 124.9 (C, *C2*), 125.0 (CH, *Ar*), 125.1 (CH, *Ar*), 125.5 (CH, *Ar*), 127.5 (CH, *Ph*), 127.8 (CH, *Ph*), 129.6 (CH, *Ar*), 132.7 (C, *C5/Ph*), 133.0 (C, *C5/C16*), 140.6 (C, *C6/C10*), 140.8 ppm (C, *C6/C10*); IR  $\nu$  = 3059 (m), 3026 (s), 2921 (s), 2853 (s), 1702 (s), 1604 (s), 1499 (s), 1451 (s), 1379 (s), 1341 (s), 1312 (s), 1258 (s), 1167 (s), 1069 (s), 1029 (s), 966 (m), 928 (m), 873 (m), 799 (m), 752 (m), 726 (s), 698  $\text{cm}^{-1}$  (s); HRMS:  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2$ : 312.1626 [ $M^+$ ]; found: 312.1627.

1-(4-(1*H*-Pyrrol-1-yl)phenyl)-2,3-dimethyl-5-phenyl-1*H*-pyrrol (**26j**)

Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24b** (100mg, 0.58mmol) und 1-(4-Aminophenyl)pyrrol (92mg, 0.58mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/EE = 10:1) **26j** (60mg, 0.19mmol, 33% d.Th.) als gelbes Öl isoliert wird.

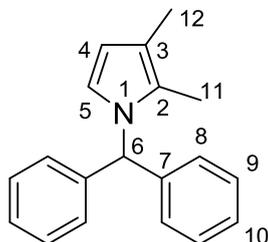
( $C_{22}H_{20}N_2$ ):  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.11 (s, 3 H, *H*13), 2.17 (s, 3 H, *H*12), 6.29 (s, 1 H, *H*4), 6.38 (t,  $J$  = 2.2 Hz, 2 H, *H*11), 7.08-7.47 ppm (m, 11 H, *Ar*);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 10.6 ( $CH_3$ ), 11.0 ( $CH_3$ ), 109.1 (CH, *C*4), 110.6 (CH, *C*11), 115.6 (C, *C*3), 118.9 (CH, *C*10), 120.1 (CH, *Ar*), 125.0 (C, *C*2), 125.4 (CH, *Ph*), 127.5 (CH, *Ar*), 127.7 (CH, *Ar*), 129.3 (CH, *Ar*), 132.7 (C, *C*5/*Ph*), 133.0 (C, *C*5/*Ph*), 136.7 (C, *C*6/*C*9), 139.1 ppm (C, *C*6/*C*9); IR  $\nu$  = 3059 (m), 3028 (m), 2922 (s), 2854 (m), 1712 (s), 1602 (s), 1519 (s), 1494 (s), 1450 (s), 1402 (m), 1380 (s), 1327 (s), 1291 (m), 1259 (m), 1181 (m), 1157 (m), 1118 (m), 1071 (s), 1021 (m), 964 (m), 921 (s), 909 (s), 844 (s), 760 (s), 729 (s), 699  $cm^{-1}$  (s); HRMS:  $m/z$  calcd. for  $C_{22}H_{20}N_2$ : 312.1626 [ $M^+$ ]; found: 312.1626.

1-Methyl-2,3-diphenyl-4,5,6,7-tetrahydro-2*H*-isoindol<sup>5</sup> (**26k**)

( $C_{21}H_{21}N$ ):  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.88-1.91 (m, 2 H, *H*5/*H*6), 1.95-1.98 (m, 2 H, *H*5/*H*6), 2.18 (s, 3 H, *H*8), 2.71 (t,  $J$  = 6.0 Hz, 2 H, *H*4/*H*7), 2.81 (t,  $J$  = 6.0 Hz, 2 H, *H*4/*H*7), 7.13 (d,  $J$  = 7.6, 2 H, *H*10), 7.17 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 1 H, *H*12), 7.23 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 2 H, *H*14), 7.26 (t,  $J$  = 7.8 Hz, 2 H, *H*15), 7.36 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 1 H, *H*16), 7.42 ppm (t,  $J$  = 7.8 Hz, 2 H, *H*11);  $^{13}C$  NMR (150 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 10.8 ( $CH_3$ , *C*8), 21.8 ( $CH_2$ , *C*5/*C*6), 23.2 ( $CH_2$ , *C*5/*C*6), 24.0 ( $CH_2$ , *C*4/*C*7), 24.3 ( $CH_2$ , *C*4/*C*7), 117.0 (C, *C*3a/*C*7a), 119.0 (C, *C*3a/*C*7a), 125.1 (CH, *Ph*), 125.3 (C, *C*1), 126.6 (CH, *Ph*), 127.5 (C, *C*3), 127.6 (CH, *Ph*), 128.4 (CH, *Ph*), 128.7 (CH, *Ph*), 129.1 (CH, *Ph*), 133.1 (C, *Ph*), 139.5 ppm (C, *Ph*); IR:  $\nu$  = 3060 (m), 3034 (m), 2923 (s), 2853 (m), 2834 (m), 1689 (m), 1657 (m), 1598 (s), 1523 (m), 1497 (s), 1442 (s), 1427 (m), 1372 (s), 1341 (m), 1329 (m), 1242 (m), 1156 (m), 1075 (m), 1029 (m),

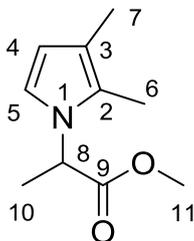
910 (m), 756 (s), 731 (m), 699 (s), 646  $\text{cm}^{-1}$  (m); HRMS:  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}$ : 287.1674 [ $M^+$ ]; found: 287.1674.

1-Benzhydryl-2,3-dimethyl-1*H*-pyrrol<sup>5</sup> (**26l**)

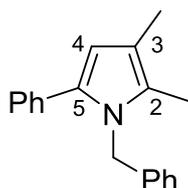


( $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}$ ):  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.08 (s, 6 H,  $H_{11}$ ,  $H_{12}$ ), 5.96 (br s, 1 H,  $H_4$ ), 6.20 (s, 1 H,  $H_6$ ), 6.43 (br s, 1 H,  $H_5$ ), 7.05 (d,  $J$  = 7.4 Hz, 4 H,  $H_8$ ), 7.31 (t,  $J$  = 7.2, 2 H,  $H_{10}$ ), 7.34 ppm (t,  $J$  = 7.2, 4 H,  $H_9$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 9.9 ( $\text{CH}_3$ ,  $C_{11}$ ), 11.6 ( $\text{CH}_3$ ,  $C_{12}$ ), 64.0 (CH,  $C_6$ ), 108.3 (CH,  $C_4$ ), 115.4 (C,  $C_3$ ), 118.3 (CH,  $C_5$ ), 125.7 (C,  $C_2$ ), 127.7 (CH,  $C_{10}$ ), 128.5 (CH,  $C_8/C_9$ ), 128.6 (CH,  $C_8/C_9$ ), 140.7 ppm (C,  $C_7$ ); IR:  $\nu$  = 3088 (w), 3063 (m), 3029 (m), 2991 (m), 2919 (s), 2861 (m), 1705 (w), 1603 (m), 1585 (w), 1528 (w), 1496 (s), 1481 (m), 1450 (s), 1387 (m), 1314 (s), 1279 (w), 1216 (s), 869 (w), 833 (w), 753 (s), 734 (s), 699 (s), 667  $\text{cm}^{-1}$  (m); MS (ED):  $m/z$  (%) = 261 [ $M^+$ ] (30), 167 (100), 165 (27), 152 (16); HRMS:  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}$ : 261.1517 [ $M^+$ ]; found: 261.1518.

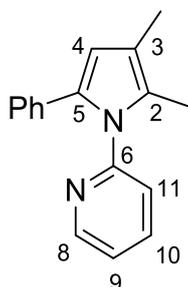
(*S*)-Methyl 2-(2,3-dimethyl-1*H*-pyrrol-1-yl)propanoat<sup>5</sup> (**26m**)



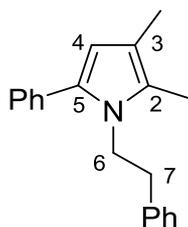
( $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ ):  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.33 (d,  $J$  = 7.3 Hz, 3 H,  $H_{10}$ ), 1.66 (s, 3 H,  $H_7$ ), 1.74 (s, 3 H,  $H_6$ ), 3.38 (s, 3 H,  $H_{11}$ ), 4.40 (q,  $J$  = 7.3 Hz, 1 H,  $H_8$ ), 5.61 (d,  $J$  = 2.9 Hz, 1 H,  $H_4$ ), 6.28 (d,  $J$  = 2.9 Hz, 1 H,  $H_5$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.9 ( $\text{CH}_3$ ,  $C_6$ ), 10.9 ( $\text{CH}_3$ ,  $C_7$ ), 17.4 ( $\text{CH}_3$ ,  $C_{10}$ ), 52.0 (CH,  $C_8$ ), 53.0 ( $\text{CH}_3$ ,  $C_{11}$ ), 108.6 (CH,  $C_4$ ), 114.2 (C,  $C_3$ ), 115.2 (CH,  $C_5$ ), 124.2 (C,  $C_2$ ), 171.5 ppm (C,  $C_9$ ); HRMS:  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ : 181.1103 [ $M^+$ ]; found: 181.1103.

1-Benzyl-2,3-dimethyl-5-phenyl-1*H*-pyrrol<sup>5</sup> (**26n**)

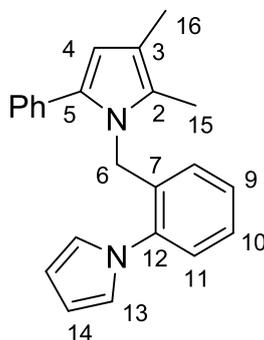
( $C_{19}H_{19}N$ ):  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.02 (s, 3 H, *H*16), 2.08 (s, 3 H, *H*15), 5.08 (s, 2 H, *H*6), 6.10 (s, 1 H, *H*4), 6.92 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 2 H, *Ph*), 7.20-7.29 ppm (m, 8 H, *Ph*);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 10.1 (CH<sub>3</sub>, *C*15), 11.3 (CH<sub>3</sub>, *C*16), 47.8 (CH<sub>2</sub>, *C*6), 109.7 (CH, *C*4), 115.3 (C, *C*3), 125.7 (CH, *Ph*), 126.4 (CH, *Ph*), 126.6 (C, *C*2), 126.9 (CH, *Ph*), 128.3 (CH, *Ph*), 128.5 (CH, *Ph*), 128.7 (CH, *Ph*), 133.3 (C, *C*5/*Ph*), 133.7 (C, *C*5/*Ph*), 139.2 ppm (C, *Ph*); IR:  $\nu$  = 3059 (m), 3031 (m), 2914 (s), 2862 (s), 1768 (m), 1734 (m), 1649 (m), 1599 (s), 1510 (s), 1495 (s), 1471 (s), 1452 (s), 1395 (s), 1342 (s), 1180 (m), 1158 (m), 1073 (m), 1027 (m), 968 (m), 803 (m), 814 (m), 762 (s), 744 (s), 721 (s), 700  $cm^{-1}$  (s); MS (EI):  $m/z$  (%) = 261 [ $M^+$ ] (83), 170 (100), 128 (7); HRMS:  $m/z$  calcd. for  $C_{19}H_{19}N$ : 261.1517 [ $M^+$ ]; found: 261.1517.

2-(2,3-Dimethyl-5-phenyl-1*H*-pyrrol-1-yl)pyridin<sup>5</sup> (**26o**)

( $C_{17}H_{16}N_2$ ):  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.04 (s, 3 H, *H*17), 2.07 (s, 3 H, *H*16), 6.16 (s, 1 H, *H*4), 6.82 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 1 H, *H*11), 6.93 (d,  $J$  = 7.4, 2 H, *H*13), 7.00 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 1 H, *H*15), 7.05 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 2 H, *H*14), 7.14 (ddd,  $J$  = 7.2, 4.8, 1.2 Hz, 1 H, *H*9), 7.51 (td,  $J$  = 7.8, 1.8 Hz, 1 H, *H*10), 8.51 ppm (dd,  $J$  = 4.8, 1.8 Hz, 1 H, *H*8);  $^{13}C$  NMR (150 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 11.0 (CH<sub>3</sub>, *C*16), 11.3 (CH<sub>3</sub>, *C*17), 111.9 (CH, *C*4), 116.5 (C, *C*3), 122.2 (CH, *C*9/*C*11), 123.3 (CH, *C*9/*C*11), 125.8 (C, *C*2), 127.8 (2CH, *Ph*), 128.1 (2CH, *Ph*), 129.1 (CH, *Ph*), 132.6 (C, *C*5/*Ph*), 133.6 (C, *C*5/*Ph*), 137.8 (CH, *C*10), 149.2 (CH, *C*8), 152.9 ppm (C, *C*6); IR:  $\nu$  = 3059 (m), 3029 (m), 2981 (m), 2926 (m), 1714 (s), 1658 (s), 1635 (s), 1604 (s), 1491 (s), 1470 (s), 1436 (s), 1388 (s), 1359 (s), 1327 (m), 1254 (s), 1182 (m), 1150 (m), 1096 (m), 1073 (m), 1027 (m), 970 (m), 922 (m), 756 (s), 699 (s), 637  $cm^{-1}$  (m); MS (EI):  $m/z$  (%) = 248 [ $M^+$ ] (38), 221 (20), 157 (59), 146 (75), 145 (60), 131 (100); HRMS:  $m/z$  calcd. for  $C_{17}H_{16}N_2$ : 248.1313 [ $M^+$ ]; found: 248.1315.

2,3-Dimethyl-1-phenethyl-5-phenyl-1*H*-pyrrol<sup>5</sup> (**26p**)

( $C_{20}H_{21}N$ ):  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.97 (s, 3 H, *H17*), 2.08 (s, 3 H, *H16*), 2.65 (t, 2 H,  $J$  = 8.0 Hz, *H7*), 3.94 (t, 2 H,  $J$  = 8.0 Hz, *H6*), 5.90 (s, 1 H, *H4*), 6.84 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 2 H, *Ph*), 7.07-7.27 ppm (m, 8 H, *Ph*);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 10.1 (CH<sub>3</sub>, *C16*), 11.2 (CH<sub>3</sub>, *C17*), 37.7 (CH<sub>2</sub>, *C7*), 45.9 (CH<sub>2</sub>, *C6*), 109.8 (CH, *C4*), 114.9 (C, *C3*), 125.9 (C, *C2*), 126.4 (CH, *Ph*), 126.6 (CH, *Ph*), 128.3 (CH, *Ph*), 128.5 (CH, *Ph*), 128.6 (CH, *Ph*), 129.0 (CH, *Ph*), 132.5 (C, *C5/Ph*), 134.2 (C, *C5/Ph*), 138.4 ppm (C, *Ph*); IR:  $\nu$  = 3062 (m), 3026 (s), 2919 (s), 2861 (s), 1649 (m), 1603 (s), 1515 (m), 1496 (m), 1453 (s), 1393 (m), 1344 (s), 1229 (m), 1176 (m), 1114 (w), 1072 (w), 1029 (w), 755 (s), 699  $cm^{-1}$  (s); MS (EI):  $m/z$  (%) = 275 [ $M^+$ ] (70), 184 (100), 105 (18); HRMS:  $m/z$  calcd. for  $C_{20}H_{21}N$ : 275.1674 [ $M^+$ ]; found: 275.1674.

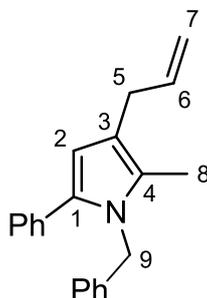
1-(2-(1*H*-Pyrrol-1-yl)benzyl)-2,3-dimethyl-5-phenyl-1*H*-pyrrol (**26q**)

Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24b** (100mg, 0.58mmol) und [2-(1*H*-Pyrrol-1-yl)phenyl]methylamin (100mg, 0.58mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/EE = 10:1) **26q** (58.4mg, 0.18mmol, 31% d.Th.) als gelbes Öl isoliert wird.

( $C_{23}H_{22}N_2$ ):  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.99 (s, 3 H, *H16*), 2.11 (s, 3 H, *H15*), 4.92 (s, 2 H, *H6*), 6.14 (s, 1 H, *H4*), 6.33 (t,  $J$  = 2.1 Hz, 2 H, *H14*), 6.71 (t,  $J$  = 2.1 Hz, 2 H, *H13*), 7.24-7.34 ppm (m, 9 H, *Ar*);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 9.6 (CH<sub>3</sub>, *C15*), 11.0 (CH<sub>3</sub>, *C16*), 43.6 (CH<sub>2</sub>, *C6*), 109.1 (CH, *C14*), 109.7 (CH, *C4*), 115.2 (C, *C3*), 121.7 (CH, *C13*), 126.2 (C, *C2*), 126.3 (CH, *Ar*), 126.5 (CH, *Ar*), 126.7 (CH, *Ar*), 127.3 (CH, *Ar*), 128.1 (2CH, *Ph*), 128.2 (2CH, *Ph*), 128.3 (CH, *Ar*), 133.1 (C, *C5/Ph*), 133.3 (C, *C5/Ph*), 135.4 (C, *C7*), 138.3 ppm (C, *C12*); IR  $\nu$  = 3101 (m), 3062 (s), 3028 (s), 2921 (s), 2860 (s), 1713 (s), 1639 (s), 1602 (s), 1583 (s), 1500 (s), 1478 (s), 1453 (s), 1396 (s), 1273 (m), 1176 (s), 1158 (s), 1093 (s), 1071 (s), 1044 (m), 1029 (m), 1016 (s), 968 (m), 925 (s), 910 (s), 871 (m), 799 (m),

762 (s), 729 (s), 700 (s), 633  $\text{cm}^{-1}$  (s); HRMS:  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_2$ : 326.1783 [ $M^+$ ]; found: 326.1782.

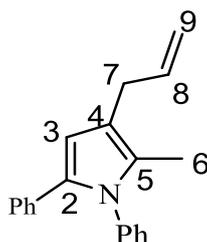
3-Allyl-1-benzyl-2-methyl-5-phenyl-1*H*-pyrrol (**26r**)



Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24q** (100mg, 0.51mmol) und Benzylamin (54mg, 0.51mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/EE = 10:1) **26r** (105mg, 0.36mmol, 72% d.Th.) als gelbes Öl isoliert wird.

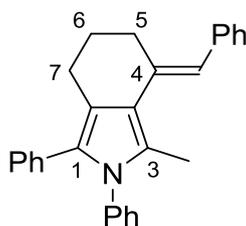
( $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}$ ):  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.95 (s, 3 H, *H*8), 3.16 (d,  $J$  = 6.4 Hz, 2 H, *H*5), 4.94 (td,  $J$  = 14.2, 1.1 Hz, 2 H, *H*7), 5.04 (s, 2 H, *H*9), 5.87-5.97 (m, 1 H, *H*6), 6.06 (s, 1 H, *H*2), 6.86 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 2 H, *Ph*), 7.15-7.24 ppm (m, 8 H, *Ph*);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 10.1 ( $\text{CH}_3$ , *C*8), 30.9 ( $\text{CH}_2$ , *C*5), 47.8 ( $\text{CH}_2$ , *C*9), 125.6 (2Ch, *Ph*), 126.4 (CH, *Ph*), 126.9 (CH, *Ph*), 128.3 (2CH, *Ph*), 128.5 (2CH, *Ph*), 128.7 (2CH, *Ph*), 133.5 (C, *C*4/*Ph*), 133.7 (C, *C*4/*Ph*), 137.3 (C, *Ph*), 138.3 (CH, *C*6), 139.2 ppm (C, *C*1); IR:  $\nu$  = 3284 (w), 3061 (w), 3028 (w), 2926 (m), 2259 (w), 2051 (w), 1602 (m), 1495 (w), 1452 (m), 1396 (m), 1350 (m), 1177 (m), 1072 (m), 1028 (m), 958 (m), 910 (m), 756 (m), 728 (m), 697  $\text{cm}^{-1}$  (s); MS (EI):  $m/z$  (%) = 287 [ $M^+$ ] (6), 198 (7), 182 (100), 165 (37), 152 (13), 141 (8), 129 (11), 115 (7), 89 (18), 76 (12); HRMS:  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}$ : 287.1669 [ $M^+$ ]; found: 287.1669.

3-Allyl-2-methyl-1,5-diphenyl-1*H*-pyrrol (**26s**)

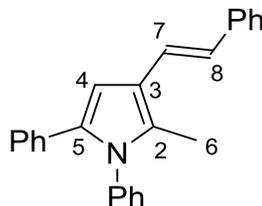


Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24q** (100mg, 0.51mmol) und Anilin (47mg, 0.51mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/EE = 10:1) **26s** (108mg, 0.4mmol, 79% d.Th.) als gelbes Öl isoliert wird.

( $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}$ ):  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.97 (s, 3 H, *H*6), 3.19 (d,  $J$  = 6.6 Hz, 2 H, *H*7), 4.93-4.99 (m, 2 H, *H*9), 5.83-5.98 (m, 1 H, *H*8), 6.2 ppm (s, 1 H, *H*3);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 10.9 ( $\text{CH}_3$ , *C*6), 31.1 ( $\text{CH}_2$ , *C*7), 109.7 (CH, *C*3), 114.4 ( $\text{CH}_2$ , *C*9), 118.4 ppm (C, *C*4).

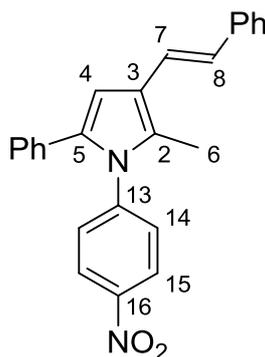
*(E)*-4-Benzyliden-3-methyl-1,2-diphenyl-4,5,6,7-tetrahydro-2*H*-isoindol<sup>5</sup> (**33a**)

( $C_{28}H_{25}N$ ):  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.73 (quint.,  $J$  = 6.0 Hz, 2 H, *H*6), 2.27 (s, 3 H, *H*16), 2.68 (t,  $J$  = 6.2 Hz, 2 H, *H*7), 2.73 (t,  $J$  = 6.0 Hz, 2 H, *H*5), 6.62 (s, 1 H, *H*17), 6.92 (d,  $J$  = 7.2 Hz, 2 H, *Ph*), 7.03-7.26 ppm (m, 13 H, *Ph*);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 14.3 (CH<sub>3</sub>, *C*16), 23.4 (CH<sub>2</sub>, *C*6), 25.5 (CH<sub>2</sub>, *C*7), 29.1 (CH<sub>2</sub>, *C*5), 118.8 (C, *C*3a/*C*7a), 119.6 (C, *C*3a/*C*7a), 121.0 (CH, *C*17), 125.6 (CH, *Ph*), 125.7 (CH, *Ph*), 126.2 (C, *C*3), 127.3 (CH, *Ph*), 127.7 (CH, *Ph*), 127.9 (C, *C*1), 128.0 (CH, *Ph*), 128.8 (CH, *Ph*), 128.9 (CH, *Ph*), 129.3 (CH, *Ph*), 129.4 (CH, *Ph*), 132.8 (C, *C*8), 135.8 (C, *C*4/*Ph*), 138.8 (C, *C*4/*Ph*), 138.9 ppm (C, *C*4/*Ph*); IR:  $\nu$  = 3057 (m), 3028 (m), 2924 (m), 1663 (m), 1597 (s), 1495 (s), 1448 (s), 1374 (s), 1316 (m), 1266 (m), 1177 (m), 1073 (m), 1028 (m), 910 (m), 761 (m), 731 (s), 698  $cm^{-1}$  (s); MS (EI):  $m/z$  (%) = 375 [ $M^+$ ] (20), 314 (38), 300 (21), 180 (45), 105 (100); HRMS:  $m/z$  calcd. for  $C_{28}H_{25}N$ : 375.1987 [ $M^+$ ]; found: 375.1989.

*(E)*-2-Methyl-1,5-diphenyl-3-styryl-1*H*-pyrrol (**33b**)

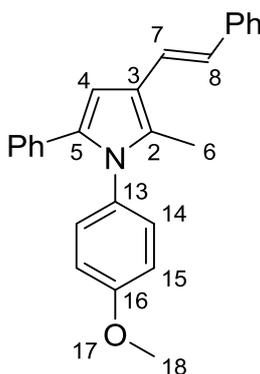
Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24g** (100mg, 0.38mmol) und Anilin (36mg, 0.38mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt (157mg) erhalten, aus dem mittels MPLC (P/DCM = 1:1) **33b** (88mg, 0.26mmol, 68% d.Th.) als gelber Schaum isoliert wird.

( $C_{25}H_{21}N$ ):  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.11 (s, 3 H, *H*6), 6.60 (s, 1 H, *H*4), 6.78 (d,  $J$  = 16.1 Hz, 1 H, *H*7/*H*8), 6.99-7.02 (m, 3 H, *H*7/*H*8, *Ph*), 7.04-7.62 (m, 4 H, *Ph*), 7.08-7.11 (m, 2 H, *Ph*), 7.22-7.26 (m, 5 H, *Ph*), 7.40 ppm (d,  $J$  = 7.5 Hz, 2 H, *Ph*);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 11.1 (CH<sub>3</sub>, *C*6), 105.7 (CH, *C*4), 119.7 (C, *C*3), 121.3 (CH), 124.4 (CH), 125.7 (CH, *Ph*), 126.1 (CH), 126.3 (CH), 127.6 (CH), 127.9 (CH, *Ph*), 127.9 (CH, *Ph*), 128.4 (CH, *Ph*), 128.5 (CH, *Ph*), 128.9 (CH, *Ph*), 130.6 (C), 132.9 (C), 134.8 (C), 138.6 (C, *Ph*), 138.9 ppm (C, *Ph*); IR:  $\nu$  = 3056 (m), 3025 (m), 2915 (m), 1722 (w), 1635 (m), 1595 (s), 1497 (s), 1448 (m); 1419 (m); 1375 (m), 1181 (m), 1071 (m), 1028 (m), 951 (m), 767 (m), 756 (s), 694  $cm^{-1}$  (s); MS (EI):  $m/z$  (%) = 335 [ $M^+$ ] (100), 261 (15), 193 (12), 149 (12), 105 (20); HRMS:  $m/z$  calcd. for  $C_{25}H_{21}N$ : 335.1674 [ $M^+$ ]; found 335.1675.

*(E)*-2-Methyl-1-(4-nitrophenyl)-5-phenyl-3-styryl-1*H*-pyrrol (**33c**)

Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24g** (100mg, 0.38mmol) und 4-Nitroanilin (53mg, 0.38mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/DCM = 1:1) **33c** (82mg, 0.22mmol, 56% d.Th.) als gelber Schaum isoliert wird.

( $C_{25}H_{20}N_2O_2$ ):  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.18 (s, 3 H, *H6*), 6.62 (s, 1 H, *H4*), 6.80 (d,  $J$  = 16.1 Hz, 1 H, *H7/H8*), 6.97 (d,  $J$  = 6.7 Hz, 2 H, *Ar*), 7.00 (d,  $J$  = 16.1 Hz, 1 H, *H7/H8*), 7.07-7.16 (m, 4 H, *Ar*), 7.19 (d,  $J$  = 8.9 Hz, 2 H, *Ar*), 7.26 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 2 H, *Ar*), 7.41 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 2 H, *Ar*), 8.14 ppm (d,  $J$  = 8.9 Hz, 2 H, *H15*);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 11.3 (CH<sub>3</sub>, *C6*), 107.3 (CH, *C4*), 120.5 (CH), 121.0 (C, *C3*), 124.4 (CH, *Ar*), 125.6 (CH), 125.8 (CH, *Ar*), 126.7 (CH), 126.8 (CH), 128.1 (CH, *Ar*), 128.3 (CH, *Ar*), 128.6 (CH, *Ar*), 128.9 (CH, *Ar*), 129.8 (C), 132.2 (C), 134.9 (C), 138.5 (C, *Ph*); 144.5 (C, *C13/C16*), 146.3 ppm (C, *C13/C16*); IR:  $\nu$  = 3070 (w), 3055 (w), 3030 (w), 2924 (w), 1592 (s), 1514 (s), 1498 (s), 1369 (m), 1335 (s), 965 (m), 856 (m), 765 (m), 757 (m), 753 (m), 706 (m), 697  $cm^{-1}$  (m); MS (EI):  $m/z$  (%) = 380 [ $M^+$ ] (100), 334 (8); HRMS:  $m/z$  calcd. for  $C_{25}H_{20}N_2O_2$ : 380.1524 [ $M^+$ ], found: 380.1524.

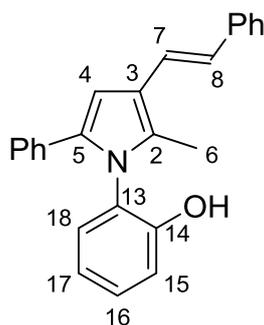
*(E)*-1-(4-Methoxyphenyl)-2-methyl-5-phenyl-3-styryl-1*H*-pyrrol (**33d**)

Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24g** (100mg, 0.38mmol) und 4-Methoxyanilin (47mg, 0.38mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/DCM = 1:1) **33d** (72mg, 0.2mol, 51% d.Th.) als gelber Schaum isoliert wird.

( $C_{26}H_{23}NO$ ):  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.11 (s, 3 H, *H6*), 3.72 (s, 3 H, *H18*), 6.59 (s, 1 H, *H4*), 6.77-6.80 (m, 3 H, *H7/H8*, *H15*), 6.99 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2 H, *H14*), 7.01-7.14 (m, 7 H,

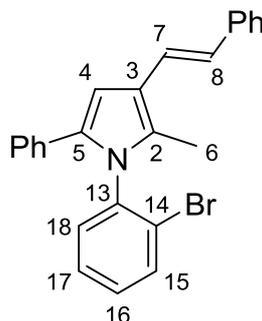
*H7/H8, Ar*), 7.24 (t,  $J = 7.6$  Hz, 2 H, *Ar*), 7.40 ppm (d,  $J = 7.6$  Hz, 2 H, *Ar*);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 11.0$  ( $\text{CH}_3$ , *C6*), 55.4 ( $\text{CH}_3$ , *C18*), 105.3 ( $\text{CH}$ , *C4*), 114.2 ( $\text{CH}$ , *C15*), 119.4 (*C*, *C3*), 121.3 ( $\text{CH}$ ), 124.2 ( $\text{CH}$ ), 125.7 ( $\text{CH}$ , *Ar*), 126.0 ( $\text{CH}$ ), 126.3 ( $\text{CH}$ ), 127.9 ( $\text{CH}$ , *Ar*), 127.9 ( $\text{CH}$ , *Ar*), 128.5 ( $\text{CH}$ , *Ar*), 129.4 ( $\text{CH}$ , *Ar*), 130.9 (*C*), 131.7 (*C*), 132.9 (*C*), 134.9 (*C*, *Ar*); 138.7 (*C*, *Ar*), 158.7 ppm (*C*, *C16*); IR:  $\nu = 3024$  (m), 2911 (w), 1633 (m), 1599 (m), 1512 (s), 1448 (m), 1293 (m), 1247 (s), 1182 (m), 1167 (m), 1029 (m), 951 (m), 838 (m), 758 (m),  $695\text{ cm}^{-1}$  (m); MS (EI):  $m/z$  (%) = 365 [ $M^+$ ] (100), 350 (8), 288 (6), 215 (6); HRMS:  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{NO}$ : 365.1779 [ $M^+$ ]; found: 365.1778.

(*E*)-2-(2-Methyl-5-phenyl-3-styryl-1*H*-pyrrol-1-yl)phenol (**33e**)



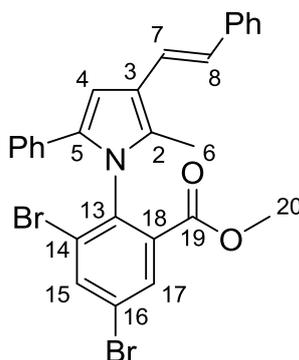
Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24g** (100mg, 0.38mmol) und 2-Aminophenol (42mg, 0.38mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/DCM = 1:1) **33e** (68mg, 0.20mol, 50% d.Th.) als gelber Schaum isoliert wird.

( $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{NO}$ ):  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.04$  (s, 3 H, *H6*), 5.26 (br s, 1 H, *OH*), 6.67 (s, 1 H, *H4*), 6.78-6.84 (m, 2 H, *Ar*), 6.92-6.99 (m, 3 H, *H7, H8, Ar*), 7.03-7.16 (m, 6 H, *Ar*), 7.20 (dt,  $J = 8.1, 1.6$  Hz, 1 H, *Ar*), 7.26 (t,  $J = 7.6$  Hz, 2 H, *Ar*), 7.41 ppm (d,  $J = 7.8$  Hz, 2 H, *Ar*);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 10.3$  ( $\text{CH}_3$ , *C6*), 106.3 ( $\text{CH}$ , *C4*), 116.4 ( $\text{CH}$ , *C15*), 120.6 (*C*, *C3*), 120.8 ( $\text{CH}$ , *C17*), 120.9 ( $\text{CH}$ ), 124.9 ( $\text{CH}$ ), 125.5 (*C*, *C13*), 125.8 (2CH, *Ph*), 126.5 ( $\text{CH}$ ), 126.6 ( $\text{CH}$ ), 127.3 (2CH, *Ph*), 128.2 (2CH, *Ph*), 128.6 (2CH, *Ph*), 129.5 ( $\text{CH}$ ), 130.1 ( $\text{CH}$ ), 131.1 (*C*), 132.0 (*C*), 134.9 (*C*), 138.4 (*C*, *Ph*), 152.3 ppm (*C*, *C14*); IR:  $\nu = 3421$  (m), 3026 (m), 2991 (m), 2918 (m), 1720 (m), 1636 (m), 1597 (s), 1497 (s), 1447 (s), 1374 (s), 1236 (s), 1203 (s), 1072 (m), 1029 (m), 953 (m), 908 (m), 757 (s),  $694\text{ cm}^{-1}$  (s); HRMS:  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{NO}$ : 351.1623 [ $M^+$ ]; found 351.1623.

*(E)*-1-(2-Bromophenyl)-2-methyl-5-phenyl-3-styryl-1*H*-pyrrol (**33f**)

Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24g** (100mg, 0.38mmol) und 2-Bromanilin (66mg, 0.38mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/DCM = 1:1) **33e** (67mg, 0.16mol, 42% d.Th.) als gelber Schaum isoliert wird.

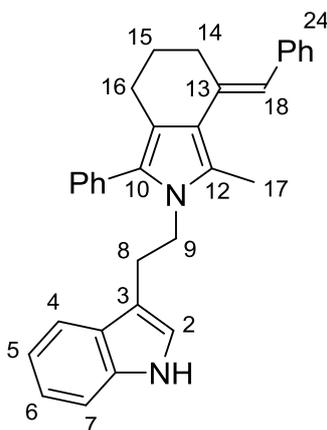
( $C_{25}H_{20}BrN$ ):  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.05 (s, 3 H, *H*6), 6.63 (s, 1 H, *H*4), 6.79 (d,  $J$  = 16.1 Hz, 1 H, *H*7/*H*8), 7.01-7.09 (m, 6 H, *Ar*), 7.10 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 1 H, *Ar*), 7.14 (dq,  $J$  = 7.8, 1.7 Hz, 2 H, *Ar*), 7.21-7.26 (m, 3 H, *Ar*), 7.40 (d,  $J$  = 7.3 Hz, 2 H, *Ar*), 7.56 ppm (dd,  $J$  = 7.9, 1.1 Hz, 1 H, *H*15);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 10.6 ( $CH_3$ , *C*6), 105.5 ( $CH$ , *C*4), 119.8 (C, *C*3), 121.2 ( $CH$ ), 124.3 (C, *C*14), 124.5 ( $CH$ ), 125.7 (2 $CH$ , *Ph*), 126.3 ( $CH$ ), 126.4 ( $CH$ ), 127.7 (2 $CH$ , *Ph*), 128.0 (2 $CH$ , *Ph*), 128.2 ( $CH$ ), 128.5 (2 $CH$ , *Ph*), 129.8 ( $CH$ ), 130.7 (C), 131.1 ( $CH$ , *C*17), 132.7 (C), 133.3 ( $CH$ , *C*15), 134.9 (C), 138.5 (C, *C*13/*Ph*), 138.6 ppm (C, *C*13/*Ph*); IR:  $\nu$  = 3056 (m), 3026 (m), 2920 (m), 1635 (m); 1596 (m); 1481 (s), 1447 (m), 1419 (m), 1373 (m), 1073 (m), 1028 (m), 953 (m), 757 (s), 731 (m), 695  $cm^{-1}$  (s); MS (EI):  $m/z$  (%) = 413 [ $M^+$ ] (100), 293 (32), 260 (16), 167 (13), 129 (58), 112 (18); HRMS:  $m/z$  calcd. for  $C_{25}H_{20}BrN$ : 413.0779 [ $M^+$ ], found: 413.0780.

*(E)*-Methyl-3,5-dibromo-2-(2-methyl-5-phenyl-3-styryl-1*H*-pyrrol-1-yl)benzoate (**33g**)

Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24g** (100mg, 0.38mmol) und Methyl-2-amino-3,5-dibromobenzoat (118mg, 0.38mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/DCM = 1:1) **33g** (34mg, 0.06mol, 16% d.Th.) als gelber Schaum isoliert wird.

( $C_{27}H_{21}Br_2NO_2$ ):  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.01 (s, 3 H, *H*6), 3.54 (s, 3 H, *H*20), 6.59 (s, 1 H, *H*4), 6.74 (d,  $J$  = 16.1 Hz, 1 H, *H*7/*H*8), 6.98-7.25 (m, 9 H, *H*7/*H*8 und *Ph*), 7.37 (d,  $J$  = 7.4 Hz, 2 H, *Ph*), 7.78 (d,  $J$  = 2.2 Hz, 1 H, *H*15/*H*17), 7.87 ppm (d,  $J$  = 2.2 Hz, 1 H, *H*15/*H*17).  $^{13}C$  NMR (150 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 10.4 ( $CH_3$ , *C*6), 52.9 ( $CH_3$ , *C*20), 106.0 (CH, *C*4), 120.2 (C, *C*3), 121.1 (CH, *C*7/*C*8/*Ph*), 122.6 (C, *C*14/*C*16), 124.5 (CH, *C*7/*C*8/*Ph*), 125.7 (CH, *Ph*), 126.3 (CH, *C*7/*C*8/*Ph*), 126.7 (CH, *C*7/*C*8/*Ph*), 127.3 (C, *C*14/*C*16), 127.6 (CH, *Ph*), 128.1 (CH, *Ph*), 128.5 (CH, *Ph*), 130.5 (C), 132.3 (C), 132.7 (CH, *C*17), 134.2 (C), 134.8 (C), 136.8 (C, *C*13/*Ph*), 138.5 (C, *C*13/*Ph*), 138.7 (CH, *C*15), 163.8 ppm (C, *C*19); MS (EI):  $m/z$  (%) = 553 [ $C_{27}H_{21}^{81}Br_2NO_2$ ] (55), 551 [ $C_{27}H_{21}Br^{81}BrNO_2$ ] (100), 549 [ $M^+$ ] (51), 479 (20), 477 (35), 475 (19); HRMS:  $m/z$  calcd. for  $C_{27}H_{21}Br_2NO_2$ : 548.9934 [ $M^+$ ], found: 548.9934.

(*E*)-3-(11-(13-Benzyliden-12-methyl-10-phenyl-13,14,15,16-tetrahydro-11*H*-isoindol-2-yl)ethyl)-1*H*-indol (**33h**)

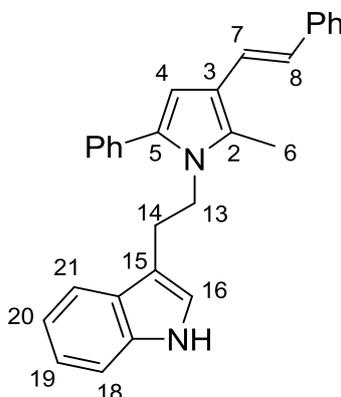


Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24m** (100mg, 0.33mmol) und Tryptamin (53mg, 0.33mmol) unter Mikrowellenbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/DCM = 1:1) **33h** (88mg, 0.30mol, 60% d.Th.) als gelber Schaum isoliert wird.

( $C_{32}H_{30}N_2$ ):  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.69-1.71 (m, 2 H, *H*15), 2.50 (s, 3 H, *H*17), 2.51-2.53 (m, 2 H, *H*16), 2.70 (t,  $J$  = 5.8 Hz, 2 H, *H*14), 2.86 (t,  $J$  = 8.3 Hz, 2 H, *H*8), 4.04 (t,  $J$  = 8.3 Hz, 2 H, *H*9), 6.59 (s, 1 H, *H*18), 6.72 (d,  $J$  = 2.0 Hz, 1 H, *H*2), 6.91 (d,  $J$  = 4.0 Hz, 2 H, *Ar*), 7.06-7.09 (m, 1 H, *Ar*), 7.11-7.13 (m, 1 H, *Ar*), 7.15-7.20 (m, 2 H, *Ar*), 7.24-7.30 (m, 5 H, *Ar*), 7.32-7.37 (m, 3 H, *Ar*), 7.78 ppm (br s, 1 H, NH);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 12.9 ( $CH_3$ , *C*17), 22.5 ( $CH_2$ , *C*15), 25.4 ( $CH_2$ , *C*16), 27.3 ( $CH_2$ , *C*8), 29.1 ( $CH_2$ , *C*14), 44.7 ( $CH_2$ , *C*9), 111.0 (CH, *C*7), 114.4 (C, *C*3), 117.9 (C, *C*12a/*C*16a), 118.5 (CH, *C*18/*Ar*), 118.6 (C, *C*12a/*C*16a), 119.3 (CH, *C*18/*Ar*), 120.2 (CH, *C*18/*Ar*), 121.7 (CH, *C*18/*Ar*), 121.9 (CH, *C*18/*Ar*), 124.1 (C, *C*3a), 125.3 (CH, *C*18/*Ar*), 126.9 (CH, *C*18/*Ar*), 127.0 (C), 127.5 (C), 127.8 (CH, *Ph*), 128.4 (CH, *Ph*), 129.2 (CH, *Ph*), 130.4 (CH, *Ph*), 133.2 (C), 136.1 (C), 139.0 (C, *C*13/*Ph*), 140.7 ppm (C, *C*13/*Ph*); IR:  $\nu$  = 3418 (s), 3054 (m), 2923 (s), 2854 (m), 1600 (s), 1566 (m), 1488 (m), 1456 (s), 1443 (m), 1420 (m), 1351 (m), 11645 (w), 1095 (m), 1074 (m), 1029 (m), 1011 (m), 909 (m), 740 (s), 700  $cm^{-1}$  (s); MS (EI):  $m/z$  (%) = 442 [ $M^+$ ] (100),

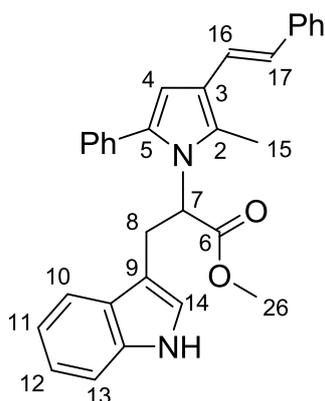
312 (65), 300 (22), 273 (20), 105 (21); HRMS:  $m/z$  calcd. for  $C_{29}H_{26}N_2$ : 442.2409 [ $M^+$ ], found: 442.2408.

(*E*)-3-(2-(2-Methyl-5-phenyl-3-styryl-1*H*-pyrrol-1-yl)ethyl)-1*H*-indol (**33i**)



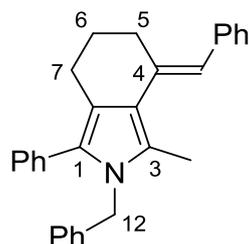
Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24g** (100mg, 0.38mmol) und Tryptamin (62mg, 0.38mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/DCM = 1:1) **33i** (90mg, 0.22mol, 58% d.Th.) als gelber Schaum isoliert wird.

( $C_{29}H_{26}N_2$ ):  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.28 (s, 3 H, *H6*), 2.82 (t,  $J$  = 7.9 Hz, 2 H, *H14*), 4.06 (t,  $J$  = 7.9 Hz, 2 H, *H13*), 6.39 (s, 1 H, *H4*), 6.69 (d,  $J$  = 1.8 Hz, 1 H, *H16*), 6.71 (d,  $J$  = 16.0 Hz, 1 H, *H7/H8*), 6.93 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 1 H, *Ar*), 7.01-7.04 (m, 2 H, *H7/H8 und Ar*), 7.06-7.10 (m, 2 H, *Ar*), 7.21-7.34 (m, 8 H, *Ar*), 7.39 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 2 H, *Ar*), 7.82 ppm (br s, 1 H, *NH*);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 10.3 ( $CH_3$ , *C6*), 26.9 ( $CH_2$ , *C14*), 44.9 ( $CH_2$ , *C13*), 105.1 (CH, *C4*), 111.1 (CH, *C18*), 112.1 (C, *C15*), 118.3 (CH), 119.0 (C, *C3*), 119.3 (CH), 121.5 (CH), 121.8 (CH), 121.9 (CH), 123.5 (CH), 125.6 (CH, *Ph*), 126.1 (CH), 127.0 (C, *C21a*), 127.2 (CH), 128.4 (CH, *Ph*), 128.5 (CH, *Ph*), 128.9 (C), 129.3 (CH, *Ph*), 133.6 (C), 134.5 (C), 136.0 (C), 138.8 ppm (C, *Ph*); IR:  $\nu$  = 3420 (s), 3056 (m), 3027 (m), 2923 (m), 2854 (m), 1719 (m), 1632 (s), 1597 (s), 1456 (s), 1429 (s), 1353 (s), 1165 (m), 1092 (m), 1073 (m), 1029 (m), 1011 (m), 954 (s), 761 (s), 742 (s), 695  $cm^{-1}$  (s); MS (EI):  $m/z$  (%) = 402 [ $M^+$ ] (100), 272 (72), 260 (22), 130 (21); HRMS:  $m/z$  calcd. for  $C_{29}H_{26}N_2$ : 402.2095 [ $M^+$ ], found: 402.2095.

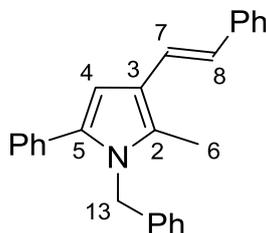
*(E)*-Methyl-3-(1*H*-indol-3-yl)-2-(2-methyl-5-phenyl-3-styryl-1*H*-pyrrol-1-yl)propanoat (**33j**)

Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24g** (100mg, 0.38mmol) und L-Tryptophanmethylesterhydrochlorid (83mg, 0.38mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/DCM = 1:1) **33j** (103mg, 0.22mol, 58% d.Th.) als gelber Schaum isoliert wird. Das Amin wird dabei *in situ* mit TEA (1eq) generiert. Eine polarimetrische Analyse und <sup>1</sup>H-NMR Experimente in Anwesenheit chiraler Shiftreagentien (Eu[tfc]<sub>3</sub>, 1.1 eq) zeigen, dass **33j** racemisch ist.

(C<sub>31</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>): <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.34 (s, 3 H, H15), 3.13 (dd, *J* = 15.0, 9.2 Hz, 1 H, H8a), 3.58 (dd, *J* = 15.0, 5.9 Hz, 1 H, H8b), 3.74 (s, 3 H, H26), 5.05 (dd, *J* = 9.2, 5.9 Hz, 1 H, H7), 6.23 (s, 1 H, H4), 6.51 (d, *J* = 2.3 Hz, 1 H, H14), 6.69 (d, *J* = 16.0 Hz, 1 H, H16/H17), 6.80 (d, *J* = 7.1 Hz, 2 H, Ph), 6.81 (t, *J* = 7.3 Hz, 1 H, Ar), 6.91 (d, *J* = 7.9 Hz, 1 H, Ar), 7.01-7.05 (m, 4 H, Ar), 7.09 (t, *J* = 7.4 Hz, 1 H, Ar), 7.12 (t, *J* = 7.3 Hz, 1 H, Ar), 7.22 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H, Ar), 7.26 (t, *J* = 7.7 Hz, 2 H, Ph), 7.39 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H, Ph), 7.82 ppm (br s, 1 H, NH); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 11.2 (CH<sub>3</sub>, C15), 27.1 (CH<sub>2</sub>, C8), 52.7 (CH<sub>3</sub>, C26), 58.2 (CH, C7), 104.9 (CH, C4), 110.4 (C, C9), 110.9 (CH, C13), 117.9 (CH), 119.4 (CH), 120.2 (C, C3), 121.2 (CH), 121.7 (CH), 123.0 (CH), 124.2 (CH), 125.7 (CH, Ph), 126.3 (CH), 127.0 (C, C9a), 127.2 (CH), 128.0 (CH, Ph), 128.1 (C), 128.5 (CH, Ph), 129.4 (CH, Ph), 132.7 (C), 135.8 (C), 136.5 (C), 138.6 (C), 171.5 ppm (C, C6); IR: ν = 3414 (m), 3055 (m), 3025 (m), 2949 (m), 2925 (m), 1738 (s), 1632 (m), 1597 (m), 1455 (s), 1429 (s), 1356 (s), 1727 (m), 1220 (s), 1172 (m), 1093 (m), 1071 (s), 1028 (m), 1010 (m), 986 (m), 954 (m), 792 (m), 762 (s), 742 (s), 695 cm<sup>-1</sup> (s); MS (EI): *m/z* (%) = 460 [*M*<sup>+</sup>] (100), 331 (21), 272 (18), 260 (26), 130 (34); HRMS: *m/z* calcd. for C<sub>31</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 460.2146 [*M*<sup>+</sup>]; found: 460.2145.

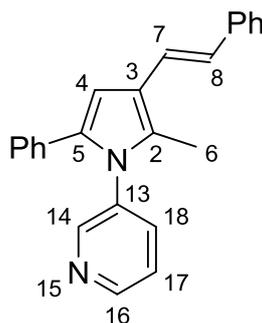
*(E)*-2-Benzyl-4-benzyliden-3-methyl-1-phenyl-4,5,6,7-tetrahydro-2*H*-isoindol<sup>5</sup> (**33k**)

( $C_{29}H_{27}N$ ):  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.73 (quint.,  $J$  = 6.0 Hz, 2 H, *H*6), 2.29 (s, 3 H, *H*17), 2.59 (t,  $J$  = 6.0 Hz, 2 H, *H*7), 2.72 (t,  $J$  = 6.0 Hz, 2 H, *H*5), 5.03 (s, 2 H, *H*12), 6.56 (s, 1 H, *H*18), 6.91 (d,  $J$  = 7.2 Hz, 2 H, *Ph*), 7.17-7.27 ppm (m, 13 H, *Ph*);  $^{13}C$  NMR (150 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 13.1 ( $CH_3$ , *C*17), 22.8 ( $CH_2$ , *C*6), 25.4 ( $CH_2$ , *C*7), 29.2 ( $CH_2$ , *C*5), 47.5 ( $CH_2$ , *C*12), 118.2 (C, *C*3a/*C*7a), 118.7 (C, *C*3a/*C*7a), 120.4 (CH, *C*18), 124.9 (C, *C*3), 125.4 (CH, *Ph*), 125.8 (2CH, *Ph*), 126.8 (CH, *Ph*), 127.0 (CH, *Ph*), 128.1 (CH, *Ph*), 128.2 (C, *C*1), 128.3 (CH, *Ph*), 128.8 (CH, *Ph*), 129.2 (CH, *Ph*), 130.0 (CH, *Ph*), 132.9 (C, *Ph*), 136.1 (C, *C*4/*Ph*), 139.0 (C, *C*4/*Ph*), 139.1 ppm (C, *C*4/*Ph*); HRMS:  $m/z$  calcd. for  $C_{29}H_{27}N$ : 389.2143 [ $M^+$ ]; found: 389.2143.

*(E)*-1-Benzyl-2-methyl-5-phenyl-3-styryl-1*H*-pyrrol (**33l**)

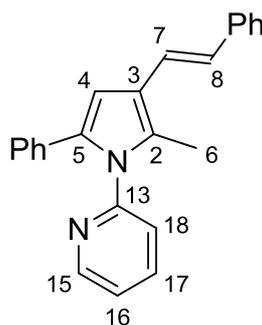
Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24g** (100mg, 0.38mmol) und Benzylamin (37mg, 0.38mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/DCM = 1:1) **33l** (87mg, 0.25mol, 65% d.Th.) als gelber Schaum isoliert wird.

( $C_{26}H_{23}N$ ):  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.12 (s, 3 H, *H*6), 5.03 (s, 2 H, *H*13), 6.49 (d,  $J$  = 1.7 Hz, 1 H, *H*4), 6.75 (d,  $J$  = 16.0 Hz, 1 H, *H*8), 6.87 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 2 H, *Ph*), 7.02 (dd,  $J$  = 16.0, 1.6 Hz, 1 H, *H*7), 7.07-7.14 (m, 1 H, *Ph*), 7.15-7.19 (m, 2 H, *Ph*), 7.20-7.25 (m, 8 H, *Ph*), 7.38 Hz (d,  $J$  = 7.7 Hz, 2 H, *Ph*);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 10.2 ( $CH_3$ , *C*6), 47.7 ( $CH_2$ , *C*13), 104.7 (CH, *C*4), 119.5 (C, *C*3), 121.4 (CH), 123.8 (CH), 125.6 (CH, *Ph*), 125.7 (CH, *Ph*), 126.2 (CH), 127.0 (CH), 127.1 (CH), 128.4 (CH, *Ph*), 128.5 (CH, *Ph*), 128.7 (CH, *Ph*), 128.8 (CH, *Ph*), 129.5 (C), 133.1 (C), 135.3 (C), 138.5 (C, *Ph*), 138.7 ppm (C, *Ph*); IR:  $\nu$  = 3058 (m), 3025 (m), 2912 (m), 1633 (s), 1598 (s), 1495 (s), 1452 (s), 1428 (s), 1350 (s), 1165 (m), 1072 (m), 1028 (m), 952 (s), 756 (s), 728 (s), 693  $cm^{-1}$  (s); MS (EI):  $m/z$  (%) = 349 [ $M^+$ ] (100), 258 (28), 243 (40); HRMS:  $m/z$  calcd. for  $C_{26}H_{23}N$ : 349.1831 [ $M^+$ ], found: 349.1830.

*(E)*-3-(2-Methyl-5-phenyl-3-styryl-1*H*-pyrrol-1-yl)pyridin (**33m**)

Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24g** (100mg, 0.38mmol) und 3-Aminopyridin (36mg, 0.38mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/DCM = 1:1) **33m** (102mg, 0.30mol, 79% d.Th.) als gelbes Öl isoliert wird.

( $C_{24}H_{20}N_2$ ):  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.14 (s, 3 H, *H*6), 6.61 (s, 1 H, *H*4), 6.80 (d,  $J$  = 16.1 Hz, 1 H, *H*7/*H*8), 6.96-7.00 (m, 2 H, *H*7/*H*8 und *Ar*), 7.04-7.14 (m, 3 H, *Ar*), 7.18-7.21 (m, 2 H, *Ar*), 7.24 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 2 H, *Ar*), 7.32 (dt,  $J$  = 6.4, 1.6 Hz, 2 H, *Ar*), 7.40 (d,  $J$  = 7.2 Hz, 2 H, *Ar*), 8.40 (d,  $J$  = 2.5 Hz, 1 H, *H*14), 8.48 (dd,  $J$  = 4.8, 1.5 Hz, 1 H, *H*16);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 11.1 (CH<sub>3</sub>, *C*6), 106.6 (CH, *C*4), 120.5 (C, *C*3), 120.8 (CH), 123.6 (CH), 125.2 (CH), 125.8 (2CH, *Ph*), 126.6 (CH), 126.7 (CH), 128.2 (2CH, *Ph*), 128.3 (2CH, *Ph*), 128.6 (2CH, *Ph*), 129.7 (C), 130.3 (C), 132.2 (C), 135.1 (C, *Ar*), 138.8 (CH, *C*18), 138.3 (C, *Ar*), 148.6 (CH, *C*14/*C*16), 149.2 ppm (CH, *C*14/*C*16); MS (EI):  $m/z$  (%) = 336 [ $M^+$ ] (100), 276 (24), 262 (12), 233 (16); HRMS:  $m/z$  calcd. for  $C_{24}H_{20}N_2$ : 336.1626 [ $M^+$ ]; found: 336.1627.

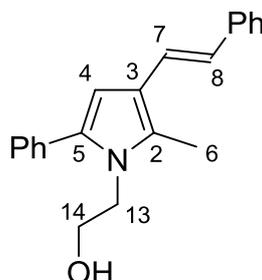
*(E)*-2-(2-Methyl-5-phenyl-3-styryl-1*H*-pyrrol-1-yl)pyridin (**33n**)

Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24g** (100mg, 0.38mmol) und 2-Aminopyridin (36mg, 0.38mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/DCM = 1:1) **33n** (72mg, 0.21mol, 56% d.Th.) als gelbes Öl isoliert wird.

( $C_{24}H_{20}N_2$ ):  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.30 (s, 3 H, *H*6), 6.67 (s, 1 H, *H*4), 6.86 (d,  $J$  = 16.2 Hz, 1 H, *H*7/*H*8), 7.06-7.23 (m, 9 H, *H*7/*H*8 und *Ar*), 7.31 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 2 H, *Ar*), 7.48 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 2 H, *Ar*), 7.58 (td,  $J$  = 7.8, 1.2 Hz, 1 H, *H*17), 8.59 ppm (dd,  $J$  = 4.9, 1.8 Hz, 1H, *H*15);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 11.0 (CH<sub>3</sub>, *C*6), 106.6 (CH, *C*4), 120.3 (C, *C*3), 121.0 (CH), 122.4 (CH), 123.1 (CH), 124.7 (CH), 125.7 (2CH, *Ph*), 126.2 (CH), 126.6

(CH), 127.8 (2CH, *Ph*), 128.1 (2CH, *Ph*), 128.5 (2CH, *Ph*), 130.8 (C), 132.9 (C), 134.4 (C), 137.8 (CH, *C17*), 138.5 (C, *Ph*), 149.1 (CH, *C15*), 152.1 ppm (C, *C13*); IR:  $\nu = 3052$  (m), 3028 (m), 2922 (m), 2854 (m), 1633 (m); 1596 (s), 1585 (s), 1471 (s), 1435 (s), 1376 (m), 1027 (m); 953 (m), 757 (s), 696  $\text{cm}^{-1}$  (s); MS (EI):  $m/z$  (%) = 336 [ $M^+$ ] (100), 278 (25); HRMS:  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2$  [ $M^+$ ]: 336.1626; found: 336.1626.

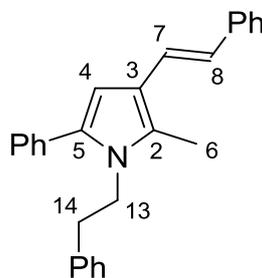
(*E*)-2-(2-Methyl-5-phenyl-3-styryl-1*H*-pyrrol-1-yl)ethanol (**33o**)



Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24g** (100mg, 0.38mmol) und 2-Aminoethanol (23mg, 0.38mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/DCM = 1:1) **33o** (70mg, 0.23 mol, 60% d.Th.) als gelber Schaum isoliert wird.

( $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}$ ):  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.21$  (br s, 1 H, *OH*), 2.24 (s, 3 H, *H6*), 3.43 (t,  $J = 6.1$  Hz, 2 H, *H14*), 3.90 (t,  $J = 6.1$  Hz, 2 H, *H13*), 6.29 (s, 1 H, *H4*), 6.62 (d,  $J = 16.0$  Hz, 1 H, *H7/H8*), 6.93 (d,  $J = 16.0$  Hz, 1 H, *H7/H8*), 7.01-7.27 (m, 8 H, *Ph*), 7.32 ppm (d,  $J = 7.2$  Hz, 2 H, *Ph*);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 10.5$  ( $\text{CH}_3$ , *C6*), 45.9 ( $\text{CH}_2$ , *C13*), 62.0 ( $\text{CH}_2$ , *C14*), 105.5 (CH, *C4*), 119.2 (C, *C3*), 121.2 (CH), 123.8 (CH), 125.6 (CH, *Ph*), 126.2 (CH), 127.2 (CH), 128.4 (CH, *Ph*), 128.5 (CH, *Ph*), 129.2 (CH, *Ph*), 129.5 (C), 133.4 (C), 134.7 (C), 138.7 ppm (C, *Ph*); IR:  $\nu = 3402$  (m), 3057 (m), 3026 (m), 2935 (m), 1632 (s), 1598 (s), 1494 (m), 1448 (s), 1429 (m), 1357 (m), 1203 (m), 1167 (m), 1053 (m), 954 (m), 752 (s), 697  $\text{cm}^{-1}$  (s); MS (EI):  $m/z$  (%) = 303 [ $M^+$ ] (100), 272 (31), 260 (45), 127 (60), 118 (43), 105 (23); HRMS:  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}$ : 303.1618 [ $M^+$ ], found: 303.1618.

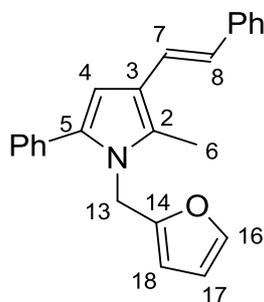
(*E*)-2-Methyl-1-phenylethyl-5-phenyl-3-styryl-1*H*-pyrrol (**33p**)



Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24g** (100mg, 0.38mmol) und Phenethylamin (47mg, 0.38mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt (183mg) erhalten, aus dem mittels MPLC (P/DCM = 1:1) **33p** (85mg, 0.23 mol, 61% d.Th.) als gelber Schaum isoliert wird.

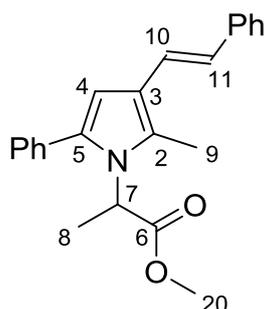
( $C_{27}H_{25}N$ ):  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.21 (s, 3 H, *H6*), 2.65 (t,  $J$  = 7.9 Hz, 2 H, *H14*), 3.98 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 2 H, *H13*), 6.35 (s, 1 H, *H4*), 6.68 (d,  $J$  = 16.0 Hz, 1 H, *H7/H8*), 6.82 (d,  $J$  = 7.4 Hz, 2 H, *Ph*), 6.99 (d,  $J$  = 16.0 Hz, 1 H, *H7/H8*), 7.06-7.14 (m, 4 H, *Ph*), 7.21-7.34 (m, 7 H, *Ph*), 7.37 ppm (d,  $J$  = 7.7 Hz, 2 H, *Ph*);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 10.2 ( $CH_3$ , *C6*), 37.4 ( $CH_2$ , *C14*), 45.7 ( $CH_2$ , *C13*), 105.2 (CH, *C4*), 119.1 (C, *C3*), 121.5 (CH), 123.6 (CH), 125.6 (CH, *Ph*), 126.1 (CH), 126.5 (CH), 127.2 (CH), 128.4 (CH, *Ph*), 128.5 (CH, *Ph*), 128.5 (CH, *Ph*), 128.6 (CH, *Ph*), 128.8 (C), 129.2 (CH, *Ph*), 133.6 (C), 134.5 (C), 138.0 (C, *Ph*), 138.8 ppm (C, *Ph*); IR:  $\nu$  = 3058 (m), 3025 (m), 2928 (m), 1633 (m), 1598 (m), 1448 (m), 1429 (m), 1352 (s), 1165 (m), 1072 (m), 1029 (m), 952 (m), 909 (m), 750 (s), 697  $cm^{-1}$  (s); MS (EI):  $m/z$  (%) = 363 [ $M^+$ ] (100), 272 (64); HRMS:  $m/z$  calcd. for  $C_{27}H_{25}N$ : 363.1981 [ $M^+$ ], found: 363.1982.

(*E*)-1-(Furan-2-yl-methyl)-2-methyl-5-phenyl-3-styryl-1*H*-pyrrol (**33q**)



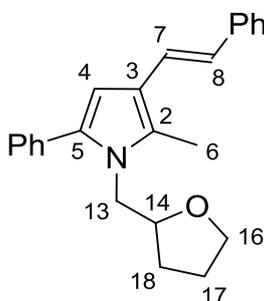
Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24g** (100mg, 0.38mmol) und Furfurylamin (37mg, 0.38mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/DCM = 1:1) **33q** (77mg, 0.22 mol, 59% d.Th.) als gelber Schaum isoliert wird.

( $C_{24}H_{21}NO$ ):  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.30 (s, 3 H, *H6*), 4.93 (s, 2 H, *H13*), 5.89 (d, 1 H,  $J$  = 1.3 Hz, *H17/H18*), 6.22 (d, 1 H,  $J$  = 1.4 Hz, *H17/H18*), 6.43 (s, 1 H, *H4*), 6.74 (d,  $J$  = 16.1 Hz, 1 H, *H7/H8*), 6.02 (d,  $J$  = 16.0 Hz, 1 H, *H7/H8*), 7.09-7.15 (m, 1 H, *H16*), 7.23-7.27 (m, 4 H, *Ph*), 7.30-7.41 ppm (m, 6 H, *Ph*);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 10.2 ( $CH_3$ , *C6*), 41.8 ( $CH_2$ , *C13*), 105.1 (C, *C4*), 107.2 (CH, *C17/C18*), 110.3 (CH, *C17/C18*), 119.4 (C, *C3*), 121.3 (CH), 123.4 (CH), 125.7 (CH, *Ph*), 126.2 (CH), 127.2 (CH), 128.4 (CH, *Ph*), 128.4 (CH, *Ph*), 129.1 (CH, *Ph*), 129.6 (C), 133.1 (C), 135.1 (C), 138.7 (C, *Ph*), 142.1 (CH, *C16*), 151.3 ppm (C, *C14*); IR:  $\nu$  = 3057 (m), 3025 (m), 2915 (m), 1633 (s), 1598 (s), 1447 (s), 1428 (s), 1338 (s), 1166 (m), 1146 (m), 1072 (m), 1010 (s), 751 (s), 693  $cm^{-1}$  (s); MS (EI):  $m/z$  (%) = 339 [ $M^+$ ] (46), 258 (54), 243 (100); HRMS:  $m/z$  calcd. for  $C_{24}H_{21}NO$ : 339.1618 [ $M^+$ ], found: 339.1618.

**(E)-Methyl-2-(2-methyl-5-phenyl-3-styryl-1H-pyrrol-1-yl)propanoat (33r)**

Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24g** (100mg, 0.38mmol) und Methyl-L-alaninathydrochlorid (53mg, 0.38mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/DCM = 1:1) **33r** (73mg, 0.21mol, 55% d.Th.) als gelber Schaum isoliert wird. Das Amin wird dabei *in situ* mit TEA (1eq) generiert. Eine polarimetrische Analyse und <sup>1</sup>H-NMR Experimente in Anwesenheit chiraler Shiftreagentien (Eu[tfc]<sub>3</sub>, 1.1 eq) zeigen, dass **33r** racemisch ist.

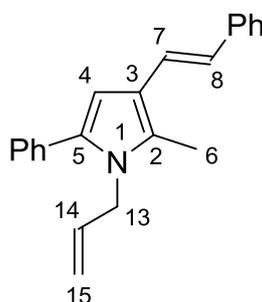
(C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>2</sub>): <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.62 (d, J = 7.3 Hz, 3 H, H8), 2.32 (s, 3 H, H9), 3.78 (s, 3 H, H20), 5.03 (q, J = 7.3 Hz, 1 H, H7), 6.47 (s, 1 H, H4), 6.81 (d, J = 16.0 Hz, 1 H, H10/H11), 7.08 (d, J = 16.0 Hz, 1 H, H10/H11), 7.20 (t, J = 7.9 Hz, 1 H, Ph), 7.33 (t, J = 7.6 Hz, 2 H, Ph), 7.37-7.40 (m, 1 H, Ph), 7.40-7.44 (m, 4 H, Ph), 7.48 ppm (d, J = 8.1 Hz, 2 H, Ph); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 10.9 (CH<sub>3</sub>, C9), 17.7 (CH<sub>3</sub>, C8), 52.7 (CH<sub>3</sub>, C20), 53.2 (CH, C7), 105.4 (CH, C4), 120.2 (C, C3), 121.0 (CH), 124.4 (CH), 125.7 (CH, Ph), 126.3 (CH), 127.5 (CH), 128.3 (C), 128.5 (CH, Ph), 128.5 (CH, Ph), 129.4 (CH, Ph), 133.1 (C), 135.3 (C), 138.6 (C, Ph), 171.9 ppm (C, C6); IR: ν = 3056 (m), 3025 (m), 2996 (m), 2949 (m), 1742 (s), 1622 (m), 1597 (m), 1489 (m), 1431 (m), 1357 (m), 1297 (m), 1224 (s), 1172 (m), 1123 (m), 1089 (m), 1072 (m), 1028 (m), 953 (s), 910 (m), 761 (s), 695 cm<sup>-1</sup> (s); MS (EI): m/z (%) = 345 [M<sup>+</sup>] (100), 286 (38), 258 (48), 243 (30), 215 (61), 143 (23), 106 (26); HRMS: m/z calcd. for C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>2</sub>: 345.1729 [M<sup>+</sup>], found: 345.1729.

**(E)-2-Methyl-5-phenyl-3-styryl-1-((tetrahydrofuran-2-yl)methyl)-1H-pyrrol (33s)**

Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24g** (100mg, 0.38mmol) und Tetrahydrofurylamin (39mg, 0.38mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt (151mg) erhalten, aus dem mittels MPLC (P/DCM = 1:1) **33s** (76mg, 0.22 mol, 54% d.Th.) als gelber Schaum isoliert wird.

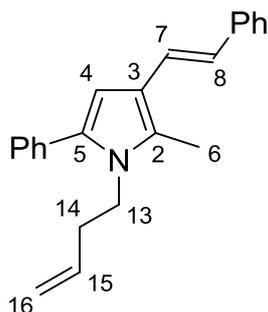
( $C_{24}H_{25}NO$ ):  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.28-1.75 (m, 4 H, *H17* und *H18*), 2.34 (d,  $J$  = 1,2 Hz, 3 H, *H6*), 3.52-3.60 (m, 2 H, *H16*), 3.79-3.83 (m, 1 H, *H14*), 3.92 (d,  $J$  = 6.4 Hz, 2 H, *H13*), 6.35 (d,  $J$  = 1.4 Hz, 1 H, *H4*), 6.67 (d,  $J$  = 16.0 Hz, 1 H, *H8*), 6.98-7.38 ppm (m, 11 H, *H7*, *Ph*);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 10.6 ( $CH_3$ , *C6*), 25.2 ( $CH_2$ , *C17/C18*), 28.9 ( $CH_2$ , *C17/C18*), 47.8 ( $CH_2$ , *C13*), 67.8 ( $CH_2$ , *C16*), 78.3 (CH, *C14*), 105.5 (CH, *C4*), 119.2 (C, *C3*), 121.5 (CH), 123.5 (CH), 125.6 (CH, *Ph*), 126.1 (CH), 126.9 (CH), 128.3 (CH, *Ph*), 128.4 (CH, *Ph*), 129.3 (CH, *Ph*), 129.7 (C), 133.8 (C), 134.7 (C), 138.8 ppm (C, *Ph*); IR:  $\nu$  = 3058 (m), 3025 (m), 2927 (m), 1632 (m), 1598 (m), 1448 (m), 1429 (m), 1352 (s), 1165 (m), 1027 (m), 1029 (m), 952 (m), 750 (s), 697  $cm^{-1}$  (s); MS (EI):  $m/z$  (%) = 343 [ $M^+$ ] (100), 272 (36), 259 (38), 169 (41); HRMS:  $m/z$  calcd. for  $C_{24}H_{25}NO$ : 343.1931 [ $M^+$ ]; found: 343.1931.

(*E*)-1-Allyl-2-methyl-5-phenyl-3-styryl-1*H*-pyrrol (**33t**)



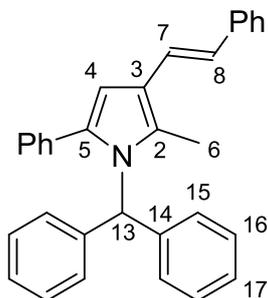
Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24g** (100mg, 0.38mmol) und Allylamin (22mg, 0.38mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt (124mg) erhalten, aus dem mittels MPLC (P/DCM = 1:1) **33t** (59mg, 0.20 mol, 51% d.Th.) als gelber Schaum isoliert wird.

( $C_{22}H_{21}N$ ):  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\nu$  = 2.25 (s, 3 H, *H6*), 4.37-4.38 (m, 2 H, *H13*), 4.83 (dd,  $J$  = 17.1, 0.8 Hz, 1 H, *H15a*), 5.13 (dd,  $J$  = 10.4, 0.9 Hz, 1 H, *H15b*), 5.82-5.87 (m, 1 H, *H14*), 6.41 (s, *H4*), 6.71 (d,  $J$  = 16.0 Hz, 1 H, *H7/H8*), 7.01 (d,  $J$  = 16.0 Hz, 1 H, *H7/H8*), 7.09 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 1 H, *Ph*), 7.22-7-25 (m, 3 H, *Ph*), 7.30 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 2 H, *Ph*), 7.34 (d,  $J$  = 7.2 Hz, 2 H, *Ph*), 7.38 ppm (d,  $J$  = 7.3 Hz, 2 H, *Ph*);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 10.0 ( $CH_3$ , *C6*), 46.5 ( $CH_2$ , *C13*), 104.7 (CH, *C4*), 116.1 ( $CH_2$ , *C15*), 119.1 (C, *C3*), 121.4 (CH), 123.6 (CH), 125.6 (2CH, *Ph*), 126.1 (CH), 127.1 (CH), 128.3 (2CH, *Ph*), 128.5 (2CH, *Ph*), 128.7 (2CH, *Ph*), 129.5 (C), 133.2 (C), 134.5 (CH, *C14*), 134.9 (C), 138.8 ppm (C, *Ph*); IR:  $\nu$  = 3057 (m), 3024 (m), 2923 (m), 2853 (m), 1633 (s), 1599 (s), 1447 (m), 1428 (s), 1364 (m), 1350 (s), 1166 (s), 1072 (s), 953 (s), 916 (m), 787 (m); 767 (s), 755 (s), 693  $cm^{-1}$  (s); MS (EI):  $m/z$  (%) = 299 [ $M^+$ ] (100), 243 (41), 215 (16); HRMS:  $m/z$  calcd. for  $C_{22}H_{21}N$ : 299.1674 [ $M^+$ ] (100), found: 299.1673.

*(E)*-1-(But-3-en-1-yl)-2-methyl-5-phenyl-3-styryl-1*H*-pyrrol (**33u**)

Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24g** (100mg, 0.38mmol) und But-3-en-1-amin (27mg, 0.38mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/DCM = 1:1) **33u** (64mg, 0.20 mol, 53% d.Th.) als gelber Schaum isoliert wird.

( $C_{23}H_{23}N$ ):  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.17 (q,  $J$  = 6.8 Hz, 2 H, *H*14), 2.30 (s, 3 H, *H*6), 3.83 (t,  $J$  = 6.4 Hz, 2 H, *H*13), 4.87-4.90 (m, 2 H, *H*16), 5.45-5.55 (m, 1 H, *H*15), 6.34 (d,  $J$  = 1.7 Hz, 1 H, *H*4), 6.78 (d,  $J$  = 16.1 Hz, 1 H, *H*8), 7.00 (dd,  $J$  = 16.1, 1.5 Hz, 1 H, *H*7), 7.5-7.09 (m, 1 H, *Ph*), 7.20-7.26 (m, 3 H, *Ph*), 7.30-7.32 (m, 4 H, *Ph*), 7.35 ppm (d,  $J$  = 7.9 Hz, 2 H, *Ph*);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 10.4 (CH<sub>3</sub>, *C*6), 35.2 (CH<sub>2</sub>, *C*14), 43.6 (CH<sub>2</sub>, *C*13), 105.1 (CH, *C*4), 117.1 (CH<sub>2</sub>, *C*16), 119.1 (C, *C*3), 121.4 (CH), 123.6 (CH), 125.6 (2CH, *Ph*), 126.1 (CH), 127.1 (CH), 128.4 (2CH, *Ph*), 128.5 (2CH, *Ph*), 128.8 (C), 129.1 (2CH, *Ph*), 133.6 (C), 134.1 (CH, *C*15), 134.5 (C), 138.8 ppm (C, *Ph*); IR:  $\nu$  = 3058 (m), 3027 (m), 2976 (m), 2905 (m), 1631 (s), 1594 (m), 1443 (m), 1428 (m), 1353 (s), 1169 (m), 1073 (m), 1021 (m), 994 (m), 950 (s), 923 (m), 799 (m), 749 (s), 696  $cm^{-1}$  (s); MS (EI):  $m/z$  (%) = 313 [ $M^+$ ] (100), 272 (80); HRMS:  $m/z$  calcd. for  $C_{23}H_{23}N$ : 313.1826 [ $M^+$ ], found: 313.1825.

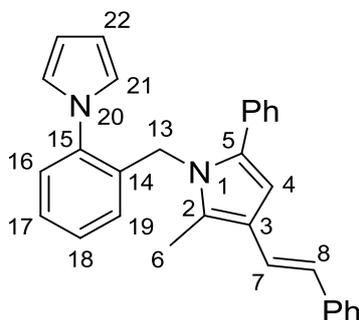
*(E)*-1-Benzhydryl-2-methyl-5-phenyl-3-styryl-1*H*-pyrrol (**33v**)

Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24g** (100mg, 0.38mmol) und Aminodiphenylmethan (71mg, 0.38mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/DCM = 2:1) **33v** (70mg, 0.16 mol, 43% d.Th.) als gelber Schaum isoliert wird.

( $C_{32}H_{27}N$ ):  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.82 (d,  $J$  = 0.8 Hz, 3 H, *H*6), 6.55 (s, 1 H, *H*4), 6.80 (s, 1 H, *H*13), 6.82 (d,  $J$  = 16.0 Hz, 1 H, *H*8), 7.02 (dd,  $J$  = 16.0, 0.6 Hz, 1 H, *H*7), 7.11-7.22 (m, 5 H, *Ph*), 7.22-7.31 (m, 13 H, *Ph*), 7.37 ppm (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2 H, *Ph*);  $^{13}C$  NMR

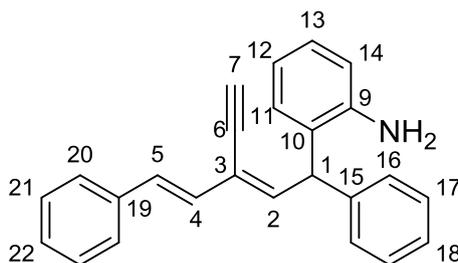
(100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 12.7 (CH<sub>3</sub>, C6), 62.5 (CH, C13), 105.2 (CH, C4), 120.2 (C, C3), 121.3 (CH), 123.9 (CH), 125.7 (CH, Ph), 126.2 (CH), 127.3 (CH), 127.4 (CH, Ph), 128.2 (CH, C15/C16), 128.3 (CH, Ph), 128.4 (CH, C15/C16), 128.5 (CH, Ph), 129.4 (CH, Ph), 129.9 (C), 133.6 (C), 136.6 (C), 138.7 (C, Ph), 139.3 ppm (C, C14); IR:  $\nu$  = 3057 (m), 3025 (m), 2920 (m), 1632 (m), 1598 (m), 1494 (m), 1446 (s), 1427 (m), 1352 (m), 1178 (m), 1153 (m), 1071 (m); 1028 (m), 952 (m), 761 (s), 749 (s), 721 (s), 697 (s), 603 cm<sup>-1</sup> (m); MS (EI):  $m/z$  (%) = 425 [ $M^+$ ] (35), 167 (100); HRMS:  $m/z$  calcd. for C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>N: 425.2143 [ $M^+$ ]; found: 425.2146.

(*E*)-1-(2-(1*H*-Pyrrol-1-yl)benzyl)-2-methyl-5-phenyl-3-styryl-1*H*-pyrrol (**33w**)



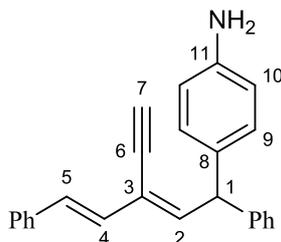
Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24g** (100mg, 0.38mmol) und [2(1*H*-Pyrrol-1-yl)phenyl]methylamin (66mg, 0.38mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/DCM = 2:1) **33w** (61mg, 0.15 mol, 38% d.Th.) als gelber Schaum isoliert wird.

(C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>): <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.04 (s, 3 H, H6), 4.81 (s, 2 H, H13), 6.22 (t,  $J$  = 1.9 Hz, 2 H, H22), 6.46 (s, 1 H, H4), 6.56 (t,  $J$  = 2.0 Hz, 2 H, H21), 6.62-6.64 (m, 1 H, Ar), 6.73 (d,  $J$  = 16.1 Hz, 1 H, H7/H8), 6.98 (d,  $J$  = 16.1 Hz, 1 H, H7/H8), 7.06-7.09 (m, 2 H, Ar), 7.17-7.23 (m, 9 H, Ar), 7.36 ppm (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2 H, Ph); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 10.1 (CH<sub>3</sub>, C6), 43.8 (CH<sub>2</sub>, C13), 105.5 (CH, C4), 109.4 (CH, C22), 119.6 (C, C3), 121.3 (CH, C7/C8/Ar), 121.9 (CH, C21), 123.9 (CH, C7/C8/Ar), 125.7 (CH, Ph), 126.3 (CH, C7/C8/Ar), 126.7 (CH, C7/C8/Ar), 126.9 (CH, C7/C8/Ar), 127.2 (CH, C7/C8/Ar), 127.8 (CH, C7/C8/Ar), 128.4 (CH, Ar), 128.5 (CH, Ar), 128.6 (CH, C7/C8/Ar), 128.7 (CH, Ar), 129.3 (C, Ar), 132.9 (C, Ar), 134.9 (C, Ar), 135.3 (C, Ar), 138.6 (C, C9/C15), 138.6 ppm (C, C9/C15); IR:  $\nu$  = 3057 (m), 3025 (m), 2922 (m), 2853 (m), 1633 (m), 1599 (m), 1500 (s), 1479 (m), 1457 (m), 1428 (m), 1349 (m), 1326 (m), 1167 (m), 1092 (m), 1070 (m), 1015 (m), 952 (m), 925 (m), 758 (s), 728 (s), 693 cm<sup>-1</sup> (s); MS (EI):  $m/z$  (%) = 414 [ $M^+$ ] (100), 258 (24), 243 (23), 156 (48); HRMS:  $m/z$  calcd. for C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>: 414.2095 [ $M^+$ ]; found: 414.2095.

2-((2Z,4E)-3-Ethynyl-1,5-diphenylpenta-2,4-dien-1-yl)anilin (**34a**)

TFA (2mol-%) wird unter Argon in Toluol (abs.) vorgelegt, mit **24g** (100mg, 0.38mmol) und Anilin (36mg, 0.38mmol) versetzt, 5h bei 100°C gerührt, eingedampft. Nach einer MPLC-Reinigung (P:DCM = 1:1) wurden **33a**, **34a** (25mg, 0.08mmol, 20% d.Th.) und **34b** (9mg, 0.03mmol, 7% d.Th.) als gelbe Öle isoliert.

( $C_{25}H_{21}N$ ):  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 3.35 (s, 1 H, *H7*), 3.62 (br s, 2 H, *NH*), 5.39 (d,  $J$  = 10.4 Hz, 1 H, *H1*), 6.44 (d,  $J$  = 10.4 Hz, 1 H, *H2*), 6.62 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 1 H, *H14*), 6.70 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 1 H, *H12*), 6.73 (d,  $J$  = 15.7 Hz, 1 H, *H4/H5*), 6.94 (d,  $J$  = 15.9 Hz, 1 H, *H4/H5*), 6.98 (d,  $J$  = 7.7 Hz, 1 H, *H11*), 7.02 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 1 H, *H13*), 7.16-7.21 (m, 4 H, *Ph*), 7.23-7.28 (m, 4 H, *Ph*), 7.34 ppm (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2 H, *Ph*);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 47.6 (CH, *C1*), 78.5 (C, *C6*), 84.7 (CH, *C7*), 116.5 (CH, *C14*), 118.8 (CH, *C12*), 122.6 (C, *C3*), 126.6 (CH, *Ph*), 126.8 (CH), 127.2 (C, *C10*), 127.7 (CH), 127.8 (CH), 128.0 (CH, *Ph*), 128.1 (CH), 128.6 (CH, *Ph*), 128.8 (CH, *Ph*), 129.0 (CH), 131.7 (CH, *C2/C5*), 136.8 (C, *Ph*), 141.9 (C, *Ph*), 142.2 (CH, *C2/C5*), 144.6 ppm (C, *C9*).

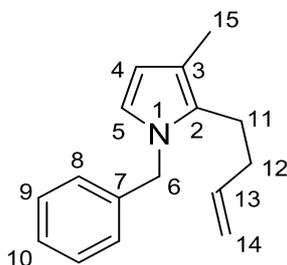
4-((2Z,4E)-3-Ethynyl-1,5-diphenylpenta-2,4-dien-1-yl)anilin (**34b**)

TFA (2mol-%) wird unter Argon in Toluol (abs.) vorgelegt, mit **24g** (100mg, 0.38mmol) und Anilin (36mg, 0.38mmol) versetzt, 5h bei 100°C gerührt, eingedampft. Nach einer MPLC-Reinigung (P:DCM = 1:1) wurden **33a**, **34a** (25mg, 0.08mmol, 20% d.Th.) und **34b** (9mg, 0.03mmol, 7% d.Th.) als gelbe Öle isoliert.

( $C_{25}H_{21}N$ ):  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 3.37 (s, 1 H, *H7*), 3.61 (br s, 2 H, *NH*), 5.38 (d,  $J$  = 10.4 Hz, 1 H, *H1*), 6.49 (d,  $J$  = 10.4 Hz, 1 H, *H2*), 6.64 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 2 H, *H10*), 6.78 (d,  $J$  = 15.7 Hz, 1 H, *H4/H5*), 7.00 (d,  $J$  = 15.7 Hz, 1 H, *H4/H5*), 7.02 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 2 H, *H9*), 7.21-7.25 (m, 4 H, *Ph*), 7.29-7.34 (m, 4 H, *Ph*), 7.41 ppm (d,  $J$  = 7.2 Hz, 2 H, *Ph*);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 50.8 (CH, *C1*), 78.7 (C, *C6*), 83.9 (CH, *C7*), 115.3 (CH, *C10*), 121.9 (C, *C3*), 126.4 (CH, *C4/Ar*), 126.6 (CH, *C4/Ar*), 127.6 (CH, *Ph*), 128.3 (CH, *C4/Ar*), 128.4

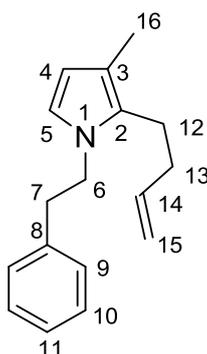
(CH, *Ph*), 128.5 (CH, *C4/Ar*), 128.6 (CH, *C4/Ar*), 129.2 (CH, *C4/Ar*), 131.3 (CH, *C2/C5*), 133.1 (C, *Ar*), 136.9 (C, *Ar*), 143.6 (C, *Ar*), 144.3 (CH, *C2/C5*), 144.9 ppm (C, *Ar*).

1-Benzyl-2-(but-3-enyl)-3-methyl-1*H*-pyrrol<sup>5</sup> (**35a**)



(*C*<sub>16</sub>*H*<sub>19</sub>*N*): <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.05 (td, *J* = 8.0, 6.8 Hz, 2 H, *H*<sub>12</sub>), 2.07 (s, 3 H, *H*<sub>15</sub>), 2.56 (t, *J* = 8.0 Hz, 2 H, *H*<sub>11</sub>), 4.91-4.97 (m, 2 H, *H*<sub>14</sub>), 5.02 (s, 2 H, *H*<sub>6</sub>), 5.77 (ddt, *J* = 16.8, 10.4, 6.8 Hz, 1 H, *H*<sub>13</sub>), 6.00 (d, *J* = 1.4 Hz, 1 H, *H*<sub>4</sub>), 6.53 (d, *J* = 1.8 Hz, 1 H, *H*<sub>5</sub>), 7.01 (d, *J* = 7.2 Hz, 2 H, *H*<sub>8</sub>), 7.24 (t, *J* = 7.2 Hz, 1 H, *H*<sub>10</sub>), 7.31 ppm (t, *J* = 7.2 Hz, 2 H, *H*<sub>9</sub>); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 11.7 (CH<sub>3</sub>, *C*<sub>15</sub>), 24.2 (CH<sub>2</sub>, *C*<sub>11</sub>), 34.4 (CH<sub>2</sub>, *C*<sub>12</sub>), 50.7 (CH<sub>2</sub>, *C*<sub>6</sub>), 108.9 (CH, *C*<sub>4</sub>), 115.0 (CH<sub>2</sub>, *C*<sub>14</sub>), 115.7 (C, *C*<sub>3</sub>), 119.8 (CH, *C*<sub>5</sub>), 126.5 (CH, *C*<sub>8/9</sub>), 127.4 (CH, *C*<sub>10</sub>), 128.8 (CH, *C*<sub>8/9</sub>), 128.9 (C, *C*<sub>2</sub>), 138.2 (CH, *C*<sub>13</sub>), 139.0 ppm (C, *C*<sub>7</sub>); IR: ν = 3065 (m), 3030 (m), 2924 (s), 2860 (s), 1709 (s), 1693 (s), 1640 (s), 1606 (m), 1496 (s), 1489 (s), 1454 (s), 1414 (s), 1384 (s), 1354 (s), 1337 (s), 1259 (m), 1244 (w), 1207 (m), 1189 (w), 1162 (w), 1076 (w), 1050 (w), 1029 (m), 994 (m), 966 (w), 945 (w), 912 (s), 845 (w), 822 (w), 800 (w), 727 (s), 696 (s), 667 (m), 641 cm<sup>-1</sup> (m); MS (EI): *m/z* (%) = 225 [*M*<sup>+</sup>] (20), 185 (20), 184 (100), 91 (90); HRMS: *m/z* calcd. for C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>N: 225.1517 [*M*<sup>+</sup>]; found: 225.1517.

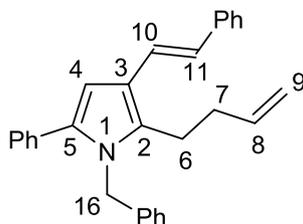
2-(But-3-enyl)-3-methyl-1-phenethyl-1*H*-pyrrol<sup>5</sup> (**35b**)



(*C*<sub>17</sub>*H*<sub>21</sub>*N*): <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.08 (s, 3 H, *H*<sub>16</sub>), 2.22 (tdt, *J* = 8.1, 6.7, 1.2 Hz, 2 H, *H*<sub>13</sub>), 2.61 (t, *J* = 8.1 Hz, 2 H, *H*<sub>12</sub>), 3.03 (t, *J* = 7.8 Hz, 2 H, *H*<sub>7</sub>), 4.02 (t, *J* = 7.8 Hz, 2 H, *H*<sub>6</sub>), 5.03 (ddt, *J* = 10.2, 1.9, 1.1 Hz, 1 H, *H*<sub>15a</sub>), 5.08 (dq, *J* = 17.1, 1.7 Hz, 1 H, *H*<sub>15b</sub>), 5.88 (ddt, *J* = 17.1, 10.2, 6.7 Hz, 1 H, *H*<sub>14</sub>), 5.99 (d, *J* = 2.7 Hz, 1 H, *H*<sub>4</sub>), 6.54 (d, *J* = 2.7 Hz, 1 H, *H*<sub>5</sub>), 7.18 (d, *J* = 6.9 Hz, 2 H, *H*<sub>9</sub>), 7.28 (t, *J* = 7.3 Hz, 1 H, *H*<sub>11</sub>), 7.35 ppm (t, *J* = 7.2 Hz, 2 H, *H*<sub>10</sub>); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 11.4 (CH<sub>3</sub>, *C*<sub>16</sub>), 23.7 (CH<sub>2</sub>, *C*<sub>12</sub>),

34.3 (CH<sub>2</sub>, C13), 38.4 (CH<sub>2</sub>, C7), 48.1 (CH<sub>2</sub>, C6), 108.5 (CH, C4), 114.6 (C, C3), 114.8 (CH<sub>2</sub>, C15), 118.1 (CH, C5), 126.4 (CH, C11), 128.0 (C, C2), 128.5 (CH, C9/C10), 128.6 (CH, C9/C10), 137.9 (CH, C14), 138.4 ppm (C, C8); HRMS: *m/z* calcd. for C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>N: 239.1674 [*M*<sup>+</sup>]; found: 239.1674.

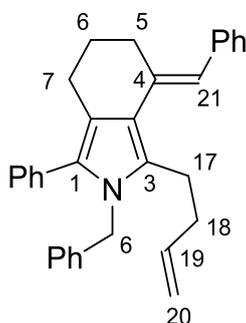
(*E*)-1-Benzyl-2-(but-3-en-1-yl)-5-phenyl-3-styryl-1*H*-pyrrol (**36a**)



Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24g** (100mg, 0.38mmol) und Benzylallylamin<sup>62</sup> (56mg, 0.38mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/DCM = 1:1) **36a** (20mg, 0.05mmol, 13% d.Th.) als gelber Schaum isoliert wird.

(C<sub>29</sub>H<sub>27</sub>N): <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.10 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H, H7), 2.63 (tr, *J* = 7.8 Hz, 2 H, H6), 4.89 (d, *J* = 10.8 Hz, 1 H, H9a), 4.90 (d, *J* = 16.3 Hz, 1 H, H9b), 5.7 (s, 2 H, H16), 5.67-5.77 (m, 1 H, H8), 6.49 (s, 1 H, H4), 6.76 (d, *J* = 16.0 Hz, 1 H, H10/H11), 6.85 (d, *J* = 7.2 Hz, 2 H, Ph), 7.00 (d, *J* = 16.0 Hz, 1 H, H10/H11), 7.10-7.31 (m, 11 H, Ph), 7.38 ppm (d, *J* = 7.5 Hz, 2 H, Ph); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 24.5 (CH<sub>2</sub>, C6), 34.9 (CH<sub>2</sub>, C7), 47.7 (CH<sub>2</sub>, C16), 105.3 (CH, C4), 115.4 (CH<sub>2</sub>, C9), 119.7 (C, C3), 121.3 (CH), 123.9 (CH), 125.6 (CH, Ph), 125.7 (CH, Ph), 126.3 (CH), 127.1 (CH), 127.2 (CH), 128.4 (CH), 128.5 (CH, Ph), 128.7 (CH, Ph), 128.9 (CH, Ph), 133.1 (C), 133.2 (C), 135.3 (C), 137.5 (CH, C8), 138.7 (C, Ph), 138.9 ppm (C, Ph); IR: ν = 3059 (m), 3026 (m), 2924 (s), 2854 (m), 1633 (m), 1598 (m), 1495 (m), 1452 (m), 1353 (m), 1072 (m), 1028 (m), 954 (m), 911 (m), 752 (m), 730 (m), 696 cm<sup>-1</sup> (s); HRMS: *m/z* calcd. for C<sub>29</sub>H<sub>27</sub>N: 389.2143 [*M*<sup>+</sup>]; found: 389.2143.

(*E*)-2-Benzyl-4-benzyliden-3-(but-3-enyl)-1-phenyl-4,5,6,7-tetrahydro-2*H*-isoindol (**36b**)

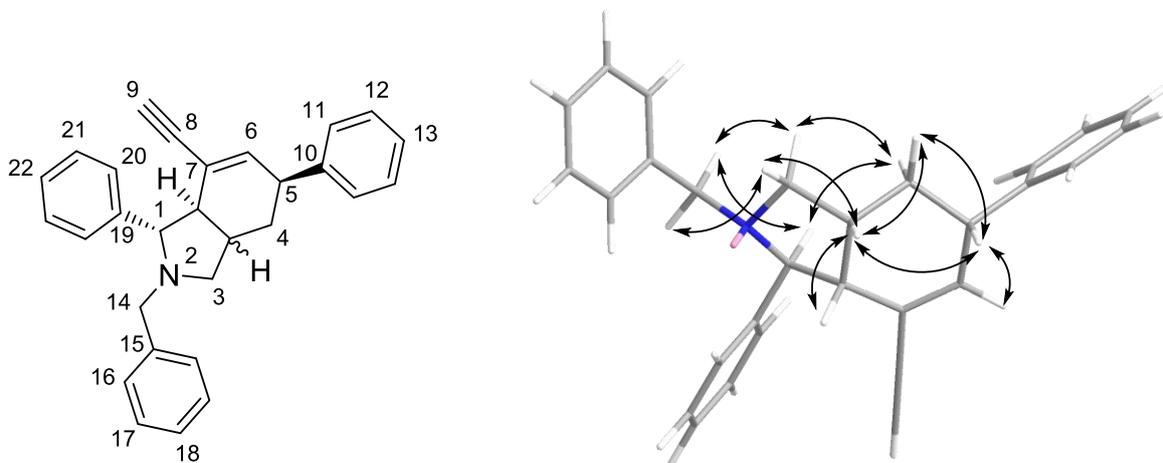


Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24m** (100mg, 0.33mmol) und Benzylallylamin<sup>62</sup> (49mg, 0.33mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/DCM = 1:1) **36b** (103mg, 0.24mmol, 72% d.Th.) als gelber Schaum isoliert wird.

(C<sub>32</sub>H<sub>31</sub>N): <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.72 (quint., *J* = 6.0 Hz, 2 H, H6), 2.19-2.24 (m, 2 H, H18), 2.56 (t, *J* = 6.1 Hz, 2 H, H7), 2.71 (t, *J* = 6.0 Hz, 2 H, H5), 2.77 (t, *J* = 8.2 Hz, 2 H, H17), 4.87-4.95 (m, 2 H, H20), 5.05 (s, 2 H, H12), 5.74 (ddt, *J* = 17.0, 10.2, 6.6 Hz, 1 H,

*HI9*), 6.60 (s, 1 H, *H2I*), 6.85 (d,  $J = 7.0$  Hz, 2 H, *Ph*), 7.17-7.27 ppm (m, 13 H, *Ph*);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 22.9$  ( $\text{CH}_2$ , *C6*), 25.1 ( $\text{CH}_2$ , *C7/C17*), 26.2 ( $\text{CH}_2$ , *C7/C17*), 29.3 ( $\text{CH}_2$ , *C5*), 32.9 ( $\text{CH}_2$ , *C18*), 47.4 ( $\text{CH}_2$ , *C12*), 115.1 ( $\text{CH}_2$ , *C20*), 118.1 (C, *C3a/C7a*), 119.2 (C, *C3a/C7a*), 119.6 (CH, *C21*), 125.4 (CH, *Ph*), 125.7 (CH, *Ph*), 126.8 (CH, *Ph*), 127.0 (CH, *Ph*), 128.0 (CH, *Ph*), 128.2 (CH, *Ph*), 128.3 (C, *C3*), 128.6 (CH, *Ph*), 128.8 (C, *C1*), 129.3 (CH, *Ph*), 130.0 (CH, *Ph*), 132.8 (C, *Ph*), 135.6 (C, *Ph*), 137.7 (CH, *C19*), 139.0 (C, *C4/Ph*), 139.2 ppm (C, *C4/Ph*); IR:  $\nu = 3060$  (m), 3027 (m), 2927 (s), 1664 (m), 1640 (m), 1601 (s), 1495 (s), 1452 (s), 1354 (s), 1329 (m), 1265 (m), 1177 (m), 1074 (m), 1029 (m), 1001 (m), 916 (m), 754 (s), 733 (s),  $700\text{ cm}^{-1}$  (s); MS (EI):  $m/z$  (%) = 429 [ $M^+$ ] (36), 389 (38), 388 (100), 338 (23), 296 (18); HRMS:  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{N}$ : 429.2457 [ $M^+$ ]; found: 429.2456.

## (e) Synthesen der Isoindole

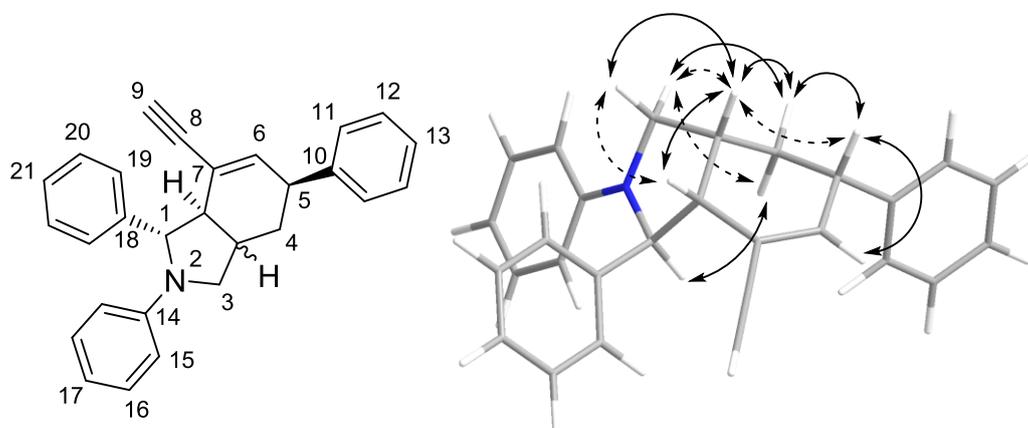
2-Benzyl-7-ethinyl-1,5-diphenyl-2,3,3a,4,5,7a-hexahydro-1*H*-isoindol (**37a**)

Haupt ds (Energetisch minimalisiertes Model, MM2 Feldverstärkung) mit NOE's.

Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24g** (100mg, 0.38mmol) und Benzylpropargylamin<sup>64</sup> (56mg, 0.38mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/DCM = 1:1) **37a** (72mg, 0.18mmol, 47% d.Th.) als gelber Schaum isoliert wird.

( $C_{29}H_{27}N$ ); Major ds (cis):  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.51 (q,  $J$  = 12.8 Hz, 1 H,  $H_{a4}$ ), 2.00 (d,  $J$  = 12.8 Hz, 1 H,  $H_{b4}$ ), 2.10 (dd,  $J$  = 10.0, 4.5 Hz, 1 H,  $H_{a3}$ ), 2.32 (s, 1 H,  $H_9$ ), 2.57-2.61 (m, 1 H,  $H_{3a}$ ), 2.85 (t,  $J$  = 10.0 Hz, 1 H,  $H_{7a}$ ), 3.07 (d,  $J$  = 13.0 Hz, 1 H,  $H_{a14}$ ), 3.42 (br d,  $J$  = 12.8 Hz, 1 H,  $H_5$ ), 3.48 (dd,  $J$  = 9.9, 7.9 Hz, 1 H,  $H_{b3}$ ), 3.53 (d,  $J$  = 9.9 Hz, 1 H,  $H_1$ ), 3.82 (d,  $J$  = 13.0 Hz, 1 H,  $H_{b14}$ ), 6.36 (br s, 1 H,  $H_6$ ), 7.21-7.29 (m, 9 H,  $Ph$ ), 7.35-7.37 (m, 4 H,  $Ph$ ), 7.59 ppm (d,  $J$  = 7.8 Hz, 2 H,  $Ph$ );  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 35.1 (CH,  $C_{3a}$ ), 37.6 (CH<sub>2</sub>,  $C_4$ ), 42.8 (CH,  $C_5$ ), 49.7 (CH,  $C_{7a}$ ), 57.6 (CH<sub>2</sub>,  $C_{14}$ ), 59.0 (CH<sub>2</sub>,  $C_3$ ), 73.5 (CH,  $C_1$ ), 76.9 (CH,  $C_9$ ), 83.3 (C,  $C_8$ ), 120.7 (C,  $C_7$ ), 126.5 (CH,  $Ph$ ), 126.7 (CH,  $Ph$ ), 127.3 (CH,  $Ph$ ), 127.5 (CH,  $Ph$ ), 127.9 (CH,  $Ph$ ), 128.1 (CH,  $Ph$ ), 128.5 (CH,  $Ph$ ), 128.6 (CH,  $Ph$ ), 129.2 (CH,  $Ph$ ), 139.5 (C,  $Ph$ ), 141.8 (C,  $Ph$ ), 142.0 (CH,  $C_6$ ), 144.9 ppm (C,  $Ph$ );  $H_1H$ -NOESY (600 MHz,  $CDCl_3$ ) cross peaks:  $H_1 / H_{a4}$ ,  $H_1 / H_{a14}$ ,  $H_{a3} / H_{a4}$ ,  $H_{a3} / H_{a14}$ ,  $H_{b3} / H_{3a}$ ,  $H_{b3} / H_{b14}$ ,  $H_{3a} / H_{b4}$ ,  $H_{3a} / H_5$ ,  $H_{3a} / H_{7a}$ ,  $H_{b4} / H_5$ ,  $H_5 / H_6$ ; Correlations by  $H_1H$ -COSY, HSQC and HMBC; IR:  $\nu$  = 3060 (m), 3026 (m), 2921 (m), 2853 (m), 2789 (m), 1600 (m), 1492 (m), 1451 (m), 1077 (m), 1027 (m), 909 (m), 887 (m), 759 (s), 699  $cm^{-1}$  (s); MS (EI):  $m/z$  (%) = 389 [ $M^+$ ] (80), 311 (100), 298 (22), 209 (40), 178 (17); HRMS:  $m/z$  calcd. for  $C_{29}H_{27}N$ : 389.2143 [ $M^+$ ]; found: 389.2141; Minor ds (trans):  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.89 (br d,  $J$  = 12.6 Hz, 1 H,  $H_{a4}$ ), 2.03 (td,  $J$  = 12.6, 7.6 Hz, 1 H,  $H_{b4}$ ), 2.11-2.21 (m, 1 H,  $H_{3a}$ ), 2.56 (s, 1 H,  $H_9$ ), 2.56 (t,  $J$  = 10.5 Hz, 1 H,  $H_{7a}$ ), 2.64 (t,  $J$  = 9.1 Hz, 1 H,  $H_{a3}$ ), 2.89 (t,  $J$  = 8.9 Hz, 1 H,  $H_{b3}$ ), 3.42 (d,  $J$  = 13.5 Hz, 1 H,  $H_{a14}$ ), 3.76-3.78 (m, 2 H,  $H_1$ ,  $H_5$ ), 3.82 (d,  $J$  = 13.5 Hz, 1 H,  $H_{b14}$ ), 6.19 (br s, 1 H,  $H_6$ ), 7.19-7.39 (m, 13 H,  $Ph$ ), 7.59 ppm (d,  $J$  = 7.5 Hz, 2 H,  $Ph$ );  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 33.9 (CH<sub>2</sub>,  $C_4$ ), 36.9 (CH,  $C_{3a}$ ), 41.8 (CH,  $C_5$ ), 51.2 (CH,  $C_{7a}$ ), 54.6 (CH<sub>2</sub>,  $C_3$ ), 57.4 (CH<sub>2</sub>,  $C_{14}$ ), 72.0 (CH,  $C_1$ ), 78.7 (CH,  $C_9$ ), 81.6 (C,  $C_8$ ), 122.2 (C,  $C_7$ ), 126.3 (CH,  $Ph$ ), 126.5 (CH,  $Ph$ ), 127.3 (CH,  $Ph$ ), 127.6 (CH,  $Ph$ ), 128.0 (CH,  $Ph$ ), 128.1 (CH,  $Ph$ ), 128.3 (CH,  $Ph$ ), 128.4

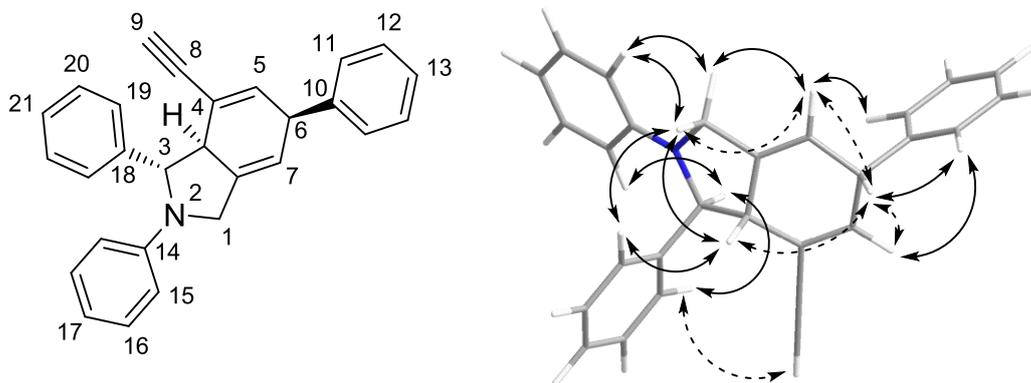
(CH, *Ph*), 129.5 (CH, *Ph*), 139.5 (CH, *C6*), 140.4 (C, *Ph*), 142.3 (C, *Ph*), 145.4 ppm (C, *Ph*); Die Zuordnung der Signale erfolgte durch kombinierte Analyse von zweidimensionalen H,H-COSY-, H,C-HSQC- und H,C-HMBC-Spektren.

7-Ethynyl-1,2,5-triphenyl-2,3,3a,4,5,7a-hexahydro-1*H*-isoindol (**37b**)

Haupt ds (Energetisch minimalisiertes Model, MM2 Feldverstärkung) mit starken NOE's (durchgezogen) und schwachen NOE's (gestrichelt)

Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24g** (100mg, 0.38mmol) und Phenylallylamin (52mg, 0.38mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/DCM = 1:1) **37b** (72mg, 0.18mmol, 50% d.Th.) als gelber Schaum isoliert wird.

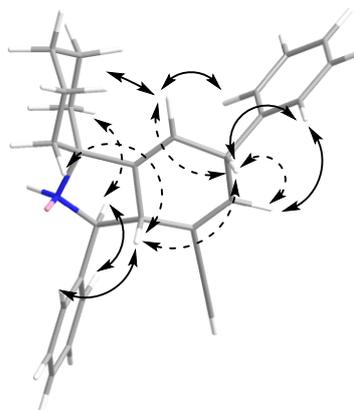
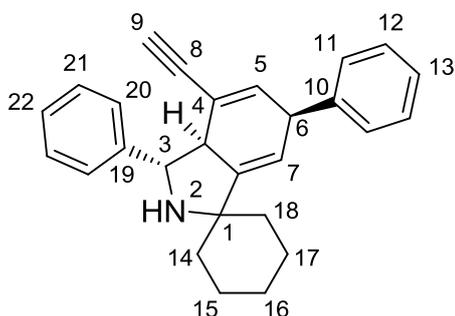
( $C_{28}H_{25}N$ ); Major ds (*cis*):  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.72 (dt,  $J$  = 13.2, 10.6 Hz, 1 H,  $H_{a4}$ ), 2.08 (dt,  $J$  = 13.3, 5.0 Hz, 1 H,  $H_{b4}$ ), 2.67-2.71 (m, 1 H,  $H_{3a}$ ), 2.73 (s, 1 H,  $H_9$ ), 2.96 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 1 H,  $H_{7a}$ ), 3.47 (dd,  $J$  = 9.8, 2.1 Hz,  $H_{a3}$ ), 3.61 (m, 1 H,  $H_5$ ), 3.99 (dd,  $J$  = 9.7, 7.4 Hz, 1 H,  $H_{b3}$ ), 4.80 (d,  $J$  = 7.3 Hz, 1 H,  $H_1$ ), 6.46 (br s, 1 H,  $H_6$ ), 6.50 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 2 H,  $H_{15}$ ), 6.62 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 1 H,  $H_{17}$ ), 7.11 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 2 H,  $H_{16}$ ), 7.25-7.37 (m, 8 H, *Ph*), 7.46 ppm (d,  $J$  = 7.8 Hz, 2 H, *Ph*);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 33.6 ( $CH_2$ ,  $C_4$ ), 36.2 (CH,  $C_{3a}$ ), 42.1 (CH,  $C_5$ ), 51.4 (CH,  $C_{7a}$ ), 55.0 ( $CH_2$ ,  $C_3$ ), 68.3 (CH,  $C_1$ ), 77.6 (CH,  $C_9$ ), 83.9 (C,  $C_8$ ), 112.8 (CH,  $C_{15}$ ), 115.8 (CH,  $C_{17}$ ), 121.2 (C,  $C_7$ ), 126.6 (CH, *Ph*), 127.0 (CH, *Ph*), 127.3 (CH, *Ph*), 127.4 (CH, *Ph*), 128.2 (CH, *Ph*), 128.6 (CH, *Ph*), 128.7 (CH, *Ph*), 140.6 (CH,  $C_6$ ), 143.8 (C, *Ph*), 144.4 (C, *Ph*), 146.8 ppm (C, *Ph*);  $H_1H$ -NOESY (600 MHz,  $CDCl_3$ ) cross peaks:  $H_1 / H_{a4}$ ,  $H_{a3} / H_{3a}$  (w),  $H_{a3} / H_{a4}$  (w),  $H_{a3} / H_{b4}$ ,  $H_{b3} / H_{3a}$ ,  $H_{b3} / H_{7a}$  (w),  $H_{3a} / H_{b4}$ ,  $H_{3a} / H_5$  (w),  $H_{3a} / H_{7a}$ ,  $H_{b4} / H_5$ ,  $H_5 / H_6$ ; Die Zuordnung der Signale erfolgte durch kombinierte Analyse von zweidimensionalen H,H-COSY-, H,C-HSQC- und H,C-HMBC-Spektren. IR:  $\nu$  = 3059 (m), 3026 (m), 2924 (m), 1598 (s), 1503 (s), 1452 (m), 1343 (m), 1076 (m), 1029 (m), 994 (m), 909 (m), 750 (s), 699  $cm^{-1}$  (s); MS (EI):  $m/z$  (%) = 375 [ $M^+$ ] (88), 335 (19), 297 (20), 233 (26), 194 (100), 192 (25), 169 (23), 104 (21); HRMS:  $m/z$  calcd. for  $C_{28}H_{25}N$ : 375.1981 [ $M^+$ ]; found: 375.1982.

4-Ethynyl-2,3,6-triphenyl-2,3,3a,6-tetrahydro-1*H*-isoindol (**38a**)

Haupt ds (Energetisch minimalisiertes Model, MM2 Feldverstärkung) mit starken NOE's (durchgezogen) und schwachen NOE's (gestrichelt)

Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24g** (100mg, 0.38mmol) und Phenylpropargylamin<sup>63</sup> (50mg, 0.38mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/DCM = 1:1) **38a** (85mg, 0.22mmol, 59% d.Th.) als gelber Schaum isoliert wird.

( $C_{28}H_{23}N$ ); *Single ds*:  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.72 (s, 1 H,  $H_9$ ), 3.41 (br t,  $J$  = 9.5 Hz, 1 H,  $H_{3a}$ ), 4.07 (br d,  $J$  = 10.0 Hz, 1 H,  $H_6$ ), 4.10 (d,  $J$  = 12.4 Hz, 1 H,  $H_{a1}$ ), 4.60 (d,  $J$  = 12.4 Hz, 1 H,  $H_{b1}$ ), 4.65 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 1 H,  $H_3$ ), 5.62 (br s, 1 H,  $H_7$ ), 6.27 (br s, 1 H,  $H_5$ ), 6.57 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2 H,  $H_{15}$ ), 6.61 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 1 H,  $H_{17}$ ), 7.09 (t,  $J$  = 7.7 Hz, 2 H,  $H_{16}$ ), 7.16-7.34 (m, 8 H,  $Ph$ ), 7.55 ppm (d,  $J$  = 7.9 Hz, 2 H,  $H_{19}$ );  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 44.0 (CH,  $C_6$ ), 49.4 (CH,  $C_{3a}$ ), 54.3 (CH<sub>2</sub>,  $C_1$ ), 68.3 (CH,  $C_3$ ), 78.9 (CH,  $C_9$ ), 82.5 (C,  $C_8$ ), 113.4 (CH,  $C_{15}$ ), 116.5 (CH,  $C_{17}$ ), 117.5 (C,  $C_4$ ), 119.4 (CH,  $C_7$ ), 126.9 (CH,  $Ph$ ), 127.3 (CH,  $Ph$ ), 128.0 (CH,  $Ph$ ), 128.1 (CH,  $Ph$ ), 128.3 (CH,  $Ph$ ), 128.7 (CH,  $Ph$ ), 128.8 (CH,  $Ph$ ), 134.6 (C,  $C_{7a}$ ), 139.8 (CH,  $C_5$ ), 143.3 (C,  $Ph$ ), 143.5 (C,  $Ph$ ), 146.8 ppm (C,  $C_{14}$ );  $H_1H$ -NOESY (600 MHz,  $CDCl_3$ ) cross peaks:  $H_{a1} / H_7$ ,  $H_{a1} / H_{15}$ ,  $H_{b1} / H_{3a}$ ,  $H_{b1} / H_7$  (w),  $H_{b1} / H_{15}$ ,  $H_{b1} / H_{19}$ ,  $H_3 / H_{15}$ ,  $H_3 / H_{19}$ ,  $H_{3a} / H_6$  (w),  $H_{3a} / H_{19}$ ,  $H_5 / H_6$  (w),  $H_5 / H_{11}$ ,  $H_6 / H_7$  (w),  $H_6 / H_{11}$ ,  $H_7 / H_{11}$ ,  $H_9 / H_{19}$  (w); Die Zuordnung der Signale erfolgte durch kombinierte Analyse von zweidimensionalen  $H,H$ -COSY-,  $H,C$ -HSQC- und  $H,C$ -HMBC-Spektren; IR:  $\nu$  = 3059 (m), 3028 (m), 2923 (m), 2851 (m), 1696 (s), 1598 (s), 1502 (s), 1469 (s), 1453 (s), 1362 (s), 1252 (m), 1178 (m), 1155 (m), 1075 (m), 1028 (m), 907 (m), 893 (m), 752 (s), 696  $cm^{-1}$  (s); HRMS:  $m/z$  calcd. for  $C_{28}H_{23}N$ : 373.1830 [ $M^+$ ]; found: 373.1830.

4'-Ethynyl-3',6'-diphenyl-2',3',3a',6'-tetrahydrospiro[cyclohexan-1,1'-isoindol] (**38b**)

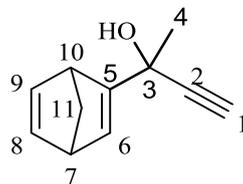
Haupt ds (Energetisch minimalisiertes Model,  
MM2 Feldverstärkung) mit starken NOE's  
(durchgezogen) und schwachen NOE's (gestrichelt)

Nach Vorschrift **4.3.2 (a)** wird aus **24g** (100mg, 0.38mmol) und 1-Ethynylcyclohexan-1-amin (47mg, 0.38mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/DCM = 1:1) **38b** (62mg, 0.17mmol, 44% d.Th.) als gelber Schaum isoliert wird.

( $C_{27}H_{27}N$ ); Single ds:  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.20-1.83 (m, 10 H,  $H_{14-H18}$ ), 2.38 (s, 1 H,  $H_9$ ), 3.34 (tt,  $J$  = 10.8, 2.6 Hz, 1 H,  $H_{3a}$ ), 4.00 (d,  $J$  = 10.5 Hz, 1 H,  $H_3$ ), 4.10 (br d,  $J$  = 11.2 Hz, 1 H,  $H_6$ ), 5.50 (dt,  $J$  = 2.5, 1.7 Hz, 1 H,  $H_7$ ), 6.15 (td,  $J$  = 2.5, 1.7 Hz, 1 H,  $H_5$ ), 7.19 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 2 H,  $Ph$ ), 7.25-7.36 (m, 6 H,  $Ph$ ), 7.54 ppm (d,  $J$  = 7.9 Hz, 2 H,  $H_{20}$ );  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 22.3 ( $CH_2$ ), 23.1 ( $CH_2$ ), 25.6 ( $CH_2$ ,  $C_{16}$ ), 36.6 ( $CH_2$ ), 40.5 ( $CH_2$ ), 44.4 (CH,  $C_6$ ), 47.2 (CH,  $C_{3a}$ ), 60.5 (C,  $C_1$ ), 65.3 (CH,  $C_3$ ), 78.3 (CH,  $C_9$ ), 82.1 (C,  $C_8$ ), 117.5 (CH,  $C_7$ ), 118.2 (C,  $C_4$ ), 126.7 (CH,  $Ph$ ), 127.5 (CH,  $Ph$ ), 127.9 (CH,  $Ph$ ), 128.1 (CH,  $Ph$ ), 128.6 (CH,  $Ph$ ), 128.7 (CH,  $Ph$ ), 139.5 (CH,  $C_5$ ), 142.4 (C,  $Ph$ ), 144.3 (C,  $Ph$ ), 148.5 ppm (C,  $C_{7a}$ );  $H_1H$ -NOESY (600 MHz,  $CDCl_3$ ) cross peaks: :  $H_3$  / Cy (w),  $H_3$  /  $H_{20}$ ,  $H_{3a}$  / Cy (w),  $H_{3a}$  /  $H_6$  (w),  $H_{3a}$  /  $H_{20}$ ,  $H_5$  /  $H_6$  (w),  $H_5$  /  $H_{11}$ ,  $H_6$  /  $H_7$  (w),  $H_6$  /  $H_{11}$ ,  $H_7$  / Cy,  $H_7$  /  $H_{11}$ ; Die Zuordnung der Signale erfolgte durch kombinierte Analyse von zweidimensionalen H,H-COSY-, H,C-HSQC- und H,C-HMBC-Spektren; HRMS:  $m/z$  calcd. for  $C_{27}H_{27}N$ : 365.2143 [ $M^+$ ]; found: 365.2143.

### 4.3.3 Synthesen zum Herbindol A

#### 2-Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-yl-3-butin-2-ol (**40**)



In anaerober Atmosphäre wird  $\text{CeCl}_3$  (275.93mg, 1.27mmol) in THF (abs.) gelöst vorgelegt, bei  $0^\circ\text{C}$  mit Ethynylmagnesiumbromid (2.54ml, 1.27mmol, 0.5M) versetzt, 90min bei  $0^\circ\text{C}$  gerührt, mit **41** (100mg, 0.75mmol) versetzt, weitere 60min bei  $0^\circ\text{C}$  gerührt, mit 10%iger Essigsäure (5ml) gequentscht, mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert, mit ges.  $\text{NaCl}_4$ - und ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Das Diastereomeregemisch (ca.1:1.3) **40** (125mg, 0.78mmol, >99% d.Th.) wird als oranges Öl in reiner Form erhalten.

#### Hauptisomer:

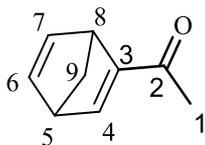
( $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$ ):  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz):  $\delta$ = 1.51 (s, 2 H, *H11*), 1.55 (s, 3 H, *H4*), 1.95-1.97 (m, 1 H, *H1*), 2.41 (s, br, 1 H, *OH*), 3.56 (d,  $J = 1.29$  Hz, 2 H, *H10* und *H7*), 6.47 (m, 1 H, *H6*), 6.69-6.70 (m, 1 H, *H8*), 6.81-6.84 ppm (m, 1 H, *H9*);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100MHz):  $\delta$ = 27.50 ( $\text{CH}_3$ , *C4*), 49.88 (CH, *C10*), 50.11 (CH, *C7*), 66.91 (C, *C3*), 71.58 ( $\text{CH}_2$ , *C11*), 73.22 (CH, *C1*), 85.85 (C, *C2*), 135.42 (CH, *C6*), 142.69 (CH, *C9*), 142.76 (CH, *C8*), 160.31 ppm (C, *C5*);

#### Charakteristische peaks des Nebenisomers:

( $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$ ):  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz):  $\delta$ = 1.51 (s, 2 H, *H11'*), 1.55 (s, 3 H, *H4'*), 2.00-2.01 (m, 1 H, *H1'*), 3.56 (d,  $J = 1.29$  Hz, 2 H, *H10'* und *H7'*), 6.51 (m, 1 H, *H6'*), 6.69-6.70 (m, 1 H, *H8'*), 6.81-6.84 ppm (m, 1 H, *H9'*);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100MHz):  $\delta$ = 27.73 ( $\text{CH}_3$ , *C4'*), 49.93 (CH, *C10'*), 50.32 (CH, *C7'*), 73.18 ( $\text{CH}_2$ , *C11'*), 73.33 (CH, *C1'*), 135.74 (CH, *C6'*), 142.69 (CH, *C9'*), 142.78 (CH, *C8'*), 160.39 ppm (C, *C5'*);

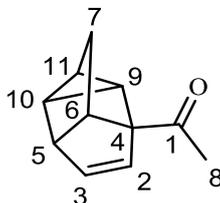
#### Isomeregemisch:

IR:  $\nu$ = 3939.78 (m), 3430.13 (s), 3306.65 (s), 3119.58 (m), 3066.35 (s), 2932.89 (s), 2868.13 (s), 2112.99 (m), 1702.22 (s), 1618.89 (m), 1554.13 (m), 1451.53 (s), 1366.68 (s), 1332.09 (s), 1301.67 (s), 1247.48 (s), 1233.14 (s), 1216.16 (s), 1195.35 (s), 1149.47 (s), 1101.35 (s), 1088.72 (s), 1063.99 (s), 1029.91 (s), 1013.36 (s), 935.81 (s), 912.85 (s), 878.59 (s), 869.38 (s), 826.99 (s), 808.54 (s), 787.40 (m), 772.94 (m), 734.13 (s), 715.01 (s), 646.58 (s), 572.90 (m), 547.87 (m), 528.75 (m), 501.46 (m).

1-(3-Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dienyl)ethanon (**41**)

In anaerober Atmosphäre werden jeweils 3-Butin-2-on (500mg, 7.35 mmol) und frisch destilliertes Cyclopentadien (600mg, 8.82mmol) in 2 ml DCM (abs.) gelöst vorgelegt, zusammengegeben, 6h bei RT gerührt und am HV eingedampft. **41** (420mg, 3.13mmol, 43% d.Th.) wird als gelbes Öl in reiner Form erhalten.

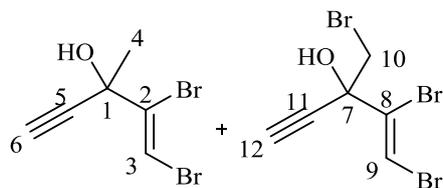
( $C_9H_{10}O$ ):  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400MHz)  $\delta$ = 1.80-1.81 (m, 2 H, C9), 1.97 (s, 3 H, C1), 3.48-3.49 (m, 1 H, C5), 3.68-3.69 (m, 1 H, C8), 6.45-6.47 (m, 1 H, C7), 6.57-6.58 (m, 1 H, C6), 7.39 ppm (d,  $J$  = 3.21 Hz, 1 H, C4);  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 100MHz):  $\delta$  = 26.06 ( $CH_3$ , C1), 48.22 (CH, C8), 51.55 (CH, C5), 73.16 ( $CH_2$ , C9), 141.67 (CH, C7), 143.39 (CH, C6), 156.63 (CH, C4), 158.03 (C, C3), 193.93 ppm (C, C2); IR:  $\nu$  = 3418.94 (s), 3065.01 (s), 2965.99 (s), 1714.35 (s), 1660.76 (s), 1585.28 (s), 1552.88 (s), 1423.46 (s), 1360.08 (s), 1318.47 (s), 1292.62 (s), 1238.69 (s), 1165.89 (s), 1045.86 (s), 949.15 (s), 908.79 (s), 868.00 (s), 845.14 (s), 824.70 (s), 805.91 (s), 795.33 (s), 757.44 (s), 715.72 (s), 679.86 (s), 640.59 (s), 600.39 (s), 560.82 (s), 505.95 (m), 486.19 (s), 445.09 (m).

1-(2,3,3a,6a-Tetrahydro-1,2,4-(epimethantriyl)pentalen-4-(1H)-yl)ethan-1-on (**42**)

**3a** (7mg, 2mol-%) wird unter Argon in Xylol (0.5ml/mmol) gelöst vorgelegt, mit TFA (0.02eq) versetzt, 5 min bei RT gerührt, mit **40** (100mg, 0.62mmol) und Pyrrol (42mg, 0.62mmol) versetzt, 5h bei 145°C gerührt, auf RT abgekühlt, eingedampft und am HV getrocknet. Im Rohspektrum wurden die folgenden charakteristischen peaks von **42** detektiert:

( $C_{11}H_{12}O$ ):  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.15 (s, 3 H, H8), 2.71 (d,  $J$  = 2.3 Hz, 1 H), 6.02 (d,  $J$  = 5.6 Hz, 1 H, H2), 6.15 ppm (dd,  $J$  = 5.6, 3.0 Hz, 1 H, H3);  $^{13}C$  NMR (100 MHz, DEPT,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 25.7 (CH, C9/C10/C11), 26.0 (CH, C9/C10/C11), 28.4 ( $CH_3$ , C8), 24.4 (CH, C9/C10/C11), 31.6 ( $CH_2$ , C7), 50.8 (CH, C6), 62.6 (CH, C5), 71.6 (C, C4), 134.3 (CH, C3), 136.7 (CH, C2), 210.2 ppm (C, C1).

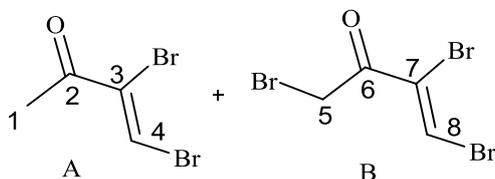
(Z)-1,2-Dibrom-3-methylpent-1-en-4-in-3-ol + (Z)-1,2-dibrom-3-(bromomethyl)pent-1-en-4-in-3-ol (**43**)



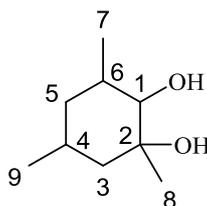
Das Produktgemisch **44** (278mg, 1.2mmol) wird in THF abs. (0.5ml/mmol) gelöst vorgelegt, auf 0°C abgekühlt, 10min bei 0°C gerührt, tropfenweise mit Ethynylmagnesiumbromid (1.1eq) versetzt, 12h bei RT gerührt, mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung neutralisiert, mit EE extrahiert, getrocknet, filtriert, eingedampft und mittels MPLC gereinigt (P/EE 10:1). Das Produktgemisch (1:1) **43** (164mg) wird als gelbes Öl erhalten.

(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>O) und (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br<sub>3</sub>O): <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): *d* = 1.69 (s, 3 H, *H*4), 2.67 (s, 1 H, *H*10*a*), 2.75 (s, 1 H, *H*10*b*), 3.73 (s, 2 H, *H*6 und *H*12), 7.41 (s, 1 H, *H*3/*H*9), 7.51 ppm (s, 1 H, *H*3/*H*9); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DEPT, CDCl<sub>3</sub>): *d* = 29.6 (CH<sub>3</sub>, *C*4), 40.0 (CH<sub>2</sub>, *C*10), 71.6 (C, *C*5/*C*11), 73.7 (C, *C*5/*C*11), 74.7 (CH, *C*6/*C*12), 75.7 (CH, *C*6/*C*12), 80.0 (C, *C*1/*C*7), 83.3 (C, *C*1/*C*7), 110.5 (CH, *C*3/*C*9), 113.6 (CH, *C*3/*C*9), 130.7 (C, *C*2/*C*8), 136.1 ppm (C, *C*2/*C*8).

(Z)-3,4-Dibrombut-3-en-2-on und (Z)-1,3,4-tribromobut-3-en-2-on +  
(Z)-1,3,4-tribromobut-3-en-2-on<sup>89</sup> (**44**)

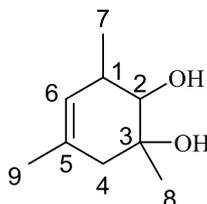


3-Buton-2-on (185mg, 2.7mmol) wird in THF vorgelegt, portionsweise mit NBS (1.45, 8.1mmol) versetzt, 1h unter Rückfluss gekocht, eingedampft und mittels MPLC gereinigt (P/EE 10:1). Die (Z)-Isomere<sup>89</sup> **44** (278mg) werden als Produktgemisch (A:B – 1.3:1) als gelbes Öl erhalten. (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>O) und (C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>Br<sub>3</sub>O): <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): *δ* = 2.46-2.47 (m, 3 H, *H*1), 4.34 (s, 2 H, *H*5), 8.12 (s, 1 H, *H*4), 8.27 ppm (s, 1 H, *H*8); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DEPT, CDCl<sub>3</sub>): *δ* = 27.0 (CH<sub>3</sub>, *C*1), 31.2 (CH<sub>2</sub>, *C*5), 126.5 (CH, *C*4/*C*8), 127.4 (C, *C*3/*C*7), 128.4 (CH, *C*4/*C*8), 132.0 (C, *C*3/*C*7), 184.2 (C, *C*6), 189.6 ppm (C, *C*2).

1,3,5-Trimethylcyclohexan-1,2-diol (**45**)

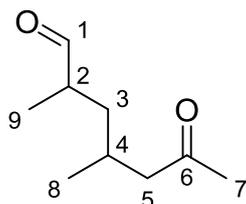
Unter starkem Rühren wird Pd/C (870mg, 0.41mmol) in trockenem MeOH in einer H<sub>2</sub>-Atmosphäre für 30min bei RT vorhydriert, mit **27** (640mg, 4.1mmol) versetzt und 72h bei RT unter H<sub>2</sub> gerührt. Abschließend wird unter Schutzgas filtriert, gründlich mit DCM (1%MeOH) gewaschen und mittels MPLC (DCM, 1% MeOH) gereinigt. Das Diastereomerengemisch (3:1) **45** (564mg, 3.56mmol, 88% d.Th.) wird als weißer FS isoliert. (Bei einem Überschuss an Pd/C wird ein Teil **45** oxidiert.)

(C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>): <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.67-0.77 (m, 3Isomere), 0.87 (d, J = 6.4 Hz, 3 H, H<sub>9</sub>), 0.89-0.99 (m, 3Isomere), 1.01 (d, J = 6.3 Hz, 3 H, H<sub>8</sub>), 1.11 (d, J = 7.2 Hz, 3 H, H<sub>8</sub>'), 1.26 (s, 3 H, H<sub>7</sub>'), 1.26 (s, 3 H, H<sub>7</sub>), 1.57-1.73 (m, 3Isomere), 1.76-1.93 (m, 3Isomere), 2.89 (d, J = 9.9 Hz, 1 H, H<sub>1</sub>), 2.97 (d, J = 10.5 Hz, 1 H, H<sub>1</sub>''), 3.01 ppm (d, J = 8.4 Hz, 1 H, H<sub>1</sub>'); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DEPT, CDCl<sub>3</sub>): δ = 18.8 (CH<sub>3</sub>, C<sub>7</sub>), 21.7 (CH<sub>3</sub>), 26.9 (CH/CH<sub>3</sub>), 27.7 (CH/CH<sub>3</sub>), 34.7 (CH), 42.3 (CH<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>), 46.7 (CH<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>), 72.0 (C, C<sub>2</sub>), 80.9 ppm (CH, C<sub>1</sub>).

1,3,5-trimethylcyclohex-4-en-1,2-diol<sup>74</sup> (**48**)

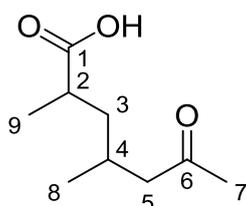
K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (9.8 g, 30 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (4.12 g, 30 mmol) and K<sub>2</sub>OsO<sub>4</sub>\*2H<sub>2</sub>O (34 mg, 0.1 mmol) werden in dem Lösungsmittelgemisch H<sub>2</sub>O/tBuOH (1:1) vorgelegt, 5 min bei RT gerührt, mit Methansulfonamid (0.95 g, 10 mmol) versetzt, auf 10°C abgekühlt, mit 1,3,5-Trimethylcyclohexan-1,4-dien (1.22 g, 10 mmol) versetzt und 16h bei 10°C gerührt. Nach weiteren 30 min Rührzeit bei RT wird Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (10g) hinzugegeben, weitere 45 min bei RT gerührt und 3 Mal mit Et<sub>2</sub>O extrahiert, mit brine gewaschen, getrocknet und eingedampft.<sup>74</sup> Das Diastereomerengemisch (1:0.04) **48** (733mg, 4.69 mmol, 73% d.Th.) wird als weißer FS isoliert.

(C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>): <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.03 (d, J = 7.0 Hz, 3 H, H<sub>7</sub>), 1.22 (s, 3 H, H<sub>8</sub>), 1.57 (s, 3 H, H<sub>9</sub>), 1.99-2.13 (m, 3 H, H<sub>1</sub> und H<sub>4</sub>), 2.15 (s, br, 1 H, OH), 2.88 (s, br, 1 H, OH), 2.99 (d, J = 8.7 Hz, 1 H, H<sub>2</sub>), 5.09 ppm (s, 1 H, H<sub>6</sub>); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DEPT, CDCl<sub>3</sub>): δ = 18.5 (CH<sub>3</sub>), 22.9 (CH<sub>3</sub>), 25.9 (CH<sub>3</sub>), 35.2 (CH, C<sub>1</sub>), 43.8 (CH<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>), 71.4 (C, C<sub>3</sub>), 78.9 (CH, C<sub>2</sub>), 125.6 (CH, C<sub>6</sub>), 129.9 ppm (C, C<sub>5</sub>);

2,4-Dimethyl-6-oxoheptanal<sup>72</sup> (**49**)

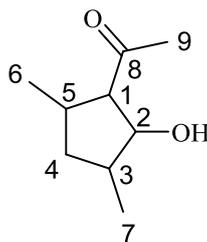
NaIO<sub>4</sub> (1.4 eq) wird in so wenig H<sub>2</sub>O wie nötig bei 70°C gelöst und unter kräftigem Rühren mit Kieselgel versetzt, bis ein feines Pulver entsteht. Das mit NaIO<sub>4</sub> überzogene Kieselgel wird in DCM suspendiert, unter kräftigem Rühren mit dem Isomerengemisch (3:1) **45** (1 eq) versetzt und 1h unter Argon bei RT gerührt. Abschließend wird im Schutzgas filtriert, gründlich mit DCM gewaschen und im HV eingedampft. Das Isomerengemisch (dr verändert sich nicht) **49** wird als farblose Flüssigkeit (quantitativ) erhalten und als Rohprodukt weiter umgesetzt. (**49** ist sehr empfindlich und oxidiert bereits an der Luft zu **50**.)

(C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>): <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.83-0.84 (d, J = 6.7 Hz, 3 H, H9'), 0.86 (d, J = 7.0 Hz, 3 H, H9), 0.75-0.95 (m, 2Isomere), 1.03 (d, J = 7.0 Hz, 3 H, H8), 1.04 (d, J = 7.0 Hz, 3 H, H8), 1.08-1.23 (m, 2Isomere), 1.46-1.54 (m, 2Isomere), 1.62-1.69 (m, 2Isomere), 1.96-2.06 (m, 2Isomere), 2.02 (s, 3 H, H7'), 2.03 (s, 3 H, H7), 2.16-2.38 (m, 2Isomere), 9.52-9.54 ppm (m, 2 H, H1 und H1'); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DEPT, CDCl<sub>3</sub>): δ = 12.7 (CH<sub>3</sub>, C9'), 13.6 (CH<sub>3</sub>, C9), 18.7 (CH<sub>3</sub>, C8'), 19.5 (CH<sub>3</sub>, C8), 25.9 (CH<sub>2</sub>, C7'), 26.3 (CH<sub>2</sub>, C7), 29.8 (CH, C4), 36.5 (CH<sub>2</sub>, C3'), 37.2 (CH<sub>2</sub>, C3), 43.5 (CH, C2), 50.1 (CH<sub>2</sub>, C5), 51.1 (CH<sub>2</sub>, C5'), 204.8 (CH, C1'), 204.9 (CH, C1), 208.2 (C, C6'), 208.3 ppm (C, C6).

2,4-Dimethyl-6-oxoheptansäure (**50**)

Das Isomerengemisch **50** (2.75:1) entsteht durch Oxidation von **49** an der Luft und wird als hellgelbe Flüssigkeit erhalten.

(C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>): <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.84 (d, J = 6.6 Hz, 3 H, H8'), 0.88 (d, J = 6.6 Hz, 3 H, H8), 1.13 (d, J = 6.9 Hz, 3 H, H9'), 1.14 (d, J = 6.9 Hz, 3 H, H9), 1.15-1.21 (m, 1 H), 1.26-1.37 (m), 1.51-1.58 (m), 1.60-1.7 (m), 1.99-2.04 (m), 2.07 (s, 3 H, H7), 2.11 (s, 3 H, H7'), 2.19 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 2.22 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 2.3 (d, J = 5.6 Hz, 1 H), 2.34 (d, J = 5.6 Hz, 1 H), 2.43-2.53 ppm (m); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DEPT, CDCl<sub>3</sub>): δ = 17.8 (CH<sub>3</sub>, C9), 19.7 (CH<sub>3</sub>, C8), 27.3 (CH, C4), 30.3 (CH<sub>3</sub>, C7), 37.1 (CH, C2), 40.7 (CH<sub>2</sub>, C3), 51.2 (CH<sub>2</sub>, C5), 182.1 (C, C1), 208.6 ppm (C, C6);

1-(2-hydroxy-3,5-dimethylcyclopentyl)ethan-1-on<sup>90,73</sup> (**51**)

Das Isomerengemisch **49** (28mg, 0.18mmol) wird in THF (abs.) gelöst vorgelegt, mit TBD (25mg, 0.18mmol) versetzt, 12h bei RT gerührt, mit ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gequenchet, 3 Mal mit Et<sub>2</sub>O extrahiert, getrocknet, filtriert und eingedampft. Es wurden 18.6mg eines gelben Öls als Rohprodukt erhalten, in dem folgende charakteristische peaks detektiert wurden:

(C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>): <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DEPT, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 17.4 (CH<sub>3</sub>, C7), 18.7 (CH<sub>3</sub>'), 20.6 (CH<sub>3</sub>''), 21.9 (CH<sub>3</sub>, C6), 30.0 (CH<sub>3</sub>, C9'), 30.3 (CH<sub>3</sub>, C9), 32.6 (CH, C5), 35.2 (CH'), 38.3 (CH<sub>2</sub>, C4), 38.5 (CH'), 40.0 (CH, C3), 40.5 (CH<sub>2</sub>''), 67.9 (CH, C1), 68.5 (CH, C1'), 81.1 (CH, C2'), 81.9 (CH, C2), 210.4 (C), 211.2 (C), 211.7 ppm (C).

## 4.4 Experimentelle Daten zum Kapitel „Dione“

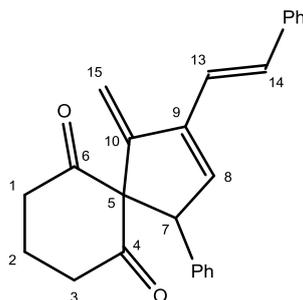
### 4.4.1 Synthesen zur Optimierung der [3]Dendralen-Bildung

#### (a) Allgemeine Vorschrift

Der Katalysator (0.02eq) wird unter Argon in Toluol abs. (0.5ml/mmol) gelöst vorgelegt, mit dem Additiv (0.02eq) versetzt, 5min bei RT gerührt, mit **24g** (1eq) und dem 1,3-Dion **56** (1eq) versetzt, 5h bei 100°C unter Argon (Standardbedingungen) oder 5min bei 200°C unter Mikrowellen-Bestrahlung (Mikrowellenbedingungen) gerührt, eingedampft und am HV getrocknet.

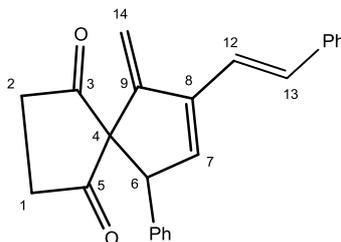
#### (b) Synthesen

##### (E)-10-Methylen-7-phenyl-9-styrylspiro[4.5]dec-8-en-4,6-dion (**57a**)



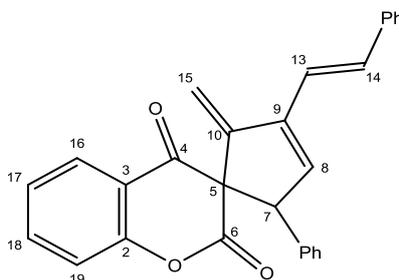
Nach Vorschrift **4.4.1 (a)** wird aus **24g** (100mg, 0.38mmol) und Cyclohexan-1,3-dion **56a** (43mg, 0.38mmol) unter Standardbedingungen (**14a**, TFA) ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/DCM = 1:1) ein Produktgemisch (17mg) aus **57a** (7mg, 0.02mmol, 5% d.Th) und **62a** (10mg, 0.03mmol, 7% d.Th.) als gelbes Öl isoliert wird. Die Zuordnung erfolgte am Spektrum einer gemischten Fraktion von **57a** (vermutlich instabil auf der Säule) und **62a**.

( $C_{25}H_{22}O_2$ ):  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.60-1.68 (m, 1 H,  $CH_2$ ), 1.71-1.82 (m, 1 H,  $CH_2$ ), 1.88-1.99 (m, 1 H,  $CH_2$ ), 2.22-2.30 (m, 1 H,  $CH_2$ ), 2.63-2.70 (m, 1 H,  $CH_2$ ), 2.80-2.87 (m, 1 H,  $CH_2$ ), 4.40 (d,  $J$  = 2.3 Hz, 1 H,  $H7$ ), 4.70 (d,  $J$  = 0.7 Hz, 1 H,  $H15_a$ ), 5.49 (s, 1 H,  $H15_b$ ), 6.05-6.06 (m, 1 H,  $H8$ ), 6.79 (dt,  $J$  = 16.3, 1.0 Hz, 1 H,  $H13/H14$ ), 6.95 (d,  $J$  = 16.3 Hz, 1 H,  $H13/H14$ ), 7.08 (m, 2 H,  $Ph$ ), 7.22-7.26 (m, 6 H,  $Ph$ ), 7.33-7.36 ppm (m, 2 H,  $Ph$ );  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 16.7 ( $CH_2$ ,  $C2$ ), 39.2 ( $CH_2$ ,  $C1/C3$ ), 39.5 ( $CH_2$ ,  $C1/C3$ ), 59.6 (CH,  $C7$ ), 81.0 (C,  $C5$ ), 108.3 ( $CH_2$ ,  $C15$ ), 119.4 (CH,  $C8$ ), 127.53 (2CH,  $Ph$ ), 127.9 (CH), 128.0 (CH), 128.6 (2CH,  $Ph$ ), 128.7 (2CH,  $Ph$ ), 129.3 (2CH,  $Ph$ ), 132.4 (CH,  $C13/C14$ ), 132.7 (CH,  $C13/C14$ ), 137.0 (C), 138.0 (C), 142.1 (C), 150.5 (C), 205.7 (C,  $C4/C6$ ), 207.4 ppm (C,  $C4/C6$ ).

(E)-6-Methylen-9-phenyl-7-styrylspiro[4.4]non-7-en-1,4-dion (**57b**)

Nach Vorschrift **4.4.1 (a)** wird aus **24g** (100mg, 0.38mmol) und Cyclopentan-1,3-dion **56b** (44mg, 0.38mmol) unter Standardbedingungen (**3a**, TFA) ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/DCM, 1:1) **57b** (8mg, 0.02mmol, 6%) als gelbes Öl isoliert wird.

( $C_{24}H_{20}O_2$ ):  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.90-2.00 (m, 1 H,  $CH_2$ ), 2.24-2.36 (m, 1 H,  $CH_2$ ), 2.45-2.55 (m, 1 H,  $CH_2$ ), 2.64-2.86 (m, 1 H,  $CH_2$ ), 4.44 (s, 1 H,  $H14_a$ ), 4.57 (d,  $J$  = 1.0 Hz, 1 H,  $H6$ ), 5.31 (s, 1 H,  $H14_b$ ), 6.24 (d,  $J$  = 1.0 Hz, 1 H,  $H7$ ), 6.73 (d,  $J$  = 16.3 Hz, 1 H,  $H12/H13$ ), 6.99 (d,  $J$  = 16.1 Hz, 1 H,  $H12/H13$ ), 7.06-7.08 (m, 2 H,  $Ph$ ), 7.16-7.30 (m, 6 H,  $Ph$ ), 7.39 ppm (m, 2 H,  $Ph$ );  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 36.2 ( $CH_2$ ), 36.4 ( $CH_2$ ), 59.0 (CH,  $C6$ ), 73.6 (C,  $C4$ ), 106.5 ( $CH_2$ ,  $C14$ ), 119.5 (CH,  $C7$ ), 126.6 (2CH,  $Ph$ ), 128.1 (CH,  $Ph$ ), 128.1 (CH,  $Ph$ ), 128.6 (2CH,  $Ph$ ), 128.7 (2CH,  $Ph$ ), 128.7 (2CH,  $Ph$ ), 133.1 (CH,  $C12/C13$ ), 133.7 (CH,  $C12/C13$ ), 136.9 (C), 137.4 (C), 142.3 (C), 151.4 (C), 210.2 (C,  $C3/C5$ ), 213.3 ppm (C,  $C3/C5$ ); IR:  $\nu$  = 3291 (w), 3060 (w), 3030 (w), 2924 (m), 2854 (m), 1776 (m), 1687 (s), 1609 (m), 1589 (m), 1494 (w), 1460 (m), 1307 (m), 1242 (m), 1218 (m), 1175 (m), 1147 (m), 965 (w), 99 (m), 754 (m), 731 (m), 698  $cm^{-1}$  (s); MS (EI):  $m/z$  (%) = 340 [ $M^+$ ] (100), 236 (50), 154 (57), 105 (65), 91 (60); HRMS:  $m/z$  calcd for  $C_{24}H_{20}O_2$ : 340.1458 [ $M^+$ ]; found: 340.1457.

(E)-2'-Methylen-5'-phenyl-3'-styrylspiro[chroman-3,1'-cyclopentan]-3'-en-2,4-dion (**57c**)

Nach Vorschrift **4.4.1 (a)** wird aus **24g** (200mg, 0.77mmol) und 4-Hydroxycumarin **56c** (124mg, 0.77mmol) unter Standardbedingungen (ohne Additiv) ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/DCM = 1:1) das Isomerengemisch **57c** (102mg, 0.25mmol, 32% d.Th.) als hellgelber Schaum isoliert wird.

*Hauptisomer:*

( $C_{28}H_{20}O_3$ ):  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 4.61 (s, 1 H,  $H7$ ), 5.04 (s, 2 H,  $H15$ ), 5.69 (s, 1 H,  $H8$ ), 6.25 (s, 1 H,  $H13/H14$ ), 6.96-7.00 (m, 3 H,  $CH$ ), 7.13-7.14 (m, 1 H,  $CH$ ), 7.26-7.43

(m, 6 H, Ar), 7.52-7.54 (m, 3 H, Ar), 7.57 (td, J = 8.4, 1.6 Hz, 1 H, Ar), 8.09 ppm (dd, J = 7.8, 1.5 Hz, 1 H, Ar);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 60.6 (CH, C7), 73.4 (C, C5), 109.2 ( $\text{CH}_2$ , C15), 117.5 (CH, C19), 118.9 (C, C3), 119.1 (CH, C8), 124.9 (CH, C17), 126.7 (2CH, Ph), 127.6 (CH), 128.1 (CH), 128.4 (2CH, Ph), 128.5 (2CH, Ph), 128.6 (2CH, Ph), 128.8 (CH), 131.0 (CH), 133.2 (CH), 136.7 (2C), 137.2 (CH), 142.6 (C), 149.5 (C, C2/C10), 154.5 (C, C2/C10), 165.7 (C, C6), 191.0 ppm (C, C4);

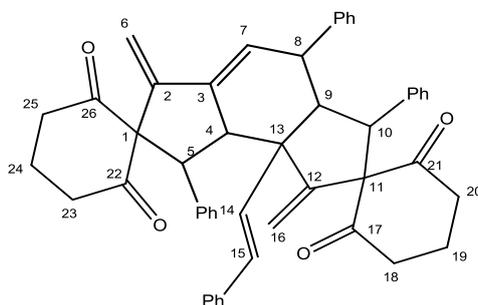
*Charakteristische peaks des Nebenisomers:*

( $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_3$ ):  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.05 (d, J = 0.9 Hz, 2 H, H15 $\prime$ ), 5.32 (d, J = 1.8 Hz, 1 H, H7 $\prime$ ), 5.61 (s, 1 H, H8 $\prime$ ), 6.40 ppm (s, 1 H, H13 $\prime$ /H14 $\prime$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 60.3 (CH, C7 $\prime$ ), 72.4 (C, C5 $\prime$ ), 108.4 ( $\text{CH}_2$ , C15 $\prime$ ), 116.9 (CH, C19 $\prime$ ), 119.2 (CH, C8 $\prime$ ), 124.75 (CH, C17 $\prime$ ), 132.3 (CH $\prime$ ), 133.2 (CH $\prime$ ), 136.5 (CH $\prime$ ), 136.8 (C $\prime$ ), 141.6 (C $\prime$ ), 153.8 (C, C2 $\prime$ /C10 $\prime$ ), 169.1 (C, C6 $\prime$ ), 188.3 ppm (C, C4 $\prime$ ).

*Isomerengemisch:*

IR:  $\nu$  = 1768 (s), 1687 (s), 1609 (m), 1587 (m), 1494 (w), 1479 (w), 1459 (m), 1306 (s), 1242 (m), 1217 (m), 1174 (s), 1147 (s), 1029 (w), 1001 (w), 962 (m), 895 (m), 754 (s), 694 (s), 666  $\text{cm}^{-1}$  (w); MS (EI):  $m/z$  (%) = 404 [ $M^+$ ] (18), 284 (100); HRMS:  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_3$ : 404.1407 [ $M^+$ ]; found: 404.1407.

(E)-1',6'-Dimethylen-3',4',8'-triphenyl-8b'-styryl-1',3',3a',4',6',8',8a',8b'-octahydrodispiro[cyclohexan-1,2'-as-indacen-7',1''-cyclohexan]-2,2'',6,6''-tetraon (**58a**)

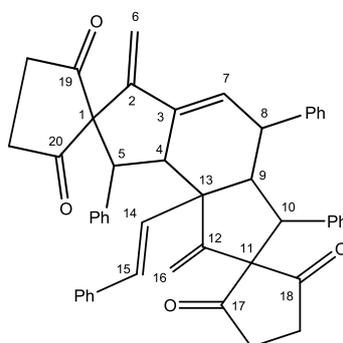


Nach Vorschrift **4.4.1 (a)** wird aus **24g** (100mg, 0.38mmol) und Cyclohexan-1,3-dion **56a** (44mg, 0.38mmol) unter Standardbedingungen (**3a**, TFA) ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (DCM, 1/2% MeOH) **58a** (39mg, 0.06mmol, 28% d.Th.) als gelber Schaum isoliert wird.

( $\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{O}_4$ ):  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.18-1.38 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.51-1.62 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.05-2.25 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.30-2.37 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.42-2.56 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.94 (dt, J = 12.6, 2.8 Hz, 1 H, CH), 3.05 (d, J = 12.9 Hz, 1 H, CH), 3.66 (d, J = 12.6 Hz, 1 H, CH), 3.87 (s, 1 H, H6a), 3.95-3.96 (m, 1 H, CH), 3.98 (d, J = 3.1 Hz, 1 H, CH), 4.42 (s, 1 H, H16a), 4.53 (s, 1 H, H6b), 5.46 (s, 1 H, H16b), 6.41-6.44 (m, 3 H, C7 und Ph), 6.59 (d, J = 16.2 Hz, 1 H, H14/H15), 6.72 (d, J = 16.2 Hz, 1 H, H14/H15), 6.86-6.9 (m, 4 H, Ph), 7.05-7.20 (m, 7 H, Ph), 7.26-7.32 (m, 5 H, Ph), 7.43-7.45 ppm (m, 2 H, Ph);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 15.8 ( $\text{CH}_2$ , C19/C24), 15.9 ( $\text{CH}_2$ , C19/C24), 40.2 ( $\text{CH}_2$ ), 40.5 ( $\text{CH}_2$ ), 40.7 ( $\text{CH}_2$ ), 40.8 ( $\text{CH}_2$ ), 42.9 (CH), 44.6 (CH), 52.6 (CH), 57.9 (C, C13), 59.0 (CH), 60.7 (CH), 78.1 (2C, C1 und C11), 105.8 ( $\text{CH}_2$ , C16), 115.2 ( $\text{CH}_2$ , C6), 124.2 (CH, C7), 126.3 (3CH, Ph), 126.4 (CH,

*Ph*), 126.9 (CH, *Ph*), 127.3 (2CH, *Ph*), 127.6 (CH, *Ph*), 127.6 (CH, *Ph*), 128.2 (CH, *Ph*), 128.5 (7CH, *Ph*), 129.0 (CH, *Ph*), 129.6 (CH, *Ph*), 130.9 (CH, *Ph*), 131.6 (CH, *C14/C15*), 133.2 (CH, *C14/C15*), 134.5 (C), 135.1 (C), 138.0 (C), 141.4 (C), 142.2 (C), 150.3 (C), 154.7 (C), 209.7 (C), 210.9 (C), 211.3 (C), 211.4 ppm (C); IR:  $\nu = 3053$  (w), 3026 (w), 2132 (w), 1650 (m), 1650 (m), 1593 (m), 1447 (m), 1340 (m), 1308 (m), 1283 (m), 1190 (m), 1156 (m), 1099 (m), 1076 (m), 1028 (m), 982 (m), 924 (m), 883 (m), 849 (w), 760 (m), 693  $\text{cm}^{-1}$  (m); MS (ED):  $m/z$  (%) = 708 [ $M^+$ ] (100), 662 (45), 647 (71), 617 (32). Die Zuordnung der Signale erfolgte durch kombinierte Analyse von zweidimensionalen H,H-COSY-, HSQC- und HMBC-Spektren.

(E)-1',6'-Dimethylen-3',4',8'-triphenyl-8b'-styryl-1',3',3a',4',6',8',8a',8b'-octahydrodispiro[cyclopentan-1,2'-as-indacen-7',1''-cyclopentan]-2,2'',5,5''-tetraon (**58b**)

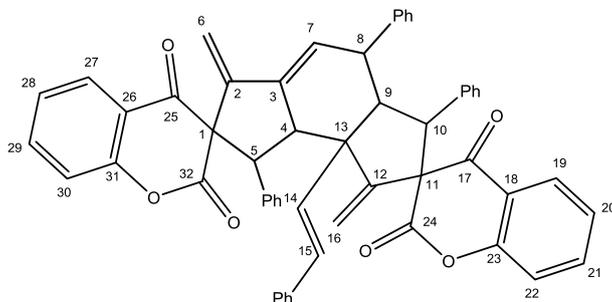


Nach Vorschrift **4.4.1 (a)** wird aus **24g** (100mg, 0.38mmol) und Cyclopentan-1,3-dion **56b** (38mg, 0.38mmol) unter Standardbedingungen (**17**, ohne Additiv) ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/DCM, 5:1) **58b** (26mg, 0.04mmol, 10% d.Th.) als gelbes Öl isoliert wird.

( $C_{48}H_{40}O_4$ ):  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.47$ -1.52 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.55-1.62 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.21-2.27 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.33-2.60 (m, 5 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.06 (dt,  $J = 12.6, 3.2$  Hz, 1 H,  $\text{CH}$ ), 3.07 (d,  $J = 12.8$  Hz, 1 H,  $\text{CH}$ ), 3.41 (d,  $J = 12.8$  Hz, 1 H,  $\text{CH}$ ), 3.78 (d,  $J = 13.0$  Hz, 1 H,  $\text{CH}$ ), 3.92-3.93 (m, 1 H,  $\text{H8}$ ), 3.98 (d,  $J = 0.8$  Hz, 1 H,  $\text{H6a}$ ), 4.46 (s, 1 H,  $\text{H16a}$ ), 4.53 (d,  $J = 0.8$  Hz, 1 H,  $\text{H6b}$ ), 5.55 (s, 1 H,  $\text{H16b}$ ), 6.51 (d,  $J = 7.3$  Hz, 1 H,  $\text{H7}$ ), 6.53 (t,  $J = 3.2$  Hz, 1 H,  $\text{CH}$ ), 6.55 (d,  $J = 16.5$  Hz, 1 H,  $\text{H14/H16}$ ), 6.70 (d,  $J = 16.3$  Hz, 1 H,  $\text{H14/H16}$ ), 6.97 (t,  $J = 7.7$  Hz, 2 H,  $\text{Ph}$ ), 7.13-7.18 (m, 3 H,  $\text{Ph}$ ), 7.20-7.23 (m, 2 H,  $\text{Ph}$ ), 7.24-7.28 (m, 5 H,  $\text{Ph}$ ), 7.35-7.37 (m, 3 H,  $\text{Ph}$ ), 7.39 (d,  $J = 7.6$  Hz, 2 H,  $\text{Ph}$ ), 7.44-7.45 ppm (d,  $J = 7.4$  Hz, 2 H,  $\text{Ph}$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 36.5$  ( $\text{CH}_2$ ), 36.6 ( $\text{CH}_2$ ), 37.0 ( $\text{CH}_2$ ), 37.1 ( $\text{CH}_2$ ), 42.9 (CH), 44.8 (CH, C8), 52.7 (CH), 58.1 (C, C13), 58.5 (CH), 60.4 (CH), 71.8 (C, C1/C11), 72.6 (C, C1/C11), 106.6 ( $\text{CH}_2$ , C16), 116.2 ( $\text{CH}_2$ , C6), 123.9 (CH, C7), 126.3 (2CH,  $\text{Ph}$ ), 126.6 (2CH,  $\text{Ph}$ ), 127.2 (CH,  $\text{Ph}$ ), 127.4 (2CH,  $\text{Ph}$ ), 127.8 (2CH,  $\text{Ph}$ ), 128.5 (2CH,  $\text{Ph}$ ), 128.6 (2CH,  $\text{Ph}$ ), 128.6 (2CH,  $\text{Ph}$ ), 128.7 (CH,  $\text{Ph}$ ), 128.7 (CH,  $\text{Ph}$ ), 129.2 (CH,  $\text{Ph}$ ), 129.7 (CH,  $\text{Ph}$ ), 131.1 (CH,  $\text{Ph}$ ), 132.2 (CH, C14/C15), 132.7 (CH, C14/C15), 133.9 (C), 134.2 (C), 137.7 (C), 140.7 (C), 142.0 (C), 147.7 (C), 152.7 (C), 214.2 (C), 214.6 (C), 214.9 (C), 215.2 ppm (C); IR:  $\nu = 1720$  (s), 1602 (s), 1494 (w), 1454 (w), 1415 (w), 1246 (m), 1183 (m), 1076 (m), 1030 (m), 970 (m), 911 (w), 793 (w), 747 (m), 699  $\text{cm}^{-1}$  (s); MS (EI):  $m/z$  (%) = 680

[ $M^+$ ] (100), 647 (52), 589 (27), 577 (42), 530 (49), 515 (29); HRMS:  $m/z$  calcd for  $C_{48}H_{40}O_4$ : 680.2932 [ $M^+$ ]; found: 680.2921.

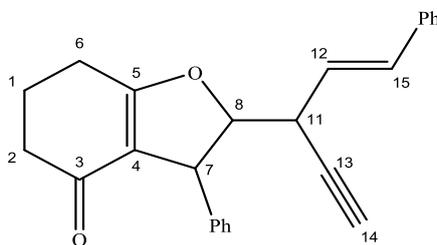
(E)-1',6'-Dimethylen-3',4',8'-triphenyl-8b'-styryl-1',3',3a',4',6',8',8a',8b'-octahydrodispiro[chroman-3,2'-as-indacen-7',3''-chroman]-2,2'',4,4''-tetraon (**58c**)



Nach Vorschrift **4.4.1 (a)** wird aus **24g** (100mg, 0.38mmol) und 4-Hydroxycumarin **56c** (62mg, 0.38mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/DCM = 1:1) ein Produktgemisch (15mg) aus **58c** und **65c** als gelbes Öl isoliert wird. Folgende charakteristische Peaks von **58c** wurden detektiert:

( $C_{56}H_{40}O_6$ ):  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 3.23 (d,  $J$  = 13.1 Hz, 1 H,  $CH$ ), 3.64 (d,  $J$  = 12.7 Hz, 1 H,  $CH$ ), 3.99 (s, 1 H,  $H6a$ ), 4.72 (s, 1 H,  $H6b$ ), 4.81 (s, 1 H,  $H16a$ ), 5.67 ppm (s, 1 H,  $H16b$ );  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 42.9 (CH), 44.9 (CH), 52.8 (CH), 57.9 (C,  $C13$ ), 60.1 (CH), 62.3 (CH), 71.1 (C,  $C1/C11$ ), 72.6 (C,  $C1/C11$ ), 108.3 ( $CH_2$ ,  $C16$ ), 117.7 ( $CH_2$ ,  $C6$ ), 131.0 (CH), 131.9 (CH), 132.8 (C), 132.9 (CH), 133.3 (C), 136.9 (CH), 137.1 (C), 137.8 (CH), 140.8 (C), 141.7 (C), 148.3 (2C), 152.6 (C), 154.3 (C), 154.6 (C), 167.8 (2C,  $C24$  und  $C32$ ), 192.5 (C,  $C17/C25$ ), 193.7 ppm (C,  $C17/C25$ ); MS (EI):  $m/z$  (%) = 808 [ $M^+$ ] (15), 646 (35), 603 (81), 582 (52), 566 (100), 491 (21), 472 (68); HRMS:  $m/z$  calcd for  $C_{56}H_{40}O_6$ : 808.2819 [ $M^+$ ]; found: 808.2819.

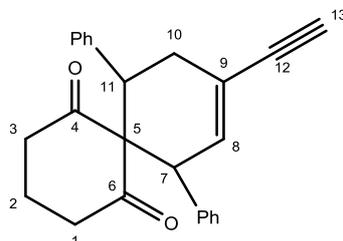
(E)-3-Phenyl-2-(1-phenylpent-1-en-4-in-3-yl)-3,5,6,7-tetrahydrobenzofuran-4(2H)-on (**59a**)



Nach Vorschrift **4.4.1 (a)** wird aus **24g** (100mg, 0.38mmol) und Cyclohexan-1,3-dion **56a** (44mg, 0.38mmol) unter Standardbedingungen (**17**, ohne Additiv) ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (DCM,  $1/4\%$  MeOH) das Isomerengemisch (1:1) **59a** (22mg, 0.06mmol, 16% d.Th.) als gelber Schaum isoliert wird.

( $C_{25}H_{22}O_2$ ):  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.93-2.04 (m, 4 H,  $CH_2$  und/oder  $CH_2$ ), 2.16-2.58 (m, 8 H,  $CH_2$  und/oder  $CH_2$ ), 2.27 (d,  $J$  = 2.4 Hz, 1 H,  $H14/H14'$ ), 2.30 (d,  $J$  = 2.5 Hz, 1 H,  $H14/H14'$ ), 3.52-3.56 (m, 1 H,  $H11/H11'$ ), 3.60-3.64 (m, 1 H,  $H11/H11'$ ), 4.28 (d,

$J = 4.0$  Hz, 1 H,  $H7/H7'$ ), 4.30 (d,  $J = 3.6$  Hz, 1 H,  $H7/H7'$ ), 4.58 (dd,  $J = 6.1, 3.9$  Hz, 1 H,  $H8/H8'$ ), 4.65 (t,  $J = 4.7$  Hz, 1 H,  $H8/H8'$ ), 5.21 (s, 1 H,  $H14/H14'$ ), 5.22 (s, 1 H,  $H14/H14'$ ), 5.98 (dd,  $J = 12.8, 7.4$  Hz, 1 H,  $H12/H12'$ ), 6.00 (dd,  $J = 11.1, 5.6$  Hz, 1 H,  $H12/H12'$ ), 6.65 (d,  $J = 15.7$  Hz, 1 H,  $H15/H15'$ ), 6.80 (d,  $J = 15.7$  Hz, 1 H,  $H15/H15'$ ), 7.02-7.29 ppm (m, 20 H,  $Ph$  und  $Ph'$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 21.7$  ( $\text{CH}_2$ ,  $C1$ ), 21.7 ( $\text{CH}_2$ ,  $C1'$ ), 23.9 ( $\text{CH}_2$ ,  $C6$ ), 23.9 ( $\text{CH}_2$ ,  $C6'$ ), 36.8 ( $\text{CH}_2$ ,  $C2$ ), 36.8 ( $\text{CH}_2$ ,  $C2'$ ), 40.3 ( $\text{CH}$ ,  $C11$  und  $C11'$ ), 47.9 ( $\text{CH}$ ,  $C7/C7'$ ), 48.1 ( $\text{CH}$ ,  $C7'/C7'$ ), 73.5 ( $\text{CH}$ ,  $C14/C14'$ ), 74.1 ( $\text{CH}$ ,  $C14'/C14'$ ), 79.7 (C,  $C13/C13'$ ) 79.9 (C,  $C13'/C13'$ ), 93.6 ( $\text{CH}$ ,  $C8/C8'$ ), 93.7 ( $\text{CH}$ ,  $C8'/C8'$ ), 116.7 (C,  $C4/C4'$ ), 116.8 (C,  $C4'/C4'$ ), 122.6 ( $\text{CH}$ ,  $C12/C12'$ ), 122.7 ( $\text{CH}$ ,  $C12'/C12'$ ), 126.4 (2CH,  $Ph/Ph'$ ), 126.5 (2CH,  $Ph/Ph'$ ), 126.9 ( $\text{CH}$ ,  $Ph/Ph'$ ), 127.0 ( $\text{CH}$ ,  $Ph/Ph'$ ), 127.2 (2CH,  $Ph/Ph'$ ), 127.2 (2CH,  $Ph/Ph'$ ), 127.8 ( $\text{CH}$ ,  $Ph/Ph'$ ), 127.9 ( $\text{CH}$ ,  $Ph/Ph'$ ), 128.1 ( $\text{CH}$ ,  $Ph/Ph'$ ), 128.6 (2CH,  $Ph/Ph'$ ), 128.6 (2CH,  $Ph/Ph'$ ), 128.7 (2CH,  $Ph/Ph'$ ), 128.7 (2CH,  $Ph/Ph'$ ), 133.9 ( $\text{CH}$ ,  $C15/C15'$ ), 134.1 ( $\text{CH}$ ,  $C15'/C15'$ ), 136.2 (C,  $Ph/Ph'$ ), 136.3 (C,  $Ph/Ph'$ ), 142.0 (C,  $Ph/Ph'$ ), 142.1 (C,  $Ph/Ph'$ ), 176.9 (C,  $C5/C5'$ ), 177.3 (C,  $C5'/C5'$ ), 194.4 (C,  $C3/C3'$ ), 194.5 ppm (C,  $C3'/C3'$ ); IR:  $\nu = 3284$  (w), 3059 (w), 3029 (w), 2946 (w), 2366 (w), 2245 (w), 1601 (m), 1494 (w), 1452 (m), 1395 (m), 1229 (m), 1203 (m), 1175 (m), 1137 (m), 1064 (m), 909 (m), 856 (w), 728 (m),  $698\text{ cm}^{-1}$  (s); MS (EI):  $m/z$  (%) = 354 [ $\text{M}^+$ ] (45), 294 (41), 263 (55), 217 (58), 213 (98), 167 (20), 149 (24), 129 (35), 115 (28), 105 (100); HRMS:  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{O}_2$ : 354.1614 [ $\text{M}^+$ ]; found: 354.1615.

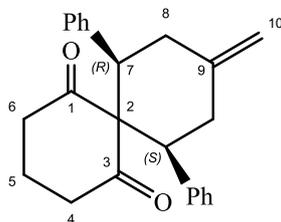
9-Ethyl-7,11-diphenylspiro[5,5]undec-8-en-4,6-dion (**60a**)

Nach Vorschrift **4.4.1 (a)** wird aus **24g** (100mg, 0.38mmol) und Cyclohexan-1,3-dion **56a** (44mg, 0.38mmol) unter Standardbedingungen (**17**, ohne Additiv) ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (DCM,  $\frac{1}{2}$ % MeOH) **60a** (12mg, 0.03mmol, 9% d.Th.) als gelber Schaum isoliert wird.

( $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{O}_2$ ):  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.73$  (quint,  $J = 6.7$  Hz, 2 H,  $H2$ ), 1.42-1.50 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.54-1.61 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.88-2.17 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.48 (ddt,  $J = 17.8, 5.5, 1.7$  Hz, 1 H,  $H10_a$ ), 2.94 (s, 1 H,  $H13$ ), 3.11 (dddd,  $J = 18.0, 11.9, 3.9, 2.4$  Hz, 1 H,  $H10_b$ ), 3.52 (dd,  $J = 11.9, 5.5$  Hz, 1 H,  $H11$ ), 4.46 (m, 1 H,  $H7$ ), 6.27 (m, 1 H,  $H8$ ), 6.98-6.99 (m, 2 H,  $Ph$ ), 7.00-7.07 (m, 2 H,  $Ph$ ), 7.20-7.25 ppm (m, 6 H,  $Ph$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.7$  ( $\text{CH}_2$ ,  $C2$ ), 33.7 ( $\text{CH}_2$ ,  $C10$ ), 41.3 ( $\text{CH}_2$ ), 42.7 ( $\text{CH}_2$ ), 48.4 ( $\text{CH}$ ,  $C11$ ), 50.7 ( $\text{CH}$ ,  $C7$ ), 69.4 (C,  $C5$ ), 76.3 ( $\text{CH}$ ,  $C13$ ), 84.2 (C,  $C12$ ), 121.0 (C,  $C9$ ), 127.5 ( $\text{CH}$ ,  $Ph$ ), 127.7 ( $\text{CH}$ ,  $Ph$ ), 128.6 (2CH,  $Ph$ ), 128.8 (2CH,  $Ph$ ), 128.8 (2CH,  $Ph$ ), 129.3 (2CH,  $Ph$ ), 136.1 ( $\text{CH}$ ,  $C8$ ), 139.1 (C,  $Ph$ ), 139.4 (C,  $Ph$ ), 210.1 (C,  $C4/C6$ ), 213.8 ppm (C,  $C4/C6$ ); IR:  $\nu = 3806$  (w), 2934 (m), 2241 (m), 2118 (m), 1711 (s), 1599 (m), 1494 (m), 1455 (m), 1377 (s), 1262 (m), 1174 (m), 1076 (m), 1032 (m), 912 (w), 753 (m), 731 (m),  $703\text{ cm}^{-1}$  (m); MS (EI):  $m/z$  (%) = 354 [ $\text{M}^+$ ]

(27), 250 (48), 182 (21), 153 (18), 122 (29); HRMS:  $m/z$  calcd for  $C_{25}H_{22}O_2$ : 354.1614 [ $M^+$ ]; found: 354.1614. Die Zuordnung der Signale erfolgte durch kombinierte Analyse von zweidimensionalen HSQC- und HMBC-Spektren.

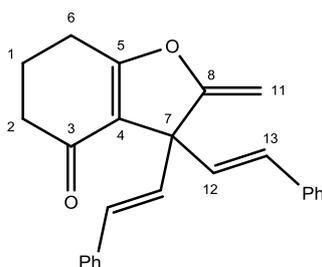
9-Methylen-7,11-diphenylspiro[5.5]undecan-1,5-dion (**61a**)



Nach Vorschrift **4.4.1 (a)** wird aus **24g** (50mg, 0.19mmol) und Cyclohexan-1,3-dion **56a** (22mg, 0.19mmol) unter Standardbedingungen (**4a**, TFA) ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/DCM, 5:1) **61a** (5mg, 0.01mmol, 8% d.Th.) als gelbes Öl isoliert wird.

( $C_{24}H_{24}O_2$ ):  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 0.52 (quint,  $J$  = 7.2 Hz, 2 H,  $H_5$ ), 1.67 (t,  $J$  = 6.4 Hz, 2 H,  $H_4/H_6$ ), 1.75 (t,  $J$  = 6.4 Hz, 2 H,  $H_4/H_6$ ), 2.29 (dd,  $J$  = 12.4, 3.1 Hz, 2 H,  $H_{8_{äq}}$ ), 3.33 (t,  $J$  = 12.6 Hz, 2 H,  $H_{8_{ax}}$ ), 3.40 (dd,  $J$  = 13.7, 2.9 Hz, 2 H,  $H_7$ ), 4.78 (t,  $J$  = 1.5 Hz, 2 H,  $H_{10}$ ), 6.95-7.01 (m, 5 H,  $Ph$ ), 7.13-7.19 ppm (m, 5 H,  $Ph$ );  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 14.5 ( $CH_2$ ,  $C_5$ ), 36.2 ( $2CH_2$ ,  $C_8$ ), 41.5 ( $CH_2$ ,  $C_4/C_6$ ), 43.3 ( $CH_2$ ,  $C_4/C_6$ ), 52.2 ( $2CH$ ,  $C_7$ ), 71.1 (C,  $C_2$ ), 109.1 ( $CH_2$ ,  $C_{10}$ ), 127.4 ( $2CH$ ,  $Ph$ ), 128.5 ( $4CH$ ,  $Ph$ ), 128.6 ( $4CH$ ,  $Ph$ ), 140.4 ( $2C$ ,  $Ph$ ), 146.8 (C,  $C_9$ ), 213.0 (C,  $C_1/C_3$ ), 213.6 ppm (C,  $C_1/C_3$ ).

8-Methylen-7,7-di((E)-styryl)-7,2,1,6-tetrahydrobenzofuran-3(2H)-on (**62a**)

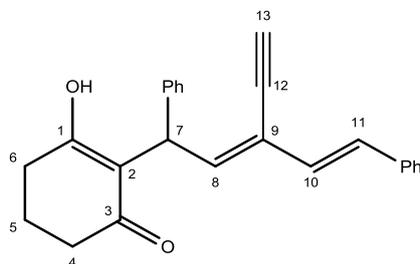


Nach Vorschrift **4.4.1 (a)** wird aus **24g** (50mg, 0.19mmol) und Cyclohexan-1,3-dion **56a** (22mg, 0.19mmol) unter Standardbedingungen (**14a**,  $Ti(O^iPr)_4$ ) ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/DCM = 1:1) **62a** (25mg, 0.07mmol, 36% d.Th.) als gelbes Öl isoliert wird.

( $C_{25}H_{22}O_2$ ):  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.04 (quint,  $J$  = 6.3 Hz, 2 H,  $H_1$ ), 2.33 (t,  $J$  = 6.0 Hz, 2 H,  $H_6$ ), 2.51 (t,  $J$  = 6.3 Hz, 2 H,  $H_2$ ), 4.39 (d,  $J$  = 2.9 Hz, 1 H,  $H_{11a}$ ), 5.07 (d,  $J$  = 2.9 Hz, 1 H,  $H_{11b}$ ), 6.43 (d,  $J$  = 16Hz, 2 H,  $H_{12}/H_{13}$ ), 6.50 (d,  $J$  = 16Hz, 2H,  $H_{12}/H_{13}$ ), 7.13-7.17 (m, 2H,  $Ph$ ), 7.20-7.17 (m, 4H,  $Ph$ ), 7.32-7.34 ppm (m, 4H,  $Ph$ );  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 21.5 ( $CH_2$ ,  $C_1$ ), 23.5 ( $CH_2$ ,  $C_6$ ), 37.3 ( $CH_2$ ,  $C_2$ ), 56.0 (C,  $C_7$ ), 91.7 ( $CH_2$ ,  $C_{11}$ ), 120.2 (C,  $C_4$ ), 126.6 ( $4CH$ ,  $Ph$ ), 127.5 ( $2CH$ ), 128.5 ( $4CH$ ,  $Ph$ ), 129.8 ( $2CH$ ), 130.5 ( $2CH$ ), 136.8 ( $2C$ ,  $Ph$ ), 163.8 (C,  $C_8$ ), 173.0 (C,  $C_5$ ), 193.4 ppm (C,  $C_3$ ); MS (EI):  $m/z$  (%) =

354 [ $M^+$ ] (100), 263 (47), 165 (20), 115 (26), 105 (40); HRMS:  $m/z$  calcd for  $C_{25}H_{22}O_2$ : 354.1614 [ $M^+$ ]; found: 354.1614.

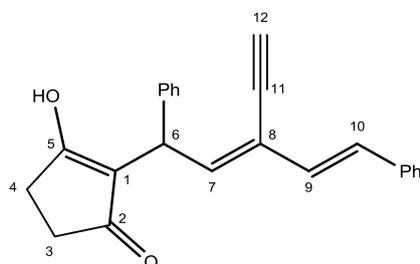
2-((2Z,4E)-3-Ethynyl-1,5-diphenylpenta-2,4-dien-1-yl)-3-hydroxycyclohex-2-en-1-on (**63a**)



**24g** (100mg, 0.38mmol) wird unter Argon in Toluol (abs.) gelöst vorgelegt, mit TFA (2mol-%) und Cyclohexan-1,3-dion **56a** (43mg, 0.38mmol) versetzt, 5h bei 100°C gerührt, auf RT abgekühlt und eingedampft. Es wird ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/EE = 2:1) **63a** (60mg, 0.17mmol, 44% d.Th.) als gelbes Öl isoliert wird.

( $C_{25}H_{22}O_2$ ):  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.40-1.51 (m, 2 H, *H5*), 1.70 (t,  $J$  = 6.1 Hz, 2 H, *H4/H6*), 1.76 (t,  $J$  = 6.0 Hz, 2 H, *H4/H6*), 3.19 (s, 1 H, 1 H, *H13*), 5.60 (d,  $J$  = 9.7 Hz, 1 H, *H7*), 6.78 (d,  $J$  = 15.7 Hz, 1 H, *H10/H11*), 6.81 (d,  $J$  = 9.7 Hz, 1 H, *H8*), 6.85 (d,  $J$  = 15.8 Hz, 1 H, *H10/H11*), 6-9.8-7.18 (m, 8 H, *Ph*), 7.27 (d,  $J$  = 7.4 Hz, 2 H, *Ph*), 8.79 ppm (s, br, 1 H, *OH*);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 20.6 ( $CH_2$ ), 22.4 ( $CH_2$ ), 36.1 ( $CH_2$ ), 40.3 (CH, *C7*), 78.6 (C, *C12*), 84.1 (CH, *C13*), 116.7 (C, *C2*), 121.9 (C, *C9*), 125.6 (CH), 126.4 (2CH), 127.2 (2CH), 127.3 (CH), 127.9 (2CH), 128.4 (2CH), 128.7 (CH), 130.4 (CH), 136.9 (C, *Ph*), 142.9 (C, *Ph*), 144.4 (CH), 188.0 (C, *C4*), 192.7 ppm (C, *C3*); IR:  $\nu$  = 4052 (w), 3285 (w), 3061 (w), 3029 (w), 2927 (w), 2109 (w), 1953 (w), 1691 (m), 1609 (m), 1493 (m), 1453 (m), 1375 (m), 1311 (m), 1220 (m), 1177 (m), 1102 (m), 1074 (m), 1029 (m), 963 (m), 908 (m), 754 (m), 728 (m), 697  $cm^{-1}$  (s). MS (EI):  $m/z$  (%) = 354 [ $M^+$ ] (92), 311 (55), 294 (39), 283 (38), 265 (39), 255 (40), 243 (54), 228 (41), 217 (73), 201 (88), 170 (100); HRMS:  $m/z$  calcd for  $C_{25}H_{22}O_2$ : 354.1615 [ $M^+$ ]; found: 354.1615.

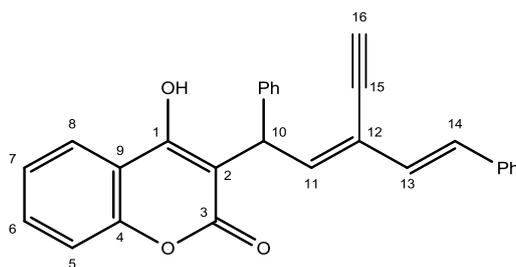
2-((2Z,4E)-3-Ethynyl-1,5-diphenylpenta-2,4-dien-1-yl)-3-hydroxycyclopent-2-en-1-on (**63b**)



**24g** (50mg, 0.19mmol) wird unter Argon in Toluol (abs.) gelöst vorgelegt, mit TFA (2mol-%) und Cyclopentan-1,3-dion **56b** (19mg, 0.19mmol) versetzt, 5h bei 100°C gerührt, auf RT abgekühlt und eingedampft. Es wird ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/DCM = 5:1) **63b** (10mg, 0.03mmol, 16% d.Th.) als gelbes Öl isoliert wird.

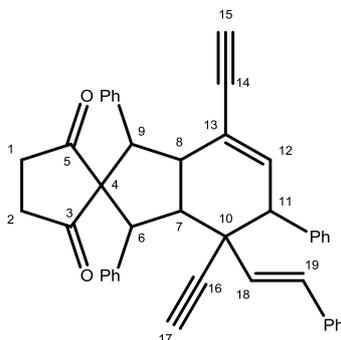
( $C_{24}H_{20}O_2$ ):  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.19-2.24 (m, 2 H,  $CH_2$ ), 2.43-2.52 (m, 2 H,  $CH_2$ ), 3.37 (s, 1 H,  $H_{12}$ ), 5.23 (d,  $J$  = 9.9 Hz, 1 H,  $H_6$ ), 6.76 (d,  $J$  = 15.8 Hz, 1 H,  $H_9/H_{10}$ ), 6.81 (d,  $J$  = 10.0 Hz, 1 H,  $H_7$ ), 6.97 (d,  $J$  = 15.8 Hz, 1 H,  $H_9/H_{10}$ ), 7.18-7.44 ppm (m, 10 H,  $Ph$ );  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 29.9 ( $CH_2$ ,  $C_4/C_5$ ), 30.9 ( $CH_2$ ,  $C_4/C_5$ ), 40.3 (CH,  $C_6$ ), 77.8 (C,  $C_{11}$ ), 84.2 (CH,  $C_{12}$ ), 117.9 (C,  $C_2$ ), 121.5 (C,  $C_8$ ), 125.4 (CH), 125.8 (CH), 126.0 (2CH), 127.1 (2CH), 127.8 (2CH), 128.1 (2CH), 128.8 (C,  $Ph$ ), 130.0 (CH), 130.4 (CH), 136.5 (C), 141.9 (CH), 196.0 (C,  $C_3$ ), 200.9 ppm (C,  $C_1$ ).

3-((2Z,4E)-3-Ethynyl-1,5-diphenylpenta-2,4-dien-1-yl)-4-hydroxy-2H-chromen-2-on (**63c**)



**24g** (50mg, 0.19mmol) wird unter Argon in Toluol (abs.) gelöst vorgelegt, mit TFA (2mol-%) und 4-Hydroxycumarin **56c** (31mg, 0.19mmol) versetzt, 5h bei 100°C gerührt, auf RT abgekühlt und eingedampft. Es wird ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/DCM = 10:1) **63c** (34mg, 0.08mmol, 45% d.Th.) als gelbes Öl isoliert wird.

( $C_{28}H_{20}O_3$ ):  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 3.36 (s, 1 H,  $H_{16}$ ), 5.72 (d,  $J$  = 9.4 Hz, 1 H,  $H_{10}$ ), 6.70 (d,  $J$  = 9.3 Hz, 1 H,  $H_{11}$ ), 6.75 (d,  $J$  = 15.7, 1 H,  $H_{13}/H_{14}$ ), 6.95 (d,  $J$  = 15.7, 1 H,  $H_{13}/H_{14}$ ), 7.8-7.10 (m, 2 H,  $Ar$ ), 7.16-7.35 (m, 9 H,  $Ar$ ), 7.42-7.46 (m, 2 H,  $Ar$ ), 7.34 ppm (d,  $J$  = 7.9 Hz, 1 H,  $Ar$ );  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 41.9 (CH,  $C_{10}$ ), 78.6 (C,  $C_{15}$ ), 85.6 (CH,  $C_{16}$ ), 107.1 (C,  $C_2$ ), 115.7 (C,  $C_9$ ), 116.5 (CH,  $C_5$ ), 123.1 (CH), 123.9 (CH), 125.3 (C), 126.7 (2CH), 127.2 (2CH), 127.3 (CH), 127.6 (CH), 127.9 (CH), 128.2 (CH), 128.6 (2CH), 129.0 (CH), 129.0 (CH), 132.0 (CH), 132.4 (CH), 133 (C), 137.8 (C), 152.7 (C), 160.0 (C), 162.4 ppm (C); IR:  $\nu$  = 3286 (w), 3062 (w), 3029 (w), 2920 (w), 2094 (w), 1956 (w), 1763 (w), 1688 (m), 1609 (m), 1494 (m), 1454 (m), 1410 (w), 1379 (w), 1307 (m), 1272 (m), 1176 (m), 1077 (m), 1031 (m), 970 (m), 755 (m), 698  $cm^{-1}$  (s); MS (EI):  $m/z$  (%) = 404 [ $M^+$ ] (7), 330 (10), 313 (21), 300 (18), 284 (26), 262 (34), 249 (100), 241 (12), 512 (11), 210 (16); HRMS:  $m/z$  calcd for  $C_{28}H_{20}O_3$ : 404.1407 [ $M^+$ ]; found: 404.1407.

(E)-4',7'-Diethinyl-1',3',5'-triphenyl-4'-styryl-1',3',3a',4',5',7a'-hexahydrospiro[cyclopentan-1,2'-inden]-2,5-dion (**64b**)

**24g** (50mg, 0.19mmol) wird unter Argon in Toluol (abs.) gelöst vorgelegt, mit TFA (2mol-%) und Cyclopentan-1,3-dion **56b** (19mg, 0.19mmol) versetzt, 5h bei 100°C gerührt, auf RT abgekühlt und eingedampft. Es wird ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/DCM = 5:1) das Diastereomerengemisch (4:1) **64b** (23mg, 0.04mmol, 22% d.Th.) als gelbes Öl isoliert wird.

*Charakteristische Peaks des Hauptisomers:*

( $C_{43}H_{34}O_2$ ):  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.30-1.60 (m, 1 H,  $CH_2$ ), 1.77-1.96 (m, 1 H,  $CH_2$ ), 2.10-2.18 (m, 2 H,  $CH_2$ ), 2.27 (s, 1 H,  $H15$ ), 2.71 (s, 1 H,  $H17$ ), 2.82 (t,  $J$  = 11.6 Hz, 1 H,  $H7$ ), 3.70 (d,  $J$  = 12.0 Hz, 1 H,  $H6$ ), 3.80-3.82 (m, 1 H,  $H8$ ), 4.02 (d,  $J$  = 10.0, 1 H,  $H11$ ), 4.05 (d,  $J$  = 7.1 Hz, 1 H,  $H9$ ), 4.43 (d,  $J$  = 15.8 Hz, 1 H,  $H18$ ), 6.14 (dd,  $J$  = 4.2, 2.7 Hz, 1 H,  $H12$ ), 6.32-6.35 (m, 2 H,  $Ph$ ), 6.46 (d,  $J$  = 15.8 Hz, 1 H,  $H19$ ), 6.98 (d,  $J$  = 7.7 Hz, 1 H,  $Ph$ ), 6.88-7.26 ppm (m, 17 H,  $Ph$ );  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 36.9 ( $CH_2$ ), 37.0 ( $CH_2$ ), 44.1 (CH), 46.2 (C,  $C10$ ), 47.1 (CH), 56.0 (2CH), 56.5 (CH,  $C6$ ), 71.4 (C,  $C4$ ), 75.6 (CH,  $C17$ ), 79.1 (CH,  $C15$ ), 81.6 (C,  $C16$ ), 84.1 (C,  $C14$ ), 121.8 (C,  $C13$ ), 126.0 (2CH,  $Ph$ ), 126.1-132.5 (6CH,  $Ph$ ), 127.7 (2CH,  $Ph$ ), 127.8 (2CH,  $Ph$ ), 128.1 (2CH,  $Ph$ ), 129.3 (2CH,  $Ph$ ), 130.5 (2CH,  $Ph$ ), 136.5 (C,  $Ph$ ), 137.2 (C,  $Ph$ ), 137.6 (C,  $Ph$ ), 137.9 (C,  $Ph$ ), 138.4 (CH,  $C12$ ), 215.2 (C,  $C3/C5$ ), 215.5 ppm (C,  $C3/C5$ );

*Charakteristische Peaks des Nebenisomers:*

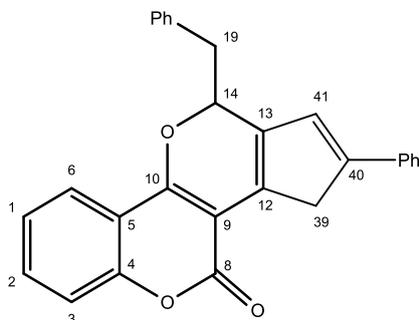
( $C_{43}H_{34}O_2$ ):  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.30-1.60 (m, 2 H,  $CH_2$ ), 2.10-2.18 (m, 2 H,  $CH_2$ ), 2.28 (s, 1 H,  $H15$ ), 2.64 (s, 1 H,  $H17$ ), 3.39 (dd,  $J$  = 10.2, 9.0 Hz, 1 H,  $H7$ ), 3.52-3.53 (m, 1 H,  $H8$ ), 4.08 (d,  $J$  = 5.2 Hz, 1 H,  $H9$ ), 4.22 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 1 H,  $H6$ ), 5.23 (d,  $J$  = 15.6 Hz, 1 H,  $H18$ ), 5.99 (d,  $J$  = 14.6 Hz, 1 H,  $H19$ ), 6.40 (t,  $J$  = 2.8 Hz, 1 H,  $H12$ ), 6.91-7.52 ppm (m, 20 H,  $Ph$ );  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 36.5 ( $CH_2$ ), 36.7 ( $CH_2$ ), 42.1 (CH), 49.4 (CH), 50.3 (C), 52.4 (CH), 56.3 (CH), 58.7 (CH), 74.3 (C), 78.6 (C), 82.5 (C), 83.1 (C), 122.7 (C,  $C13$ ), 126.1-132.5 (20CH,  $Ph$ ), 136.9 (C), 138.2 (C), 139.7 (C), 140.4 (C), 215.8 (C), 216.7 ppm (C);

*Isomerengemisch:*

IR:  $\nu$  = 4051 (w), 3288 (w), 3060 (w), 3028 (w), 2921 (w), 2100 (w), 1948 (w), 1718 (m), 1648 (w), 1609 (m), 1494 (m), 1453 (m), 1415 (w), 1308 (w), 1239 (m), 1203 (m), 1177 (m), 1030 (m), 970 (m), 910 (w), 746 (m), 698  $cm^{-1}$ (s); MS (ED):  $m/z$  (%) = 582 (25), 491 (15), 395 (100), 305 (17), 243 (14), 228 (12), 215 (12), 187 (23); HRMS:  $m/z$  calcd for  $C_{24}H_{20}O_2$ :

582.2554 [ $M^+$ ]; found: 582.2553. Die Zuordnung der Signale erfolgte durch kombinierte Analyse von zweidimensionalen H,H-COSY-, HSQC- und HMBC-Spektren.

11-Benzyl-2-phenyl-3,11-dihydro-4H-cyclopenta[4,5]pyrano[3,2-c]chromen-4-on (**65c**)



Nach Vorschrift **4.4.1 (a)** wird aus **24g** (100mg, 0.38mmol) und 4-Hydroxycumarin **56c** (62mg, 0.38mmol) unter Standardbedingungen (ohne Additiv) ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/DCM = 1:1) **65c** (33mg, 0.08mmol, 15% d.Th.) als hellgelber Schaum isoliert wird.

( $C_{28}H_{20}O_3$ ):  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 3.13 (s, 1 H,  $H_{39a}$ ), 3.14 (d,  $J$  = 1.6 Hz, 1 H,  $H_{39b}$ ), 3.86 (ddd,  $J$  = 23.4, 2.2, 1.0 Hz, 1 H,  $H_{19a}$ ), 4.00 (dt,  $J$  = 23.3, 1.0 Hz, 1 H,  $H_{19b}$ ), 5.78 (td,  $J$  = 6.9, 1.2 Hz, 1 H,  $H_{14}$ ), 6.53 (s, 1 H,  $H_{41}$ ), 7.09-7.28 (m, 5 H,  $Ar$ ), 7.40-7.43 (m, 2 H,  $Ar$ ), 7.47-7.49 (m, 3 H,  $Ar$ ), 7.57 (dd,  $J$  = 7.9, 1.3 Hz, 2 H,  $Ar$ ), 7.87 (dd,  $J$  = 7.9, 1.4 Hz, 1 H,  $Ar$ ), 7.96 ppm (dd,  $J$  = 7.9, 1.4 Hz, 1 H,  $H_{3/H6}$ );  $^{13}C$  NMR (150 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 41.3 ( $CH_2$ ,  $C_{19}/C_{39}$ ), 42.8 ( $CH_2$ ,  $C_{19}/C_{39}$ ), 80.0 (CH,  $C_{14}$ ), 101.4 (C,  $C_9$ ), 115.3 (C,  $C_5$ ), 116.6 (CH,  $C_3$ ), 122.7 (CH,  $Ar$ ), 123.9 (CH,  $Ar$ ), 124.0 (CH,  $Ar$ ), 125.1 (2CH,  $Ph$ ), 16.9 (CH,  $Ar$ ), 127.3 (CH,  $Ar$ ), 128.3 (2CH,  $Ph$ ), 128.7 (2CH,  $Ph$ ), 129.8 (2CH,  $Ar$ ), 131.4 (2CH,  $Ph$ ), 135.4 (C), 135.4 (C), 135.5 (C), 148.3 (C), 152.6 (C), 156.3 (C,  $C_{10}$ ), 159.9 ppm (C,  $C_8$ ); IR:  $\nu$  = 3028 (w), 2960 (w), 2925 (w), 2596 (w), 2101 (w), 1713 (m), 1652 (m), 1603 (m), 1563 (m), 1492 (m), 1453 (m), 1408 (w), 1317 (m), 1260 (m), 1214 (w), 1182 (w), 1156 (w), 1093 (m), 1028 (m), 906 (w), 864 (w), 800 (m), 753 (s), 728 (m), 696  $cm^{-1}$  (m); MS (EI):  $m/z$  (%) = 404 [ $M^+$ ] (17), 402 (34), 315 (18), 313 (28), 301 (18), 264 (100), 167 (18), 162 (63); HRMS:  $m/z$  calcd for  $C_{28}H_{20}O_3$ : 404.1407 [ $M^+$ ]; found: 404.1407.

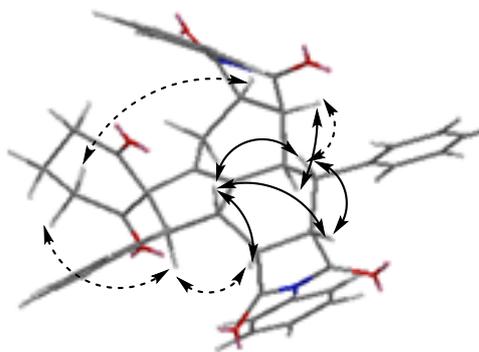
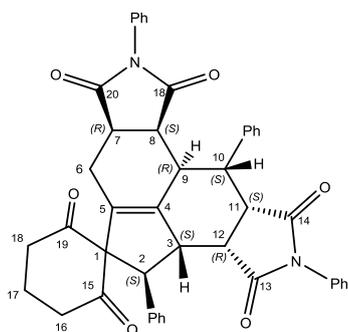
## 4.4.2 Synthesen zur DTDA-Reaktion

### (a) Allgemeine Vorschrift

- (a) Domino-Reaktion: Der Katalysator **3a** (0.02eq) wird unter Argon in Toluol abs. (0.5ml/mmol) gelöst vorgelegt, mit TFA (0.02eq) versetzt, 5min bei RT gerührt, mit **24g** (1eq), dem 1,3-Dion **56a** (1eq) und dem Dienophil (0.5-2eq) versetzt, 5h bei 100°C unter Argon (Standardbedingungen) oder 5min bei 200°C unter Mikrowellenbestrahlung (Mikrowellenbedingungen) gerührt, eingedampft und am HV getrocknet.
- (b) Sequenzielle Reaktion: Der Katalysator **3a** (0.02eq) wird unter Argon in Toluol abs. (0.5ml/mmol) gelöst vorgelegt, mit TFA (0.02eq) versetzt, 5min bei RT gerührt, mit **24g** (1eq) und dem 1,3-Dion **56a** (1eq) versetzt, für x min bei 100°C unter Argon gerührt, mit dem Dienophil (1eq) versetzt, weitere (5h- x min) bei 100°C gerührt, eingedampft und am HV getrocknet.

## (b) Synthesen

(3a'R,3b'S,4'S,6a'R,9a'S,9b'R,10'S,10a'S)-2',4',8',10'-Tetraphenyl-3b',4',6',6a',9a',9b',10',10a'-octahydro-1'H-spiro[cyclohexan-1,5'-pyrrolo[3',4':5,6]indeno[1,7-ef]isoindol]-1',2,3',6,7',9'(2'H,3a'H,8'H)-hexaon (**67a**)



Haupt ds (Energetisch minimalisiertes Model, MM2 Feldverstärkung) mit stärksten NOE's (durchgezogen) und schwachen NOE's (gestrichelt)

Nach Vorschrift **4.4.2 (b)** wird aus **24g** (100mg, 0.38mmol), Cyclohexan-1,3-dion **56a** (43mg, 0.38mmol) und NPM **66a** (66mg, 0.38mmol) ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (DCM,  $1/2\%$  MeOH) das Isomerengemisch (5:1) **67a** (113mg, 0.16mmol, 42% d.Th.) als hellgelber Schaum isoliert wird.

Hauptisomer:

( $C_{45}H_{36}N_2O_6$ ):  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.44-1.55 (m, 3 H, *H16a*, *H17a* und *H18a*), 1.56-1.61 (m, 1 H, *H17b*), 2.05 (dd,  $J$  = 16.2, 5.9 Hz, 1 H, *H6a*), 2.14 (dt,  $J$  = 16.2, 11.2 Hz, 1 H, *H6b*), 2.27-2.34 (m, 1 H, *H16b*), 2.52-2.55 (m, 1 H, *H18b*), 2.92 (ddd,  $J$  = 11.0, 8.0, 6.1 Hz, 1 H, *H7*), 3.03 (dd,  $J$  = 9.3, 6.3 Hz, 1 H, *H12*), 3.09 (dd,  $J$  = 8.0, 2.9 Hz, 1 H, *H8*), 3.34 (dd,  $J$  = 9.0, 6.0 Hz, 1 H, *H11*), 3.45 (dd,  $J$  = 13.5, 2.9 Hz, 1 H, *H9*), 3.57 (dd,  $J$  = 13.5, 5.9 Hz, 1 H, *H10*), 3.72-3.74 (m, 1 H, *H3*), 4.53 (d,  $J$  = 10.7 Hz, 1 H, *H2*), 7.16-7.17 (m, 2 H, *Ph*), 7.22-7.23 (m, 5 H, *Ph*), 7.28-7.53 ppm (m, 13 H, *Ph*);  $^{13}C$  NMR (150 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 17.1 ( $CH_2$ , *C17*), 26.9 ( $CH_2$ , *C6*), 31.3 ( $CH$ , *C9*), 39.8 ( $CH$ , *C12*), 40.0 ( $CH_2$ , *C16*), 40.7 ( $CH_2$ , *C18*), 41.4 ( $CH$ , *C7*), 43.9 ( $CH$ , *C8*), 45.6 ( $CH$ , *C3*), 47.6 ( $CH$ , *C11*), 47.8 ( $CH$ , *C10*), 58.9 ( $CH$ , *C2*), 84.0 (C, *C1*), 126.4 (2CH, *Ph*), 126.5 (2CH, *Ph*), 127.9 (CH, *Ph*), 128.2 (2CH, *Ph*), 128.6 (CH, *Ph*), 128.6 (CH, *Ph*), 128.8 (CH, *Ph*), 129.1 (4CH, *Ph*), 129.2 (2CH, *Ph*), 129.3 (2CH, *Ph*), 130.4 (2CH, *Ph*), 131.6 (C, *Ph*), 131.6 (C, *Ph*), 132.5 (C, *C5*), 135.7 (C, *Ph*), 135.9 (C, *Ph*), 141.9 (C, *C4*), 174.3 (C, *C13*), 175.4 (C, *C14*), 176.9 (C, *C18*), 177.2 (C, *C20*), 208.5 (C, *C15*), 208.9 ppm (C, *C19*); IR:  $\nu$  = 3030 (w), 2957 (m), 2926 (m), 2855 (m), 2374 (w), 2321 (w), 1715 (s), 1598 (m), 1499 (m), 1455 (m), 1381 (m), 1287 (m), 1174 (m), 1078 (m), 1028 (w), 751 (m), 731 (m), 699  $cm^{-1}$  (m); MS (EI):  $m/z$  (%) = 700 [ $M^+$ ] (100), 527 (73); HRMS:  $m/z$  calcd for  $C_{45}H_{36}N_2O_6$ : 700.2569 [ $M^+$ ]; found: 700.2568.  $^1H^1H$ -COSY (600 MHz,  $CDCl_3$ ) cross peaks: *H2* / *H3*, *H3* / *H12*, *H12* / *H11*, *H11* / *H10*, *H10* / *H9*, *H9* / *H8*, *H8* / *H7*, *H7* / *H6*;  $^1H^1H$ -NOESY (600 MHz,  $CDCl_3$ ) cross peaks: *H2* / *H12* (w), *H2* / *H16* (w), *H3* / *H10*, *H3* / *H11*, *H3* / *H12*, *H11* / *H10*, *H10* / *H8* (w), *H9* / *H8*, *H7* / *H16* (w);

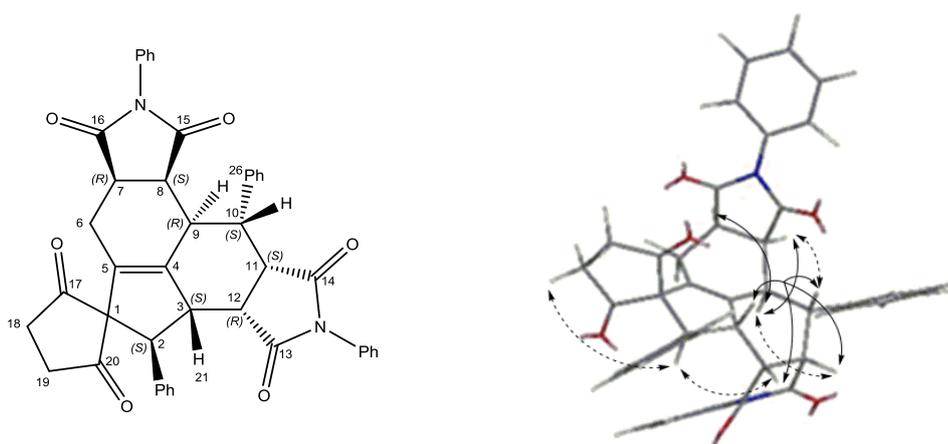
TOCSY (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) cross peaks: *H2* / *H3*, *H12* / *H11*, *H11* / *H10*, *H10* / *H9*, *H8* / *H7*, *H7* / *H6*; Weitere Korrelationen wurden über HCQC- und HMBC-Spektren bestimmt.

*Charakteristischer Peak des Nebenisomers:*

4.20 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H, *H2*`).

Das Isomerenverhältnis von 3:2:2 wurde dem Rohspektrum durch Integration der Peaks bei 4.20, 4.53 und 4.91 ppm im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum bestimmt.

(3*a*'*R*,3*b*'*S*,4'*S*,6*a*'*R*,9*a*'*S*,9*b*'*R*,10'*S*,10*a*'*S*)-2',4',8',10'-Tetraphenyl-3*b*',4',6',6*a*',9*a*',9*b*',10',10*a*'-octahydro-1'-H-spiro[cyclopentan-1,5'-pyrrolo[3',4':5,6]indeno[1,7-ef]isoindol]-1',2,3',5,7',9'(2'*H*,3*a*'*H*,8'*H*)-hexaon (**67b**)



Haupt ds (Energetisch minimalisiertes Model, MM2 Feldverstärkung) mit starken NOE's (durchgezogen) und schwachen NOE's (gestrichelt)

Nach Vorschrift **4.4.2 (a)** wird aus **24g** (100mg, 0.38mmol), Cyclopentan-1,3-dion **56b** (43mg, 0.38mmol) und NPM **66a** (132mg, 0.76mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (DCM, 1/2% MeOH) das Isomerengemisch **67b** (81mg, 0.12mmol, 30% d.Th.) als gelber FS isoliert wird.

*Hauptisomer:*

(C<sub>44</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>): <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.03-2.08 (m, 2 H, *H6*), 2.30-2.50 (m, 4 H, *H18* und *H19*), 2.80-2.87 (m, 1 H, *H7*), 3.06 (dd, *J* = 8.0, 2.9 Hz, 1 H, *H8*), 3.12 (dd, *J* = 9.0, 6.2 Hz, 1 H, *H12*), 3.38 (dd, *J* = 9.1, 6.1 Hz, 1 H, *H11*), 3.40-3.44 (m, 1 H, *H9*), 3.60 (dd, *J* = 13.5, 6.1 Hz, 1 H, *H10*), 3.89-3.96 (m, 1 H, *H3*), 4.68 (d, *J* = 11.1 Hz, 1 H, *H2*), 7.11-7.46 (m, 18 H, *Ph*), 7.62 (d, *J* = 3.3 Hz, 1 H, *Ph*), 7.63 ppm (d, *J* = 2.3 Hz, 1 H, *Ph*); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 25.9 (CH<sub>2</sub>, *C6*), 31.4 (CH, *C9*), 36.8 (CH<sub>2</sub>, *C18/C19*), 36.9 (CH<sub>2</sub>, *C18/C19*), 39.7 (CH, *C12*), 41.1 (CH, *C7*), 43.4 (CH, *C8*), 43.9 (CH, *C3*), 47.6 (CH, *C11*), 47.8 (CH, *C10*), 59.3 (CH, *C2*), 77.5 (C, *C1*), 126.3 (2CH, *Ph*), 126.5 (2CH, *Ph*), 126.7 (CH, *Ph*), 127.0 (CH, *Ph*), 128.3 (2CH, *Ph*), 128.4 (2CH, *Ph*), 128.7 (2CH, *Ph*), 129.0 (2CH, *Ph*), 129.2 (2CH, *Ph*), 129.2 (2CH, *Ph*), 130.3 (CH, *Ph*), 130.6 (C), 130.9 (CH, *Ph*), 131.4 (C), 131.5 (C), 134.6 (C), 135.5 (C), 145.4 (C, *C4*), 174.2 (C, *C14*), 175.3 (C, *C13*), 176.5 (C, *C16*), 177.0 (C, *C15*), 213.7 (C, *C17*), 214.4 ppm (C, *C20*);

*Charakteristische Peaks des Nebenisomers:*

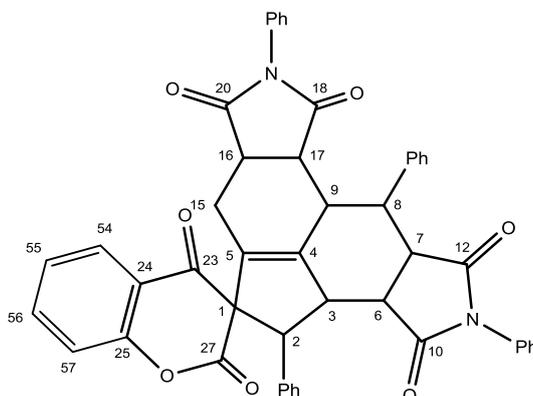
(C<sub>44</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>): <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 24.9 (CH<sub>2</sub>`), 34.5 (CH`), 36.6 (CH<sub>2</sub>`), 36.4 (CH<sub>2</sub>`), 40.2 (CH`), 40.5 (CH`), 42.7 (CH`), 44.8 (CH`), 48.0 (CH`), 59.7 (CH`), 131.4 (C`),

131.8 (C<sup>^</sup>), 133.3 (C<sup>^</sup>), 135.2 (C<sup>^</sup>), 137.5 (C<sup>^</sup>), 144.6 (C, C4<sup>^</sup>), 174.9 (C<sup>^</sup>), 175.7 (C<sup>^</sup>), 175.9 (C<sup>^</sup>), 178.0 (C<sup>^</sup>), 212.7 (C<sup>^</sup>), 214.1 ppm (C<sup>^</sup>);

Isomerenmischung:

IR:  $\nu$  = 3450 (w), 3053 (w), 3027 (w), 2922 (w), 2128 (w), 1707 (m), 1650 (m), 1625 (m), 1595 (m), 1494 (w), 1447 (m), 1380 (m), 1340 (m), 1284 (m), 1190 (m), 1157 (m), 1100 (m), 980 (m), 924 (m), 884 (w), 759 (m), 693 cm<sup>-1</sup> (m); MS (EI):  $m/z$  (%) = 686 [ $M^+$ ] (100), 513 (53); HRMS:  $m/z$  calcd for C<sub>44</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: 686.2411 [ $M^+$ ]; found: 686.2411. <sup>1</sup>H<sup>1</sup>H-COSY (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) cross peaks: H2 / H3, H3 / H12, H12 / H11, H11 / H10, H10 / H9, H9 / H8, H8 / H7, H7 / H6; <sup>1</sup>H<sup>1</sup>H-NOESY (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) cross peaks: H2 / H12 (w), H2 / H19 (w), H3 / H10, H3 / H11, H3 / H12, H10 / H8 (w), H9 / H8, H9 / H7, H9 / H11 (w); TOCSY (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) cross peaks: H2 / H3, H12 / H11, H11 / H10, H8 / H7, H7 / H6; Weitere Korrelationen wurden über HCQC- und HMBC-Spektren bestimmt.

2',4',8',10'-Tetraphenyl-3b',4',6',6a',9a',9b',10',10a'-octahydro-1'H-spiro[chroman-3,5'-pyrrolo[3',4':5,6]indeno[1,7-ef]isoindol]-1',2,3',4,7',9'(2'H,3a'H,8'H)-hexaon (**67c**)



Nach Vorschrift **4.4.2 (b)** wird aus **24g** (100mg, 0.38mmol), 4-Hydroxycumarin **56c** (62mg, 0.38mmol) und N-Phenylmaleinimid **66a** (66mg, 0.38mmol) ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (DCM, 1/2% MeOH) das Isomerenmischung **67c** (63mg, 0.08mmol, 22% d.Th.) als oranger FS isoliert wird.

(C<sub>48</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>): <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.20-2.40 (m, 2 H, H15), 3.06-3.13 (m, 2 H, H6/H16), 3.13-3.19 (m, 1 H, H17), 3.38-3.42 (m, 1 H, H7), 3.49-3.56 (m, 1 H, H9), 3.56-3.63 (m, 1 H, H8), 3.93-3.99 (m, 1 H, H3), 4.72 (d, J = 10.8 Hz, 1 H, H2), 6.53 (dd, J = 8.3, 0.6 Hz, 1 H, H57/H57<sup>^</sup>), 6.56 (dd, J = 8.3, 0.7 Hz, 1 H, H57/H57<sup>^</sup>), 6.72-7.61 (m, 44 H, Ar und Ar<sup>^</sup>), 7.76 (dd, J = 7.8, 1.6 Hz, 1 H, CH/CH<sup>^</sup>), 7.83 ppm (dd, J = 7.8, 1.6 Hz, 1 H, CH/CH<sup>^</sup>); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 25.9 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub><sup>^</sup>), 26.2 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub><sup>^</sup>), 31.4 (CH, C9), 35.5 (CH/CH<sup>^</sup>), 39.7 (CH, C7/C12), 41.3 (CH, C7/C12), 41.3 (CH/CH<sup>^</sup>), 42.7 (CH/CH<sup>^</sup>), 43.7 (CH/CH<sup>^</sup>), 44.6 (CH, C3), 45.9 (CH/CH<sup>^</sup>), 45.9 (CH, C8), 47.5 (CH/CH<sup>^</sup>), 47.6 (CH/CH<sup>^</sup>), 47.9 (CH/CH<sup>^</sup>), 49.7 (CH/CH<sup>^</sup>), 60.8 (CH, C2), 64.4 (CH/CH<sup>^</sup>), 76.1 (2C, C1 und C1<sup>^</sup>), 116.8 (CH, C57/C57<sup>^</sup>), 117.0 (CH, C57/C57<sup>^</sup>), 119.6 (C, C24/C24<sup>^</sup>), 119.9 (C, C24/C24<sup>^</sup>), 125.0 (CH, Ph/Ph<sup>^</sup>), 125.2 (CH, Ph/Ph<sup>^</sup>), 125.7 (2CH, Ph/Ph<sup>^</sup>), 126.2 (2CH, Ph/Ph<sup>^</sup>), 126.3 (2CH, Ph/Ph<sup>^</sup>), 126.4 (CH, Ph/Ph<sup>^</sup>), 126.5 (2CH, Ph/Ph<sup>^</sup>), 126.5 (CH, Ph/Ph<sup>^</sup>), 126.5 (CH, Ph/Ph<sup>^</sup>),

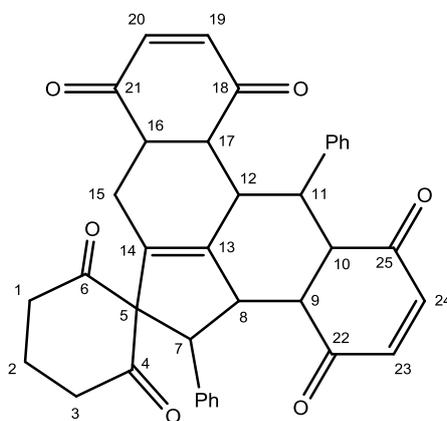
126.6 (CH, *Ph/Ph'*), 127.3 (CH, *Ph/Ph'*), 127.9 (CH, *Ph/Ph'*), 128.0 (CH, *Ph/Ph'*), 128.3 (4CH, *Ph/Ph'*), 128.4 (2CH, *Ph/Ph'*), 128.5 (2CH, *Ph/Ph'*), 128.6 (2CH, *Ph/Ph'*), 128.7 (2CH, *Ph/Ph'*), 128.8 (CH, *Ph/Ph'*), 128.8 (2CH, *Ph/Ph'*), 129.1 (2CH, *Ph/Ph'*), 129.1 (2CH, *Ph/Ph'*), 129.2 (4CH, *Ph/Ph'*), 129.2 (CH, *Ph/Ph'*), 129.3 (CH, *Ph/Ph'*), 129.6 (C/C'), 130.1 (C/C'), 130.3 (2CH, *Ph/Ph'*), 131.4 (C/C'), 131.5 (C/C'), 131.5 (C/C'), 131.5 (C/C'), 133.2 (C/C'), 134.2 (C/C'), 135.4 (C/C'), 137.0 (CH, *CH/CH'*), 137.4 (CH, *CH/CH'*), 138.7 (C/C'), 144.1 (C, *C4/C4'*), 145.0 (C, *C4/C4'*), 154.3 (C, *C25/C25'*), 154.6 (C, *C25/C25'*), 166.9 (C, *C27/C27'*), 167.1 (C, *C27/C27'*), 174.1 (C/C'), 174.1 (C/C'), 175.4 (C/C'), 175.9 (C/C'), 176.3 (C/C'), 176.4 (C/C'), 175.5 (C/C'), 177.1 (C/C'), 192.1 (C, *C23/C23'*), 192.6 ppm (C, *C23/C23'*); IR:  $\nu = 3700$  (w), 2930 (m), 2864 (m), 2053 (m), 2019 (m), 1966 (m), 1776 (w), 1709 (s), 1598 (m), 1609 (m), 1457 (m), 1413 (m), 1371 (s), 1310 (m), 1169 (m), 1080 (m), 1041 (m), 952 (w), 908 (w), 757 (m), 727 (m), 694  $\text{cm}^{-1}$  (m); MS (EI):  $m/z$  (%) = 750 [ $M^+$ ] (100), 659 (34), 630 (27), 576 (25), 455 (23); HRMS:  $m/z$  calcd for  $C_{48}H_{34}N_2O_7$ : 750.2361 [ $M^+$ ]; found: 750.2361. Die Zuordnung der Signale erfolgte durch kombinierte Analyse von zweidimensionalen H,H-COSY-, HSQC- und HMBC-Spektren.

*Charakteristische Peaks der Nebenisomere:*

3.90 (d,  $J = 9.5$  Hz, 1 H,  $H2''$ ), 4.20 (d,  $J = 9.7$  Hz, 1 H,  $H2'''$ ), 4.99 (d,  $J = 10.9$  Hz, 1 H,  $H2''''$ ),

Das Isomerenverhältnis von 2:3:3:4 wurde dem Rohspektrum durch Integration der  $H2$ -peaks bei 3.90, 4.20, 4.72 und 4.99 ppm im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum bestimmt.

5',12'-Diphenyl-4b',5',7',7a',11a',11b',12',12a'-octahydro-1'H-spiro[cyclohexan-1,6'-cyclopenta[gh]tetraphen]-1',2,4',6,8',11'(4a'H)-hexaon (**67d**)



Nach Vorschrift **4.4.2 (b)** wird aus **24g** (100mg, 0.38mmol), Cyclohexan-1,3-dion **56a** (62mg, 0.38mmol) und *p*-Benzochinon **66b** (42mg, 0.38mmol) ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/EE = 10:1 bis 1:1) das Isomerengemisch **67d** (31mg, 0.05mmol, 14% d.Th.) als beiges Öl isoliert wird.

*Hauptisomer:*

( $C_{37}H_{30}O_6$ ):  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.41$ -1.52 (m, 2 H,  $H2$ ), 1.62-1.72 (m, 1 H,  $H15a$ ), 2.16-2.35 (m, 2 H,  $H1/H3$ ), 2.44-2.59 (m, 3 H,  $H1/H3$  und  $H15b$ ), 2.93-2.98 (m, 1 H,  $H9$ ), 3.08-3.17 (m, 2 H,  $H8$  und  $H16$ ), 3.20-3.29 (m, 3 H,  $H10$  und  $H12$  und  $H17$ ), 3.65 (dd,  $J = 13.0, 6.1$  Hz, 1 H,  $H11$ ), 3.76 (d,  $J = 9.6$  Hz, 1 H,  $H7$ ), 5.92 (dd,  $J = 10.3, 0.8$  Hz, 1 H,

*H24*), 5.99 (dd,  $J = 10.3, 1.1$  Hz, 1 H, *H23*), 6.42 (d,  $J = 10.3$ , 1 H, *H19/H20*), 6.50 (d,  $J = 10.3$ , 1 H, *H19/H20*), 7.06-7.29 ppm (m, 10 H, *Ph*);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.4$  ( $\text{CH}_2$ , *C2*), 22.5 ( $\text{CH}_2$ , *C15*), 36.8 ( $\text{CH}$ , *C12*), 40.3 ( $\text{CH}_2$ , *C1/C3*), 40.6 ( $\text{CH}_2$ , *C1/C3*), 42.9 ( $\text{CH}$ , *C11*), 48.7 ( $\text{CH}$ , *C8/C16*), 49.1 ( $\text{CH}$ , *C8/C16*), 52.1 ( $\text{CH}$ , *C17*), 53.9 ( $\text{CH}$ , *C9*), 56.5 ( $\text{CH}$ , *C10*), 61.7 ( $\text{CH}$ , *C7*), 82.9 (C, *C5*), 127.5 ( $\text{CH}$ , *Ph*), 128.0 ( $\text{CH}$ , *Ph*), 128.2 ( $\text{CH}$ , *Ph*), 128.5 ( $\text{CH}$ , *Ph*), 128.6 (2CH, *Ph*), 128.8 (2CH, *Ph*), 128.9 ( $\text{CH}$ ), 129.1 ( $\text{CH}$ ), 132.1 (C, *C13*), 135.7 (C, *C14*), 137.5 ( $\text{CH}$ , *C19/C20*), 138.9 ( $\text{CH}$ , *C24*), 140.3 ( $\text{CH}$ , *C23*), 140.7 ( $\text{CH}$ , *C19/C20*), 196.9 (C), 197.3 (2C), 197.5 (C), 208.3 (C, *C4*), 209.2 ppm (C, *C6*);

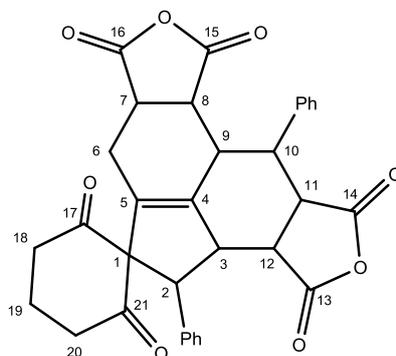
*Charakteristische Peaks des Nebenisomers:*

( $\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{O}_6$ ):  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 16.9 ( $\text{CH}_2$ , *C2'*), 26.2 ( $\text{CH}_2$ , *C15'*), 32.9 ( $\text{CH}'$ ), 40.2 ( $\text{CH}_2'$ ), 40.6 ( $\text{CH}_2$ , *CH'*), 43.4 ( $\text{CH}'$ ), 46.3 ( $\text{CH}'$ ), 48.7 ( $\text{CH}'$ ), 48.8 ( $\text{CH}'$ ), 54.7 ( $\text{CH}'$ ), 59.6 ( $\text{CH}$ , *C7'*), 83.6 (C, *C5'*), 131.9 (C'), 136.3 (C'), 136.9 (C'), 138.4 ( $\text{CH}'$ ), 140.7 (C'), 140.9 ( $\text{CH}'$ ), 141.5 (2CH'), 142.7 (C'), 142.7 ( $\text{CH}'$ ), 197.5 (C'), 198.5 (C'), 199.0 (C'), 199.4 (C'), 208.5 (C, *C6'*), 208.8 ppm (C, *C4'*);

*Isomerengemisch:*

IR:  $\nu = 3053$  (m), 3027 (m), 2248 (m), 2121 (m), 1650 (s), 1625 (s), 1594 (s), 1447 (m), 1332 (s), 1283 (s), 1259 (s), 1190 (s), 1098 (s), 1076 (s), 1028 (s), 980 (s), 923 (m), 884 (m), 849 (m), 760 (s), 728 (s),  $695\text{ cm}^{-1}$  (m); MS (EI):  $m/z$  (%) = 570 [ $\text{M}^+$ ] (87), 542 (27), 479 (8), 466 (26), 461 (100), 422 (25), 372 (17), 329 (20); HRMS:  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{O}_6$ : 570.2037 [ $\text{M}^+$ ]; found: 570.2037. Die Zuordnung der Signale erfolgte durch kombinierte Analyse von zweidimensionalen H,H-COSY-, HSQC- und HMBC-Spektren.

4,10-Diphenyl-3b,4,6,6a,9a,9b,10,10a-octahydro-1H-spiro[acenaphtho[3,4-c:6,7-c']difuran-5,1'-cyclohexan]-1,2',3,6',7,9(3aH)-hexaon (**67e**)

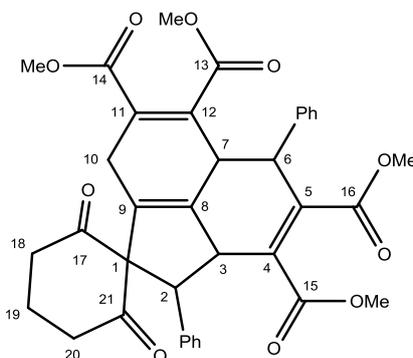


Nach Vorschrift **4.4.2 (b)** wird aus **24g** (100mg, 0.38mmol), Cyclohexan-1,3-dion **56a** (62mg, 0.38mmol) und Maleinsäureanhydrid **66c** (37mg, 0.38mmol) ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/EE = 10:1 bis 1:1) das Isomerengemisch **67e** (59mg, 0.1mmol, 28% d.Th.) als gelbes, hochviskoses Öl isoliert wird.

( $\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{O}_8$ ):  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.39$ -1.65 (m, 1 H, *H19a*), 1.58-1.65 (m, 1 H, *H19b*), 2.00-2.01 (m, 1 H, *H6a*), 2.27-2.28 (m, 2 H, *H20*), 2.30-2.39 (m, 1 H, *H6b*), 2.57-2.58 (m, 2 H, *H18*), 3.02-3.05 (m, 2 H, *H7 und H8*), 3.06-3.09 (m, 1 H, *H9*), 3.10-3.11 (m, 1 H, *H10*), 3.19-3.22 (m, 1 H, *H11*), 3.30-3.35 (m, 1 H, *H3*), 3.62 (d,  $J = 9.3$  Hz, 1 H, *H2*), 3.69-3.74 (m, 1 H, *H12*), 7.04-7.37 ppm (m, 10 H, *Ph*);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.9$

(CH<sub>2</sub>, C19), 25.4 (CH<sub>2</sub>, C6), 35.8 (CH, C9), 40.3 (CH<sub>2</sub>, C18/C20), 40.5 (CH<sub>2</sub>, C18/C20), 41.2 (CH, C7/C8), 43.7 (CH, C7/C8), 45.5 (CH, C10), 45.8 (CH, C11), 46.7 (CH, C3), 49.5 (CH, C12), 63.1 (CH, C2), 84.8 (C, C1), 128.5 (CH, Ph), 128.7 (CH, Ph), 128.8 (CH, Ph), 128.9 (CH, Ph), 129.0 (CH, Ph), 129.1 (CH, Ph), 129.2 (CH, Ph), 129.4 (2CH, Ph), 129.5 (CH, Ph), 132.9 (C, Ph), 135.3 (C, Ph), 137.1 (C, C5), 141.4 (C, C4), 168.7 (C), 170.8 (C), 171.0 (C), 171.4 (C), 208.5 (C, C17), 209.1 ppm (C, C21); IR:  $\nu$  = 3060 (m), 3029 (m), 1774 (s), 1688 (s), 1609 (s), 1588 (m), 1494 (m), 1479 (w), 1459 (m), 1307 (s), 1242 (m), 1218 (m), 1176 (m), 1148 (m), 1030 (w), 1001 (w), 963 (m), 912 (m), 755 (m), 729 (m), 699 cm<sup>-1</sup> (s); MS (EI):  $m/z$  (%) = 550 [M<sup>+</sup>] (100), 522 (42), 494 (19), 450 (18), 372 (17), 354 (21), 329 (25); HRMS:  $m/z$  calcd for C<sub>33</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>: 550.1622 [M<sup>+</sup>]; found: 550.1622. Die Zuordnung der Signale erfolgte durch kombinierte Analyse von zweidimensionalen H,H-COSY-, HSQC- und HMBC-Spektren.

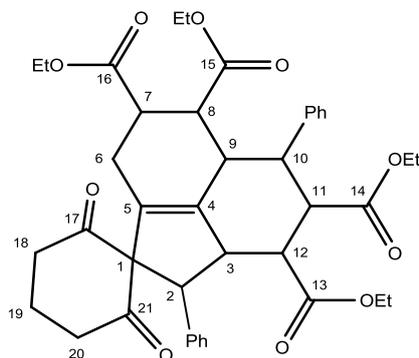
Tetramethyl-2',6'-dioxo-2,5-diphenyl-2a,5a,8-tetrahydro-2H-spiro[acenaphthylen-1,1'-cyclohexan]-3,4,6,7-tetracarboxylat (**67f**)



Nach Vorschrift **4.4.2 (b)** wird aus **24g** (100mg, 0.38mmol), Cyclohexan-1,3-dion **56a** (62mg, 0.38mmol) und Dimethylacetylendicarboxylat **66d** (42mg, 0.38mmol) ein Rohprodukt erhalten, in dem **67f** detektiert wurde. **67f** oxidiert an der Luft zu **71f**. Folgende charakteristische Peaks von **67f** wurden im Rohspektrum detektiert:

(C<sub>37</sub>H<sub>34</sub>O<sub>10</sub>): <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 16.3 (CH<sub>2</sub>, C19), 17.2 (CH<sub>2</sub>, C10), 40.0 (CH<sub>2</sub>, C18/C20), 40.3 (CH<sub>2</sub>, C18/C20), 45.0 (CH, C3/ C6), 45.6 (CH, C3/ C6), 50.9-52.9 (CH/CH<sub>3</sub>), 60.7 (CH, C2), 81.9 (C, C1), 124.9 (CH), 130.7 (C), 132.9 (C), 133.6 (C), 136.0 (C), 137.1 (C), 138.9 (C), 142.1 (C), 165.4 (C), 166.4 (C), 167.4 (C), 168.3 (C), 207.6 (C, C17/C21), 209.4 ppm (C, C17/C21).

Tetraethyl-2',6'-dioxo-2,5-diphenyl-2a,3,4,5,5a,6,7,8-octahydro-2H-spiro[acenaphthylen-1,1'-cyclohexan]-3,4,6,7-tetracarboxylat (**67g**)



Nach Vorschrift **4.4.2 (b)** wird aus **24g** (100mg, 0.38mmol), Cyclohexan-1,3-dion **56a** (62mg, 0.38mmol) und Diethylfumarat **66e** (66mg, 0.38mmol) ein Rohprodukt erhalten, in dem das Isomerengemisch **67g** detektiert wird.

*Charakteristische Peaks des Hauptisomers:*

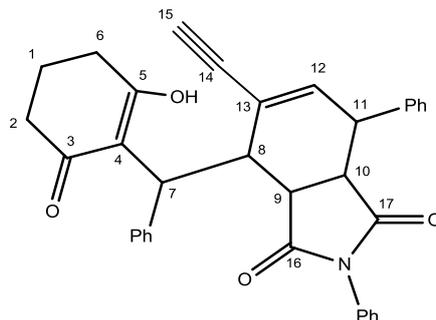
( $C_{41}H_{46}O_{10}$ ):  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 13.5 (2CH<sub>3</sub>, OEt), 13.6 (2CH<sub>3</sub>, OEt), 15.8 (CH<sub>2</sub>, C19/C19'), 16.3 (CH<sub>2</sub>, C19/C19'), 23.4 (CH<sub>2</sub>, C6), 35.7 (CH), 40.1 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>), 40.2 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>), 40.6 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>), 42.9 (CH), 43.0 (CH), 47.8 (CH), 49.8 (CH), 53.5 (CH), 60.3 (CH<sub>2</sub>, OEt), 60.5 (CH), 61.0 (3CH<sub>2</sub>, OEt/OEt'), 61.4 (CH<sub>2</sub>, OEt), 64.7 (CH), 83.4 (C, C1), 135.0 (CH), 133.8 (CH), 136.7 (C/C'), 136.8 (C/C'), 137.3 (C/C'), 137.6 (C/C'), 138.2 (C/C'), 142.9 (C/C'), 144.8 (C/C'), 154.3 (C/C'), 172.3 (C), 173.6 (C), 210.1 (C), 210.4 ppm (C);

*Charakteristische Peaks des Nebenisomers:*

( $C_{41}H_{46}O_{10}$ ):  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 14.2 (CH<sub>3</sub>, OEt'), 14.3 (CH<sub>3</sub>, OEt'), 14.5 (2CH<sub>3</sub>, OEt'), 15.8 (CH<sub>2</sub>, C19/C19'), 16.3 (CH<sub>2</sub>, C19/C19'), 22.7 (CH<sub>2</sub>, C6'), 31.4 (CH'), 40.1 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>), 40.2 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>), 40.6 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>), 42.0 (CH'), 42.3 (CH'), 45.8 (CH'), 47.5 (CH'), 49.5 (CH'), 60.4 (CH<sub>2</sub>, OEt'), 60.7 (CH<sub>2</sub>, OEt'), 61.0 (3CH<sub>2</sub>, OEt/OEt'), 62.3 (CH'), 83.1 (C, C1'), 136.7 (C/C'), 136.8 (C/C'), 137.3 (C/C'), 137.6 (C/C'), 138.2 (C/C'), 142.9 (C/C'), 144.8 (C/C'), 154.3 (C/C'), 172.9 (C'), 173.3 (C'), 208.6 (C'), 209.0 ppm (C');

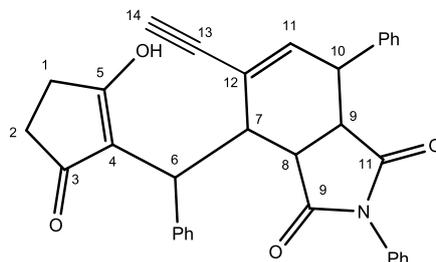
*Isomerengemisch:*

MS (EI):  $m/z$  (%) = 698 [ $M^+$ ] (43), 652 (42), 624 (70), 606 (51), 533 (100), 526 (32), 466 (31), 459 (42), 354 (99), 305 (32), 262 (50); HRMS:  $m/z$  calcd for  $C_{41}H_{46}O_{10}$ : 698.3086 [ $M^+$ ]; found: 698.3085.

5-Ethynyl-4-((2-hydroxy-6-oxocyclohex-1-en-1-yl)(phenyl)methyl)-2,7-diphenyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-1H-isoindol-1,3(2H)-dion (**68a**)

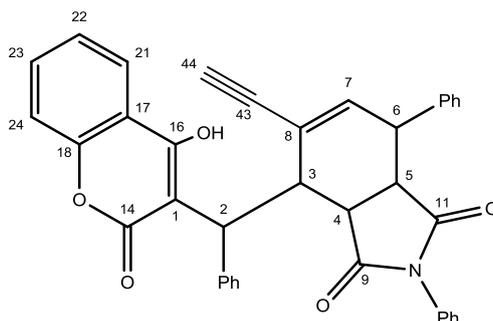
Nach Vorschrift **4.4.2 (a)** wird aus **24g** (100mg, 0.38mmol), Cyclohexan-1,3-dion **56a** (43mg, 0.38mmol) und NPM **66a** (132mg, 0.76mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (DCM,  $1/2\%$  MeOH) **68a** (38mg, 0.07mmol, 19% d.Th.) als gelber FS isoliert wird.

( $C_{35}H_{29}NO_4$ ):  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.78-1.83 (m, 2 H, *H1*), 2.15-2.17 (m, 2 H, *H2*), 2.34-2.45 (m, 2 H, *H6*), 2.59 (s, 1 H, *H15*), 3.30 (dd,  $J = 8.2, 4.2$  Hz, 1 H, *H10*), 3.50 (t,  $J = 7.8$  Hz, 1 H, *H9*), 4.02 (t,  $J = 6.4$  Hz, 1 H, *H11*), 4.32 (d,  $J = 11.9$  Hz, 1 H, *H8*), 4.86 (d,  $J = 11.9$  Hz, 1 H, *H7*), 6.75-6.76 (m, 1 H, *H12*), 7.06-7.09 (m, 3 H, *Ph*), 7.14-7.15 (m, 3 H, *Ph*), 7.19-7.23 (m, 3 H, *Ph*), 7.26-7.33 (m, 4 H, *Ph*), 7.34-7.36 (m, 2 H, *Ph*), 9.34 ppm (s, br, 1 H, *OH*);  $^{13}C$  NMR (150 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 19.9 ( $CH_2$ , *C1*), 29.9 ( $CH_2$ , *C6*), 37.5 ( $CH$ , *C8*), 37.8 ( $CH_2$ , *C2*), 40.8 ( $CH$ , *C7*), 43.3 ( $CH$ , *C10*), 43.8 ( $CH$ , *C11*), 47.8 ( $CH$ , *C9*), 80.3 ( $C$ , *C14*), 80.8 ( $CH$ , *C15*), 117.0 ( $C$ , *C4*), 125.9 ( $CH$ , *Ph*), 126.4 (2 $CH$ , *Ph*), 126.6 ( $C$ ), 127.4 ( $CH$ , *Ph*), 127.5 (2 $CH$ , *Ph*), 128.5 (2 $CH$ , *Ph*), 128.6 (2 $CH$ , *Ph*), 128.6 (2 $CH$ , *Ph*), 128.9 ( $CH$ , *Ph*), 129.1 (2 $CH$ , *Ph*), 131.4 ( $C$ ), 137.1 ( $C$ ), 138.4 ( $CH$ , *C12*), 142.1 ( $C$ ), 172.9 ( $C$ , *C16/17*), 174.1 ( $C$ , *C16/C17*), 179.6 ( $C$ , *C5*), 199.2 ppm ( $C$ , *C3*); IR:  $\nu$  = 3030 (w), 2926 (w), 2282 (w), 2101 (w), 1777 (w), 1711 (s), 1597 (m), 1494 (m), 1455 (w), 1377 (s), 1262 (m), 1174 (m), 1073 (m), 1030 (m), 753 (m), 733 (m), 690  $cm^{-1}$  (s); MS (EI):  $m/z$  (%) = 527 [ $M^+$ ] (55), 415 (100), 402 (40), 327 (30); HRMS:  $m/z$  calcd for  $C_{35}H_{29}NO_4$ : 527.2091 [ $M^+$ ]; found: 527.2092. Die Zuordnung der Signale erfolgte durch kombinierte Analyse mit dem HSQC-Spektrum.

5-Ethynyl-4-((2-hydroxy-5-oxocyclopent-1-en-1-yl)(phenyl)methyl)-2,7-diphenyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-1H-isoindol-1,3(2H)-dion (**68b**)

Nach Vorschrift **4.4.2 (a)** wird aus **24g** (100mg, 0.38mmol), Cyclopentan-1,3-dion **56b** (38mg, 0.38mmol) und NPM **66a** (132mg, 0.76mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (DCM, 1/2% MeOH) **68b** (24mg, 0.04mmol, 12% d.Th.) als beiges Öl isoliert wird.

( $C_{34}H_{27}NO_4$ ):  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.26-2.27 (m, 2 H,  $CH_2$ ), 2.50-2.5 (m, 2 H,  $CH_2$ ), 2.62 (s, 1 H,  $H_{14}$ ), 3.35 (dd,  $J$  = 8.3, 4.8 Hz, 1 H,  $H_9$ ), 3.52 (t,  $J$  = 8.0 Hz, 1 H,  $H_8$ ), 3.91-4.00 (m, 2 H,  $H_7$  und  $H_{10}$ ), 4.70 (d,  $J$  = 12.3 Hz, 1 H,  $H_6$ ), 6.79-6.81 (m, 1 H,  $H_{11}$ ), 7.07-7.39 ppm (m, 15 H,  $Ph$ );  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 27.1 ( $CH_2$ ), 33.7 ( $CH_2$ ), 37.7 (CH,  $C_7$ ), 39.7 (CH,  $C_6$ ), 43.1 (CH,  $C_9/C_{10}$ ), 43.3 (CH,  $C_9/C_{10}$ ), 47.6 (CH,  $C_8$ ), 80.3 (C,  $C_{13}$ ), 80.9 (CH,  $C_{14}$ ), 118.6 (C,  $C_4$ ), 125.3 (C,  $C_{12}$ ), 126.4 (CH,  $Ph$ ), 126.6 (2CH,  $Ph$ ), 127.4 (CH,  $Ph$ ), 127.8 (2CH,  $Ph$ ), 128.5 (2CH,  $Ph$ ), 128.6 (2CH,  $Ph$ ), 128.7 (2CH,  $Ph$ ), 128.8 (CH,  $Ph$ ), 128.9 (2CH,  $Ph$ ), 131.2 (C,  $Ph$ ), 137.0 (C,  $Ph$ ), 139.4 (CH,  $C_{11}$ ), 140.5 (C,  $Ph$ ), 127.9 (C,  $C_{15}/C_{16}$ ), 174.3 (C,  $C_{15}/C_{16}$ ), 178.9 (C,  $C_5$ ), 200.9 ppm (C,  $C_3$ ).

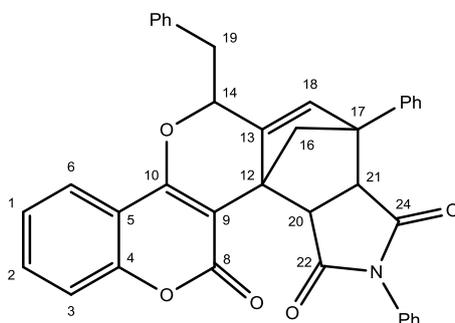
5-Ethynyl-4-((4-hydroxy-2-oxo-2H-chromen-3-yl)(phenyl)methyl)-2,7-diphenyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-1H-isoindol-1,3(2H)-dion (**68c**)

Nach Vorschrift **4.4.2 (a)** wird aus **24g** (100mg, 0.38mmol), 4-Hydroxycumarin **56c** (62mg, 0.38mmol) und NPM **66a** (132mg, 0.76mmol) unter Standardbedingungen ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (DCM, 1/2% MeOH) **68c** (51mg, 0.08mmol, 23% d.Th.) als oranger FS isoliert wird.

( $C_{38}H_{27}NO_5$ ):  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.67 (s, 1 H,  $H_{44}$ ), 3.45 (dd,  $J$  = 8.3, 4.3 Hz, 1 H,  $H_5$ ), 3.54 (t,  $J$  = 8 Hz, 1 H,  $H_4$ ), 4.08 (t,  $J$  = 5.7 Hz, 1 H,  $H_6$ ), 4.33 (dt,  $J$  = 12.1, 2.8 Hz, 1 H,  $H_3$ ), 5.25 (d,  $J$  = 12.1 Hz, 1 H,  $H_2$ ), 6.83-6.84 (m, 1 H,  $H_7$ ), 7.03-7.45 (m, 18 H), 7.89 (dd,  $J$  = 7.9, 1.5 Hz, 1 H,  $H_{22}$ ), 9.80 ppm (s, br, 1 H,  $OH$ );  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):

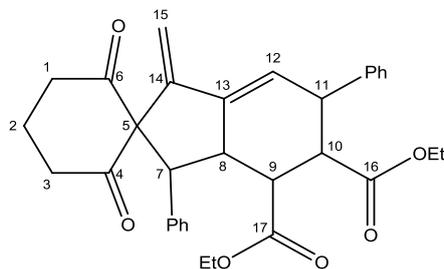
$\delta$  = 37.2 (CH, C2), 41.1 (CH, C3), 43.3 (CH, C5), 43.9 (CH, C4), 47.6 (CH, C6), 80.2 (C, C43), 81.2 (CH, C44), 107.4 (C, C1), 116.2 (CH, C24), 116.7 (C, C17), 123.9 (CH), 124.2 (CH), 125.8 (C, C8), 126.5 (2CH, Ph), 126.6 (CH), 127.5 (CH), 127.8 (2CH, Ph), 128.5 (2CH, Ph), 128.6 (2CH, Ph), 128.9 (2CH, Ph), 129.2 (CH), 129.3 (2CH, Ph), 131.0 (C, Ph), 131.9 (CH, Ph), 136.9 (C, Ph), 139.0 (CH, C7), 140.0 (C, Ph), 152.9 (C, C18), 160.8 (C, C14/C16), 161.9 (C, C14/C16), 174.0 (C, C9/C11), 179.8 ppm (C, C9/C11); IR:  $\nu$  = 3288 (w), 3061 (w), 3030 (w), 2923 (w), 1778 (m), 1687 (s), 1610 (m), 1569 (m), 1494 (m), 1459 (m), 1390 (m), 1307 (m), 1177 (m), 1150 (m), 1099 (m), 1031 (m), 909 (m), 754 (m), 725 (m), 694  $\text{cm}^{-1}$  (m); MS (EI):  $m/z$  (%) = 577 [ $M^+$ ] (45), 415 (100), 317 (25); HRMS:  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{38}\text{H}_{27}\text{NO}_5$ : 477.1884 [ $M^+$ ]; found: 477.1882.

13-Benzyl-2,4-diphenyl-2,2a,5a,13-tetrahydro-3H,6H-2,5b-methanochromeno[3',4':5,6]pyrano[4,3-e]isoindol-3,5,6(4H)-trion (**69c**)



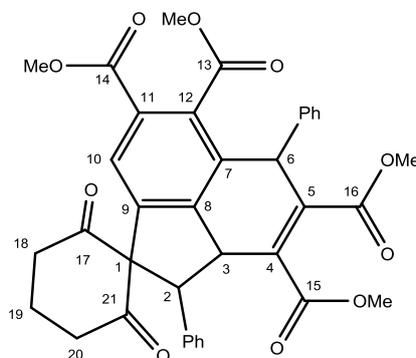
Nach Vorschrift **4.4.2 (b)** wird aus **24g** (100mg, 0.38mmol), 4-Hydroxycumarin **56c** (62mg, 0.38mmol) und NPM **66a** (66mg, 0.38mmol) ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (DCM,  $1/2\%$  MeOH) **69c** (42mg, 0.07mmol, 19% d.Th.) als gelber FS isoliert wird.

( $\text{C}_{38}\text{H}_{27}\text{NO}_5$ ):  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.90 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 1 H,  $H16_a$ ), 2.96 (d,  $J$  = 9.2 Hz, 1 H,  $H16_b$ ), 3.17-3.29 (m, 2 H,  $H19$ ), 3.85 (d,  $J$  = 7.7 Hz, 1 H,  $H21$ ), 4.62 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 1 H,  $H20$ ), 4.86-4.90 (m, 1 H,  $H14$ ), 6.37 (d,  $J$  = 2.2 Hz, 1 H,  $H18$ ), 6.97-6.99 (m, 3 H, Ph), 7.15-7.37 (m, 10 H, Ar), 7.43-7.48 (m, 2 H, Ar), 7.51-7.56 ppm (m, 4 H, Ar);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 38.7 ( $\text{CH}_2$ , C19), 47.9 (CH, C20), 51.5 (C, C12), 52.2 (CH, C21), 60.7 ( $\text{CH}_2$ , C16), 62.9 (C, C17), 76.7 (C, C14), 99.7 (C, C9), 115.4 (C, C5), 116.7 (CH, C3), 123.2 (CH, C1/C6), 124.1 (CH, C1/C6), 126.2 (2CH, Ph), 127.2 (CH, Ar), 127.2 (2CH, Ph), 127.6 (CH, Ar), 128.6 (CH, Ar), 128.7 (2CH, Ph), 128.7 (2CH, Ph), 129.1 (2CH, Ph), 129.3 (2CH, Ph), 130.4 (CH, Ar), 131.5 (C), 132.2 (CH, Ph), 136.0 (C), 138.5 (C), 143.7 (C), 152.8 (C, C4), 164.4 (C, C8/C10), 161.5 (C, C8/C10), 174.9 (C, C22/C24), 175.3 ppm (C, C22/C24); IR:  $\nu$  = 3053 (w), 3027 (w), 2923 (w), 2212 (w), 1709 (m), 1650 (m), 1597 (m), 1494 (w), 1447 (m), 1378 (m), 1340 (m), 1307 (m), 1284 (m), 1184 (m), 1156 (m), 1098 (m), 1074 (m), 1029 (m), 979 (m), 923 (w), 884 (w), 849 (w), 759 (m), 732 (m), 693  $\text{cm}^{-1}$  (s); MS (EI):  $m/z$  (%) = 577 [ $M^+$ ] (14), 486 (10), 457 (15), 404 (35), 386 (12), 339 (10), 312 (100); HRMS:  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{38}\text{H}_{27}\text{NO}_5$ : 477.1884 [ $M^+$ ]; found: 477.1884.

Diethyl-1'-methylen-2,6-dioxo-3',6'-diphenyl-1',3',3a',4',5',6'-hexahydrospiro[cyclohexan-1,2'-inden]-4',5'-dicarboxylat (**70g**)

Nach Vorschrift **4.4.2 (b)** wird aus **24g** (100mg, 0.38mmol), Cyclohexan-1,3-dion **56a** (62mg, 0.38mmol) und Diethylfumarat **66e** (66mg, 0.38mmol) ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/EE = 10:1) das Hauptisomer **70g** (25mg, 0.05mmol, 13% d.Th.) als gelbes Öl isoliert wird.

( $C_{33}H_{34}O_6$ ):  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 0.65 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 3 H, *OEt*), 0.65 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 3H, *OEt*), 1.62-1.71 (m, 2 H, *H2*), 2.23-2.41 (m, 2 H, *H1/H3*), 2.53-2.61 (m, 3 H, *H1/H3* und *CH*), 3.32-3.41 (m, 3 H, *OEt* und *CH*), 3.59-3.69 (m, 4 H, *OEt* und *2CH*), 3.85-3.90 (m, 1 H, *CH*), 4.54 (s, 1 H, *H15a*), 5.46 (s, 1 H, *H15b*), 6.06-6.08 (m, 1 H, *H12*), 7.06-7.25 ppm (m, 10 H, *Ph*);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 13.4 ( $CH_3$ , *OEt*), 13.7 ( $CH_3$ , *OEt*), 15.9 ( $CH_2$ , *C2*), 40.5 ( $CH_2$ , *C1/C3*), 40.9 ( $CH_2$ , *C1/C3*), 43.0 (*CH*), 43.5 (*CH*), 44.5 (*CH*), 48.8 (*CH*), 59.7 (*CH*), 59.9 ( $CH_2$ , *OEt*), 60.3 ( $CH_2$ , *OEt*), 77.9 (*C*, *C5*), 106.6 ( $CH_2$ , *C15*), 121.1 (*CH*, *C12*), 126.2 (*CH*, *Ph*), 127.5 (*CH*, *Ph*), 128.3 (2*CH*, *Ph*), 128.6 (2*CH*, *Ph*), 128.7 (2*CH*, *Ph*), 129.4 (2*CH*, *Ph*), 136.1 (*C*), 139.6 (2*C*), 149.0 (*C*), 171.7 (*C*, *C16/C17*), 174.0 (*C*, *C16/C17*), 210.2 (*C*, *C4/C6*), 210.4 ppm (*C*, *C4/C6*); MS (EI):  $m/z$  (%) = 526 [ $M^+$ ] (84), 480 (60), 435 (33), 407 (31), 396 (66), 379 (100), 361 (58), 345 (53), 329 (26), 311 (23), 295 (49), 281 (28), 263 (45); HRMS:  $m/z$  calcd for  $C_{33}H_{34}O_6$ : 526.2350 [ $M^+$ ]; found: 526.2350. Die Zuordnung der Signale erfolgte durch kombinierte Analyse von zweidimensionalen H,H-COSY-, H,C-HSQC- und H,C-HMBC-Spektren.

Tetramethyl-2',6'-dioxo-2,5-diphenyl-2a,5-dihydro-2H-spiro[acenaphthylen-1,1'-cyclohexan]-3,4,6,7-tetracarboxylat (**71f**)

Nach Vorschrift **4.4.2 (b)** wird aus **24g** (100mg, 0.38mmol), Cyclohexan-1,3-dion **56a** (62mg, 0.38mmol) und Dimethylacetylendicarboxylat **66d** (42mg, 0.38mmol) ein Rohprodukt

erhalten, aus dem mittels MPLC (P/EE = 10:1 bis 1:1) 39mg eines Produktgemisches aus **71f** (32.5mg, 0.05mmol, 13% d.Th.) und **72f** (5mg, 0.02mmol, 5% d.Th.) als gelbes Öl isoliert werden.

*Hauptisomer:*

( $C_{37}H_{32}O_{10}$ ):  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.46-1.66 (m, 2 H, *H19*), 2.30 (t,  $J$  = 6.1 Hz, 2 H, *H18/20*), 2.60 (t,  $J$  = 6.1 Hz, 2 H, *H18/20*), 3.67 (s, 3 H, *OMe*), 3.69 (s, 3 H, *OMe*), 3.78 (s, 3 H, *OMe*), 3.81 (s, 3 H, *OMe*), 4.45 (d,  $J$  = 12.0 Hz, 1 H, *H2*), 4.79 (dd,  $J$  = 12.0, 7.1 Hz, 1 H, *H3*), 5.39 (d,  $J$  = 7.0 Hz, 1 H, *H6*), 7.04-7.32 (m, 11 H, *Ph* und *H10*);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 16.2 ( $CH_2$ , *C19*), 40.3 ( $CH_2$ , *C18/C20*), 40.9 ( $CH_2$ , *C18/CC20*), 42.9 (CH, *C3*), 44.6 (CH, *C6*), 52.2 ( $CH_3$ , *OMe*), 52.5 ( $CH_3$ , *OMe*), 53.40 ( $CH_3$ , *OMe*), 53.46 ( $CH_3$ , *OMe*), 62.8 (CH, *C2*), 79.1 (C, *C1*), 123.7 (2CH, *Ph*), 127.0 (2CH, *Ph*), 127.6 (CH), 128.1 (CH), 128.5 (2CH, *Ph*), 128.9 (2CH, *Ph*), 129.5 (CH), 130.9 (C), 132.9 (C), 134.0 (C), 134.5 (C), 135.1 (C), 140.5 (C), 141.1 (C), 143.7 (C), 147.9 (C), 165.7 (C), 166.2 (C), 167.3 (C), 167.7 (C), 208.1 (C, *C17/C21*), 208.5 ppm (C, *C17/C21*).

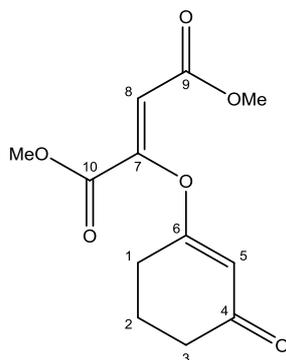
*Charakteristische Peaks des Nebenisomers:*

( $C_{37}H_{32}O_{10}$ ):  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 16.7 ( $CH_2$ , *C19'*), 40.6 ( $CH_2$ , *C18'/C20'*), 40.7 ( $CH_2$ , *C18'/C20'*), 45.3 (CH, *C3'/C6'*), 45.9 (CH, *C3'/C6'*), 51.4 ( $CH_3$ , *OMe'*), 51.6 ( $CH_3$ , *OMe'*), 51.7 ( $CH_3$ , *OMe'*), 52.2 ( $CH_3$ , *OMe'*), 61.1 (C, *C2'*), 207.8 (C, *C17'/C21'*), 209.7 ppm (C, *C17'/C21'*).

*Isomerengemisch:*

IR:  $\nu$  = 3654 (w), 2954 (m), 2255 (w), 2110 (w), 1952 (w), 1725 (s), 1618 (m), 1495 (w) 1435 (m), 1326 (m), 1261 (s), 1236 (s), 1166 (s), 1092 (m), 960 (w), 911 (m), 728 (s), 701  $cm^{-1}$  (s); MS (EI):  $m/z$  (%) = 636 [ $M^+$ ] (10), 604 (100), 571 (40), 545 (83), 520 (20), 513 (42); HRMS:  $m/z$  calcd for  $C_{37}H_{32}O_{10}$ : 636.1990 [ $M^+$ ]; found: 636.1990. Die Zuordnung der Signale erfolgte durch kombinierte Analyse von zweidimensionalen H,H-COSY-, HSQC- und HMBC-Spektren.

Dimethyl-2-((3-oxocyclohex-1-en-1-yl)oxy)fumarat (**72f**)



Nach Vorschrift **4.4.2 (b)** wird aus **24g** (100mg, 0.38mmol), Cyclohexan-1,3-dion **56a** (62mg, 0.38mmol) und Dimethylacetylendicarboxylat **66d** (42mg, 0.38mmol) ein Rohprodukt erhalten, aus dem mittels MPLC (P/EE = 10:1 bis 1:1) 39mg eines Produktgemisches aus **67f** (32.5mg, 0.05mmol, 13% d.Th.) und **72f** (5mg, 0.02mmol, 5% d.Th.) als gelbes Öl isoliert werden.

( $C_{12}H_{14}O_6$ ):  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.00 (t,  $J$  = 4.6 Hz, 2 H, *H2*) 2.44-2.52 (m, 2 H, *H3*), 2.71-2.78 (m, 2 H, *H1*), 3.23 (s, 3 H, *OMe*), 3.34 (s, 3 H, *OMe*), 5.15 (s, 1 H, *H8*), 6.61 ppm (s, 1 H, *H5*);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 20.8 ( $CH_2$ , *C2*), 27.7 ( $CH_2$ , *C1*), 36.4 ( $CH_2$ , *C3*), 51.7 ( $CH_3$ , *OMe*), 52.2 ( $CH_3$ , *OMe*), 106.3 (CH, *C8*), 117.3 (CH, *C5*), 147.9 (C, *C7*), 162.8 (C, *C9/C10*), 165.1 (C, *C9/C10*), 176.0 (C, *C6*), 199.2 ppm (C, *C4*). Die Zuordnung der Signale erfolgte durch kombinierte Analyse von zweidimensionalen H,H-COSY-, HSQC- und HMBC-Spektren.

**5. Literaturverzeichnis**

- (1) a) Diggins, F. W. E. *British Journal of Biomedical Science*. **1999**, 56 (2), 83–93; b) [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/medicine/laureates/1945/florey-lecture.htm](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/medicine/laureates/1945/florey-lecture.htm); zuletzt abgerufen am 23.04.2014.
- (2) Latta, S. L. *Microwave man: Percy Spencer and his sizzling invention*; Enslow Elementary Verlag: Berkeley Heights, NJ, **2014**.
- (3) Goodyear, D.  
[http://www.goodyear-dunlop.com/gd\\_de/marken/goodyear/goodyear\\_historie/](http://www.goodyear-dunlop.com/gd_de/marken/goodyear/goodyear_historie/), zuletzt abgerufen am 23.04.2014
- (4) Carlowitz, H. C. v. *Hamberger, J. Sylvicultura oeconomica*; oekom Verlag: München, **2013**.
- (5) Thies, N.; Gerlach, M.; Haak, E. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 2013 (32), 7354–7365.
- (6) Jonek, A.; Berger, S.; Haak, E. *Chem. Eur. J.* **2012**, 18 (48), 15504–15511.
- (7) Thies, N.; Hrib, C. G.; Haak, E. *Chem. Eur. J.* **2012**, 18 (20), 6302–6308.
- (8) Berger, S.; Haak, E. *Tetrahedron Letters*. **2010**, 51 (50), 6630–6634.
- (9) Haak, E. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 2008 (5), 788–792.
- (10) Haak, E. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 2007 (17), 2815–2824.
- (11) Haak, E. *Synlett*. **2006**, 2006 (12), 1847–1848.
- (12) Anastas, P. T. *Handbook of Green Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, **2010**.
- (13) Beller, M.; Bolm, C. *Transition Metals for Organic Synthesis*; Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, Germany, **2004**.
- (14) Trost, B. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34 (3), 259–281.
- (15) Trost, B. M. *Angew. Chem.* **1995**, (107), 285–307.
- (16) Trost, B. M.; Frederiksen, M. U.; Rudd, M. T. *Angew. Chem.* **2005**, 117 (41), 6788–6825.
- (17) a) Fagnou, K.; Lautens, M. *Chem. Rev.* **2003**, 103 (1), 169–196; b) Trost, B. M.; Toste, F. D.; Pinkerton, A. B. *Chem. Rev.* **2001**, 101 (7), 2067–2096; c) Saito, S.; Yamamoto, Y. *Chem. Rev.* **2000**, 100 (8), 2901–2916; d) S. Murahashi, S. G. Davies, eds. *Transition Metal Catalysed Reactions*, 1999; e) Naota, T.; Takaya, H.; Murahashi, S.-I. *Chem. Rev.* **1998**, 98 (7), 2599–2660; f) Blaser, H. U.; Baiker, A.; Prins, R. *Heterogeneous catalysis and fine chemicals IV: Proceedings of the 4th International Symposium on Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals, Basel, Switzerland, September 8-12, 1996*; Elsevier: Amsterdam, New York, **1997**; g) Bruneau C.; Dixneuf, P. H. *Chem. Commun.* **1997**, (6), 507–512; h) Lautens, M.; W. K. a. W. T. *Chem. Rev.* **1996**, (96), 42–92; i) Beller, M.; Vol. 108; pp 1–16; j) Ojima, I.; M. T. Z. L. a. R. J. D. *Chem. Rev.* **1996**, (96), 635–662;
- (18) Frühauf, H.-W. *Chem. Rev.* **1997**, (97), 523–596.
- (19) Cadierno, V.; Gimeno, J. *Chem. Rev.* **2009**, 109 (8), 3512–3560.
- (20) Bruneau, C.; Dixneuf, P. H. *Angew. Chem.* **2006**, 118 (14), 2232–2260.
- (21) Cadierno, V.; Gamasa, M.; Gimeno, J. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248 (15-16), 1627–1657.
- (22) Bruneau, C.; Dixneuf, P. H., Eds. *Topics in Organometallic Chemistry*; Springer Berlin Heidelberg Verlag: Berlin, Heidelberg, **2004**.
- (23) Ikariya, T.; Murata, K.; Noyori, R. *Org. Biomol. Chem.* **2006**, 4 (3), 393.
- (25) a) Bruneau, C.; Dixneuf, P. H. *Metal vinylidenes and allenylidenes in catalysis: From reactivity to applications in synthesis*; Wiley-VCH: Weinheim, 2008; b) Winter, R. F.; Zálaiš, S. *Coordination Chemistry Reviews*. **2004**, 248 (15-16), 1565–1583;

- (26) Kopf, H. *Carben-, Vinyliden- und Allenyliden-Komplexe des Rutheniums mit Heteroskorpionat-Liganden*; Cuvillier Verlag: Göttingen, **2008**.
- (27) a) Casey, C. P.; Guan, H. *Organometallics*. **2012**, *31* (7), 2631–2638; b) Johnson, T. C.; Clarkson, G. J.; Wills, M. *Organometallics*. **2011**, *30* (7), 1859–1868; c) Conley, B. L.; Pennington-Boggio, M. K.; Boz, E.; Williams, T. J. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (4), 2294–2312; d) Casey, C. P.; Bikzhanova, G. A.; Guzei, I. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (7), 2286–2293; e) Samec, J. S. M.; Bäckvall, J.-E.; Andersson, P. G.; Brandt, P. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35* (3), 237; f) Choi, J. H.; Kim, N.; Shin, Y. J.; Park, J. H.; Park, J. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45* (24), 4607–4610; g) Pàmies, O.; Bäckvall, J.-E. *Chem. Rev.* **2003**, *103* (8), 3247–3262; h) Éll, A. H.; Samec, Joseph S. M.; Brasse, C.; Bäckvall, J.-E. *Chem. Commun.* **2002** (10), 1144–1145; i) Jung, H. M.; Choi, J. H.; Lee, S. O.; Kim, Y. H.; Park, J. H.; Park, J. *Organometallics*. **2002**, *21* (25), 5674–5677; j) Pàmies, O.; Éll, A. H.; Samec, J. S.; Hermanns, N.; Bäckvall, J.-E. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43* (26), 4699–4702; k) Jung, H. M.; Shin, S. T.; Kim, Y. H.; Kim, M.-J.; Park, J. *Organometallics*. **2001**, *20* (16), 3370–3372; l) Persson, B. A.; Larsson, A. L. E.; Le Ray, M.; Bäckvall, J.-E. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (8), 1645–1650; m) Larsson, Anna L. E.; Persson, B. A.; Bäckvall, J.-E. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36* (11), 1211–1212; n) Almeida, M. L. S.; Beller, M.; Wang, G.-Z.; Bäckvall, J.-E. *Chem. Eur. J.* **1996**, *2* (12), 1533–1536; o) Almeida, Maria L. S.; Kočovský, P.; Bäckvall, J.-E. *J. Org. Chem.* **1996**, *61* (19), 6587–6590; p) Menashe, N.; Shvo, Y. *Organometallics*. **1991**, *10* (11), 3885–3891; q) Shvo, Y.; Czarkie, D. *J. Org. Chem.* **1986**, *315* (1), C25–C28; r) Shvo, Y.; Czarkie, D.; Rahamim, Y.; Chodosh, D. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108* (23), 7400–7402; s) Blum, Y.; Czarkie, D.; Rahamim, Y.; Shvo, Y. *Organometallics*. **1985**, *4* (8), 1459–1461; t) Blum, Y.; Shvo, Y.; F. Chodosh, D. *Inorg. Chim. Acta.* **1985**, *97* (2), L25–L26;
- (28) Karvembu, R.; Prabhakaran, R.; Natarajan, K. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249* (9-10), 911–918.
- (29) Csjernyik, G.; Éll, A. H.; Fadini, L.; Pugin, B.; Bäckvall, J.-E. *J. Org. Chem.* **2002**, *67* (5), 1657–1662.
- (30) Thies, N. *Diplomarbeit*. **2010**, Magdeburg.
- (31) Haak, E.  
[http://www.ich.ovgu.de/Lehrst%C3%BChle/Organische+Chemie/AK+Jun\\_+Prof\\_+Haak.html](http://www.ich.ovgu.de/Lehrst%C3%BChle/Organische+Chemie/AK+Jun_+Prof_+Haak.html), zuletzt abgerufen am 25.04.2014
- (32) Gupta, H. K.; Rampersad, N.; Stradiotto, M.; McGlinchey, M. J. *Organometallics*. **2000**, *19* (2), 184–191.
- (33) Edwards, R. L.; Elsworthy, G. C.; Kale, N. *J. Chem. Soc., C*. **1967**, 405.
- (34) Campbell, A. C.; Maidment, M. S.; Pick, J. H.; Stevenson, Donald F. M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*. **1985**, 1567.
- (35) Gompper, B. R.; Glockner, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, (23), 53–54.
- (36) Gribble, G.W. Ed. *Heterocyclic Scaffolds II: Heterocyclic Scaffolds II: Reactions and Applications of Indoles*; Springer Verlag, **2010**.
- (37) Bird, C. W. Ed. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II: A Review of the Literature 1982-1995, Vol. 2 - Five-membered Rings with One Heteroatom and Fused Carbocyclic Derivatives*; Elsevier Science Ltd., **1996**.
- (38) Novák, P.; Müller, K.; Santhanam, K. S. V.; Haas, O. *Chem. Rev.* **1997**, *97* (1), 207–282.
- (39) Breitmaier, E. *Alkaloide: Betäubungsmittel, Halluzinogene und andere Wirkstoffe, Leitstrukturen aus der Natur*; Teubner Verlag: Stuttgart, **2002**.
- (40) Wassermann, H. H.; Fukuyama, J. M. *Tetrahedron Lett.* **1984**, (25), 1387–1388.
- (41) Fürstner, A. *Angew. Chem.* **2003**, *115* (31), 3706–3728.

- (42) Attardo, G.; Lavalley, J.-F.; Rioux, E.; Tripathy, S.; Doyle, T. W. *Methods for treating cancer*. US 7,709,477 B2.
- (43) Yoshikai, N.; Wei, Y. *Asian J. Org. Chem.* **2013**, *2* (6), 466–478.
- (44) a) Biletzki, T.; Imhof, W. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, n/a; b) Lu, Y.; Arndtsen, B. A. *Angew. Chem.* **2008**, *120* (29), 5510–5513;
- (45) Stuart, D. R.; Alsabeh, P.; Kuhn, M.; Fagnou, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (51), 18326–18339.
- (46) a) Jiang, Y.; Chan, W. C.; Park, C.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (9), 4104–4107; b) Lourdasamy, E.; Yao, L.; Park, C.-M. *Angew. Chem.* **2010**, *122* (43), 8135–8139;
- (47) Gao, M.; He, C.; Chen, H.; Bai, R.; Cheng, B.; Lei, A. *Angew. Chem.* **2013**, *125* (27), 7096–7099.
- (48) Liu, J.; Fang, Z.; Zhang, Q.; Liu, Q.; Bi, X. *Angew. Chem.* **2013**, *125* (27), 7091–7095.
- (49) Zheng, Q.; Hua, R. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51* (34), 4512–4514.
- (50) Pridmore, S. J.; Slatford, P. A.; Daniel, A.; Whittlesey, M. K.; Williams, J. M. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48* (29), 5115–5120.
- (51) Trost, B. M.; Breder, A. *Org. Lett.* **2011**, *13* (3), 398–401.
- (52) Miyake, Y.; Endo, S.; Nomaguchi, Y.; Yuki, M.; Nishibayashi, Y. *Organometallics.* **2008**, *27* (15), 4017–4020.
- (53) a) Zhu, Z.-B.; Kirsch, S. F. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (23), 2272; b) Ackermann, L.; Sandmann, R.; Kaspar, L. T. *Org. Lett.* **2009**, *11* (9), 2031–2034; c) Egi, M.; Azechi, K.; Akai, S. *Org. Lett.* **2009**, *11* (21), 5002–5005; d) Cadierno, V.; Gimeno, J.; Nebra, N. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13* (35), 9973–9981; e) Istrate, F. M.; Gagosz, F. *Org. Lett.* **2007**, *9* (16), 3181–3184; f) Binder, J. T.; Kirsch, S. F. *Org. Lett.* **2006**, *8* (10), 2151–2153; g) Crawley, M. L.; Goljer, I.; Jenkins, D. J.; Mehlmann, J. F.; Nogle, L.; Dooley, R.; Mahaney, P. E. *Org. Lett.* **2006**, *8* (25), 5837–5840; h) Martín, R.; Rodríguez Rivero, M.; Buchwald, S. L. *Angew. Chem.* **2006**, *118* (42), 7237–7240; i) Gabriele, B.; Salerno, G.; Fazio, A. *J. Org. Chem.* **2003**, *68* (20), 7853–7861; j) Gabriele, B.; Salerno, G.; Fazio, A.; Bossio, M. R. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42* (7), 1339–1341; k) Kel'in, A. V.; Sromek, A. W.; Gevorgyan, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (9), 2074–2075; l) Yudin, A. K. *Catalyzed carbon-heteroatom bond formation*; Wiley-VCH Verlag: Weinheim, **2011**;
- (54) a) Srimani, D.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Angew. Chem.* **2013**, *125* (14), 4104–4107; b) Zhang, M.; Neumann, H.; Beller, M. *Angew. Chem.* **2013**, *125* (2), 625–629;
- (55) Iida, K.; Miura, T.; Ando, J.; Saito, S. *Org. Lett.* **2013**, *15* (7), 1436–1439.
- (56) a) Matsuzawa, H.; Kanao, K.; Miyake, Y.; Nishibayashi, Y. *Org. Lett.* **2007**, *9* (26), 5561–5564; b) Inada, Y.; Yoshikawa, M.; Milton, M. D.; Nishibayashi, Y.; Uemura, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2006* (4), 881–890; c) Nishibayashi, Y.; Yoshikawa, M.; Inada, Y.; Hidai, M.; Uemura, S. *J. Org. Chem.* **2004**, *69* (10), 3408–3412; d) Nishibayashi, Y.; Yoshikawa, M.; Inada, Y.; Hidai, M.; Uemura, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (40), 11846–11847;
- (57) McNulty, J.; McLeod, D. *Synlett.* **2011**, *2011* (05), 717–721.
- (58) *Organic Reactions*; John Wiley & Sons, Inc: Hoboken, NJ, USA, **2004**.
- (59) a) Datta, S.; Chang, C.-L.; Yeh, K.-L.; Liu, R.-S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (31), 9294–9295; b) Cadierno, V.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 571–591;
- (60) Bustelo, E.; Jimenez-Tenorio, M.; Puerta, M. C.; Valerga P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2391–2398.
- (61) Haug, T. T.; Harschneck, T.; Duschek, A.; Lee, C.-U.; Binder, J. T.; Menz, H.; Kirsch, S. F. *J. Org. Chem.* **2009**, *694* (4), 510–514.
- (62) Makino, T.; Itoh, K. *J. Org. Chem.* **2004**, *69* (2), 395–405.

- (63) Cantet, A.-C.; Carreyre, H.; Gesson, J.-P.; Jouannetaud, M.-P.; Renoux, B. *J. Org. Chem.* **2008**, *73* (7), 2875–2878.
- (64) Yoshida, M.; Komatsuzaki, Y.; Ihara, M. *Org. Lett.* **2008**, *10* (10), 2083–2086.
- (65) Silva, L. F.; Craveiro, M. V.; Tébéka, I. R. *Tetrahedron*. **2010**, *66* (22), 3875–3895.
- (66) Muratake, H.; Mikawa, A.; Natsume, M. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33* (32), 4595–4598.
- (67) Jackson, S. K.; Kerr, M. A. *J. Org. Chem.* **2007**, *72* (4), 1405–1411.
- (68) Buszek, K. R.; Brown, N.; Luo, D. *Org. Lett.* **2009**, *11* (1), 201–204.
- (69) Lautens, M.; Tam, W.; Lautens, J.C.; Edwards, L. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1995** (117), 6863–6879.
- (70) Coe, J. W.; Wirtz, M. C.; Bashore, C. G.; Candler, J. *Org. Lett.* **2004**, *6* (10), 1589–1592.
- (71) Rabideau, P. W. *Tetrahedron*. **1989**, *45* (6), 1579–1603.
- (72) Zhong, Y.-L.; Shing, Tony K. M. *J. Org. Chem.* **1997**, *62* (8), 2622–2624.
- (73) Hammar, P.; Ghobril, C.; Antheaume, C.; Wagner, A.; Baati, R.; Himo, F. *J. Org. Chem.* **2010**, *75* (14), 4728–4736.
- (74) Landais, Y.; Zekri, E. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 4037–4053.
- (75) Gilbert K. Yang and Robert G. Bergman. *J. Am. Chem. Soc.* **1983** (105), 6045–6052.
- (76) Hutter, W.; Bodenseh, H.-K. *J. Mol. Struct.* **1993**, *291* (2-3), 151–158.
- (77) a) Blomquist, A. T.; Joseph, D.; Verdol, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 81–83;  
b) Henning Hopf. *Angew. Chem.* **1984**, (96), 947–958;
- (78) Brummond, K.; Yan, B. *Synlett*. **2008**, *2008* (15), 2303–2308.
- (79) Kang, B.; Kim, D.-h.; Do, Y.; Chang, S. *Org. Lett.* **2003**, *5* (17), 3041–3043.
- (80) Tsuge, O.; Wada, E.; Kanemasa, S. *Chem. Lett.* **1983**, 1525–1528.
- (81) Hopf, H.; Sherburn, M. S. *Angew. Chem.* **2012**, *124* (10), 2346–2389.
- (82) Winkler, J. D. *Chem. Rev.* **1996**, *96* (1), 167–176.
- (83) Wender, P. A.; Verma, V. A.; Paxton, T. J.; Pillow, T. H. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41* (1), 40–49.
- (84) Tietze, L. F.; Beifuss, U. *Angew. Chem.* **1993**, *105* (2), 137–170.
- (85) Souweha, M. S.; Enright, G. D.; Fallis, A. G. *Org. Lett.* **2007**, *9* (25), 5163–5166.
- (86) John, J.P.; Swaminathan, S.; Venkataramani, P. S. *Org. Synt., Coll. Vol. 5, p.747 (1973); Vol. 47, p.83 (1967).* **1973**, (5), 747.
- (87) Karupaiyan, K.; Puranik, V.; Deshmukh, A.; Bhawal, B. *Tetrahedron*. **2000**, *56* (43), 8555–8560.
- (88) Jones, M. D.; Mahon, M. F. *J. of Org. Chem.* **2008**, *693* (13), 2377–2382.
- (89) Burreson, B. J.; Moore, R. E.; Roller, P. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16* (7), 473–476.
- (90) Ghobril, C.; Sabot, C.; Mioskowski, C.; Baati, R. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008* (24), 4104–4108.

## **6. Abbildungsverzeichnis**

<b>Abb. 1</b> Cumulenylyden–Liganden.....	4
<b>Abb. 2</b> Im Arbeitskreis etablierte Akzeptor- und Donor-substituierte Katalysatoren. ....	8
<b>Abb. 3</b> Neue Übergangsmetallkomplexe <b>11-17</b> .....	11
<b>Abb. 4</b> Röntgenkristallstruktur von <b>3a</b> . <sup>7</sup> .....	12
<b>Abb. 5</b> Ethylierung von <b>3a</b> zur Darstellung des Komplexes <b>16</b> . ....	15
<b>Abb. 6</b> NH <sub>2</sub> -Katalysator <b>17</b> .....	17
<b>Abb. 7</b> Polypyrrol. ....	20
<b>Abb. 8</b> Beispiele medizinisch bedeutsamer Pyrrol- und Indolderivate.....	21
<b>Abb. 9</b> Darstellung von Herbindolen und Trikentrinen. ....	39
<b>Abb. 10</b> Allgemeine Struktur von [n]Dendralenen.....	47

**7. Schemenverzeichnis**

<b>Schema 1</b> Funktionsweise eines bifunktionellen Katalysators.....	3
<b>Schema 2</b> Postulierte Mechanismen zur Darstellung von Vinyliden- und Allenylidenkomplexen. <sup>26</sup> .....	4
<b>Schema 3</b> (e) Intermolekulare- und (f) intramolekulare Addition von Nukleophilen an Vinyliden-Liganden. <sup>26</sup> .....	5
<b>Schema 4</b> Reaktivität der Allenyliden-Liganden. <sup>26</sup> .....	5
<b>Schema 5</b> (g) Thermische Aktivierung des Shvo Katalysators <b>1</b> in die Monomere <b>1a</b> und <b>1b</b> . <sup>28</sup> (h) Wasserstofftransfer mit Ruthenium-Cyclopentadienon-Komplexen. <sup>29</sup> .....	6
<b>Schema 6</b> Übergangsmetallkomplexe redox-gekoppelter Ligandensysteme. ....	7
<b>Schema 7</b> Substrataktivierung und Gleichgewichte zwischen zentralen Katalyseintermediaten. <sup>31</sup> .....	8
<b>Schema 8</b> Darstellung der Katalysatoren <b>11a</b> und <b>11b</b> . ....	12
<b>Schema 9</b> Wasserstoffbrückenbindung des Komplexes <b>12</b> . ....	13
<b>Schema 10</b> Metallkoordination und Wasserstoffbrückenbindung des Komplexes <b>13</b> . ....	13
<b>Schema 11</b> Bildung des Katalysators <b>13</b> . ....	14
<b>Schema 12</b> Darstellung der Komplexe <b>14a</b> und <b>14b</b> . ....	14
<b>Schema 13</b> Darstellung des Osmium-Komplexes <b>15</b> . ....	15
<b>Schema 14</b> Bildung des Liganden <b>17L</b> .....	17
<b>Schema 15</b> (i) Larock-Indol-Synthese <sup>36</sup> , (j) Pyrrolsynthese nach Saito <sup>55</sup> (k) Leï's Indolsynthese. <sup>47</sup> .....	22
<b>Schema 16</b> Funktionalisierung von Pyrrolen / Indolen mit Propargylalkoholen. ....	23
<b>Schema 17</b> Rutheniumkatalysierte Pyrrol- und Indolbildung. ....	23
<b>Schema 18</b> Rutheniumkatalysierte Enincyclisierung. <sup>7</sup> .....	29
<b>Schema 19</b> Rutheniumkatalysierte Transformation tertiärer Propargylalkohole .....	29
<b>Schema 20</b> Postulierter Mechanismus zur Bildung der Enine <b>30a-e</b> Indole <b>25</b> . ....	30
<b>Schema 21</b> Umsetzung von <b>24a</b> mit Anilin oder Benzylamin. ....	31
<b>Schema 22</b> Spontane Allylierungs-/Cyclisierungsreaktion. ....	34
<b>Schema 23</b> Postulierter Mechanismus zur Bildung der Enine <b>30f,g</b> und der Pyrrole <b>26</b> und <b>33</b> . ....	35
<b>Schema 24</b> Allylierungs/Cyclisierungs-Sequenz mit Propargylaminen.....	37
<b>Schema 25</b> Postulierter Mechanismus zur Transformation von Dibenzyl-, Allyl- und Propargylaminen. ....	38
<b>Schema 26</b> Darstellung eines Herbindol A-Analogons. ....	39
<b>Schema 27</b> Retrosynthese von (±)-Herbindol A in 9 Stufen. ....	40
<b>Schema 28</b> Homo-Diels-Alder Reaktion. ....	40
<b>Schema 29</b> Retrosynthese (±)-Herbindol A in 10 Stufen. ....	41
<b>Schema 30</b> Retrosynthese von (±)-Herbindol A in 7 Stufen. ....	41
<b>Schema 31</b> Syntheseweg zur Darstellung von <b>51</b> .....	41
<b>Schema 32</b> Retrosynthese von (-)-Herbindol A. ....	43
<b>Schema 33</b> Retrosynthese des Cyclisierungsprecursors <b>47</b> . ....	43
<b>Schema 34</b> Metallinduzierte 1,3-Dipolare Cycloaddition. <sup>18</sup> .....	44

---

<b>Schema 35</b> Rutheniumkatalysierte Darstellung allylierter Pyrrole und Indole. ....	44
<b>Schema 36</b> Postulierte Dominotransformationen von Allyl-Vinylalkoholen.....	45
<b>Schema 37</b> Rutheniumkatalysierte Transformation biallylischer 1-Vinylpropargyl- alkohole mit Dienophilen. ....	45
<b>Schema 38</b> Dominosequenz zur Darstellung von Tetrahydroindolen. ....	45
<b>Schema 39</b> Sequentiell katalysierte Dominoreaktion zur Darstellung von Dihydroindolen...	46
<b>Schema 40</b> Darstellung von [3]Dendralenen. <sup>78,79</sup> .....	47
<b>Schema 41</b> Darstellung des Vinigrol-Precursors mittels DTDA-Reaktion. ....	48
<b>Schema 42</b> Rutheniumkatalysierte Addition von CH-aciden Verbindungen an Propargylalkohole. ....	49
<b>Schema 43</b> Rutheniumkatalysierte Addition von 1.3-Dicarbonylverbindungen an terminale Propargylalkohole. <sup>6</sup> .....	49
<b>Schema 44</b> Spirocyclopenten-Bildung mit 24m. <sup>6</sup> .....	50
<b>Schema 45</b> Postulierter Mechanismus zur Bildung der Cyclisierungsprodukte.....	53
<b>Schema 46</b> Postulierter Mechanismus zur Bildung von <b>65c</b> .....	56
<b>Schema 47</b> DTDA-Reaktionsverlauf zur Darstellung des Dekalinsystems <b>67</b> . ....	60
<b>Schema 48</b> Stereoselektivität der DTDA-Sequenz zur Darstellung des Hauptisomers <b>67a</b> ...	61

**8. Tabellenverzeichnis**

<b>Tabelle 1</b> Bildung des Liganden <b>17L</b> .....	16
<b>Tabelle 2</b> Additive und Reaktionsbedingungen.....	26
<b>Tabelle 3</b> Ruthenium katalysierte Indolbildung .....	27
<b>Tabelle 4</b> Indolbildung aus biallylischen Alkoholen .....	28
<b>Tabelle 5</b> Rutheniumkatalysierte Allylierung.....	28
<b>Tabelle 6</b> Rutheniumkatalysierte Pyrrolbildung.....	32
<b>Tabelle 7</b> Pyrrolbildung aus biallylischen Alkoholen .....	33
<b>Tabelle 8</b> Allylierungs/Cyclisierungs/Umlagerungs-Sequenz.....	35
<b>Tabelle 9</b> Allylierung/Cyclisierung/Umlagerung bzw. Allylierung/Cycloaddition biallylischer Alkohole mit Allylaminen .....	36
<b>Tabelle 10</b> Allylierung/Cyclisierung/Umlagerung bzw. Allylierung/Cycloaddition biallylischer Alkohole mit Propargylaminen .....	37
<b>Tabelle 11</b> Rutheniumkatalysierte Transformationen von <b>24g</b> mit <b>56a</b> und <b>56b</b> .....	54
<b>Tabelle 12</b> Rutheniumkatalysierte Transformationen von <b>24g</b> mit <b>56c</b> . .....	56
<b>Tabelle 13</b> Transformation von <b>24g</b> mit <b>56a-c</b> ohne Katalysator.....	57
<b>Tabelle 14</b> DTDA-Reaktion mit NPM <b>66a</b> .....	59
<b>Tabelle 15</b> DTDA-Reaktionen verschiedener Dienophile.....	62

## **9. Lebenslauf**

### *Persönliche Daten*

---

Name	Nora Thies
Geburtstag	03.06.1986
Geburtsort	Haldensleben
Staatsangehörigkeit	deutsch

### *Schulische und wissenschaftliche Ausbildung*

---

01/2011 – 04/2014	Promotionsstudentin (FVST - ICH - Organische Chemie, Jun.-Prof. Dr. E. Haak) Otto-von-Guericke-Universität, 39104 Magdeburg
10/2005 – 09/2010	Diplom-Ingenieurin (Studiengang: Molekulare und Strukturelle Produktgestaltung) Otto-von-Guericke-Universität, 39104 Magdeburg
1996 – 2005	Allgemeine Hochschulreife (Abitur) Freiherr-vom-Stein-Gymnasium, 39356 Weferlingen
1992 – 1995	Grundschule, 39345 Flechtingen